

**ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ РОМАНОВ**

аспирант кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)  
 vvromanov09@mail.ru

**ЯКОВ ПЕТРОВИЧ НИЖНИК**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник Bioo Scientific Corporation (Остин, США)  
 yakov\_nizhnik@mail.ru

**АНАТОЛИЙ ДМИТРИЕВИЧ ФОФАНОВ**

доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)  
 fofanov\_ad@mail.ru

### КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ СЕМИСОЛЕЙ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ N-ОКСИДОВ\*

В зависимости от строения гетероароматических N-оксидов группа N–O может проявлять как электронодонорные, так и электроноакцепторные свойства. Было высказано предположение, что атом кислорода в комплексах данных соединений может находиться либо в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, либо в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Для проверки этой гипотезы нами был проведен конформационный анализ четырех семисолей гетероароматических N-оксидов: бис (пиридин-N-оксид) водорода, бис (2-метилпиридин-N-оксид) водорода, бис (2,6-диметилпиридин-N-оксид) водорода и бис (4-хлорохинолин-N-оксид) водорода. Поскольку значения энергий конформаций, соответствующие  $sp^2$ -гибридному атому кислорода, соответствуют максимумам на энергетической поверхности, то существование прочных аддуктов N-оксидов с  $sp^2$ -гибридизованным атомом кислорода в твердой фазе можно поставить под сомнение.

Ключевые слова: конформация, конформационный анализ, гетероароматические N-оксиды, гибридизация, энергетическая поверхность

**ВВЕДЕНИЕ**

Гетероароматические N-оксиды содержат атом кислорода, связанный семиполярной связью с эндоциклическим атомом азота ароматического гетероцикла. В силу особенностей электронного строения таких молекул, группа N–O может проявлять как электронодонорные, так и электроноакцепторные свойства в зависимости от строения N-оксида [8], [11], [12]. Такой двойственный характер N-оксидной группы обуславливает своеобразные химические свойства гетероароматических N-оксидов, что проявляется в легкости осуществления как реакций  $S_N$ , так и  $S_E$ . Недавно было показано, что скорости реакций  $S_N$  в ряду гетероароматических N-оксидов значительно ускоряются при комплексообразовании N-оксидов с кислотами Льюиса и Брэнстеда-Лоури [3], [4], [6], [7], при этом, как правило, атом кислорода N-оксидной группы служит донорным центром. Было высказано предположение [1], [2], что в различных молекулярных комплексах гетероароматических N-оксидов атом кислорода может находиться либо в состоянии  $sp^3$ -гибридизации (рис. 1А), либо в состоянии  $sp^2$ -гибридизации (рис. 1Б).

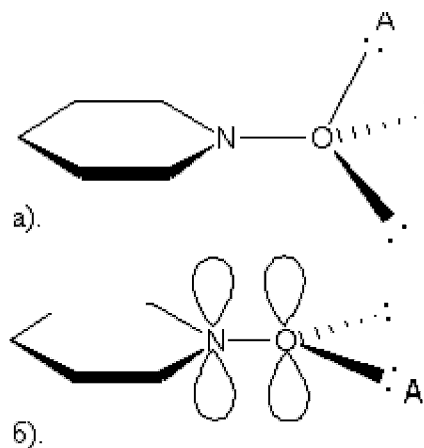


Рис. 1. Структура аддуктов N-оксида пиридина с атомом кислорода в состоянии  $sp^3$ - (А) и  $sp^2$ -гибридизации (Б)

Для проверки этой гипотезы необходимо провести детальное квантовомеханическое описание молекулярных комплексов N-оксидов, в частности, необходимо проанализировать энергии различных конформаций этих аддуктов с точки зрения конформационного анализа, поскольку то или иное строение аддукта может быть связано исключительно со стереическими фактора-

ми, а не с типом гибридизации атома кислорода ( $sp^2$  и  $sp^3$ ). Для этого необходимо рассчитать энергии двух крайних конформаций с разной гибридизацией атома кислорода (*A* и *B*). Учитывая возможность свободного вращения относительно одинарной связи N–O в структуре с  $sp^3$ -гибридизованным атомом кислорода, для оценки энергии структуры *B* с точки зрения стерических факторов возможно использовать структуру *A*, которая наиболее часто встречается в этих аддуктах в твердом виде: для этого необходимо построить зависимость энергии аддукта от двугранного угла между плоскостью ароматического кольца и плоскостью N–O–A (*A* – кислота Льюиса или Брэнстеда-Лоури). Если энергия структуры, соответствующей структуре *B*, будет очень значительной, то возможность существования комплексов N-оксидов с  $sp^2$ -гибридизованным атомом кислорода можно поставить под сомнение.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Для нахождения энергетической поверхности нами были выбраны семисоли (основные соли) нескольких N-оксидов, поскольку, согласно [1], именно слабое взаимодействие между атомом кислорода в N-оксидах и кислотным центром должно благоприятствовать  $sp^2$ -гибридизованному атому кислорода. Кроме того, симметричная структура лиганд...H<sup>+</sup>...лиганд значительно облегчает расчет конформационных зависимостей.

Структурные данные для тетрахлоораурата бис (пиридин-N-оксид) водорода, (PyNO)<sub>2</sub>H<sup>+</sup>...AuCl<sub>4</sub><sup>–</sup>, хлорида бис (2-метилпиридин N-оксид) водорода, (2-MePyNO)<sub>2</sub>H<sup>+</sup>...Cl<sup>–</sup>, тетрахлоораурата бис (2,6-диметилпиридин) водорода, (2,6-Me<sub>2</sub>PyNO)<sub>2</sub>H<sup>+</sup>...AuCl<sub>4</sub><sup>–</sup> были взяты из КСБД (коды BALGUQ10 [10], BOJBUX [13] и ZUBDEF [9] соответственно), а для трибромида бис (4-хлорхинолин-N-оксид) водорода нами был проведен PCA [5].

Нами была написана утилита, позволяющая изменять конформацию заданной молекулы по некоторому заданному набору правил, сохраняя при этом промежуточные конформации в формате, предназначенном для программы ABINIT. Изменение конформации может представлять собой изменение длин связей, углов между связями, торсионных углов (в заданных пределах и с заданным шагом). Возможно совместное либо независимое варьирование нескольких конформационных параметров.

Мы промоделировали возможные конформационные переходы в катионах следующим образом: ароматический фрагмент вращали против часовой стрелки (глаз: O–N) вокруг соответствующей связи N–O с шагом 1°, используя написанную нами утилиту. Для каждой полученной конформации рассчитывали энергию из первых принципов при помощи программы ABINIT, и таким образом получали зависимость энергии

от угла поворота. Угол в 0° соответствует конформации, структура которой была определена методом PCA. Полученная зависимость энергии от угла была переведена из ед. Хартри на молекулу в кДж/моль, а за нулевой уровень энергии был принят абсолютный минимум на каждой конкретной зависимости.

Для расчета энергий была использована программа ABINIT, реализующая метод функционала плотности. Расчеты выполнены в приближении локальной плотности с использованием ТМ псевдопотенциалов (Troullier, Martins) и базиса плоских волн.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

В случае катиона бис (пиридин-N-оксид) водорода (рис. 2) на энергетической поверхности наблюдаются два энергетических максимума (~ 20 кДж/моль), обусловленные некоторым сближением атома водорода при α-углеродном атоме пиридинового кольца и атома водорода O...H<sup>+</sup>...O группы. В случае катиона бис (2-метилпиридин-N-оксид) водорода (рис. 3) также наблюдается два основных максимума – 14 и 315 кДж/моль; первый максимум обусловлен сближением атома водорода при α-углеродном атоме пиридинового кольца и атома водорода O...H<sup>+</sup>...O группы, второй – сближением объемной метильной группы с атомами кислорода (второго лиганда) и водорода O...H<sup>+</sup>...O группы. Энергетическая зависимость для катиона бис (2,6-диметилпиридин-N-оксид) водорода (рис. 4) также имеет два значительных максимума (96 и 72 кДж/моль), появление которых обусловлено теми же факторами. Меньшие значения энергии в последнем случае по сравнению с катионом бис (2-метилпиридин-N-оксид) водорода, возможно, обусловлены снятием стерического напряжения между сближенными метильными группами в исходном катионе при вращении одного из лигандов.

Аналогичная картина наблюдается и для катиона бис (4-хлорхинолин N-оксид) водорода [5] (рис. 5).

Очевидно, что во всех приведенных случаях атом кислорода в лигандах находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, поскольку экспериментально и расчетно найденный двугранный угол между плоскостями, проведенными через атомы хинолинового кольца и через атомы N–O...H...O–N, составляет около 90° (соответствует 0° на рисунках). В случае  $sp^2$ -гибридного атома кислорода данный двугранный угол должен быть равным 0° (соответствует 90° и 270° на рисунках), что, однако, не исключает и  $sp^3$ -гибридного состояния атома кислорода вследствие свободного вращения вокруг одинарной связи N–O. Однако если предположить возможность реализации  $sp^2$ -гибридного состояния атома кислорода в данном комплексе, то очевидно, что гео-

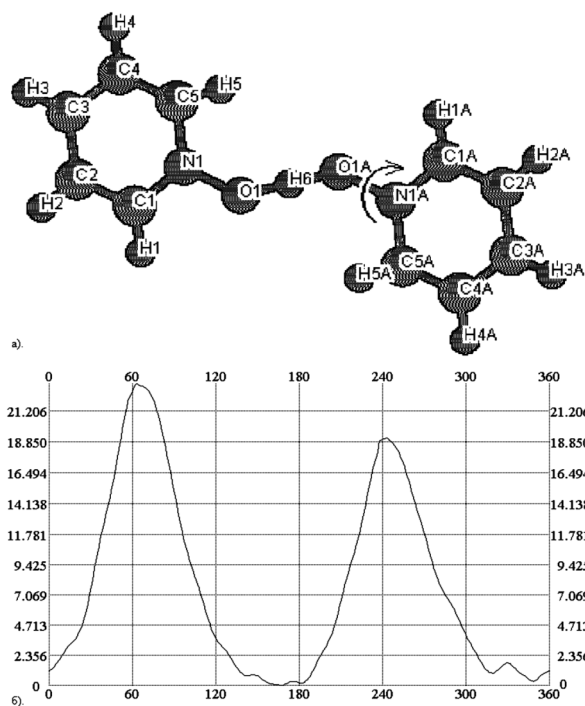


Рис. 2. Катион  $(\text{PyNO})_2\text{H}^+$ : А – структура катиона и направление выполняемого в эксперименте поворота, Б – полученная зависимость энергии от угла поворота

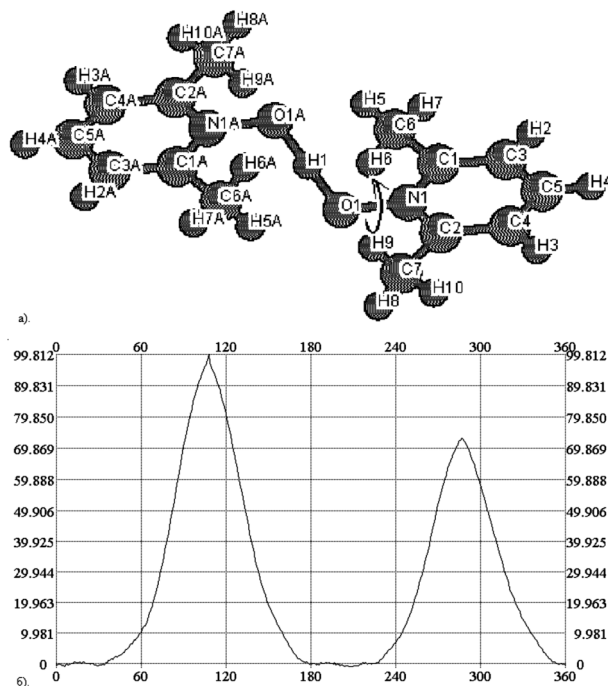


Рис. 4. Катион  $(2,6\text{-Me}_2\text{PyNO})_2\text{H}^+$ : А – структура катиона и направление выполняемого в эксперименте поворота, Б – полученная зависимость энергии от угла поворота

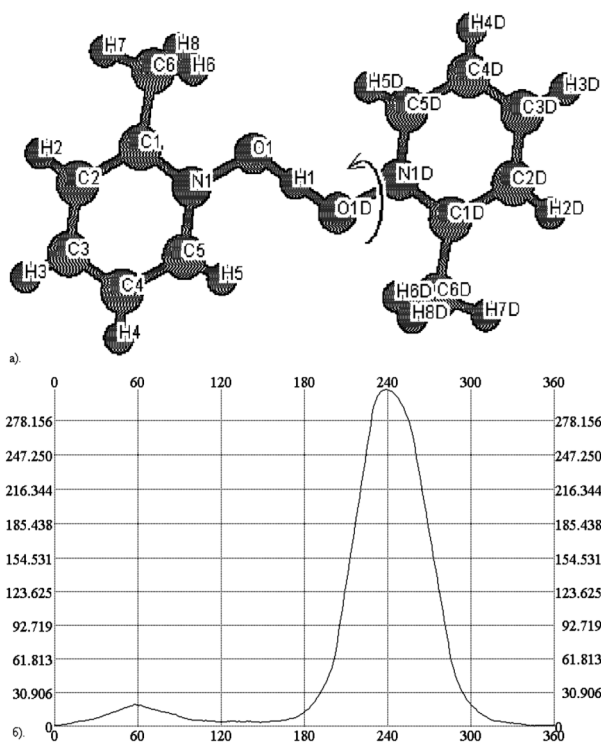


Рис. 3. Катион  $(2\text{-MePyNO})_2\text{H}^+$ : А – структура катиона и направление выполняемого в эксперименте поворота, Б – полученная зависимость энергии от угла поворота

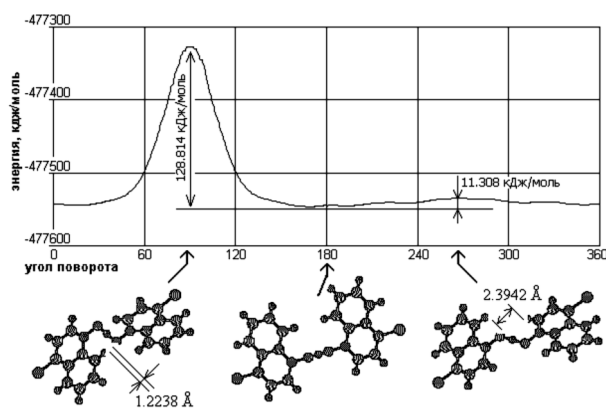


Рис. 5. Зависимость энергии иона  $(4\text{-ClQO})\text{H}^+$  от угла поворота одной из хинолиновых плоскостей вокруг соответствующей связи N–O

метрические параметры такого комплекса будут соответствовать максимумам на энергетической зависимости. Поэтому мы не исключаем того, что  $sp^2$ -гибридное состояние атома кислорода группы N–O в достаточно прочных комплексах вообще не встречается, а « $Osp^2$ »-геометрия таких комплексов (двугранный угол пиридин – N–O–A = 0°; А – кислотный центр кислоты Брэнстеда-Лоури или Льюиса [8]) может быть характерна только для комплексов с очень слабым орбитальным взаимодействием.

\* Исследования проведены в рамках реализации Программы стратегического развития на 2012–2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев В. П., Вапиров В. В., Нижник Я. П., Алешина Л. Л., Семенова Т. А. Изменение гибридизации атома кислорода группы N-O при комплексообразовании N-оксидов пиридинов и хинолинов с  $\nu$ -акцепторами // Журнал общей химии. 2008. Т. 78. Вып. 5. С. 830–840.
2. 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.
3. Андреев В. П., Нижник Я. П. Реакция N-оксида 4-нитрохинолина с хлоридом алюминия // Журнал органической химии. 2001. Т. 37. Вып. 1. С. 148–150.
4. Андреев В. П., Рыжиков А. В. Активация  $\nu$ -акцепторами реакций нуклеофильного замещения в N-оксиде 4-нитрохинолина // Химия гетероциклических соединений. 1999. № 11. С. 1443–1461.
5. Романов В. В., Нижник Я. П., Фофанов А. Д. Конформационный и структурный анализ трибромида бис (4-хлорхинолин-N-оксид) водорода // Журнал структурной химии (в печати).
6. Рыжиков А. В., Вапиров В. В., Родина Л. Л. Молекулярные комплексы как промежуточные продукты в реакциях нуклеофильного замещения в ряду ароматических гетероциклов // Журнал органической химии. 1991. Т. 27. Вып. 5. С. 955–959.
7. Рыжиков А. В., Родина Л. Л. Активация тетрацианоэтиленом реакций нуклеофильного замещения в гетероароматическом ряду // Журнал органической химии. 1994. Т. 30. Вып. 9. С. 1417–1420.
8. Albin A., Pietra S. Heterocyclic N-Oxides. Boca Raton, Ann Arbor, Boston: CRC Press, 1991. 312 p.
9. Hussain M. S. Intramolecular short hydrogen bonding. Synthesis and spectroscopic studies of pyridine N-oxide diadducts: X-ray structure of  $[(2,6-(\text{CH}_3)_2\text{pyNO})_2 - \text{H}][\text{AuCl}_4]$  // Polyhedron. 1996. 15 (4). P. 645–649.
10. Hussain M. S., Schlemper E. O. Crystal structure of hydrogenbis (pyridine N-oxide) tetrachloroaurate (III), revealing a short hydrogen bond // Journal of the Chemical Society, Dalton Trans., 1982. P. 751–755.
11. Katritzky A. R., Lagowski J. M. Chemistry of the Heterocyclic N-oxides. London; N. Y.: Acad. Press, 1971. 587 p.
12. Ochiai E. Aromatic Amine Oxides. Amsterdam: Elsevier, 1967. 444 p.
13. Speakman J. C., Muir K. W. // Croatica chemica acta. 1982. Vol. 55. P. 233.

Romanov V. V., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

Nizhnik Ya. P., Bioo Scientific Corporation (Austin, USA)

Fofanov A. D., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

## CONFORMATIONAL ANALYSIS OF CATIONIC COMPLEXES OF HETEROAROMATIC N-OXIDE

N-O group can have electron-donor or electron-acceptor properties depending on the structure of heteroaromatic N-oxides. It was suggested that the oxygen atom in complexes of this compounds can have  $sp^3$ -hybridization or  $sp^2$ -hybridization. To check this hypothesis, we carried out conformational analysis of four salts of heteroaromatic N-oxides: bis(pyridine-N-oxide)hydrogen bis(2-methyl-pyridine-N-oxide)hydrogen, bis(2,6-dimethylpyridine-N-oxide)hydrogen and bis(4-chloroquinolin-N-oxide)hydrogen. Since the energies corresponding to  $sp^2$ -hybrid oxygen atom correspond to the maxima on the energy surface, the existence of steady adducts of N-oxides with  $sp^2$ -hybridized oxygen atom in the solid phase can be questioned.

Key words: conformation, conformational analysis, heteroaromatic N-oxides, hybridization, the energy surface

## REFERENCES

1. Andreev V. P., Vapirov V. V., Nizhnik Ya. P., Alechina L. L., Semenova T. A. Hybridization change of the oxygen atom of the NO group in complexation pyridine N-oxide and quinoline with  $\nu$ -acceptors [Izmenenie gibridizatsii atoma kisloroda gruppy N-O pri kompleksoobrazovanii N-oksido piridinov i khinolinov s  $\nu$ -akseptorami]. Zhurnal obshchey khimii [Russian journal of general chemistry]. 2008. Vol. 78. Issue 5. P. 830–840.
2. Andreev V. P., Nizhnik Ya. P. Study of the complexation of N-oxides of pyridines and quinolines with boron trifluoride by proton magnetic resonance [Issledovanie kompleksoobrazovaniya N-oksido piridinov i khinolinov s trifloridom bora metodom protonnogo magnitnogo rezonansa]. Koordinatsionnaya khimiya [Russian Journal of Coordination Chemistry]. 2007. Vol. 33. № 9. P. 703–708.
3. Andreev V. P., Nizhnik Ya. P. Reaction of N-oxide 4-nitroquinoline with aluminum chloride [Reaktsiya N-oksida 4-nitrokhinolina s khloridom aluminia]. Zhurnal organicheskoy khimii [Journal of Organic Chemistry]. 2001. T. 37. Issue 1. P. 148–150.
4. Andreev V. P., Ryzhakov A. V. Activation reactions of nucleophilic substitution by  $\nu$ -acceptors in the N-oxide 4-nitroquinoline [Aktivatsiya  $\nu$ -akseptorami reaktsiy nukleofil'nogo zameshcheniya v N-oksida 4-nitrokhinolina]. Khimiya geterotsiklicheskh soedineniy [Chemistry of Heterocyclic Compounds]. 1999. № 11. P. 1443–1461.
5. Romanov V. V., Nizhnik Ya. P., Fofanov A. D. Conformational and structural analysis of tribromide bis (4-chloroquinolin-N-oxide) hydrogen [Konformatsionnyy i strukturnyy analiz tribromida bis(4-khlorkhinolin-N-oksida)vodoroda]. Zhurnal strukturnoy khimii [Journal of Structural Chemistry] (v pechati).
6. Ryzhakov A. V., Vapirov V. V., Rodina L. L. Molecular complexes as intermediates in nucleophilic substitution reactions in a series of aromatic heterocycles [Molekulyarnye komplekсы kak promezhutochnye produkty v reaktsiyakh nukleofil'nogo zameshcheniya v ryadu aromaticheskikh geterotsiklov]. Zhurnal organicheskoy khimii [Journal of Organic Chemistry]. 1991. Vol. 27. Issue 5. P. 955–959.
7. Ryzhakov A. V., Rodina L. L. Activation reactions of nucleophilic substitution by tetracyanoethylene on the heteroaromatic series [Aktivatsiya tetratsianoetilenom reaktsiy nukleofil'nogo zameshcheniya v geteroaromaticheskoy ryadu]. Zhurnal organicheskoy khimii [Journal of Organic Chemistry]. 1994. Vol. 30. Issue 9. P. 1417–1420.
8. Albin A., Pietra S. Heterocyclic N-Oxides. Boca Raton, Ann Arbor, Boston: CRC Press, 1991. 312 p.
9. Hussain M. S. Intramolecular short hydrogen bonding. Synthesis and spectroscopic studies of pyridine N-oxide diadducts: X-ray structure of  $[(2,6-(\text{CH}_3)_2\text{pyNO})_2 - \text{H}][\text{AuCl}_4]$  // Polyhedron. 1996. 15(4). P. 645–649.
10. Hussain M. S., Schlemper E. O. Crystal structure of hydrogenbis(pyridine N-oxide) tetrachloroaurate(III), revealing a short hydrogen bond // Journal of the Chemical Society, Dalton Trans., 1982. P. 751–755.
11. Katritzky A. R., Lagowski J. M. Chemistry of the Heterocyclic N-oxides. London; N. Y.: Acad. Press, 1971. 587 p.
12. Ochiai E. Aromatic Amine Oxides. Amsterdam: Elsevier, 1967. 444 p.
13. Speakman J. C., Muir K. W. // Croatica chemica acta. 1982. Vol. 55. P. 233.

Поступила в редакцию 07.10.2014