

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.953.3:547.855.7:548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
3,7-ДИМЕТИЛ-9-ТИА-3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН-9,9-ДИОКСИДАЛ.И. Власова¹, Н.З. Байбулатова¹, С.А. Грабовский¹, М. Хаукка²,
В.А. Докичев¹, Ю.В. Томилов³¹Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа

E-mail: dokichev@anrb.ru

²Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland³Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

Статья поступила 16 февраля 2012 г.

Методом РСА установлена молекулярная структура 3,7-диметил-9-тиа-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9,9-диоксида, находящегося в конформации *кресло-кресло* с диэкваториальным расположением метильных групп при атомах азота. Соединение **1** C₈H₁₆N₂O₂S кристаллизуется в пространственной группе *Pnma* с параметрами ячейки: $a = 11,0262(3)$, $b = 14,4490(3)$, $c = 6,1780(3)$ Å.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, 3,7-диметил-9-тиа-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9,9-диоксид.

Значительный интерес к соединениям 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанового ряда вызван, в первую очередь, проявляемой ими высокой физиологической активностью широкого спектра действия (антиаритмической, анальгетической и т.д.) [1–3], во-вторых, возможностью использования этих бициклических гетероциклов в качестве новых полидентатных комплексных лигандов и в синтезе супрамолекулярных архитектур [4]. В кристаллических структурах 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов наиболее характерной и предпочтительной является конформация *кресло-кресло*, однако некоторые производные, например, содержащие кетогруппу, принимают конформацию *кресло-ванна* [5, 6]. Ранее нами был разработан метод получения неизвестного класса бициклических азотистых гетероциклов, содержащих SO₂-группу в 9-положении — 9-тиа-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9,9-диоксидов [7].

В настоящем сообщении излагаются результаты рентгеноструктурного анализа 3,7-диметил-9-тиа-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9,9-диоксида **1**, проведенного с целью установления влияния SO₂-фрагмента на конформацию молекулы, ориентацию метильных заместителей при атомах N3 и N7, а также длины связей и валентных углов.

Экспериментальная часть. Синтез 3,7-диметил-9-тиа-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9,9-диоксида **1** и его характеристики описаны в работе [7].

Рентгеноструктурный анализ соединения 1. Бесцветные кристаллы C₈H₁₆N₂O₂S ($M = 204,29$), $a = 11,0262(3)$, $b = 14,4490(3)$, $c = 6,1780(3)$ Å, $V = 984,26(6)$ Å³, пространственная группа *Pnma*, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,379$ г/см³, $\mu = 0,300$ мм⁻¹, $F(000) = 440$. Экспериментальный набор 14093 отражений получен на автодифрактометре Nonius KappaCCD при 100 К (λ MoK $_{\alpha}$ -излучение, $\theta_{\text{max}} = 30,07^\circ$) с монокристалла размером 0,55×0,40×0,31 мм. Для уточнения параметров элементарной ячейки и предварительной обработки данных использовался пакет программ Denzo-Scalepac [8]. Структура расшифрована прямым методом в рамках комплекса программ

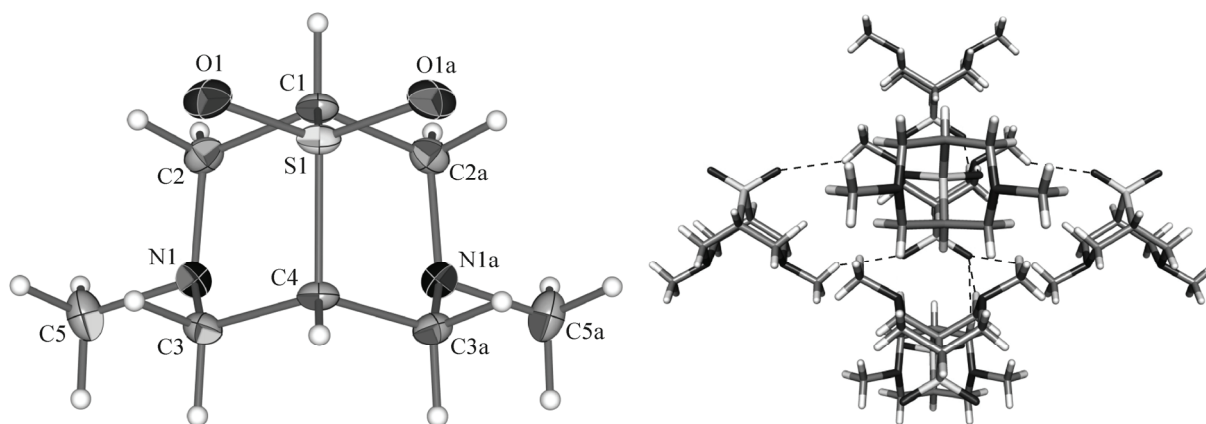


Рис. 1. Пространственное строение и упаковка в кристалле 1

SHELX-97 [9] с использованием программной оболочки WinGX [10]. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [11]. Атомы водорода помещали в геометрически рассчитанные положения и уточняли с использованием модели наездника $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2-1,5U_{\text{eq}}(\text{C})$. Атомы C(4), H(4), S(1), C(1) и H(1) лежат на плоскости симметрии. При уточнении использовали 1480 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0,0362$). Сходимость уточнения по всем независимым отражениям $wR_2 = 0,0772$ ($R_1 = 0,0315$ по 1307 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$). S -фактор по F^2 составляет 1,114. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 866957 (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Методика квантово-химических расчетов. Расчеты по теории функционала плотности (DFT) были выполнены с применением метода B3LYP [12] и базисного набора 6-31+G(d,p). Оптимизация структур выполнена по описанной ранее методике [13]. Все расчеты выполнены с использованием пакета программ Gaussian-09 [14].

Результаты и их обсуждение. Пространственное строение и упаковка молекулы 1 представлены на рис. 1. Соединение 1 имеет конформацию *кресло-кресло*, как и большинство известных производных 3,7-дизабацикло[3.3.1]нонана [15]. Метильные заместители при атомах N(1) и N(1a) находятся в экваториальном положении.

Анализ длин связей и валентных углов исследуемого соединения показал, что валентный угол C(1)—S(1)—C(4) имеет меньшее значение ($95,71(7)^\circ$) по сравнению с углом C(1)—S(1)—C(4) в 4-метилтиоморфолин-1,1-диоксиде ($100,08^\circ$) [16]. Необходимо отметить, что связи N(1)—C(5) ($1,4629(14)$), S(1)—C(1) ($1,7814(16)$) и S(1)—C(4) ($1,7735(15)$ Å) в структуре 1 длиннее на $0,01-0,02$ Å, чем аналогичные в приведенном выше моноциклическом тиапроизводном. Для соединения 1 наблюдается уменьшение длин связей C(1)—C(2), C(1)—C(2a), C(4)—C(3), C(4)—C(3a) по сравнению с аналогичными в 3,7-диметилпроизводных 3,7-дизабацикло[3.3.1]нонана [17, 18]. Кристаллическая структура стабилизируется слабыми межмолекулярными водородными связями C—H \cdots O, длина которых находится в диапазоне от $2,5-2,6$ Å.

Расчеты, выполненные на уровне B3LYP/6-31+G(d,p), показывают, что в случае соединения 1 расстояние между атомами C(1) и C(4) на $0,2$ Å больше, чем для 3,7-диметил-3,7-дизабацикло[3.3.1]нонана, и как следствие незначительное увеличение валентного угла C(2)—N(1)—C(3) на $1,5^\circ$ для соединения 1 (рис. 2). Согласно данным РСА, в соединении валентный

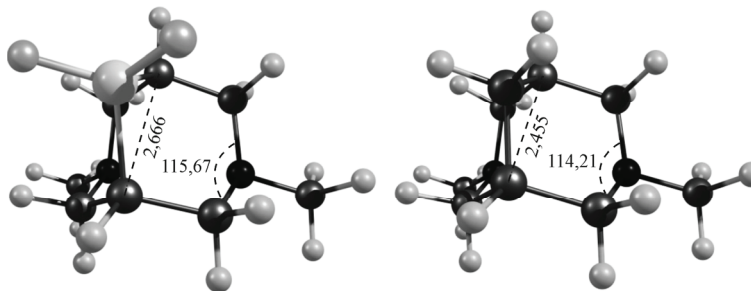


Рис. 2. Геометрии молекул 1 и 3,7-диметил-3,7-дизабацикло[3.3.1]нонана по данным расчетов B3LYP/6-31+G(d,p)

угол C(2)—N(1)—C(3) составляет $113,33(9)^\circ$ и $112,0(1)^\circ$ для 3,7-диметил-1,5-диамино-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (LONQAA), а расстояние между атомами C(1) и C(4) равно 2,635 и 2,452 Å соответственно, что согласуется с расчетными значениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. U.S. Pat. – 2005. – 6 887 881 B1.
2. Ярмухамедов Н.Н., Карачурина Л.Т., Хисамутдинова Р.Ю., Зарудий Ф.С., Байбулатова Н.З., Джахангиров Ф.Н., Докичев В.А., Томилов Ю.В., Юнусов М.С., Нефедов О.М. // Патент РФ №2228179. – 2004. – Бюл. № 13.
3. Wang Y., Tang K., Inan S., Siebert D., Holzgrabe U., Lee D.Y.W., Huang P., Li J-G., Cowan A., Liu-Chen L.-Y. // J. Pharmacol. Exp. Ther. – 2005. – **312**. – P. 220.
4. Вацадзе С.З., Зык Н.В., Чураков А.В., Кузьмина Л.Г. // Химия гетероцикл. соед. – 2000. – № 9. – P. 1266. [Chem. Heterocycl. Compd. – 2000. – N 9. – P. 1266].
5. Тамазян Р.А., Каратетян А.А., Агаджанян Ц.Е. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 5. – С. 1099. [J. Struct. Chem. – 2000. – **41**, N 5. – P. 913].
6. Rajesh K., Vijayakumar V., Safwan A.P., Tan Kong Way., Tiekink Edwart R.T. // Acta Crystallogr. – 2010. – **E66**. – P. 1316.
7. Власова Л.И., Байбулатова Н.З., Латыпова Д.Р., Юнусов М.С., Докичев В.А., Томилов Ю.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. – № 2. – С. 469. [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2005. – **54**, N 2. – P. 479].
8. Otwinowski Z., Minor W. Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode. – USA, New York: Academic Press, 1997. – P. 307 – 326. In Methods in Enzymology. Vol. **276**. Macromolecular Crystallography. Part A. Carter C.W., Sweet J. – USA, New York: Academic Press, 1997. – P. 307 – 326.
9. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112.
10. Farrugia L.J. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 837.
11. Sheldrick G.M. SADABS – Bruker AXS scaling and absorption correction – USA, Madison, Wisconsin, Bruker AXS, Inc., 2008.
12. Kim K., Jordan K.D. // J. Phys. Chem. – 1994. – **98**, N 40. – P. 10089.
13. Grabovskiy S.A., Antipin A.V., Ivanova E.V., Dokichev V.A., Tomilov Y.V., Kabal'nova N.N. // Org. Biomol. Chem. – 2007. – **5**, N 14. – P. 2302.
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A. et al. // Gaussian 09, Revision C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2010.
15. Cambridge Structural Database System. Release 2011. Version 5.32. University of Cambridge, UK.
16. Herdtklotz J., Sass R.L. // Acta Crystallogr., Sect.B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. – 1969. – **25**. – P. 1614.
17. Палюлин В.А., Грек О.М., Емец С.В., Потехин К.А., Лысов А.Е., Зефиоров Н.С. // Докл. АН. – 2000. – **370**, № 1. – С. 53.
18. McCabe P.H., Milne N.J., Sim G.A. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1985. – P. 625.