

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

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 4-НИТРО-2-ФЕНИЛ-6-ХЛОРПИРИМИДИНА

Методом РСА определены кристаллические структуры 4-нитро-2-фенил-6-хлорпиримидина и 2-фенил-6-хлорпиримидина. Сопоставлено влияние нитрогруппы и эндоциклических атомов азота на геометрические параметры молекул 2- и 4-нитропиримидинов, а также родственных  $\alpha$ -нитроазинов.

**Ключевые слова:** нитропиримидин, хлорпиримидин, кристаллическая структура.

Ранее нами были опубликованы данные о кристаллической структуре 2-нитропиримидина (**1**) [1], 4,6-диметил-2-нитропиримидина (**2**) и 2-нитро-5-фенилпиримидина (**3**) [2]. В продолжение изучения геометрии  $\alpha$ -нитроазинов мы обратились к замещенным 4-нитропиримидинам. По данным Кембриджского банка структурных данных (КБСД) [3], геометрия этой группы соединений не изучалась.

В настоящей работе методом РСА определена кристаллическая структура 4-нитро-2-фенил-6-хлорпиримидина (**4**) (табл. 1, 2). Для более корректного выявления влияния нитрогруппы на геометрические параметры пиримидинового кольца была определена кристаллическая структура 2-фенил-6-хлорпиримидина (**5**) (табл. 1, 3). Геометрические характеристики указанных соединений (длины связей и валентные углы) приведены в табл. 4, 5.

В соединении **4** (рис. 1) поворот нитрогруппы относительно плоскости пиримидинового кольца составляет  $14.2(1)^\circ$ , а между плоскостями гетероцикла и фенильного кольца имеется небольшой двугранный угол  $6.9(1)^\circ$ . Подобный угол в соединении **5** (рис. 2) равен  $1.9(1)^\circ$ . Для замещенных 2-фенилпиримидинов аналогичная величина значительно меньше, чем для замещенных 5-фенилпиримидинов [2, 4].

Сравнение длин связей в соединениях **4** и **5** (см. табл. 4) показывает, что при введении группы  $\text{NO}_2$  в положение 4 пиримидинового кольца эндоциклическая связь  $\text{N}_{(3)}\text{--C}_{(4)}$  сокращается на  $0.023(6)$  Å и практически не изменяются другие связи, в том числе эндоциклическая связь  $\text{C}_{(4)}\text{--C}_{(5)}$ . Связь  $\text{C}_{(6)}\text{--Cl}$  сокращается на  $0.012(6)$  Å.

Изменение эндоциклических связей у *inco*-атома углерода, связанного с нитрогруппой, в соединении **4** аналогично изменениям, которые наблюдались ранее для других  $\alpha$ -нитроазинов. Так, по сравнению со среднестатистическими величинами (табл. 6) эндоциклическая связь  $\text{C--N}$  у *inco*-атома углерода укорачивается для 2-нитропиримидинов, 2-нитро-

Кристаллографические данные соединений **4** и **5**

Показатели	<b>4</b>	<b>5</b>
Брутто-формула	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>2</sub>
Молекулярный вес	235.63	190.63
Тип ячейки	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1
Параметры ячейки, (Å)	<i>a</i> = 6.3434(9) <i>b</i> = 11.120(2) <i>c</i> = 14.770(2)	<i>a</i> = 6.179(2) <i>b</i> = 7.531(2) <i>c</i> = 10.102(2) $\alpha$ = 91.07(2)
	$\beta$ = 95.45(1)°	$\beta$ = 101.58(2) $\gamma$ = 98.64(2)
Объем ячейки (Å <sup>3</sup> )	1037.1(3)	451.4(2)
<i>Z</i>	4	2
Размеры кристалла (мм <sup>3</sup> )	1.15 × 0.20 × 0.15	1.00 × 0.40 × 0.15
Метод сканирования	2θ/θ	2θ/θ
Область θ (°)	4–70	4–70
Количество отражений	2314	1939
Независимых	1969	1710
Учет поглощения	По огранке	По огранке
Трансмиссия	0.663–0.309	0.625–0.192
<i>R</i> -факторы		
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ)	0.0512	0.0429
w <i>R</i> <sub>2</sub> (все <i>I</i> )	0.1618	0.1313
<i>S</i>	1.081	1.047
Экстинкция	0.004(1)	0.050(6)

и 4-нитропиримидинов на 0.029, 0.021 и 0.026 Å соответственно; эндоциклическая связь C–C сокращается в меньшей степени – на 0.011 (2-нитропиридины) и 0.019 Å (4-нитропиримидин).

Для α-нитроазинов характерно заметное удлинение экзоциклической связи C–N (связи C–NO<sub>2</sub>) на 0.029 (2-нитропиридины), 0.034 (2-нитропиримидины) и 0.040 Å (4-нитропиримидин). Изменения длин эндоциклических связей C–C у *inco*-атома углерода в β-нитроазинов по сравнению со среднестатистическими величинами практически отсутствуют: они составляют 0.005 и 0.006 Å для замещенных 3(5)-нитропиридинов и 5-нитропиримидинов соответственно. Экзоциклическая связь C–NO<sub>2</sub> сокращается на 0.020 Å для 3(5)-нитропиридинов и не изменяется для 5-нитропиримидинов (табл. 6).

RHF/6-31G\* расчеты для соединений **4** и **5** (табл. 4, 5) находятся в соответствии с экспериментальными данными и также указывают на укорочение при введении нитрогруппы эндоциклических связей C<sub>(4)</sub>–N<sub>(3)</sub> и C<sub>(4)</sub>–C<sub>(5)</sub> у *inco*-атома углерода на 0.020 и 0.008 Å соответственно (табл. 4).

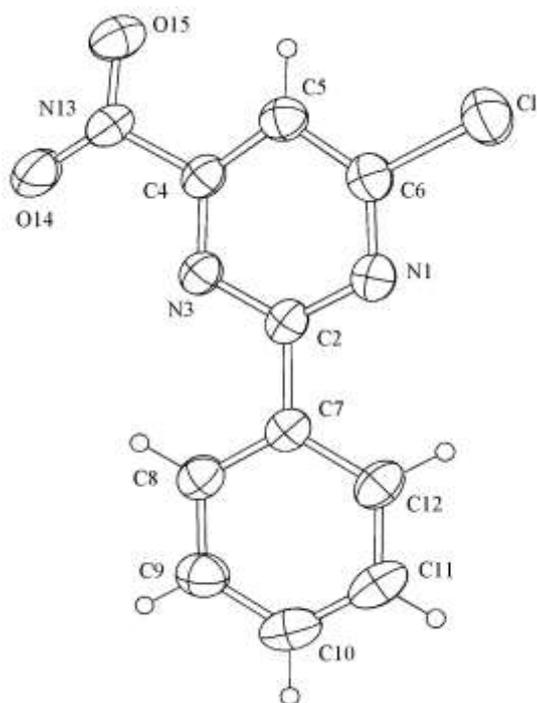


Рис. 1. Строение молекулы 4-нитро-2-фенил-6-хлорпиримидина **4** по данным РСА (показаны 25 % тепловые эллипсоиды)

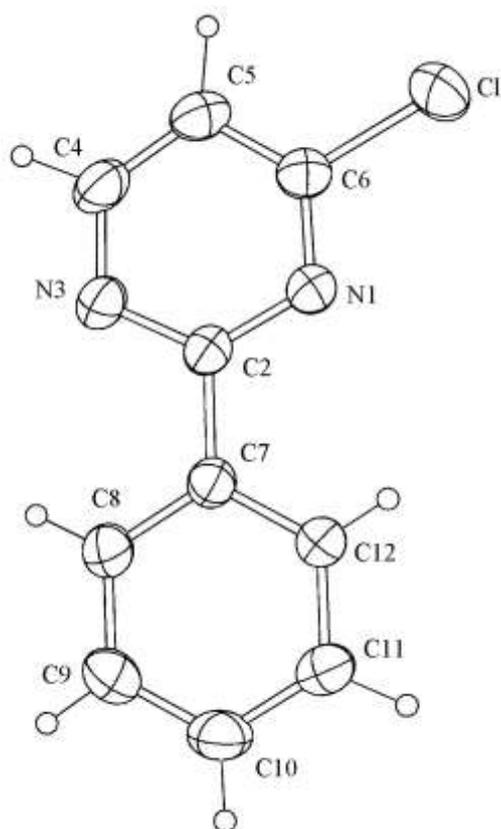


Рис. 2. Строение молекулы 2-фенил-6-хлорпиримидина **5** по данным РСА (показаны 25% тепловые эллипсоиды)

Т а б л и ц а 2

**Координаты атомов ( $\times 10^4$ ) и эквивалентные изотропные тепловые факторы ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )  
неводородных атомов 4-нитро-2-фенил-6-хлорпиримидина 4**

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{экв}}$
N <sub>(1)</sub>	7675(3)	-99(2)	8179(1)	58(1)
C <sub>(2)</sub>	9596(4)	45(2)	8629(2)	52(1)
N <sub>(3)</sub>	10604(3)	1107(2)	8749(1)	54(1)
C <sub>(4)</sub>	9545(4)	2033(2)	8389(2)	55(1)
C <sub>(5)</sub>	7592(4)	2020(2)	7913(2)	61(1)
C <sub>(6)</sub>	6748(4)	872(2)	7827(2)	59(1)
C <sub>(7)</sub>	10705(4)	-1037(2)	9007(2)	54(1)
C <sub>(8)</sub>	12787(5)	-965(3)	9390(2)	66(1)
C <sub>(9)</sub>	13821(6)	-1977(3)	9739(2)	77(1)
C <sub>(10)</sub>	12788(6)	-3073(3)	9708(2)	80(1)
C <sub>(11)</sub>	10740(7)	-3148(3)	9328(2)	79(1)
C <sub>(12)</sub>	9671(5)	-2142(2)	8979(2)	67(1)
N <sub>(13)</sub>	10673(4)	3220(2)	8532(2)	66(1)
O <sub>(14)</sub>	12505(4)	3212(2)	8788(2)	103(1)
O <sub>(15)</sub>	9604(4)	4110(2)	8370(2)	85(1)
Cl	4312(1)	662(1)	7215(1)	83(1)

Т а б л и ц а 3

**Координаты атомов ( $\times 10^4$ ) и эквивалентные изотропные тепловые факторы ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )  
неводородных атомов 2-фенил-6-хлорпиримидина 5**

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{экв}}$
N <sub>(1)</sub>	1512(2)	2233(2)	1562(2)	59(1)
C <sub>(2)</sub>	-229(3)	2175(2)	485(2)	53(1)
N <sub>(3)</sub>	-2391(2)	1577(2)	480(2)	67(1)
C <sub>(4)</sub>	-2778(3)	1030(3)	1667(2)	74(1)
C <sub>(5)</sub>	-1121(4)	1048(3)	2831(2)	71(1)
C <sub>(6)</sub>	1022(3)	1672(3)	2693(2)	63(1)
C <sub>(7)</sub>	244(3)	2823(2)	-811(2)	53(1)
C <sub>(8)</sub>	-1480(3)	2782(3)	-1969(2)	70(1)
C <sub>(9)</sub>	-1035(4)	3408(3)	-3173(2)	84(1)
C <sub>(10)</sub>	1128(4)	4082(3)	-3228(2)	77(1)
C <sub>(11)</sub>	2858(4)	4123(3)	-2096(2)	75(1)
C <sub>(12)</sub>	2427(3)	3487(3)	-888(2)	66(1)
Cl	3288(1)	1726(1)	4097(1)	99(1)

Сравнение геометрических параметров соединений **4** и **5** по данным РСА показывает, что введение группы NO<sub>2</sub> приводит к увеличению внутрициклического валентного угла у *imco*-атома C<sub>(4)</sub> на 3.5° и уменьшению углов у вицинальных атомов на 1.2° у N<sub>(3)</sub> и на 2.3° у C<sub>(5)</sub>.

Длины связей (Å) в молекулах соединений **4** и **5**

Длины связей	4-Нитро-2-фенил-6-хлор-пиримидин <b>4</b>		2-Фенил-6-хлор-пиримидин <b>5</b>	
	<i>ab initio</i>	РСА	<i>ab initio</i>	РСА
N <sub>(1)</sub> –C <sub>(2)</sub>	1.331	1.341(3)	1.330	1.336(2)
C <sub>(2)</sub> –N <sub>(3)</sub>	1.323	1.347(3)	1.322	1.343(2)
N <sub>(3)</sub> –C <sub>(4)</sub>	1.299	1.313(3)	1.319	1.336(3)
C <sub>(4)</sub> –C <sub>(5)</sub>	1.371	1.365(4)	1.379	1.367(3)
C <sub>(5)</sub> –C <sub>(6)</sub>	1.390	1.385(3)	1.383	1.376(3)
C <sub>(6)</sub> –N <sub>(1)</sub>	1.300	1.314(3)	1.301	1.310(2)
C <sub>(4)</sub> –N <sub>(13)</sub>	1.482	1.508(3)	–	–
N <sub>(13)</sub> –O <sub>(14)</sub>	1.182	1.187(3)	–	–
N <sub>(13)</sub> –O <sub>(15)</sub>	1.195	1.210(3)	–	–
C <sub>(2)</sub> –C <sub>(7)</sub>	1.480	1.476(3)	1.485	1.482(2)
C <sub>(7)</sub> –C <sub>(8)</sub>	1.393	1.388(4)	1.392	1.384(2)
C <sub>(8)</sub> –C <sub>(9)</sub>	1.383	1.378(4)	1.384	1.383(3)
C <sub>(9)</sub> –C <sub>(10)</sub>	1.386	1.382(4)	1.386	1.371(3)
C <sub>(10)</sub> –C <sub>(11)</sub>	1.386	1.368(5)	1.386	1.369(3)
C <sub>(11)</sub> –C <sub>(12)</sub>	1.383	1.382(4)	1.384	1.386(3)
C <sub>(12)</sub> –C <sub>(7)</sub>	1.392	1.391(3)	1.392	1.387(2)
C <sub>(6)</sub> –Cl	1.727	1.730(3)	1.735	1.742(2)

Остальные углы в молекуле не изменяются. Это согласуется с нашими наблюдениями относительно того, что введение нитрогруппы в  $\alpha$ -положение к атому азота азинового кольца приводит к увеличению внутрициклического валентного угла у *ipso*-атома углерода на  $\sim 3^\circ$  [2]. По данным расчетов, увеличение угла N<sub>(3)</sub>–C<sub>(4)</sub>–C<sub>(5)</sub> при введении группы NO<sub>2</sub> в соединение **5** составляет  $2.4^\circ$  (табл. 5).

В отличие от ранее изученных  $\alpha$ -нитроазинов **1–3** в 4-нитропиримидине **4**, по данным РСА, наблюдается асимметрия нитрогруппы: одна связь N–O длиннее другой на 0.023 Å (табл. 4). Расчетные данные для соединения **4** (табл. 4) также свидетельствуют о различии длин связей N–O на 0.013 Å. Асимметрия нитрогруппы в  $\alpha$ -нитроазинах была предсказана расчетами на уровне 3-21G\* для незамещенных 4-нитропиримидина и 2-нитропиридина **1** [7]. Однако экспериментально (РСА) показано, что в кристаллической фазе у 2-нитропиридина эти связи практически одинаковы – их разность всего 0.004 Å [1].

Отметим слегка сокращенный межмолекулярный контакт Cl...O 3.080(2) Å в кристалле соединения **4** по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов 3.13 Å [8].

Полученные в работе данные подтверждают предположения о едином характере влияния нитрогруппы в молекулах замещенных  $\alpha$ -азинов на перераспределение *s*- и *p*-электронов в образовании эндо- и экзоциклических связей C–N.

Таблица 5

## Валентные углы (град.) в молекулах 4 и 5

Угол	4-Нитро-2-фенил-6-хлор-пиримидин 4		2-Фенил-6-хлор-пиримидин 5	
	<i>ab initio</i>	РСА	<i>ab initio</i>	РСА
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -N <sub>(3)</sub>	123.5	124.6(2)	124.4	125.2(2)
C <sub>(2)</sub> -N <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	116.8	114.6(2)	117.3	115.8(2)
N <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(5)</sub>	125.5	127.2(2)	123.1	123.7(2)
C <sub>(4)</sub> -C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	112.6	112.4(2)	114.4	114.7(2)
C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub> -N <sub>(1)</sub>	123.7	124.5(2)	123.6	124.7(2)
C <sub>(6)</sub> -N <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	117.8	116.7(2)	117.3	116.0(2)
N <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub> -N <sub>(13)</sub>	115.9	114.3(2)	–	–
C <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub> -N <sub>(13)</sub>	118.6	118.5(2)	–	–
C <sub>(4)</sub> -N <sub>(13)</sub> -O <sub>(14)</sub>	117.9	118.4(2)	–	–
C <sub>(4)</sub> -N <sub>(13)</sub> -O <sub>(15)</sub>	115.9	116.0(2)	–	–
O <sub>(14)</sub> -N <sub>(13)</sub> -O <sub>(15)</sub>	126.2	125.6(2)	–	–
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(7)</sub>	118.2	117.9(2)	117.4	117.8(1)
N <sub>(3)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(7)</sub>	118.2	117.5(2)	118.2	117.0(2)
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	120.1	120.5(2)	120.2	120.8(2)
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(12)</sub>	120.4	120.1(2)	120.5	120.7(2)
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(12)</sub>	119.6	119.4(2)	119.3	118.5(2)
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	120.1	120.4(3)	120.3	120.7(2)
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub> -C <sub>(10)</sub>	120.1	120.0(3)	120.1	120.1(2)
C <sub>(9)</sub> -C <sub>(10)</sub> -C <sub>(11)</sub>	120.1	119.7(3)	119.9	120.1(2)
C <sub>(10)</sub> -C <sub>(11)</sub> -C <sub>(12)</sub>	120.1	121.1(3)	120.1	120.1(2)
C <sub>(11)</sub> -C <sub>(12)</sub> -C <sub>(7)</sub>	120.1	119.4(3)	120.3	120.5(2)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub> -Cl	117.3	116.1(2)	117.0	116.2(1)
C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub> -Cl	119.0	119.4(2)	119.4	119.1(2)

Таблица 6

Усредненные длины связей C—C и C—N (Å) у *inco*-атома углерода замещенных нитропиридинов и нитропиримидинов

Связь	Средне-статистические значения [5]	$\alpha$ -Нитроазины			$\beta$ -Нитроазины	
		2-нитро-пиридины [2]	2-нитропиримидины [2]	4-нитропиримидин 4	3-нитропиридины*	2-R-5-нитропиримидины [6]* <sup>2</sup>
N—C <sub>П<sub>им</sub></sub>	1.333(13)	–	1.312(2)	–	–	–
N—C <sub>П<sub>им</sub></sub>	1.339(15)	–	–	1.313(3)	–	–
N—C <sub>П<sub>и</sub></sub>	1.337(12)	1.308(6)	–	–	–	–
C—C <sub>Ar</sub>	1.384(13)	1.373(16)	–	1.365(4)	1.381(6)	1.378(11)
C <sub>Ar</sub> —NO <sub>2</sub>	1.468(14)	1.497(6)	1.502(4)	1.508(3)	1.448(12)	1.468(1)

\* По 9 структурам замещенных 3-нитропиридинов, взятых из КБСД [3] с  $\sigma_r = 1$ , без заместителей в *орто*-положениях к нитрогруппе.

\*<sup>2</sup> Без заместителей в положениях 4, 6.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **4** и **5** синтезированы по известным методикам [9] и [10]. Кристаллы для РСА получены перекристаллизацией образцов из этанола; Т. пл. 100–101 °С для соединения **4**, 72–73 °С – для соединения **5**.

Рентгеноструктурный эксперимент проведен на дифрактометре Syntex P2<sub>1</sub>, CuK<sub>α</sub>-излучение, с графитовым монохроматором. Кристаллографические параметры кристаллов приведены в табл. 1. Расшифровка структур проведена 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 и взяты из разностного синтеза. Координаты неводородных атомов приведены в табл. 2, 3.

RHF/6-31 G\* расчеты проводили по программе GAMESS [11].

*Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант 96-15-97562) и помощь в оплате лицензии на пользование Кембриджским банком структурных данных (проект 96-07-89187).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. В. Рыбалова, В. Ф. Седова, Ю. В. Гатилов, О. П. Шкурко, *ХГС*, 1367 (1998).
2. Т. В. Рыбалова, В. Ф. Седова, Ю. В. Гатилов, О. П. Шкурко, *ХГС*, 348 (1999).
3. F. N. Allen, O. Kennard, *Chemical Design Automation News*, **8**, 31 (1993).
4. R. P. Hernandez, J. D. Rodriguez, M. I. G. Trimino, *Acta Crystallogr. Ser. C*, **51**, 1392 (1995).
5. F. H. Allen, O. Kennard, D. J. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, No. 12, S1 (1987).
6. W. A. W. Stolle, A. E. Frissen, A. T. M. Marcelis, H. C. van der Plas, *J. Org. Chem.* **56**, 2411 (1991).
7. J. S. Murray, J. M. Seminario, P. Politzer, *J. Mol. Structure*, **187**, 95 (1989).
8. Н. С. Зефилов, П. М. Зоркий, *Журн. структур. химии*, **17**, 994 (1976).
9. О. В. Ягодина, В. Ф. Седова, В. П. Мамаев, *ХГС*, 1088 (1989).
10. H.C. van der Plas, B. Haase, B. Zuurdeeg, M. C. Vollering, *Rec. Trav. Chim.*, **85**, 1101 (1966).
11. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).

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

Поступило в редакцию 22.04.99