

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПИРИМИДИНОФАНА, СОДЕРЖАЩЕГО ДВА УРАЦИЛОВЫХ ФРАГМЕНТА С *цис*-ОРИЕНТАЦИЕЙ КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП

© 2008 О.А. Лодочникова*, А.Т. Губайдуллин, И.А. Литвинов, В.Э. Семенов, Р.Х. Гиниятуллин, В.С. Резник

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

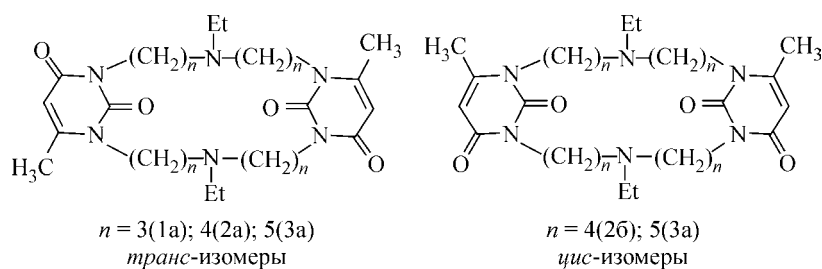
Статья поступила 31 мая 2007 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлена молекулярная и кристаллическая структура, а также исследованы межмолекулярные π — π -взаимодействия в кристалле изомерного пиримидинофана, содержащего два урациловых фрагмента.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, межмолекулярные π — π -взаимодействия, пиримидинофаны.

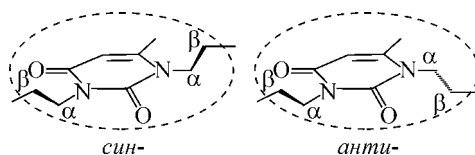
Макроциклические соединения, в состав которых входят пиримидиновые фрагменты, получили название пиримидинофаны [1]. Производные нуклеотидных оснований, соединенные друг с другом углеводородным мостиком, представляют интерес как модельные соединения для изучения взаимодействий между компонентами нуклеиновых кислот.

Ранее мы сообщали о синтезе пиримидинофанов (1)—(3), представляющих собой два 6-метилурациловых фрагмента, соединенных друг с другом полиметиленовыми мостиками [2, 3]. Полиметиленовые мостики содержат атомы азота, замещенные группой C_2H_5 . Особенностью этого типа пиримидинофанов является существование геометрических изомеров, отличающихся друг от друга взаимным расположением карбонильных групп при атомах С(4) пиримидиновых циклов. Группы С(4)=О могут быть *транс*- и *цис*-расположены по отношению друг к другу. Ранее нами были выделены индивидуальные изомеры (1а), (2а) и (2б), (3а) и (3б) и изучена структура пиримидинофанов с *транс*-расположением карбонильных групп (1а), (2а) и (3а) [3].



Было показано, что эти макроциклы кристаллизуются в centrosymmetric конформации с параллельным расположением урациловых фрагментов, которые при этом находятся на достаточном удалении друг от друга, что исключает возможность внутримолекулярных π — π -взаимодействий между ними. В пиримидинофанах (1а) и (2а) была зафиксирована *син*-ориентация метиленовых цепочек относительно плоскостей ароматических циклов, в то время как для пиримидинофана (3а) с более длинными мостиками ориентация заместителей *анти*-.

* E-mail: olga@iopc.knc.ru



В настоящей работе нами рассматривается кристаллическая структура пиримидинофана (3б) с *цис*-ориентацией карбонильных групп при атомах С(4) пиримидиновых циклов (рис. 1).

В отличие от изученных ранее *транс*-изомеров, пиримидинофан (3б) кристаллизуется в несимметричной конформации, урацильные циклы не параллельны (диэдральный угол между ними составляет $44,1^\circ$), но также достаточно удалены друг от друга. В соединительных цепочках преобладают трансoidные конформации, ориентация заместителей относительно плоскостей урацильных фрагментов — *анти*-, так же как и в молекуле изученного ранее *транс*-изомера. Развернутая форма макроцикла (3б) исключает возможность внутримолекулярных взаимодействий. Однако взаимное расположение молекул в кристалле свидетельствует о наличии межмолекулярных π — π -взаимодействий между урацильными фрагментами (межплоскостное расстояние порядка $3,4 \text{ \AA}$) (рис. 2).

Таким образом, в отличие от изученных ранее *транс*-изомеров, пиримидинофан (3б), представляющий собой *цис*-изомер, кристаллизуется в несимметричной конформации с удаленными непараллельными урацильными фрагментами. В кристалле между молекулами макроцикла (1) наблюдаются π — π -взаимодействия.

Экспериментальная часть. Синтез и характеристики пиримидинофана 16,32-диметил-7,23-диэтил-1,7,13,17,23,29-гексаазатрицикло[23,3,1, $1^{13,17}$]тетратриаконта-15,31-диен-14,30,33,34-тетраон (3б) опубликованы ранее [2].

Рентгеноструктурное исследование проведено в Отделении рентгеноструктурных исследований Центра коллективного пользования САЦ на базе Лаборатории дифракционных методов исследования Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Кристаллы (3б), $C_{34}H_{58}N_6O_4$, $T_{пл}$ $133\text{—}134^\circ\text{C}$, выращены из ацетонитрила, моноклинные, при 20°C $a = 9,724(8)$, $b = 26,65(3)$, $c = 13,84(2) \text{ \AA}$, $\beta = 100,2(1)^\circ$, $V = 3530(7) \text{ \AA}^3$, пространственная группа $P2_1/a$, $Z = 4$, $M = 614,86$, $d_{ввч} = 1,157 \text{ г/см}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,76 \text{ см}^{-1}$. Параметры ячейки и интенсивности 11503 отражений измерены на дифрактометре Enraf-Nonius CAD4 ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)). Используемые программы рентгеноструктурного анализа: MoIEN [4], прямой метод расшифровки, программа SIR [5], уточнение структур проводили с использованием программ SHELXL-97 [6], WinGX [7]. Атомы водорода помещали в геометрически рассчитанные положения и включали в уточнение в модели "наездника". Рисунки и анализ межмолекулярных контактов получены с помощью программы PLATON [8]. Окончательные значения факторов расходимости: $R1 = 0,0510$, $wR2 = 0,0763$ по 2687 отражениям с $I > 2\sigma$, ($wR2 = 0,2211$ по всем 11503 отражениям), добротность подгонки

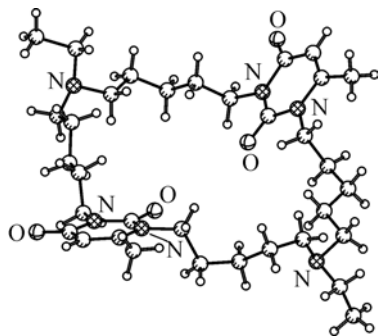


Рис. 1. Геометрия макроцикла (3б) в кристалле

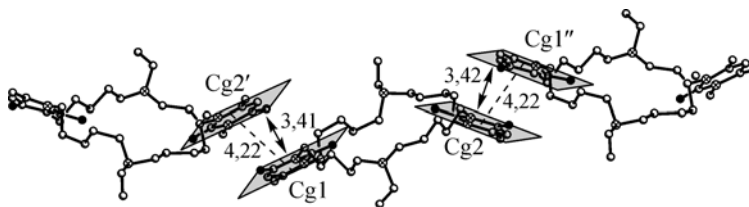


Рис. 2. Межмолекулярные π — π -взаимодействия в кристалле пиримидинофана (3б). Двусторонней стрелкой отмечено межплоскостное расстояние, штриховыми линиями показано расстояние между центроидами

0,805, 397 уточняемых параметров. Структура депонирована в Кембриджском банке структурных данных (КБСД), регистрационный номер 627035.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-33008, 07-03-00392).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Itahara T.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1996. – **69**. – С. 3239 – 3246.
2. *Гиниятуллин П.Х., Михайлов А.С., Семенов В.Э. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – С. 1511 – 1515.
3. *Semenov V., Gubaidullin A., Kataeva O. et al.* // Struct. Chem. – 2006. – **17**. – P. 409 – 417.
4. *Straver L.H., Schierbeek A.* // J. MOLEN. Structure Determination System. Nonius B.V. Delft. Netherlands. 1994. – V. 1, 2.
5. *Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Viterbo D.* // Acta Crystallogr. Sec. A. – 1991. – **47**, N 6. – P. 744 – 748.
6. *Sheldrick G.M.* SHELXL-97 a computer program for crystal structure determination. University for Göttingen, 1997.
7. *Farrugia L.J.* / WinGX 1.64.05 An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 837 – 838.
8. *Spek A.L.* / PLATON for Windows Version 98 // Acta Crystallogr. – 1990. – **A46**, N 1. – P. 34 – 41.