= СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ = СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА N-[2-(4-ОКСО-4H-БЕНЗО[*d*][1, 3]-ОКСАЗИН-2-ИЛ) БЕНЗАМИДА И ПРОПИОНАМИДА И ИХ АЗОТИСТОГО АНАЛОГА N-[2-(4-ОКСО-3,4-ДИГИДРОХИНАЗОЛИН-2-ИЛ)ФЕНИЛ]ПРОПИОНАМИДА

© 2021 г. Л. Г. Кузьмина^{1,*}, С. Ю. Салыкин^{2,**}, С. В. Кулагин³, К. Е. Меркулов², Б. М. Болотин^{2,3,***}

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия ² Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" — ИРЕА, Москва, Россия ³ ООО Фирма "ОЛБО", Москва, Россия

*E-mail: kuzmina@igic.ras.ru **E-mail: stsalykin@yandex.ru ***E-mail: bolotin70@yandex.ru Поступила в редакцию 28.05.2020 г. После доработки 22.07.2020 г. Принята к публикации 22.07.2020 г.

Особенности молекулярной и кристаллической структуры двух замещенных бензоксазинонов (I и II) и их структурного аналога – хиназолинона (III) – изучены методом рентгеноструктурного анализа. Соединение I существует в двух кристаллических модификациях. Все исследованные молекулы неплоские; характер их непланарности различен. В молекулах I и II замыкается внутримолекулярная водородная связь N–H···N, а не потенциально возможная N–H···O. В молекуле III также присутствует аналогичная водородная связь. Наличие слабых направленных взаимодействий в кристаллических упаковках (π – π -взаимодействий в I и II и межмолекулярных водородных связей N–H···O в III) приводит к формированию изолированных димерных структур, а не бесконечных образований.

DOI: 10.31857/S0023476121030139

введение

Известно, что органические соединения со структурой замещенного бензоксазинона, в которых образуется внутримолекулярная водородная связь (**BC**) с *орто*-заместителем бензольного кольца, несущим "активный" протон, представляют группу органических люминофоров с аномально большим сдвигом Стокса [1]. Особенности их спектрального поведения существенно зависят от способа замыкания внутримолекулярной ВС. Например, в N-[2-(4-оксо-4*H*-бензо[*d*] [1,3]-оксазин-2-ил)бензамиде (**I**) и N-[2-(4-оксо-4*H*-бензо[*d*] [1,3]-оксазин-2-ил)пропионамиде (**II**) можно представить два способа замыкания внутримолекулярной ВС:



Согласно [2–7] в указанной группе соединений с наибольшей вероятностью образуется структура типа А.

Близкие электронные аналоги бензоксазинонов – хиназолиноны – могут характеризоваться большим разнообразием структурных проявлений и, следовательно, иными спектральными свойствами. Действительно, в отличие от бензоксазинонов для хиназолинонов, не содержащих заместителей в положении 3, теоретически возможны три таутомерные формы, две из которых – кето-формы, а третья – енольная форма:



В исследованных к настоящему времени кристаллах хиназолинонов обнаруживается исключительно кето-форма С [8–11].

Кроме того, в отличие от замещенных бензоксазинонов I и II, где возможно возникновение

Формула	$C_{21}H_{14}N_2O_3 (Ia) C_{21}H_{14}N_2O_3 (Ib)$			
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, Р1, 2	Моноклинная, <i>Р</i> 2 ₁ / <i>n</i> , 4		
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	8.4580(9), 9.4046(10), 11.0005(12)	3.8009(6), 19.806(3), 20.933(3)		
$\alpha, \beta, \gamma,$ град	67.913(4), 83.135(4), 83.400(4)	90, 90.825(5), 90		
<i>V</i> , Å ³	802.66(15)	1575.7(4)		
D_x , г/см ³	1.416	1.443		
Излучение; λ, Å	$MoK_{\alpha}; 0.71073$			
μ , см $^{-1}$	0.096 0.098			
Т, К	100			
Размер образца, мм	$0.18 \times 0.14 \times 0.08$	$0.16 \times 0.03 \times 0.02$		
Дифрактометр	Bruker SMART Apex-II			
Учет поглощения; T_{\min} , T_{\max}	SADABS; 0.847, 0.971	SADABS; 0.824, 0.970		
2θ _{max} , град	54			
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-10 \le h \le 10, -11 \le k \le 12, -14 \le l \le 14$	$-4 \le h \le 4, -25 \le k \le 25, -26 \le l \le 24$		
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), R_{int} /с $I \ge 2\sigma(I)$ (N_2)	8087/3530, 0.0251/2821	4314/3367, 0.0591/3367		
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²			
Число параметров	235			
R_1/wR_2 по N_1	0.0565/0.1113	0.1003/0.1855		
R_1/wR_2 по N_2	0.0434/0.1039	0.0742/0.1720		
S	1.027	1.050		
$\Delta \rho_{min} / \Delta \rho_{max}$, $\mathfrak{I} / \mathring{A}^3$	-0.22/0.30 -0.57/0.63			
Программы	SAINT [12], Olex-2 [13, 14]			

Таблица 1. Кристаллографические параметры, данные эксперимента и результаты уточнения структур Іа и Ів

только одной внутримолекулярной ВС (структуры А или В), в N-[2-(4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-ил)фенил] пропионамиде (III) и N-[2-(4оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-ил)фенил] бензамиде (IV) присутствует еще один "активный" протон, способный образовывать ВС, а именно атом водорода при втором атоме азота гетероцикла. Исходя из геометрических особенностей этих молекулярных систем, можно заключить, что вторая ВС в них может быть только межмолекулярной, что должно существенным образом повлиять на спектральные характеристики вещества в твердом состоянии.

С целью установления деталей молекулярной геометрии и особенностей кристаллической упаковки проведено рентгеноструктурное исследование соединений I, II и III. Монокристаллы соединения IV вырастить не удалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурный анализ. Соединение I получено в виде двух кристаллических модифи-

каций — триклинной (**Ia**) и моноклинной (**Ib**). Монокристалл каждого соединения — **Ia**, **Ib**, **II** и **III** — помещали на CCD-дифрактометр Bruker SMART APEX II и под потоком охлажденного азота измеряли кристаллографические параметры и интенсивности экспериментальных отражений (Мо K_{α} -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Первичная обработка экспериментальных данных проведена по программе SAINT [12].

Структуры расшифрованы прямыми методами. Их уточнение проведено методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении смещений всех атомов, кроме водорода. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически, соответствующие координаты включены в окончательные этапы уточнения по модели наездника. Кристаллографические характеристики и параметры расшифровки и уточнения структур приведены в табл. 1 и 2. Все расчеты выполнены по программам OLEX-2 [13, 14].

Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджский банк структурных

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Формула	$C_{17}H_{14}N_2O_3$ (II)	$C_{17}H_{15}N_3O_2$ (III)		
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 4	Моноклинная, С2/с, 8		
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	8.1466(2), 18.5301(6), 9.6669(3)	34.267(2), 5.2991(3), 15.8431(9)		
$\alpha, \beta, \gamma,$ град	90, 101.5670(10), 90	90, 104.308(2), 90		
<i>V</i> , Å ³	1429.65(7) 2787.7(3)			
D_x , г/см ³	1.362 1.398			
Излучение; λ, Å	$MoK_{\alpha}; 0.71073$	$MoK_{\alpha}; 0.71073$		
μ, см ⁻¹	0.095	0.094		
<i>Т</i> , К	100	100		
Размер образца, мм	0.54 imes 0.42 imes 0.38	0.55 imes 0.01 imes 0.01		
Дифрактометр	Bruker SMART Apex-II	Bruker SMART Apex-II		
Учет поглощения; T_{\min} , T_{\max}	SADABS; 0.8847, 0.9705	SADABS; 0.8835, 0.9705		
2θ _{max} , град	54	55		
Пределы h, k, l	$-10 \le h \le 10, -23 \le k \le 23, -12 \le l \le 12$	$-43 \le h \le 44, -6 \le k \le 6, -20 \le l \le 20$		
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), R_{int} /с $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	23620/3161, 0.0385/2707	21793/3115, 0.0340/2762		
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²	МНК по <i>F</i> ²		
Число параметров	200	200		
R_1/wR_2 по N_1	0.0630/0.1174	0.0533/0.1219		
R_1/wR_2 по N_2	0.0529/0.1125	0.0472/0.1181		
S	1.134	1.020		
$\Delta \rho_{min} / \Delta \rho_{max}$, $\mathfrak{I} / \mathring{A}^3$	-0.24/0.24	-0.34/0.31		
Программы	SAINT [12], Olex-2 [13, 14]			

Таблица 2. Кристаллографические параметры, данные эксперимента и результаты уточнения структур II и III

данных (ССDC № 2007846 (Ia), 2007847 (Iб), 2007848 (II), 2007849 (III) (deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулярная геометрия. Строение молекул бензоксазинонов Ia и II показано на рис. 1. Молекулы двух кристаллических модификаций I имеют близкую структуру. Во всех трех случаях молекула в кристалле присутствует в виде конформера А, структуру которого фиксирует внутримолекулярная BC N-H…N. Однако геометрия молекулы в разных кристаллических модификациях заметно различается. Эти различия в основном касаются двугранных углов между плоскими фрагментами молекулы. В молекуле можно выделить четыре заведомо плоских фрагмента – бензоксазиновый фрагмент (плоскость А), бензольное кольцо С9...С14 (плоскость Б), амидная группа NHCO (плоскость В), бензольное кольцо С16...С21 (плоскость Г). Если в молекуле кристаллической модификации Іа двугранные углы А/Б, Б/В, В/Г и Б/Г составляют 4.06(6)°, 11.04(6)°, 23.57(6)° и

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 3 2021

33.19(6)°, то в модификации **Ib** они равны 28.9(1)°, 24.1(1)°, 15.9(1)° и 8.31(1)° соответственно. Таким образом, молекула **I** неплоская, и характер этой непланарности в двух кристаллических модификациях различен. Это означает, что, во-первых, π -сопряжение по всему каркасу молекулы незначительно для данного класса соединений, а во-вторых, реальная геометрия молекулы определяется главным образом особенностями кристаллической упаковки. Если исходить из известного эмпирического правила, что энергия сопряжения пропорциональна $\cos^2 \tau$ (τ – угол взаимного поворота плоских систем), то потери энергии сопряжения в результате нарушения плоскостности π -системы могут достигать 30%.

Молекула II имеет плоское строение: двугранные углы А/Б и Б/В в ней составляют 7.41(4)° и 8.78(6)°. Молекула хиназолинонового производного III показана на рис. 2. В кристалле эта молекула существует в виде кето-формы С: "активный" атом водорода связан с атомом азота N2. Эта молекула также имеет уплощенное строение – двугранные углы типа А'/Б (А' – плоскость хина-



Рис. 1. Строение молекул **Ia** (а) и **II** (б); эллипсоиды среднеквадратичных отклонений атомов приведены на уровне вероятности 50%.

золинона) и Б/В составляют 9.52(4)° и 11.94(6)° соответственно.

Во всех четырех структурах обнаружена внутримолекулярная BC N1···H-N2/N3, замыкающая шестичленный цикл. Расстояния N...H и N...N, равные 1.95 и 2.68, 2.05 и 2.72, 1.97 и 2.68, 1.91 и 2.64 Å в **Ia**, **Ib**, **II**, **III** соответственно, отвечают BC средней силы.



Рис. 2. Строение молекулы **III**; эллипсоиды среднеквадратичных отклонений атомов приведены на уровне вероятности 50%.

В табл. 3 приведены отдельные длины связей в исследованных структурах. В трех бензоксазиноновых структурах двойная связь N1=C8 практически локализована (1.283(2), 1.295(4) и 1.281(2) Å в Ia, Iб и II соответственно), тогда как в хиназолиноновой структуре она делокализована (1.303(2) Å). Это может служить указанием на большую предрасположенность хинозолиноновых соединений к прототропной таутомерии, чем бензоксазиноновых:



Отметим, что тенденция к перераспределению ближайших с N1–C8 длин связей в соответствии с таутомерной перегруппировкой не обнаруживается.

Остальные приведенные в табл. 3 длины связей в исследованных структурах совпадают в пределах экспериментальных ошибок и не отклоняются от стандартных значений. Систематическое удлинение связи C9–C14 в бензольном кольце, по-видимому, обусловлено эффектом образования внутримолекулярной BC, замыкающей шестичленный цикл.

Кристаллическая упаковка. В кристаллической упаковке **Ia** выделяются связанные центром симметрии стопки молекул (рис. 3). Поскольку моле-

Связь	Структура				
	Ia	Ib	II	III	
C1-01	1.198(2)	1.240(3)	1.201(2)	1.23392)	
C1-O2/N2	1.392(2)	1.372(4)	1.388(2)	1.379(2)	
C1-C2	1.461(2)	1.449(4)	1.451(2)	1.455(2)	
C2–C7	1.398(2)	1.406(4)	1.398(2)	1.404(2)	
C7-N1	1.398(2)	1.39294)	1.400(2)	1.387(2)	
N1-C8	1.283(2)	1.295(4)	1.281(2)	1.303(2)	
C8-O2/N2	1.371(2)	1.388(4)	1.374(2)	1.383(2)	
C8–C9	1.471(2)	1.483(4)	1.468(2)	1.489(2)	
C9-C10	1.404(2)	1.397(4)	1.405(2)	1.402(2)	
C10-C11	1.379(2)	1.379(4)	1.378(2)	1.385(2)	
C11-C12	1.386(2)	1.384(4)	1.386(2)	1.389(2)	
C12-C13	1.389(2)	1.378(4)	1.377(2)	1.380(2)	
C13–C14	1.399(2)	1.394(4)	1.401(2)	1.405(2)	
C14–C9	1.421(2)	1.408(4)	1.420(2)	1.429(2)	
C14-N2/N3	1.400(2)	1.406(4)	1.397(2)	1.393(2)	
N2/N3-C15	1.366(2)	1.363(4)	1.370(2)	1.376(2)	
C15-O3/O2	1.227(2)	1.220(4)	1.219(2)	1.216(2)	

Таблица 3. Отдельные длины связей (Å) в структурах Ia, Ib, II и III

кулы в стопке объединены центрами симметрии, соседние пары молекул 1-2 и 2-3 не эквивалентны. На рис. 4 показано взаимное проектирование в парах 1-2 и 2-3. В обеих связанных центром симметрии парах строго параллельно расположены только одноименные фрагменты, поскольку молекула в целом неплоская. В паре 1-2 взаимное перекрывание π -систем наблюдается только в случае бензоксазиноновых фрагментов, причем расстояние между плоскостями бензоксазинонов (3.45 Å) соответствует довольно сильному π - π -взаимодействию. В то же время в паре 2–3 взаимное перекрывание π -систем вообще отсутствует. Следовательно, в кристалле **Ia** молекулы объединены в центросимметричные димеры за счет π - π -взаимодействий между бензоксазиноновыми фрагментами соседних молекул.

Кристаллическая упаковка **Іb** принципиально иная. В ней также выделяются стопки (рис. 5а), но в отличие от кристаллов **Ia** они связаны трансляцией. Это означает, что геометрия пары 1-2 будет точно такая же, как геометрия пары 2-3, 3-4и так далее. Строго параллельно расположены в паре одноименные фрагменты соседних молекул. Однако их взаимное проектирование охватывает лишь небольшие участки фрагментов (рис. 5б). Поэтому, хотя межплоскостное расстояние между проектирующимися одноименными фрагментами в этой стопке довольно короткое (~3.45 Å), соответствующее π – π -взаимодействие весьма незначительно.

Таким образом, межмолекулярные взаимодействия в двух кристаллических модификациях различны. Этот факт необходимо учитывать при соотнесении спектральных характеристик соединения и его кристаллической структуры. Однако весьма вероятно, что в общей массе кристаллов преимущественно присутствует только одна кристаллическая модификация, а именно **Ia**, поскольку в ней реализуются более сильные, чем в **Ib**, π - π -взаимодействия, которые в большей мере стабилизируют кристаллическую упаковку.

Кристаллическая структура II качественно напоминает структуру Ia. В ней также имеются связанные центром симметрии стопки (рис. 6) и реализуются разные типы взаимного проектирования в последовательных парах 1-2 и 2-3 (рис. 7). В паре 1-2 отсутствует $\pi-\pi$ -перекрывание ароматических фрагментов, а в паре 2-3 взаимно перекрываются лишь одинаковые участки оксазиновых циклов с межплоскостным расстоянием 3.43 Å. Таким образом, молекулы в кристалле II, так же как и в кристалле Ia, объединены в димеры за счет $\pi-\pi$ взаимодействий соседних оксазиновых циклов.



Рис. 3. Стопки молекул в кристаллической упаковке Іа.



Рис. 4. Взаимное проектирование молекул 1 и 2 (а), а также 2 и 3 (б) в кристалле Іа.



Рис. 5. Строение связанных трансляцией стопок молекул в кристаллах **Ib** (а) и взаимное проектирование пары соседних молекул в стопке (б).



Рис. 6. Связанные центром симметрии стопки в кристаллах II.



Рис. 7. Взаимное проектирование пар молекул 1-2 (а) и 2-3 (б) в последовательной триаде 1-2-3.



Рис. 8. Строение димера, образованного в кристалле за счет пары водородных связей.

В отличие от кристаллических упаковок I и II в упаковке III выделяются центросимметричные димеры, объединенные парами ВС типа N–H…O (рис. 8). Никаких иных слабых направленных взаимодействий в данной кристаллической упаковке не наблюдается. Особенности спектрального поведения определяются именно этими взаимодействиями.

выводы

Особенности молекулярной и кристаллической структуры двух замещенных бензоксазинонов (I в двух кристаллических модификациях и II) и их структурного аналога — хиназолинона (III) изучены методом рентгеноструктурного анализа. Все исследованные молекулы являются неплоскими, причем характер непланарности различен для всех молекул, включая молекулы разных кристаллических модификаций. Наличие слабых на-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 3 2021

правленных взаимодействий в кристаллических упаковках (π – π -взаимодействий в I и II и межмолекулярных водородных связей O–H…N в III) приводит к формированию изолированных димерных структур, а не бесконечных образований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Krasovitskii B.M., Bolotin B.M.* Organic Luminescent Materials. Weinheim: VCH Publishers, 1989. 351 p.
- 2. Филипенко О.С., Пономарев В.И., Атовмян Л.О., Болотин Б.М. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 102.
- Филипенко О.С., Болотин Б.М., Атовмян Л.О., Пономарев В.И. // Кристаллография. 1979. Т. 24. С. 957.
- 4. Филипенко О.С., Болотин Б.М., Атовмян Л.О., Пономарев В.И. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. С. 365.
- 5. Утенышев А.Н., Филипенко О.С., Болотин Б.М., Пономарев В.И. // Кристаллография. 2001. Т. 46. С. 265.
- 6. Филипенко О.С., Атовмян Л.О., Болотин Б.М., Пономарев В.И. // Кристаллография. 1981. Т. 26. С. 711.
- Tiekink E.R.T., Wardell J.L. // Acta Cryst. E. 2014. V. 70. P. 158.
- 8. Болотин Б.М., Михлина Я.А., Архипова С.А., Кузьмина Л.Г. // Кристаллография. 2012. Т. 57. С. 246.
- 9. Sayyad N., Cele Z., Aleti R.R. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2018. V. 2018. № 39. P. 5382.
- 10. Anthony S.P. // Chem. Asian J. 2012. V. 7. P. 374.
- Wang K., Chen K., Kassis A.I. // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. P. 622.
- 12. SAINT. (2001). Version 6.02A, Bruker AXS: Madison, W1.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
- 14. Bourhis L.J., Dolomanov O.V., Gildea R.J. et al. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 59.