

ВЛАДИМИР ПЕТРОВИЧ АНДРЕЕВ

доктор химических наук, профессор кафедры молекулярной биологии, биологической и органической химии эколого-биологического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)

andreev@psu.karelia.ru

## ИЗУЧЕНИЕ ГИБРИДИЗАЦИИ АТОМА КИСЛОРОДА В КОМПЛЕКСАХ $n$ , $\nu$ -ТИПА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА, ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ\*

Методами  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии и РСА показано, что пространственная структура, а также тип гибридизации ( $sp^2$  или  $sp^3$ ) атома кислорода N-оксидной группы в молекулярных комплексах  $n$ ,  $\nu$ -типа гетероароматических N-оксидов с  $\text{BF}_3$  и другими кислотами Льюиса зависят от электронных факторов заместителей в гетероцикле, типа растворителя и пространственных напряжений, возникающих в процессе комплексообразования. Например, в хлороформе и ДМСО в аддукте N-оксида 4-метилпиридина с трифторидом бора связь O–B лежит в плоскости пиридинового кольца ( $sp^2$ -гибридизация), а в кристаллическом состоянии двугранный угол между плоскостями, проходящими через атомы N–O–B и пиридинового кольца, составляет  $87,81^\circ$  ( $sp^3$ -гибридизация). По-видимому, гибридное состояние атома кислорода в комплексах  $n$ ,  $\nu$ -типа карбонильных соединений (альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их функциональных производных) обусловлено теми же причинами.

Ключевые слова: гибридизация, координация, гетероароматические N-оксиды, рентгеноструктурный анализ, нуклеофильное замещение, ядерный магнитный резонанс

Общепринято считать, что кислород в N-оксидной группе гетероароматических N-оксидов находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации [2], [3], [5] и в сопряжении с гетероароматическим ядром. Однако в молекулярных комплексах N-оксидов пиридинов с  $\text{BF}_3$  состояние гибридизации атома кислорода, по-видимому, может зависеть от природы заместителей в ароматическом кольце. Так, нами обнаружено, что в  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектрах борфторидов N-оксидов 4-хлорпиридина, пиридина и 4-метилпиридина в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMSO-d}_6$  все протоны пиридинового кольца имеют различные химические сдвиги, но в комплексах более основных N-оксидов 4-метоксипиридина и 4-(4-диметиламиностирил) пиридина протоны  $\text{H}^{2,6}$  и  $\text{H}^{3,5}$  попарно «эквивалентны». Этот феномен, на наш взгляд, хорошо объясним с точки зрения различной гибридизации атома кислорода, образующего связь с атомом бора в этих комплексах:  $sp^2$  – в первых трех случаях и  $sp^3$  – в остальных двух [6].

Очевидно, что при образовании одинарной связи между атомом азота пиридинового кольца и атомом кислорода, находящимся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, быстрые (во временных рамках ЯМР-спектроскопии) конформационные (вращение относительно связи N–O) изменения молекулы приведут к усреднению химических сдвигов протонов  $\text{H}^{2,6}$  и  $\text{H}^{3,5}$  (как в случае тетрафенилбората 1-диметилкарбамоилокси-4-(4-метоксистирил) пиридина [11]).

Тем не менее однозначный вывод о возможности  $sp^2 \rightarrow sp^3$  перегибридизации атома кисло-

рода при взаимодействии гетероароматических N-оксидов с трифторидом бора можно сделать только на основании данных рентгеноструктурного анализа.

С этой целью в 2007 году [1] методом монокристалльного РСА мы исследовали атомно-молекулярную структуру комплексов N-оксидов 4-метил- и 4-метоксипиридина с  $\text{BF}_3$  (4-MePyO ·  $\text{BF}_3$  (I) и 4-MeOPyO ·  $\text{BF}_3$  (II)), полагая, что в соответствии с данными протонного магнитного резонанса в первом случае атом бора будет находиться в плоскости пиридинового кольца, а во втором нет. Однако оказалось (рис. 1), что в кристаллах аддуктов (I и II) валентные углы N–O–B ( $113,95$  ( $15^\circ$ ) и  $113,26$  ( $16^\circ$ )), а также двугранные углы между плоскостями, проходящими через атомы N–O–B и пиридинового кольца ( $87,81^\circ$  и  $87,63^\circ$ ), очень близки. Подобное расположение связей O–B однозначно указывает на невозможность сопряжения атома кислорода N-оксидной группы с гетероароматическим кольцом, то есть на его  $sp^3$ -гибридное состояние в кристаллах обоих соединений.

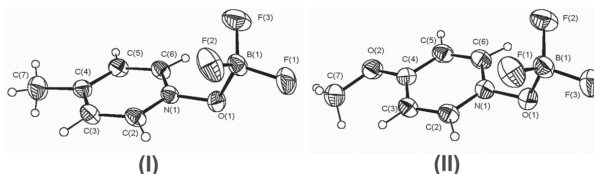


Рис. 1. Молекулы комплексов N-оксидов 4-метилпиридина (I) и 4-метоксипиридина (II) с  $\text{BF}_3$ , эллипсоиды смещения изображены с вероятностью 50 %

Указанный факт находится в соответствии с данными  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMSO-d}_6$  для комплекса  $4\text{-MePyO} \cdot \text{BF}_3$  (парная равноценность протонов  $\text{H}^{2,6}$  и  $\text{H}^{3,5}$ ) и не согласуется с наличием четырех типов протонов в пиридиновом кольце  $4\text{-MePyO} \cdot \text{BF}_3$ .

Это кажущееся противоречие, по-видимому, объясняется тем, что устойчивость и пространственная структура аддукта с  $\text{BF}_3$  менее основного N-оксида 4-метилпиридина ( $\text{pK}_a$  [18]: 4-MePyO 1,29, 4-MeOPyO 2,05) в большей степени зависит от природы и агрегатного состояния окружающих его молекул. Если в жидкой фазе ( $\text{sp}^2$ -гибридизация атома кислорода) конформация комплекса (I) определяется и свойствами (дипольный момент, диэлектрическая проницаемость и т. д.) растворителя (сольватация и диссоциация являются динамическими процессами), то в твердой ( $\text{sp}^3$ -гибридизация) – совокупностью внутри- и межмолекулярных взаимодействий атомов кристалла, находящихся в стационарном состоянии. По-видимому, при переходе из кристаллического состояния в раствор возрастание диэлектрической проницаемости растворителя должно ослаблять прочность связи O–B и увеличивать возможность сопряжения атома кислорода с пиридиновым кольцом, формируя координационную связь за счет  $\text{sp}^2$ -гибридной орбитали (при полном разрыве связи образуется N-оксид, в котором атом кислорода находится в  $\text{sp}^2$ -гибридном состоянии). Действительно,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры комплекса низкоосновного ( $\text{pK}_a$  0,36 [13]) N-оксида 4-хлорпиридина из-за его диссоциации мы были вынуждены снимать [6] при добавлении к раствору лиганда избытка эфира  $\text{BF}_3$ .

В данном случае можно провести аналогию с бензойными кислотами (представив их как донорно-акцепторные комплексы бензоат-анионов с протоном), которые при диссоциации в растворе образуют карбоксилат-анионы, содержащие два равноценных атома кислорода в  $\text{sp}^2$ -гибридном состоянии. При этом повышение электронодонорных свойств заместителя в ароматическом кольце, уменьшение полярности растворителя и увеличение концентрации кислоты должно ослаблять диссоциацию последней с образованием межмолекулярной водородной связи (димеры). В виде плоских димеров бензойные кислоты существуют и в твердой фазе (например, 4-метокси-, 4-метил- и 4-нитропроизводные [12]; CSD refcode: ANISIC02, PTOLIC, NBZOAC02), что указывает на  $\text{sp}^2$ -гибридное состояние всех четырех атомов кислорода.

Однако равновесные процессы образования аддуктов с участием, например, 4-метилбензоат-аниона или N-оксида 4-метилпиридина, с одной стороны, и протона или  $\text{BF}_3$  (кислоты Льюиса), с другой стороны, похожи (различие в заряде и размере донора и акцептора). Поэто-

му можно сделать вывод, что  $\text{sp}^2$ -гибридизация атома кислорода (более слабая координационная связь) должны благоприятствовать ослаблению основности донора и кислотных свойств акцептора. Действительно, комплексы N-оксида 4-нитропиридина ( $\text{pK}_a - 1,7$  [1]) с 4-нитрофенолом и 4-нитробензойной кислотой (рис. 2а, 2б) в кристаллическом состоянии являются почти плоскими с углами N–O–H (между N-оксидной и гидроксильной группами) около  $122^\circ$ . Кроме того, с альдегидами, кетонами и сложными эфирами (очень слабые основания Льюиса, рис. 2г–е), содержащими карбонильную группу, сопряженную со стирильными и/или винильными фрагментами, даже сильная кислота Льюиса трифторид бора в кристалле образует аддукты (JADBEW, MOZCAF, MOZCEJ, MOZCIN, RUGYEX, VUSRAC), в которых атом бора находится в плоскости сопряженной системы, а валентные углы C–O–B составляют  $124\text{--}127^\circ$ . В комплексах диметилформаида с  $\text{BBr}_3$  (RUGXUM) и  $\text{BI}_3$  (RUGYAT) фрагмент B–O–CH–NC<sub>2</sub> также является плоским. Таким образом, в этих соединениях атомы кислорода групп N→O и C=O образуют донорно-акцепторные связи с помощью  $\text{sp}^2$ -гибридных орбиталей.

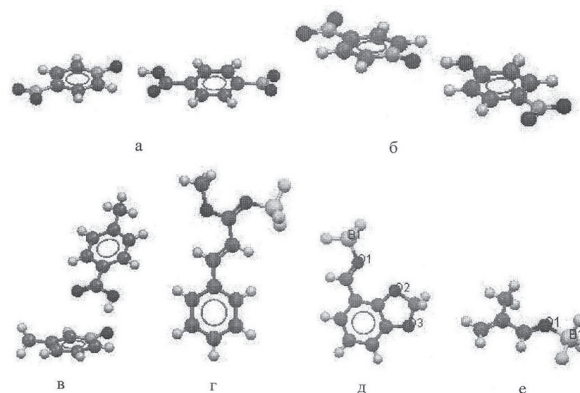


Рис. 2. Строение комплексов N-оксидов 4-нитропиридина с 4-нитробензойной кислотой (CUZDAC) (а) и 4-нитрофенолом (JUDNAX) (б), N-оксида 3-метилпиридина с 4-метилбензойной кислотой (ROKQAJ) (в), метилового эфира коричной кислоты (MOZCAF) (г), 2,3-метилендиоксибенз-альдегида (RUGYEX) (д) и 2-метилпропеналя-2 (VUSRAC) (е) с трифторидом бора согласно данным PCA [12]. Только в случае (в) атом кислорода находится в состоянии  $\text{sp}^3$ -гибридизации

С другой стороны, комплексы N-оксида 3-метилпиридина ( $\text{pK}_a - 1,08$  [1]; гораздо более сильное основание, чем N-оксид 4-нитропиридина) с 4-метилбензойной кислотой (ROKQAJ, рис. 2в) и N-оксидов 4-нитропиридина (MUFZUJ [15]) и хинолина (MUFZET [15]) с сильной кислотой Льюиса  $\text{BF}_3$  образуют координационную связь с участием атома кислорода в состоянии  $\text{sp}^3$ -гибридизации. Тот факт, что углы между плоскостями пиридинового кольца

и связей N–O–H в первом случае и N–O–B во втором и третьем составляют, соответственно, 53,49, 75,69 и 78,43°, полностью исключает возможность сопряжения атома кислорода с ароматической системой.

В полученных нами комплексах 4-MePyO · BF<sub>3</sub> (I) и 4-MeOPyO · BF<sub>3</sub> (II) длины связей N–O (1,372 (2); 1,370 (2)) и O–B (1,496 (3); 1,502 (3)) находятся в соответствии с данными для других комплексов гетероароматических N-оксидов п, v-типа [5]; для аддуктов N-оксидов 4-нитропиридина и хинолина с трифторидом бора они составляют: 1,368 (3) и 1,370 (3) Å (N–O), 1,524 (5) и 1,513 (3) Å (O–B) [15]. Тетракоординированный (sp<sup>3</sup>-гибридизация) атом бора в комплексах (I и II) образует валентные углы F–B–F 110–113°.

При этом существенный вклад в упаковку (рис. 3) молекул может быть обусловлен π–π и диполь-дипольным взаимодействием расположенных попарно и параллельно друг другу пиридиновых колец комплексов.

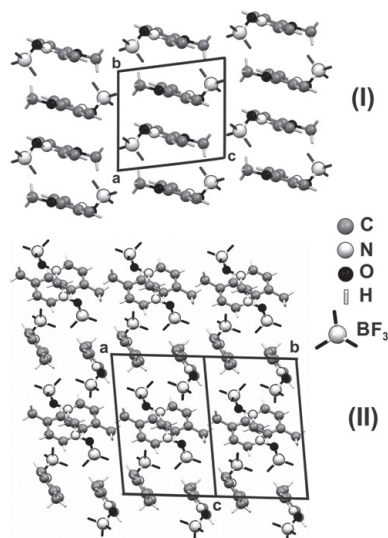


Рис. 3. Упаковка молекул в кристаллической структуре молекулярных комплексов N-оксидов 4-метилпиридина (I) и 4-метоксипиридина (II) с BF<sub>3</sub>

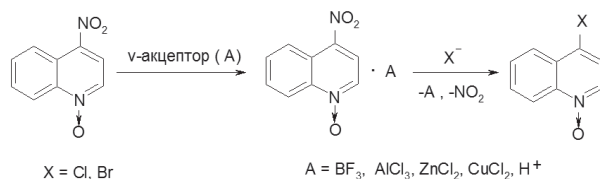
Подчеркнем, что другие подобные BF<sub>3</sub> кислоты Льюиса (FeCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>3</sub>, TlBr<sub>3</sub>, TlI<sub>3</sub> и т. д.), в отличие от него, способны образовывать комплексы с двумя молекулами N-оксидов пиридинов (IJIYI, CYOTLI0, DEPHAN, SONMIV), в которых молекулы акцепторов являются плоскими, а координационная связь образуется за счет атома кислорода в sp<sup>3</sup>-гибридном состоянии (двугранный угол C<sub>5</sub>N–O–металл составляет 50–82°).

Особый интерес с точки зрения органической химии представляют комплексы BF<sub>3</sub> с N-оксидами 4-нитропиридина и 4-нитрохинолина, поскольку их образование облегчает нуклеофильное замещение группы NO<sub>2</sub> [7].

Обычно реакции S<sub>N</sub> в ряду N-оксидов пиридинов и хинолинов со слабыми нуклеофилами

(галогенид-ионами) требуют кипячения с концентрированными водными растворами HCl или HBr либо использования галогенангидридов уксусной кислоты или фосфорилгалогенидов и в ряде случаев сопровождаются побочными процессами, например образованием продуктов дезоксидирования [17].

Мы обнаружили, что при добавлении BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O в реакционную среду, содержащую N-оксид 4-нитрохинолина (или использовании твердого аддукта N-оксида с BF<sub>3</sub>), и триэтилбензиламмоний хлорида (источник хлорид-иона) в безводном ацетонитриле реакция замещения нитрогруппы на атом хлора и в первом, и во втором случаях заканчивается за одно и то же время (при комнатной температуре за 1 ч, при 65 °C за 30 мин [7]). Это указывает на участие в нуклеофильном замещении молекулярного комплекса с BF<sub>3</sub>, в котором за счет связывания с v-акцептором увеличивается электрофильность N-оксида.

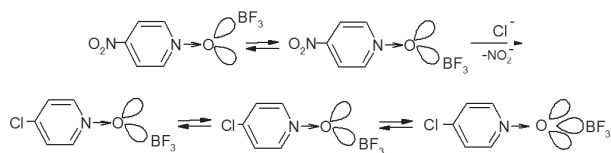


В работе [15] приводятся константы устойчивости (K) молекулярных комплексов N-оксидов 4-нитропиридина и 4-нитрохинолина с BF<sub>3</sub> в ацетонитриле (4-NO<sub>2</sub>PyO · BF<sub>3</sub> 2800 M<sup>-1</sup>, 4-NO<sub>2</sub>QO · BF<sub>3</sub> 1700 M<sup>-1</sup>), численные значения которых вызывают некоторое удивление. Ввиду того что N-оксид 4-нитропиридина (pK<sub>a</sub> – 1,7) является более слабым основанием [1], чем N-оксид 4-нитрохинолина [pK<sub>a</sub> – 1,39], он должен образовывать менее устойчивые комплексы с v-акцепторами. Кроме того, данные работ [1], [7] о гораздо более высокой скорости замещения нитрогруппы на атомы галогена в комплексе N-оксида 4-нитрохинолина с трифторидом бора по сравнению с пиридиновым аналогом также указывают на большее смещение электронной плотности в процессе координации из ароматической системы к атому бора, благоприятствующее образованию донорно-акцепторной связи O–B.

Для того чтобы подтвердить правомерность наших соображений, мы определили, как описано в работе [8], значения констант устойчивости комплексов состава 1:1 цинк-тетрафенилпорфина (значительно более слабого акцептора, чем трифторид бора) с этими лигандами в хлороформе при 25 °C. Как и ожидалось, в нашем случае порядок изменения констант устойчивости комплексов с 4-NO<sub>2</sub>PyO и 4-NO<sub>2</sub>QO находится в согласии с величинами основности лигандов и значения K составляют, соответственно, 134 ± 3 и 267 ± 9 M<sup>-1</sup>, то есть N-оксид 4-нитрохинолина

является более сильным нуклеофилом (электронодонором) в процессах координации.

Подчеркнем, что для очень слабых оснований 4-NO<sub>2</sub>PyO и 4-NO<sub>2</sub>QO комплексы с BF<sub>3</sub> должны быть еще менее устойчивыми, чем с N-оксидом 4-хлорпиридина, и в растворах процесс sp<sup>2</sup>→sp<sup>3</sup>-перегибридизации атома кислорода группы N→O в этих двух соединениях, с нашей точки зрения, вряд ли происходит в значительной степени, но его вероятность возрастает с уменьшением электроноакцепторных (увеличением электронодонорных) свойств заместителя в пиридиновом кольце, как это показано для реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы на атом хлора в апротонных растворителях типа хлороформа и ацетонитрила.



Ранее подобным же образом (на начальном этапе реакции N-оксидов пиридинов с иодистым метилом наиболее вероятно образование связи с участием хорошо доступной sp<sup>2</sup>-гибридной, а не участвующей в сопряжении с пиридиновым кольцом p-орбитали атома кислорода) нам удалось объяснить anomальное влияние стерических факторов при взаимодействии N-оксидов пиридинов с алкилгалогенидами [3].

Образование активированного комплекса [XС<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N→O δ<sup>-</sup> ··· δ<sup>+</sup>СН<sub>3</sub> ··· I δ<sup>-</sup>] ≠ между иодистым метилом и производным N-оксида пиридина можно представить как равновесный процесс, константа диссоциации которого будет зависеть от относительной термодинамической устойчивости исходных соединений и продуктов реакции. В свою очередь, прочность связи O—С должны увеличивать электронодонорные и уменьшать акцепторные заместители X. Действительно, согласно работе [10], при растворении в ацетонитриле метоксипиридиний иодида, полученного препаративно, происходит накопление N-оксида пиридина и иодистого метила, а концентрация иодид-иона уменьшается и достигает такого же значения, как и при образовании соли из исходных реагентов, взятых в соответствующих концентрациях. Прибавление тетраметиламмоний иодида в реакционную систему после установления равновесия увеличивает концентрацию метилиодида (эффект одноименного иона).

Появление же электронодонорных групп в пиридиновом кольце N-оксида должно сначала приводить к упрочению связи O—С, образованной sp<sup>2</sup>-гибридной орбиталью кислорода, а затем к перегибридизации атома кислорода и образованию связи O—С за счет его sp<sup>3</sup>-гибридной

орбитали. Поэтому в случае высокоосновных N-оксидов 4-метокси- и 4-диметиламинопиридинов равновесие практически нацело смещено в сторону образования алкоксипиридиниевых солей [2].

Устойчивость ацил- (как и алкокси-) производных N-оксидов пиридинов в растворах зависит от донорно-акцепторных свойств заместителей в пиридиновом кольце и при атоме кислорода, а также природы (нуклеофильности/основности) аниона. Если тетрафенилборат 1-диметилкарбамоилокси-4- (4-метоксистирил) пиридиния [11] стабилен в апротонных растворителях, то твердый безводный продукт взаимодействия N-оксида пиридина с бензоилхлоридом даже в бензоле распадается практически полностью на исходные реагенты [9].

В твердом же состоянии (подобно молекулярным комплексам N-оксидов пиридинов с BF<sub>3</sub>) все соли N-алкокси-, N-арилокси- и N-гетеролоксипиридиния, для которых расшифрована структура методом PCA (CANTIU, SIRWUL, TAJPUP и др.), содержат атом кислорода в состоянии sp<sup>3</sup>-гибридизации, так как в их конформациях атомы фрагмента N—O—С находятся в плоскости, перпендикулярной к плоскости пиридинового кольца, полностью исключая возможность сопряжения между ним и атомом кислорода.

Следует отметить, что, в отличие от гетероароматических N-оксидов (sp<sup>2</sup>-гибридизация атома кислорода), в анилинах состояние гибридизации атома азота, согласно данным PCA [4], зависит от электронных эффектов заместителей в бензольном кольце: электронодонорные группы благоприятствуют sp<sup>3</sup>-гибридизации, а акцепторные — sp<sup>2</sup>.

В дальнейшем мы предполагаем привлечь для исследования молекулярных комплексов N-оксидов с v-акцепторами метод газовой электронографии, так как полученные результаты могут дать дополнительную информацию о влиянии межмолекулярных взаимодействий на процесс sp<sup>2</sup>→sp<sup>3</sup> перегибридизации атома кислорода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-оксиды 4-метилпиридина и 4-метоксипиридина были получены, как описано в работах [14], [16]. Их молекулярные комплексы с трифторидом бора (I) и (II) готовили добавлением эквимолярных количеств BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O к насыщенным ацетоновым растворам соответствующих N-оксидов. Выпавшие бесцветные кристаллы высушивали на воздухе. 4-MePyO · BF<sub>3</sub> Т. пл. 125–127 °С, 4-MeOPyO · BF<sub>3</sub> Т. пл. 116–117 °С. <sup>1</sup>H ЯМР-спектры [6] записаны на спектрометре Bruker WM 400 (400 МГц) в DMSO-d<sub>6</sub>.

Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) — CCDC 848664 и 848665.

\* Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития на 2012–2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития», подпроект «Создание и развитие деятельности Междисциплинарной и межфакультетской лаборатории по разработке перспективных материалов на основе нанокomпозитов с использованием природных соединений», а также гранта Правительства Российской Федерации по Постановлению № 220 «О мерах по привлечению ведущих ученых в российские образовательные учреждения высшего профессионального образования» по договору № 11.G34.31.0052 от 19 октября 2011 г., заключенному между Минобрнауки России, ведущим ученым А. Н. Полтораком и Петрозаводским государственным университетом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев В. П. Молекулярные комплексы гетероароматических N-оксидов и ацетиленовых аминов с  $\nu$ -акцепторами как модель исследования нуклеофильности и основности соединений с пространственно доступными реакционными центрами: Дис. ... д-ра хим. наук. Петрозаводск, 2007. 427 с.
2. Андреев В. П. Относительная нуклеофильная реакционная способность пиридинов и пиридин-N-оксидов («супернуклеофильность» пиридин-N-оксидов) // ЖОрХ. 2009. Т. 45. № 7. С. 1073–1082.
3. Андреев В. П. Влияние электронных факторов на реакционную способность гетероароматических N-оксидов // ХГС. 2010. № 2. С. 227–242.
4. Андреев В. П. Гибридизация атомов азота в анилинах и их молекулярных комплексах с  $\nu$ -акцепторами // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. «Естественные и технические науки». 2012. № 6 (127). С. 82–86.
5. Андреев В. П., Вапиров В. В., Нижник Я. П., Алешина Л. А., Семенова Т. А. Изменение гибридизации атома кислорода группы N→O при комплексообразовании N-оксидов пиридинов и хинолинов с  $\nu$ -акцепторами // ЖОрХ. 2008. Т. 78. Вып. 5. С. 830–840.
6. Андреев В. П., Нижник Я. П. Исследование комплексообразования N-оксидов пиридинов и хинолинов с трифторидом бора методом протонного магнитного резонанса // Координационная химия. 2007. Т. 33. № 9. С. 703–708.
7. Андреев В. П., Рыжак А. В. Активация  $\nu$ -акцепторами реакций нуклеофильного замещения в N-оксиде 4-нитрохинолина // ХГС. 1999. № 11. С. 1523–1527.
8. Андреев В. П., Соболев П. С., Зайцев Д. О., Ремизова Л. А., Тунина С. Г. Координация Zn-ТФП с первичными аминами и со спиртами в хлороформе // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 6. С. 1023–1033.
9. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Механизмы действия органических катализаторов. Основной и нуклеофильный катализ. Киев: Наукова думка, 1984. 264 с.
10. Попов А. Ф., Матвеев А. А., Коблик И. В., Савелева В. А., Матвиенко В. Н. Кинетика и продукты реакции пиридин-N-оксидов с галогеналканами // ЖОрХ. 1996. Т. 32. Вып. 4. С. 609–612.
11. Шредер Г., Рыбаченко В. И., Чотий К. Ю., Коваленко В. В., Гребенюк Л. В., Ленска Б., Эйтнер К. Константы скорости и равновесия переноса диметилкабамоильной группы между N-оксидами пиридина // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 3. С. 486–493.
12. Allen F. H. Acta Crystallogr., Sect. B. // Structural Science. 2002. Vol. 58. P. 380. Cambridge Structural Database [Electronic resource]. Access mode: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
13. Dega-Szafran Z., Grundwald-Wyspianska M., Kania A., Kosturkiewicz Z., Szafran M., Tykarska E. FT-IR, UV-visible and X-ray studies of complexes of pyridine N-oxides with pentachlorophenol // J. Mol. Structure. 1995. Vol. 356. P. 169–182.
14. Katritzky A. R. The preparation of some substituted pyridine 1-oxides // J. Chem. Soc. 1956. № 7. P. 2404–2408.
15. Nizhnik Ya. P., Lu J., Rosokha S. V., Kochi J. K. Lewis acid effects on donor-acceptor associations and redox reactions: ternary complexes of heteroaromatic N-oxides with boron trifluoride and organic donors // New J. Chem. 2009. Vol. 33. P. 2317–2325.
16. Ochiai E. Recent Japanese work on the chemistry of pyridine 1-oxides and related compounds // J. Org. Chem. 1953. Vol. 18. № 5. P. 534–551.
17. Ryzhakov A. V., Andreev V. P., Rodina L. L. Molecular complexes of heteroaromatic N-oxides and their reactions with nucleophiles // Heterocycles. 2003. Vol. 60. № 2. P. 419–435.
18. Szafran M., Brycki B., Dega-Szafran Z., Nowak-Wydra B. Differentiation of substituent effects from hydrogen bonding and protonation effects in carbon-13 NMR spectra of pyridine N-oxides // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1991. Vol. 8. P. 1161–1166.

Andreev V. P., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

### INVESTIGATION OF HYBRIDIZATION OF OXYGEN ATOM IN $n, \nu$ -TYPE COMPLEXES BY METHODS OF X-RAY ANALYSIS, NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE, AND ELECTRONIC SPECTROSCOPY

The  $^1\text{H}$  NMR and X-ray analysis proved that the space structure and hybridization type ( $sp^2$  or  $sp^3$ ) of the oxygen atom of N-oxide group in  $n, \nu$ -type molecular complexes of heteroaromatic N-oxides with  $\text{BF}_3$  and other Lewis acids depend on electronic factors of the substituents in pyridine ring, solvent type, and space bulks during complexation. For example, in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{DMSO}-d_6$  in adduct of 4-methylpyridine N-oxide with boron trifluoride bond O-B lies in plane of pyridine cycle ( $sp^2$ -hybridization), but in crystal dihedral the angle between planes of N–O–B atoms and pyridine ring is 87,81° ( $sp^3$ -hybridization). Perhaps hybridized state of the oxygen atom in  $n, \nu$ -type complexes of carbonylic compounds (aldehyds, ketones, carboxylic acids and their functional derivatives) depends on the same factors.

Key words: hybridization, coordination, heteroaromatic N-oxides, X-Ray analysis, nucleophilic substitution, nuclear magnetic resonance

## REFERENCES

1. Andreev V. P. *Molekulyarnye komplekсы geteroaromaticeskikh N-oksidov i atsetilenovykh aminov s v-aktseptorami kak model' issledovaniya nukleofil'nosti i osnovnosti soedineniy s prostranstvenno dostupnymi reaktsionnymi tsentrami. Diss. dokt. khim. nauk* [Molecular complexes of heteroaromatic N-oxides and acetylenic amines with v-acceptors as model of investigation of nucleophilicity and strength of the compounds with free reactive centers. Dr. chim. sci. diss.]. Petrozavodsk, 2007. 427 p.
2. Andreev V. P. Relative Nucleophilic Reactivity of Pyridines and Pyridine N-Oxides (Supernucleophilicity of Pyridine N-Oxides) // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2009. Vol. 45. № 7. P. 1061–1069.
3. Andreev V. P. The Effect of electronic factors on the reactivity of heteroaromatic N-oxides // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2010. Vol. 46. № 2. P. 184–195.
4. Andreev V. P. Hybridization of nitrogen atom in anilines and their molecular complexes with v-acceptors [Gibridizatsiya atomov azota v anilinakh i ikh molekulyarnykh kompleksakh s v-akseptorami]. *Uchenye zapiski Petrozavodskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. "Estestvennyye i tekhnicheskie nauki"* [Scientific Journal Proceedings of Petrozavodsk State University. Natural & Engineering Sciences]. 2012. № 6 (127). P. 82–86.
5. Andreev V. P., Vapirov V. V., Nizhnik Ya. P., Aleshina L. A., Semenova T. A. Change in the Hybridization of the N→O Group Oxygen Atom upon Complex Formation of Pyridine and Quinoline N-Oxides with v-Acceptors // *Russian Journal of General Chemistry*. 2008. Vol. 78. № 5. P. 973–983.
6. Andreev V. P., Nizhnik Ya. P. Complexes of Pyridine and Quinoline N-Oxides with Boron Trifluoride: the <sup>1</sup>H NMR Study // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 1997. Vol. 33. № 9. P. 692–697.
7. Andreev V. P., Ryzhakov A. V. Activation of nucleophilic substitution reactions in 4-nitroquinoline N-oxide by v-acceptors // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1999. Vol. 35. № 11. P. 1329–1333.
8. Andreev V. P., Sobolev P. S., Zaitsev D. O., Remizova L. A., Tunina S. G. Tetraphenylporphine zinc (II) Coordination with Primary Amines and Alcohols in Chloroform // *Russian Journal of General Chemistry*. 2012. Vol. 82. № 6. P. 1157–1166.
9. Litvinenko L. M., Oleynik N. M. *Mekhanizmy deystviya organicheskikh katalizatorov. Osnovnyy i nukleofil'nyy kataliz* [Action mechanism of organic catalysts. Basic and acidic catalysis]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1984. 264 p.
10. Popov A. F., Matveev A. A., Koblik I. V., Saveleva V. A., Matvienko V. N. Kinetics and products of pyridine-n-oxide reaction with haloalkanes [Kinetika i produkty reaktsii piridin-N-oksidov s galogenalkanami]. *Zhurnal organicheskoy khimii* [Journal of Organic Chemistry]. 1996. Vol. 32. № 4. P. 609–612.
11. Schroeder G., Rybachenko V. I., Chotii K. Yu., Kovalenko V. V., Grebenyuk L. V., Lenska B., Eitner K. Rate and Equilibrium Constants of Dimethylcarbamoyl Transfer between Pyridine N-Oxides // *Russian Journal of General Chemistry*. 2003. Vol. 73. № 3. P. 455–462.
12. Allen F. H. *Acta Crystallogr., Sect. B.* // *Structural Science*. 2002. Vol. 58. P. 380. Cambridge Structural Database. Available at: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
13. Dega-Szafran Z., Grundwald-Wyspianska M., Kania A., Kosturkiewicz Z., Szafran M., Tykarska E. FT-IR, UV-visible and X-ray studies of complexes of pyridine N-oxides with pentachlorophenol // *J. Mol. Structure*. 1995. Vol. 356. P. 169–182.
14. Katritzky A. R. The preparation of some substituted pyridine 1-oxides // *J. Chem. Soc.* 1956. № 7. P. 2404–2408.
15. Nizhnik Ya. P., Lu J., Rosokha S. V., Kochi J. K. Lewis acid effects on donor-acceptor associations and redox reactions: ternary complexes of heteroaromatic N-oxides with boron trifluoride and organic donors // *New J. Chem.* 2009. Vol. 33. P. 2317–2325.
16. Ochiai E. Recent Japanese work on the chemistry of pyridine 1-oxides and related compounds // *J. Org. Chem.* 1953. Vol. 18. № 5. P. 534–551.
17. Ryzhakov A. V., Andreev V. P., Rodina L. L. Molecular complexes of heteroaromatic N-oxides and their reactions with nucleophiles // *Heterocycles*. 2003. Vol. 60. № 2. P. 419–435.
18. Szafran M., Brycki B., Dega-Szafran Z., Nowak-Wydra B. Differentiation of substituent effects from hydrogen bonding and protonation effects in carbon-13 NMR spectra of pyridine N-oxides // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. 1991. Vol. 8. P. 1161–1166.

Поступила в редакцию 27.02.2013