

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.913.6:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БРОМАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 6-МЕТИЛ-УРАЦИЛА И ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2009 Ю.К. Воронина*, Л.Ф. Сайфина, Е.С. Романова,
О.А. Лодочникова, И.А. Литвинов

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

Статья поступила 29 июля 2008 г.

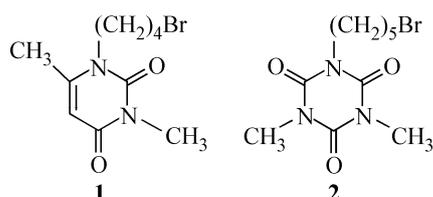
Методом РСА изучена кристаллическая структура 1-(4-бромбутил)-3,6-диметилурацила и 1,3-диметил-5-(5-бромпентил)-изоцианурата в сравнении с изученными ранее структурно родственными соединениями. Показано, что в отличие от макроциклических соединений, для которых кристаллическая структура обусловлена наличием стэкинг-эффекта, в кристаллах их синтетических предшественников стэкинг-взаимодействия не наблюдаются, для 1-(4-бромбутил)-3,6-диметилурацила обнаружены С—Н...О-взаимодействия и для 1,3-диметил-5-(5-бромпентил)-изоцианурата — С=О...Вг-взаимодействия.

Ключевые слова: РСА, пиримидинофаны, изоцианураты, С=О...Вг-взаимодействия, С—Н...О-взаимодействия.

Производные пиримидинов, в частности урацилов, широко применяются в качестве лекарственных средств [1–3], в сельском хозяйстве как гербициды и фунгициды [1], как строительные блоки супрамолекулярных систем [4]. Производные изоциануровой кислоты — изоцианураты — нашли применение в создании новых материалов, в том числе наноматериалов [5, 6].

В предыдущих публикациях мы обсуждали кристаллическую структуру макроциклов, содержащих один [7], два [8, 9], три [10] или четыре [11] пиримидиновых фрагмента, а также макроциклических структур, содержащих один изоциануратный цикл [12]. Нами было показано, что для кристаллов этих соединений характерны π — π -взаимодействия ароматических фрагментов с кратчайшими межплоскостными расстояниями 3,25—3,40 Å. В то же время было установлено, что для ациклических производных урацила, в которых два гетероциклических фрагмента соединены алкильным мостиком, π — π -взаимодействия гетероциклических фрагментов практически отсутствуют из-за значительного сдвига последних относительно друг друга, и упаковка образована в основном за счет взаимодействий С—Н...О [11].

В настоящей публикации мы обсуждаем кристаллическую структуру синтетических предшественников упомянутых выше макроциклических структур, а именно 1-(4-бромбутил)-3,6-диметилурацила (**1**) и 1,3-диметил-5-(5-бромпентил)-изоцианурата (**2**) в сравнении с изученными ранее структурно родственными соединениями.



Урациловый цикл соединения **1** в кристалле плоский в пределах 0,013(4) Å, алкильная цепочка имеет трансoidную конформацию.

Анализ упаковки соединения **1** позволяет выделить вдоль кристаллографической оси **0a** стопки молекул с параллельным расположением

* E-mail: juliavoronina@mail.ru

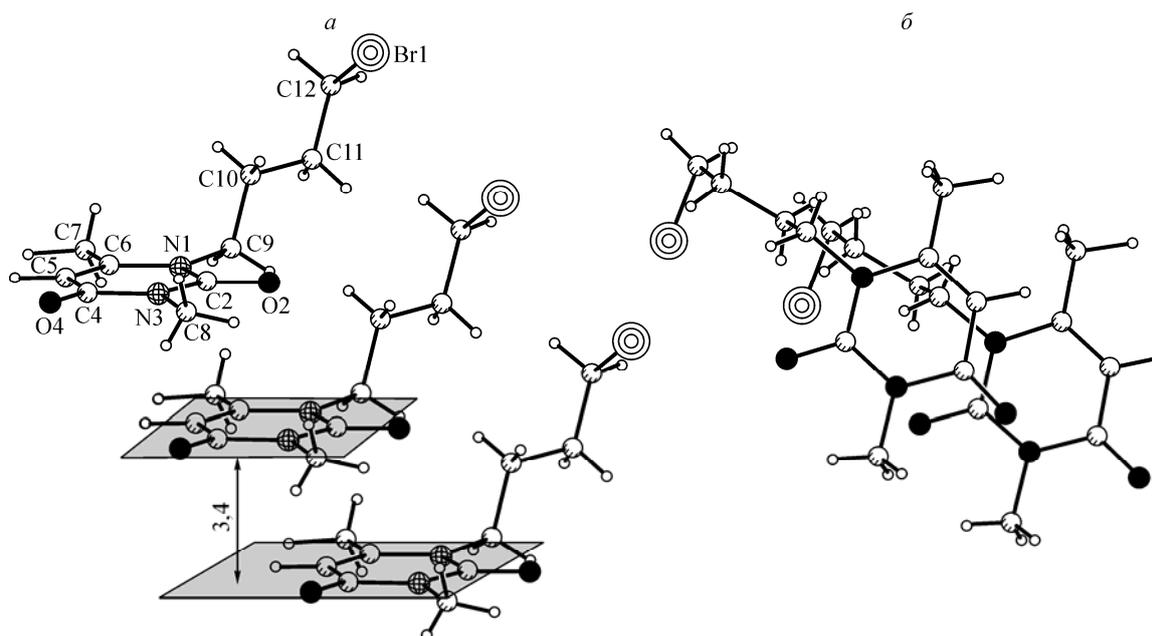


Рис. 1. Стопки молекул соединения **1** с параллельным расположением урацильных циклов (а), диаграмма перекрытия урацильных циклов соседних молекул, связанных трансляцией вдоль оси **a** (б)

урацильных циклов, однако в проекции на плоскость гетероциклических фрагментов можно отметить, что последние сильно "сдвинуты" относительно друг друга так, что перекрытия их π -систем практически не происходит, несмотря на короткое межплоскостное расстояние (3,40 Å). Сходную ситуацию мы наблюдали для ациклических структур с двумя урациловыми фрагментами [11].

В то же время в кристаллической упаковке наблюдается разветвленная система взаимодействий С—Н...О, в которой в качестве доноров участвуют атом водорода Н⁵ урацильного цикла и атом водорода Н¹²² бромметилоновой группы, а в качестве акцепторов — атомы кислорода карбонильных групп. Параметры взаимодействий приведены в табл. 1, короткие контакты показаны на рис. 2.

Таким образом, кристаллическая структура соединения **1** более сходна с изученными ранее ациклическими производными урацила [11], чем с макроциклическими производными [12].

Изоциануратный цикл в кристалле **2** плоский (в пределах 0,017(3) Å), алкильная цепочка находится в трансoidalной конформации.

Упаковка кристалла **2** состоит из стопок молекул с параллельным расположением изоциануратных циклов, расположенных вдоль кристаллографической оси **0b**, при этом перекрытия изоциануратных циклов практически не происходит за счет сильного их смещения относительно друг друга, хотя расстояние между плоскостями достаточно короткое — 3,33 Å (рис. 3, а).

Однако молекулярная упаковка в кристаллах данного соединения имеет интересную особенность — наблюдаются короткие контакты изучаются последние несколько десятилетий [14—17]. Более изученными при этом являются С—Br...O'=C' между соседними молекулами, при которых расстояние между атомами брома и кислорода составляет 3,245(2) Å, что значительно (на 0,13 Å) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов [13]. Аналогичные контакты широко взаимо-

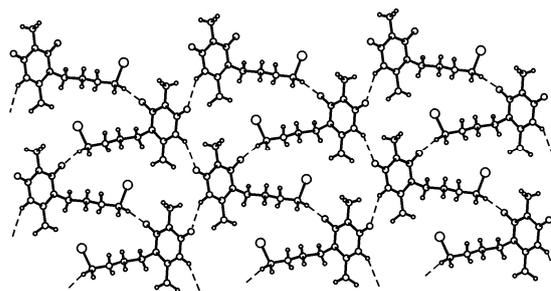


Рис. 2. Система водородных связей С—Н...О в кристалле соединения **1**. Проекция на плоскость **0x**

Параметры взаимодействий C—H...O в кристалле соединения 1			
Связь	Расстояние D...A, Å	Расстояние H...A, Å	Угол D—H...A, град.
C ⁵ —H ⁵ ...O ⁴	3,410(5)	2,52(4)	149(3)
C ¹² —H ^{12B} ...O ²	3,424(6)	2,51(5)	154(4)

действия N—Br...O=C. В работе [14] рассчитаны и проанализированы две составляющие такого взаимодействия: электростатическое притяжение ($N^{\sigma^-}—Br^{\sigma^+}...O^{\sigma^-}=C^{\sigma^+}$) и орбитальное взаимодействие, заключающееся в донировании НЭП атома кислорода на разрыхляющую орбиталь связи Br—N. Суммарная энергия взаимодействия оценивается автором величиной порядка 2,5—3,5 ккал/моль.

Для контактов C—Br...O=C проводили статистические исследования по Кембриджской базе структурных данных [18]. Отмечено, что наиболее короткие расстояния Br...O наблюдаются при значении угла C—Br...O, близком к 180°, и величине угла Br...O=C, близком к 120°. Такая геометрия фрагментов наиболее благоприятна с точки зрения орбитальных взаимодействий.

В нашем случае геометрия рассматриваемого фрагмента близка к "идеальной": угол C—Br...O равен 174°, угол Br...O=C 144°, что позволяет предполагать связывающий характер взаимодействия.

Таким образом, можно сказать, что в отличие от макроциклических соединений, для которых кристаллическая структура обусловлена наличием стэкинг-эффекта [12], в кристаллах их синтетических предшественников (1 и 2) стэкинг-взаимодействия практически не наблюдаются, и молекулы связаны за счет взаимодействий другого типа.

Экспериментальная часть. Соединения 1 и 2 синтезированы по известной методике [19]. Кристаллы соединения 1 выращены из раствора в диэтиловом эфире, соединения 2 — из раствора в петролейном эфире.

Рентгеноструктурный анализ выполнен в Отделении рентгеноструктурных исследований Спектро-аналитического центра коллективного пользования РФФИ на дифрактометре Smart Apex II CCD (λMoK_{α}) (табл. 2). Структуры расшифрованы прямым методом по программе SIR [20] и уточнены сначала в изотропном, а затем в анизотропном приближении. Атомы водорода в структуре 1 выявлены из разностных рядов электронной плотности, уточнялись в изотропном приближении. В структуре 2 атомы водорода помещены в вычисленные положения, уточнялись в модели "наездник". Уточнение структур проводили с использованием программ SHELXL-97 [21], WinGX [22]. Рисунки и анализ межмолекулярных контактов получены с помощью про-

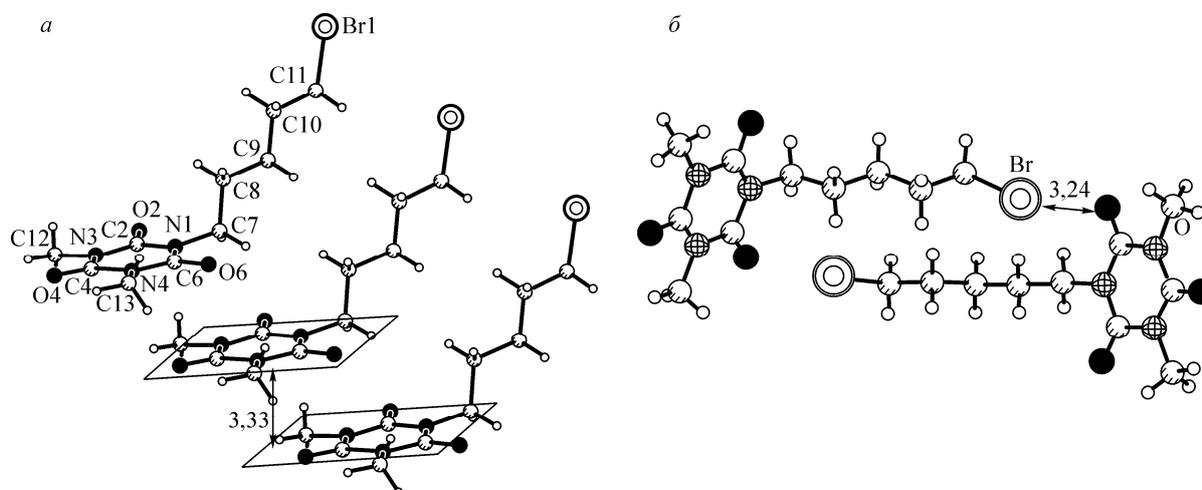


Рис. 3. Фрагмент упаковки молекул 2 с параллельным расположением гетероциклов (а), короткий контакт C—Br...O=C (б)

Т а б л и ц а 2

Параметры кристаллов соединений **1** и **2** и условия рентгеноструктурных экспериментов

Параметр	1	2
Цвет, габитус	Бесцветные, призматические	Бесцветные, пластины
Брутто-формула	$C_{10}H_{15}BrN_2O_2$	$C_{10}H_{16}BrN_3O_3$
Сингония, пр. гр.	Ромбическая, $Rna2_1$	Моноклинная, $P2_1/c$
Параметры элементарной ячейки, Å, β, град.	$a = 27,139(4)$, $b = 4,5311(7)$, $c = 9,406(1)$	$a = 18,039(2)$, $b = 4,6894(5)$, $c = 15,851(2)$, $\beta = 109,142(1)$
Объем, Å ³	1156,6(3)	1266,8(2)
Z	4	4
Молекулярный вес	275,15	306,17
Плотность (выч.), г/см ³	1,58	1,605
Коэффициент поглощения μ, см ⁻¹	3,537	3,247
F(000)	560	624
Излучение (λ, Å)	MoK _α , λ = 0,71073	
Интервал θ	2,63 ≤ θ ≤ 27,99	2,39 ≤ θ ≤ 28,00
Интервал измерения индексов h, k, l	-35 ≤ h ≤ 35, -5 ≤ k ≤ 5, -12 ≤ l ≤ 12	-23 ≤ h ≤ 23, -6 ≤ k ≤ 6, -20 ≤ l ≤ 20
Количество измеренных отражений (R _{int})	2670(0,04)	2984(0,03)
Число наблюдаемых отражений с I > 2σ(I)	2109	2320
Число уточняемых параметров	196	156
R ₁ (I ≥ 2σ(I)) / wR ₂ (по всем отражениям)	0,036 / 0,0932	0,0307 / 0,0820
Параметр подгонки	1,03	1,021

граммы PLATON [23]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных CCDC, номера структур **1** и **2** — 704565 и 704564 соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hurs D. // An introduction to the chemistry and biochemistry of pyrimidines, purines and pteridines. — N. Y.: John Wiley, 1975.
- Маиковский М.Д. Лекарственные средства. Изд. 15-е. — М.: Новая волна, 2005.
- Завьялов С.И., Ежова Г.И., Кравченко Н.Е. и др. // Хим.-фарм. журн. — 2003. — **37**, № 7. — С. 3 — 6.
- Sivakova S., Rowan S.J. // Chem. Soc. Rev. — 2005. — **34**. — P. 9 — 21.
- Choi I.S., Simanek E.E., Akabo R., Whitesides G.H. // Chem. Mater. — 1999. — **11**. — P. 684 — 690.
- Kimizuka N., Kawasaki T., Hirata K., Kunitake T.J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1998. — **120**. — P. 4094 — 4104.
- Семенов В.Э., Николаев А.Е., Галиуллина Л.Ф. и др. // Изв. АН. Сер. хим. — 2006. — № 3. — С. 539 — 547.
- Semenov V., Gubaidulin A., Kataeva O. et al. // J. Struct. Chem. — 2006. — **17**, N 4. — P. 409 — 417.
- Лодочникова О.А., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2008. — **49**, № 1. — С. 190 — 192.
- Semenov V., Galiullina L., Lodochnikova O. et al. // Eur. J. Org. Chem. — 2007. — **27**. — P. 4578 — 4593.
- Семенов В.Э., Лодочникова О.А., Губайдуллин А.Т. и др. // Изв. АН. Сер. хим. — 2008. — № 1. — С. 119 — 131.
- Фаттахов С.Г., Шулаева М.М., Губайдуллин А.Т. и др. // Журн. орган. химии. — 2003. — **73**, № 8. — С. 1371 — 1376.
- Bondi A. // J. Phys. Chem. — 1964. — **68**. — P. 441.
- Kruszynski R. // Acta Crystallogr. C. — 2007. — **63**. — P. 389 — 391.
- Hassel O., Romming Ch. // Q. Rev. Chem. Soc. — **16**. — P. 1 — 18.
- Leser J., Rabinovich D. // Acta Crystallogr. B. — **34**. — P. 2250 — 2252.
- Ramasubbu N., Parthasarathy R., Murray-Rust P. // J. Amer. Chem. Soc. — **108**. — P. 4308 — 4314.
- Allen F.H. // Acta Crystallogr. — 2002. — **B58**. — P. 380 — 388.
- Semenov V.E., Akamsin V.D., Reznik V.S. et al. // Tetrahedron Lett. — 2002. — **43**, N 52. — P. 9683 — 9686.
- Altomare A., Casciarano G., Giacovazzo C., Viterbo D. // Acta Crystallogr. A. — 1991. — **47**, N 6. — P. 744 — 748.
- Sheldrick G.M. SHELX-97, release 97-2. — Germany, University of Goettingen, 1998.
- Farrugia L.J. // J. Appl. Crystallogr. — 1999. — **32**. — P. 837 — 838.
- Spek A.L. // Acta Crystallogr. A. — 1990. — **46**, N 1. — P. 34 — 41.