

**СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
4-ОКСО-1,2-ДИГИДРО-4Н-ПИРРОЛО[3,2,1-*ij*]ХИНОЛИН-5-ИЛ)-
ЗАМЕЩЕННОГО НИТРОНИЛНИТРОКСИЛА****Н.А. Бакулева, Б.В. Личицкий, А.И. Самигуллина, Е.В. Третьяков***Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

E-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Статья поступила
29.04.2025*С доработки*
02.05.2025*Принята к публикации*
02.05.2025

Новый нитронилнитроксильный радикал – 2-(4-оксо-1,2-дигидро-4Н-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имидазол-3-оксид-1-оксил – получен путем конденсации альдегида с вицинальным бис(гидроксиламином) с последующим окислением 1,3-дигидроксиимидазолидина. Молекулярная и кристаллическая структура радикала установлена методом рентгеновской дифракции. Показано, что радикал кристаллизуется с двумя молекулами в независимой части элементарной ячейки, геометрия которых одинакова. Для соединения в кристалле наблюдается специфическая организация, обусловленная тем, что молекула состоит из двух различных по природе составных фрагментов. Главные межмолекулярные взаимодействия, реализуемые в кристалле, – С—Н $\cdots$ О и С—Н $\cdots$ π типа. Двумерные графики двух молекул, построенные на основе поверхностей Хиршфельда, близки по своей морфологии, что определяется близким кристаллическим окружением.

DOI: 10.26902/JSC_id149673
EDN: HNULXV**Ключевые слова:** органические радикалы, нитронилнитроксилы, рентгеноструктурный анализ, поверхность Хиршфельда.**ВВЕДЕНИЕ**

Развитие синтетической химии нитронилнитроксильных радикалов позволило получать полифункциональные органические парамагнетики, появились новые возможности их практического применения [1–5]. Среди большого разнообразия синтезированных функционально-замещенных нитронилнитроксильных радикалов, их производные, содержащие хинолин-2-оновый фрагмент, не известны.

С целью расширения ряда нитронилнитроксильных радикалов, в которых хинолин-2-оновый фрагмент сопряжен с парамагнитным заместителем, и развития методов синтеза соединений данного типа в рамках настоящей работы синтезирован 2-(4-оксо-1,2-дигидро-4Н-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имидазол-3-оксид-1-оксил – первый спин-меченый хинолин-2-он, его молекулярная и кристаллическая структура установлена методом рентгеноструктурного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и методы исследования. 4-Оксо-1,2-дигидро-4*H*-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-5-карбальдегид [6] и *N,N'*-(2,3-диметилбутан-2,3-диил)бис(гидроксиламин) [7] получены по ранее опубликованным методикам. Монокристаллы радикала **3** выделили путем диффузии *n*-гептана в раствор вещества в толуоле при комнатной температуре.

2-(4-Оксо-1,2-дигидро-4*H*-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (3). Смесь 4-оксо-1,2-дигидро-4*H*-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-5-карбальдегида **1** (0.199 г, 1.0 ммоль), *N,N'*-(2,3-диметилбутан-2,3-диил)бис(гидроксиламина) **2** (0.163 г, 1.1 ммоль) в MeOH (4 мл) перемешивали при кипении в течение 1 ч. Выпавший после охлаждения реакционной смеси осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Суспензию сырого 1,3-дигидроксиимидазолидина и NaIO₄ (0.321 г, 1.5 ммоль) перемешивали в MeOH (5 мл) при комнатной температуре 24 ч. Смесь разбавляли 10 мл воды, продукт отфильтровывали, сушили на воздухе и перекристаллизовали из 50%-го водного метанола. Выход: 0.350 г (65 %). Масс-спектр (micrOTOF) рассчитано для C₁₈H₂₁N₃O₃ 327.1577 [M+H]⁺, найдено 327.1575. Спектр ЭПР: *g* = 2.0063, *a_N* (2N) = 0.62 мТл.

Рентгенодифракционное исследование монокристаллов. Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент проводился на автоматическом дифрактометре «Rigaku Synergy S» (графитовый монохроматор, λCuK_α = 1.54184 Å) при температуре 100 К. Сбор, обработка данных, определение параметров элементарной ячейки и учет поглощения выполнены с помощью программы CrysAlisPro [8]. Структура радикала **3** расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении (для всех неводородных атомов) с использованием SHELXL-2018 [9] в программе Olex2 [10] (табл. 1). Координаты атомов водорода определены на основании стереохимических критериев

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры соединения **3**

Параметр	3
Формула	C ₁₈ H ₂₀ N ₃ O ₃
<i>M</i> , г/моль	326.37
Размер кристалла, мм	0.03×0.05×0.14
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	<i>Pbca</i>
<i>Z</i> , <i>Z'</i>	16, 2
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	12.98730(10), 13.95750(10), 35.4539(2)
α, β, γ, град.	90
<i>V</i> , Å ³	6426.74(8)
<i>F</i> (000)	2768
ρ _{расч} , г/см ³	1.349
μ, мм ⁻¹	0.762
θ диапазон, град.	2.492–77.326
Отражений измеренных / независимых / с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	44659 / 6765 / 6525
<i>R</i> _{int}	0.0200
Число параметров / ограничений	468 / 24
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0458 / 0.1216
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (все отражения)	0.0469 / 0.1226
Добротность подгонки	1.049
ρ _{макс} / ρ _{мин} , е/Å ³	0.605 / –0.386
CCDC	2430708

и уточнены по соответствующим моделям «наездника». Для метильных групп применена модель вращающейся группы. Анализ межмолекулярных взаимодействий и рисунки выполнены с помощью программ PLATON [11] и Mercury [12].

Кристаллографические данные для нитронилнитроксила **3** депонированы в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC) и могут быть свободно получены по запросу на сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Программный пакет CrystalExplorer 17 (TONTO, CE-B3LYP/6-31G(*d,p*)) использован для построения поверхностей Хиршфельда и соответствующих им двумерных графиков (2D fingerprint plots [13]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез нитронилнитроксила **3** осуществляли классическим способом, предложенным Ульманом [14, 15], путем конденсации альдегида **1** с вицинальным бис(гидроксиламином) **2** с последующим окислением 1,3-дигидроксиимидазолидина (схема 1).

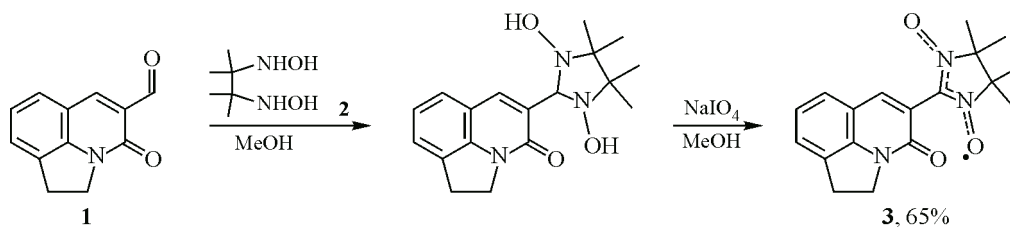


Схема 1. Синтез нитронилнитроксила **3**

Соединение **3** кристаллизуется в пространственной группе *Pbca* с двумя кристаллографически независимыми молекулами в независимой части элементарной ячейки. Геометрия молекулы А представлена на рис. 1. Для одной из молекул наблюдается разупорядоченность нитронилнитроксильного фрагмента по двум положениям с относительной заселенностью компонент 0.617(2):0.383(2). Геометрия двух неэквивалентных молекул близка между собой и обусловлена разворотом полициклической системы относительно парамагнитного фрагмента. Так, диэдральный угол между двумя среднеквадратичными плоскостями ближайшего фенильного цикла (C6—C7—N8—C17—C15—C16) и нитронилнитроксильного фрагмента (N1O1—C2—N3O3) составляет 110.05(3) и 95.37(7)° для молекул А и В соответственно. Длины связей N1—O1

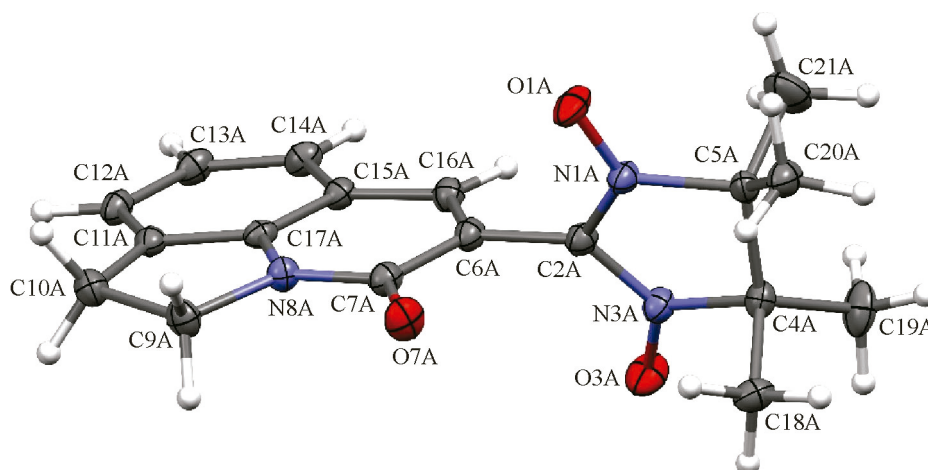


Рис. 1. Геометрия независимой молекулы А в кристалле с нумерацией неводородных атомов. Неводородные атомы представлены эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$), атомы водорода – сферами произвольного радиуса

и N3—O3 1.2813(15) и 1.2775(15) Å для молекулы А, 1.276(4) и 1.286(7) Å – для главной компоненты молекулы В, что близко по значению к аналогичным связям в молекулах других производных нитронилнитроксильных радикалов [16].

Отклонение атомов C9 и C10, находящихся в sp^3 -гибридизации, от плоскости остальных ближайших атомов пятичленного цикла составляет 0.041 Å и –0.041 Å в молекуле А, –0.016 Å и 0.012 Å – в молекуле В. Иными словами, можно рассматривать полициклическую систему как плоскую.

К сравнительно прочным межмолекулярным взаимодействиям, реализуемым в кристалле, можно отнести неклассические водородные связи C—H...O типа. Параметры рассматриваемых взаимодействий приведены в табл. 2. Каждая независимая молекула формирует в кристалле свой одномерный мотив (рис. 2) близкой морфологии с участием обоих атомов кислорода нитронилнитроксильного цикла и атомов водорода метильных групп. Цепочки ориентированы вдоль оси второго порядка в направлении оси *b*. Как будет показано далее, изменение морфологии цепочек для двух молекул обусловлено различным расположением в трехмерной кристаллической структуре.

Другой интересной особенностью строения данного кристалла является упаковка полициклических фрагментов в стопки за счет взаимодействий C—H... π типа: контакты реализуются между ароматической системой молекулы А и атомами водорода при углеродах C9В и C10В

Т а б л и ц а 2

Параметры рассматриваемых межмолекулярных взаимодействий в кристалле 3

$D-H\cdots A$	$D-H$, Å	$H\cdots A$, Å	$D\cdots A$, Å	DHA , град.	Операция симметрии
C18A—H18I...O1A	0.98	2.44	3.3595(17)	155.8	$-x+3/2, y+1/2, z$
C20A—H20G...O3A	0.98	2.63	3.5523(18)	157.6	$-x+3/2, y-1/2, z$
C19B—H19A...O1B	0.98	2.63	3.438(16)	140.1	$-x+2, y+1/2, -z+1/2$
C20B—H20A...O3B	0.98	2.53	3.38(2)	144.5	$-x+2, y-1/2, -z+1/2$
C19A—H19I...O3B	0.98	2.40	3.300(6)	153.1	$-x+2, -y+1, -z+1$
C19B—H19B...O7B	0.98	2.47	3.321(19)	144.8	$x+1/2, y, -z+1/2$
C21B—H21B...O7B	0.98	2.24	3.183(8)	160.1	$x+1/2, y, -z+1/2$

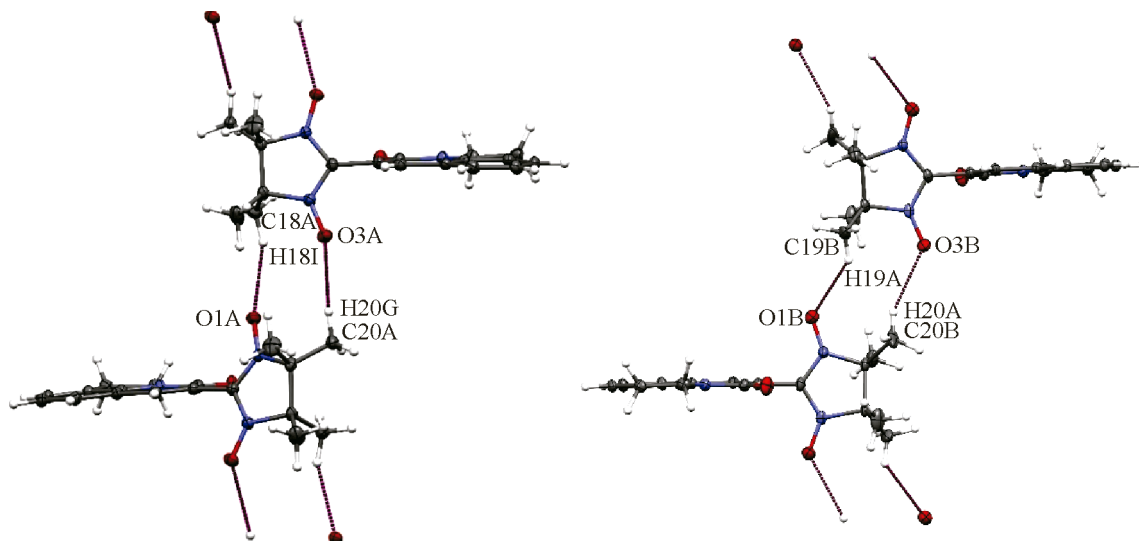


Рис. 2. Два типа одномерных мотивов, построенных с участием нитронилнитроксильного фрагмента, для двух неэквивалентных молекул

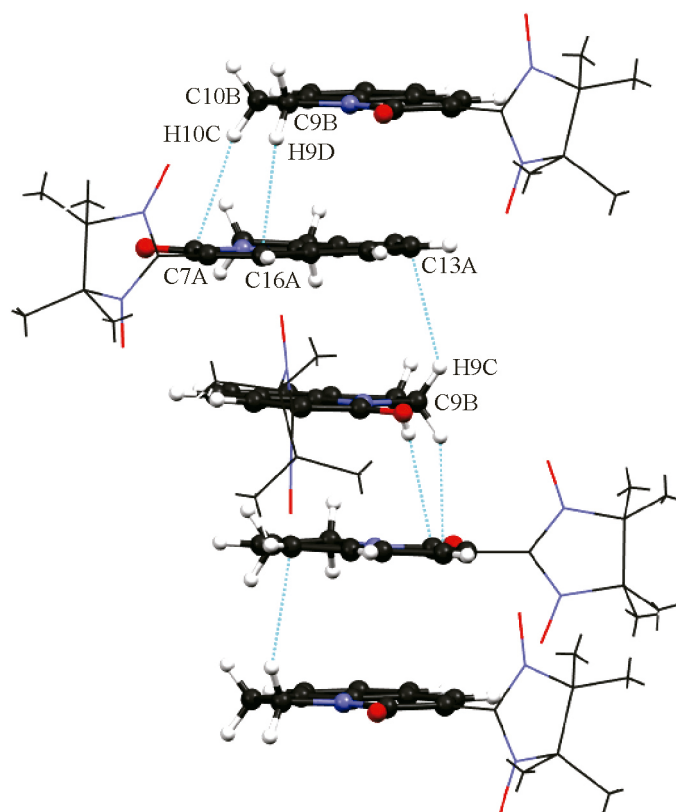


Рис. 3. Стопки молекул за счет $C-H \cdots \pi$ контактов с участием атомов водорода и ароматической системы

молекулы В аналогичного фрагмента (рис. 3). Кратчайшие расстояния составляют 2.77–2.87 Å, углы лежат в диапазоне 131–163°. Можно предположить, что формирование такого типа упорядоченности в кристалле, который не может быть построен с помощью известных элементов симметрии, явилось одной из причин кристаллизации соединения с двумя молекулами в независимой части элементарной ячейки.

Совокупное влияние рассмотренных взаимодействий приводит к слоевой супрамолекулярной организации, расположенной параллельно плоскости $a0b$ (рис. 4). Детальное рассмотрение этой структуры позволяет отметить, что нитронилнитроксильные фрагменты молекулы В расположены внутри слоя. Возможно, что выделение нитронилнитроксильного фрагмента молекулы В в отдельную область в кристалле привело к разупорядоченности данного фрагмента только для одной из двух независимых молекул. Дальнейшее связывание слоев в трехмерную структуру происходит с участием карбонильных атомов кислорода O7 обеих молекул.

Для молекул были построены поверхности Хирфшельда и двумерные графики, которые наглядно показывают различия в контактном окружении каждой симметрично неэквивалентной молекулы кристалла. Достаточно близкие по своей морфологии двумерные графики (рис. 5) свидетельствуют о близком кристаллическом окружении (как было показано ранее, формируют близкие по своей морфологии супрамолекулярные мотивы) и межмолекулярных взаимодействиях, в которых участвуют кристаллографически неэквивалентные молекулы в кристалле. В целом можно отметить, что на графиках обеих молекул есть зоны, отвечающие наиболее ожидаемым типам контактов: $C-H \cdots O$, $H \cdots H$ и $C-H \cdots C$, и их процентный вклад в поверхность для двух молекул не меняется значительно (табл. 3). Однако то, что молекулы не эквивалентны в реализации $C-H \cdots \pi$ контактов в кристалле, показано на двумерных графиках, несмотря на одинаковый вклад в поверхность. Так, можно отметить, что меняется частота появления точек в зо-

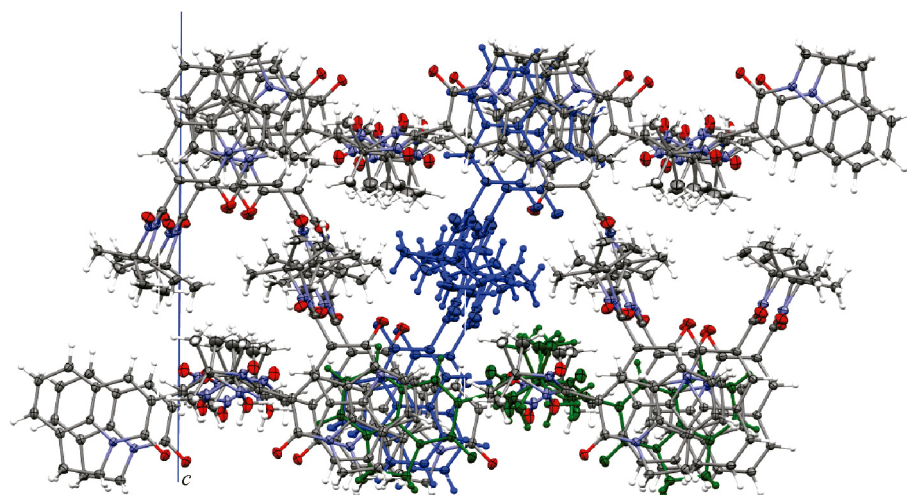


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **3**. Зеленым цветом выделен одномерный ассоциат из независимых молекул А, реализуемый за счет межмолекулярных взаимодействий $C-H\cdots O$ типа; синим – аналогичный ассоциат, состоящий из молекул В. См. электронную версию

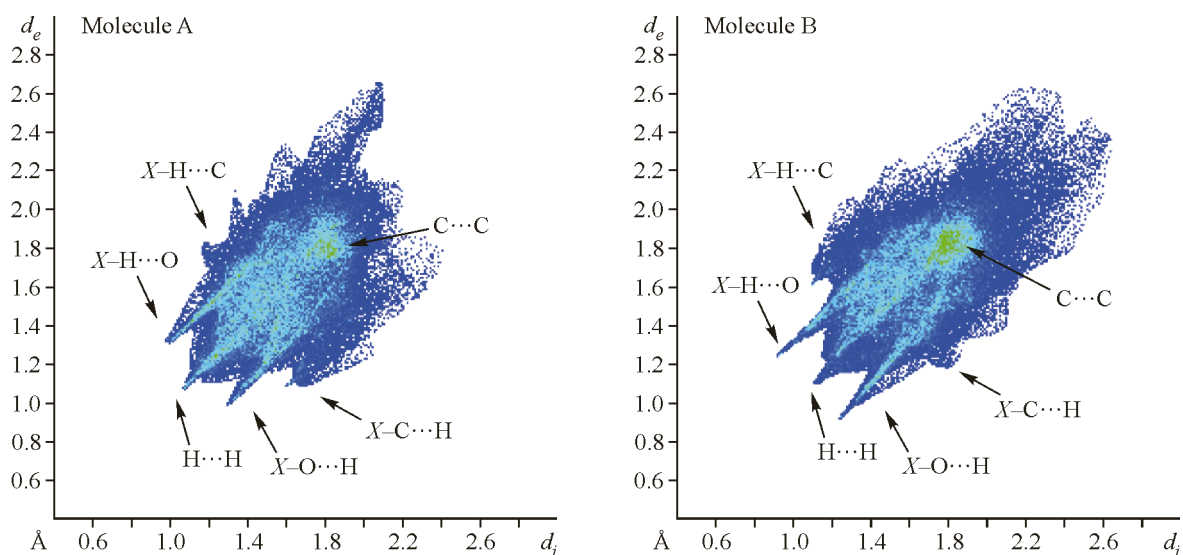


Рис. 5. Двумерные графики поверхностей Хиршфельда для двух кристаллографически независимых молекул соединения **3**

Т а б л и ц а 3

Процентный вклад различных по природе межмолекулярных контактов в площадь поверхности Хиршфельда для независимых молекул соединения **3**

Молекула	$H\cdots H$	$H\cdots O/O\cdots H$	$H\cdots C/C\cdots H$	$C\cdots C$	Другие
A	54.8	27.7	9.3	5.4	2.8
B	53.8	29.4	9.2	5.2	2.4

нах, соответствующих $X-H\cdots C$ и $X-C\cdots H$, и это согласуется с тем, что молекула А является донором ароматической системы данного взаимодействия, а молекула В – донором атомов водорода.

ВЫВОДЫ

2-(4-Оксо-1,2-дигидро-4*H*-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (нитронилнитроксильный радикал) синтезирован путем конденсации соответствующего альдегида с вицинальным бис(гидроксиламином) с последующим окислением 1,3-дигидроксиимидазолидина. Радикал кристаллизуется в пространственной группе *Pbca* с двумя кристаллографически независимыми молекулами в независимой части элементарной ячейки. В кристаллах нитронилнитроксильная группа образует одномерные мотивы посредством межмолекулярных контактов $C-H\cdots O$ типа, в то время как ароматическая система формирует одномерные стопки за счет контактов $C-H\cdots \pi$ типа. Независимые молекулы не эквивалентны в реализации $C-H\cdots \pi$ контактов в кристалле, что представлено на двумерных графиках поверхностей Хиршфельда.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Рентгеноструктурный эксперимент выполнен в отделе структурных исследований Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E.V. Tretyakov, V.I. Ovcharenko, A.O. Terent'ev, I.B. Krylov, T.V. Magdesieva, D.G. Mazhukin, N.P. Gritsan. Conjugated nitroxides. *Russ. Chem. Rev.*, **2022**, 91(2), RCR5025. <https://doi.org/10.1070/rcr5025>
2. V.I. Ovcharenko, A.O. Terent'ev, E.V. Tretyakov, I.B. Krylov. From the chemistry of radicals to molecular spin devices. *Russ. Chem. Rev.*, **2022**, 91(2), RCR5043. <https://doi.org/10.1070/rcr5043>
3. Y.A. Ten, N.M. Troshkova, E.V. Tretyakov. From spin-labelled fused polyaromatic compounds to magnetically active graphene nanostructures. *Russ. Chem. Rev.*, **2020**, 89(7), 693–712. <https://doi.org/10.1070/rcr4923>
4. G.V. Romanenko, O.V. Kuznetsova, E.V. Tretyakov, V.I. Ovcharenko. Sodium salts of 2-hydroxy-3,5-dinitrophenyl-substituted nitronyl and imino nitroxides. *Russ. Chem. Bull.*, **2021**, 70(5), 864–873. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3160-0>
5. E.V. Tretyakov, P.A. Fedyushin. Polyfluorinated organic paramagnets. *Russ. Chem. Bull.*, **2021**, 70(12), 2298–2314. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3346-5>
6. I. Fumitaka, K. Hiroki, M. Asato. N-Substituted Spiropiperidine Compounds as Ligands for Orl-1 Receptor. Patent WO-2003064425-A1, **2003**.
7. V.I. Ovcharenko, S.V. Fokin, G.V. Romanenko, I.V. Korobkov, P. Rey. Synthesis of vicinal bishydroxylamine. *Russ. Chem. Bull.*, **1999**, 48(8), 1519–1525. <https://doi.org/10.1007/bf02496404>
8. CrysAlisPro, Ver. 1.171.41. Oxford, UK: Rigaku Oxford Diffraction, **2021**.
9. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
10. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42(2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/s0021889808042726>
11. A.L. Spek. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**, 36(1), 7–13. <https://doi.org/10.1107/s0021889802022112>
12. C.F. Macrae, I. Sovago, S.J. Cottrell, P.T.A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G.P. Shields, J.S. Stevens, M. Towler, P.A. Wood. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Crystallogr.*, **2020**, 53(1), 226–235. <https://doi.org/10.1107/s1600576719014092>
13. P.R. Spackman, M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, D. Jayatilaka, M.A. Spackman. CrystalExplorer: A program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *J. Appl. Crystallogr.*, **2021**, 54(3), 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/s1600576721002910>
14. D.G.B. Boocock, E.F. Ullman. Stable free radicals. III. 1,3-Dioxy-2-imidazolidone zwitterion and its stable nitronyl nitroxide radical anion. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90(24), 6873–6874. <https://doi.org/10.1021/ja01026a072>
15. E.F. Ullman, J.H. Osiecki, D.G.B. Boocock, R. Darcy. Stable free radicals. X. Nitronyl nitroxide monoradicals and biradicals as possible small molecule spin labels. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94(20), 7049–7059. <https://doi.org/10.1021/ja00775a031>
16. E.V. Tretyakov, V.I. Ovcharenko. The chemistry of nitroxide radicals in the molecular design of magnets. *Russ. Chem. Rev.*, **2009**, 78(11), 971–1012. <https://doi.org/10.1070/rc2009v078n11abeh004093>