

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.539.1:548.737

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЕНАМИНО-ИМИННОЙ ТАУТОМЕРИИ В СОКРИСТАЛЛАХ  
3-(1-АМИНО-2,2,2-ТРИФТОРЭТИЛИДЕН)-2-ИМИНО-1,1,4,5,6,7-ГЕКСАФТОРИНДАНА  
С ДИОКСАНОМ МЕТОДОМ РСА

© 2011 Т.В. Рыбалова\*, В.М. Карпов, Ю.В. Гатиллов\*

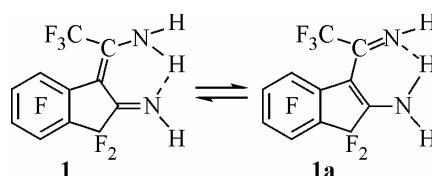
Учреждение Российской академии наук Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Статья поступила 12 марта 2010 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование сокристаллов 3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-2-имино-1,1,4,5,6,7-гексафториндана (**1**) с 1,4-диоксаном при температурах 100, 200 и 273 К. Показано, что соединение **1** находится в равновесии со своим таутомером — 2-амино-3-(1-имино-2,2,2-трифторэтил)-1,1,4,5,6,7-гексафторинденом (**1a**).

**Ключевые слова:** температурный рентгеноструктурный анализ, полифторированные енаминоимины, индан, инден, таутомеры, равновесие.

В работе [1] установлено, что в растворе 3-(1-амино-2,2,2-трифторэтилиден)-2-имино-1,1,4,5,6,7-гексафториндан (**1**) находится в равновесии со своим таутомером — 2-амино-3-(1-имино-2,2,2-трифторэтил)-1,1,4,5,6,7-гексафторинденом (**1a**), а в кристалле наблюдается таутомер **1** в отсутствие **1a** [2]. Согласно литературным [3] и проведенным нами модельным газофазным расчетам [2] значения барьеров внутримолекулярного таутомерного перехода атома водорода достаточно низки (<5 ккал/моль). В связи с этим не исключалась возможность такого равновесия и в кристалле [2].



Позднее методом РСА нами было показано, что в кристаллическом комплексе **2** соединения **1** с диоксаном (2:1) содержатся оба енаминоимины **1** и **1a** в соотношении ~60:40 [4], что не противоречит газофазным квантово-химическим расчетам молекулярных комплексов таутомеров **1** и **1a** с диоксаном [4].

Чтобы понять, является ли это соотношение енаминоиминов **1** и **1a** равновесным вследствие динамического процесса внутримолекулярной миграции атома водорода в кристалле, или оно отражает статистическое соотношение изомеров, полученное в процессе кристаллизации, нами была проведена серия рентгеноструктурных экспериментов на одном и том же кристалле комплекса **2** при разных температурах, результаты которых являются предметом настоящего сообщения.

Следует отметить, что данные по температурным исследованиям енамино-иминной таутомерии в кристалле в Кембриджской базе структурных данных нами не найдены, а примеры подобных исследований иных таутомерных превращений немногочисленны [5].

\* E-mail: rybalova@nioch.nsc.ru, gatilov@nioch.nsc.ru

**Экспериментальная часть.** Монокристаллы комплекса **2** получали как описано в работе [4]. Рентгеноструктурное исследование провели на дифрактометре Bruker Карра APEX II (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор, максимальный угол  $2\theta = 55,0^\circ$ ). Эксперимент при всех температурах проводили по одинаковой стратегии с одинаковой скоростью, время эксперимента 6 ч. Процедура эксперимента: 1) в течение 1 ч образец охлаждали до 100 К и проводили эксперимент при этой температуре (100 К-1 в таблицах); 2) в течение 1,5 ч повышали температуру до 200 К и проводили эксперимент (200 К-1); 3) в течение 0,3 ч повышали температуру до 273 К, эксперимент (273 К); 4) в течение 1,5 ч понижали температуру до 200 К, эксперимент (200 К-2); 5) в течение 10 ч понижали температуру до 100 К, эксперимент (100 К-2). В интенсивности измеренных отражений ввели поправки на поглощение по программе SADABS. Структуры расшифровывали прямым методом и уточняли в анизотропно-изотропном (для H) приближении по комплексу программ SHELXTL. Положения атомов водорода локализованы из разностного синтеза. Значения параметров ячейки при разных температурах приведены в табл. 1, сюда также включены данные из работы [4]. Полученные нами соотношения таутомеров **1** и **1a**, определяемые факторами занятости позиций атомов H1B и H2A (рис. 1), приведены в табл. 1. Расчет тензора теплового расширения и направлений главных осей тензора проводили по программе Tensor [6] по данным для 100 и 273 К. Атомные координаты, длины связей и углы депонированы в Кембриджскую базу структурных данных CCDC 768954—768958.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные комплекса **2**\* и параметры экспериментов при различных температурах

Параметр	296 К [4]	273 К	200 К-1/200 К-2	100 К-1/100 К-2
Параметр ячейки				
<i>a</i> , Å	8,7162(6)	8,6864(2)	8,5989(2)/8,6032(2)	8,4899(2)/8,4913(2)
<i>b</i> , Å	8,7898(8)	8,7918(2)	8,7827(2)/8,7795(2)	8,7780(2)/8,7814(2)
<i>c</i> , Å	10,4109(8)	10,3923(3)	10,3568(3)/10,3589(3)	10,3227(3)/10,3256(3)
$\alpha$ , град.	77,461(7)	77,279(1)	76,893(1)/76,910(1)	76,489(1)/76,496(1)
$\beta$ , град.	69,353(5)	69,503(1)	69,780(1)/69,760(1)	70,053(1)/70,049(1)
$\gamma$ , град.	78,722(6)	78,546(1)	78,124(1)/78,132(1)	77,492(1)/77,499(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	722,4(1)	718,72(3)	707,86(3)/708,07(3)	695,20(3)/695,79(3)
$\rho$ (расч.), г/см <sup>3</sup>	1,739	1,748	1,774/1,774	1,807/1,805
Число измеренных отражений	2033	12742	12549/12651	12190/12423
Число независимых отражений	1882	4091	4038/4044	3948/3963
Число отражений [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1348	2754	3273/3183	3543/3493
Трансмиссия	0,9693—0,9450	0,8624—0,7540	0,8624—0,7575 / 0,8624—0,7594	0,8624—0,7707 / 0,8624—0,7740
$R_1$ для [ $F > 4\sigma(F)$ ]	0,0326	0,0415	0,0376/0,0372	0,0327/0,0317
$wR_2$ для всех отражений	0,0882	0,1319	0,1101/0,1067	0,0929/0,0877
GOOF	1,032	1,033	1,049/1,046	1,041/1,013
Соотношение <b>1:1a</b>	62(5):38(5)	64(5):36(5)	74(4):26(4)/71(4):29(4)	76(4):24(4)/76(4):24(4)

\* Химическая формула C<sub>11</sub>H<sub>3</sub>F<sub>9</sub>N<sub>2</sub>+1/2(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), молекулярный вес 378,21, ячейка триклинная, пространственная группа *P*-1, размер кристалла 0,15×0,20×0,50 мм, *Z* = 2,  $\mu$  = 0,19 мм<sup>-1</sup>.

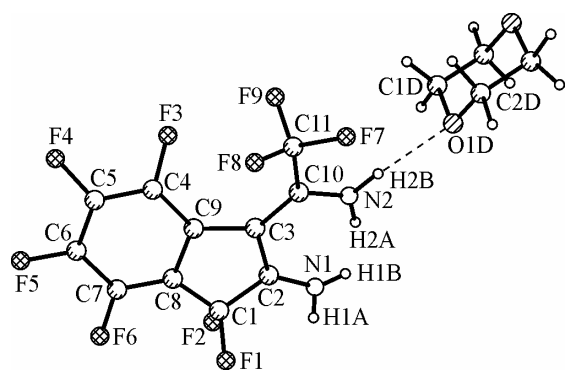


Рис. 1. Нумерация атомов в комплексе 2

**Обсуждение результатов.** Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, соотношение таутомеров, полученное в экспериментах при одной температуре (при нагревании и охлаждении образца), одинаково в пределах ошибки. Зависимость этого соотношения от температуры является экспериментальным подтверждением наличия таутомерного перехода в кристалле, возможность которого предполагалась ранее [2]. Если полу-

ченные соотношения таутомеров равновесные, то свободная энергия  $\Delta G$  таутомера **1a** (относительно **1**) находится в интервале 0,23—0,42 ккал/моль.

Поскольку из-за динамической разупорядоченности геометрия молекулы енаминоимина в действительности является суперпозицией молекулярных геометрий соединений **1** и **1a**, то при нагревании кристалла длины связей N1—C2 и C3—C10 увеличиваются (табл. 2), так как увеличивается доля ординарных связей соединения **1a**, а длины связей C2—C3 и N2—C10 уменьшаются, так как возрастает доля двойных связей соединения **1a**. Причем эта закономерность прослеживается как на экспериментальных длинах связей, так и на длинах связей, рассчитанных с учетом либрационных поправок по программе PLATON.

Из данных, приведенных в табл. 1, видна анизотропия изменения параметров ячейки при изменении температуры кристалла. Значения относительного линейного расширения вдоль главных осей тензора теплового расширения и их ориентация относительно кристаллографических осей приведены в табл. 3 и на рис. 2.

Как было описано нами в работе [4], в кристалле комплекса **2** образуются молекулярные ленты посредством водородных связей енаминоимина **1** с молекулой диоксана. Если за плоскость ленты принять плоскость, проходящую через атомы C5 и C6 молекул енаминоимина в ленте, то главные оси тензора теплового расширения направлены под углами 64 (ось 1) и 18° (оси 2 и 3) к плоскости молекулярной ленты. Таким образом, можно сказать, что расширение преимущественно происходит в направлении более слабых межленточных взаимодействий.

Т а б л и ц а 2

Длины связей (Å) фрагмента N1C2C3C10N2 и параметры внутримолекулярной водородной связи при различных температурах (во вторых строках с либрационными поправками)

Связь	296 К [4]	273 К	200 К-1/200 К-2	100 К-1/100 К-2
N1—C2	1,286(4)	1,284(2)	1,281(2)/1,281(2)	1,280(1)/1,280(1)
		1,289	1,284/1,284	1,282/1,282
N1—H1B	0,82(7)	0,81(8)	0,83(9)/0,77(8)	0,82(10)/0,81(9)
N2...H1B	2,19(7)	2,14(8)	2,11(9)/2,15(8)	2,07(10)/2,08(9)
C2—C3	1,431(3)	1,440(2)	1,449(2)/1,448(2)	1,457(1)/1,459(1)
		1,446	1,452/1,451	1,459/1,461
C3—C10	1,399(4)	1,393(2)	1,385(2)/1,387(2)	1,380(1)/1,379(1)
		1,399	1,389/1,391	1,382/1,381
N2—C10	1,305(4)	1,310(2)	1,321(2)/1,322(2)	1,334(2)/1,334(2)
		1,314	1,324/1,325	1,335/1,335
N2—H2A	0,81(4)	0,85(3)	0,86(3)/0,88(3)	0,87(2)/0,88(2)
N1...H2A	2,03(4)	2,03(3)	2,00(3)/1,99(3)	1,98(2)/1,98(2)
N1...N2	2,683(4)	2,679(2)	2,683(2)/2,682(2)	2,685(1)/2,686(1)

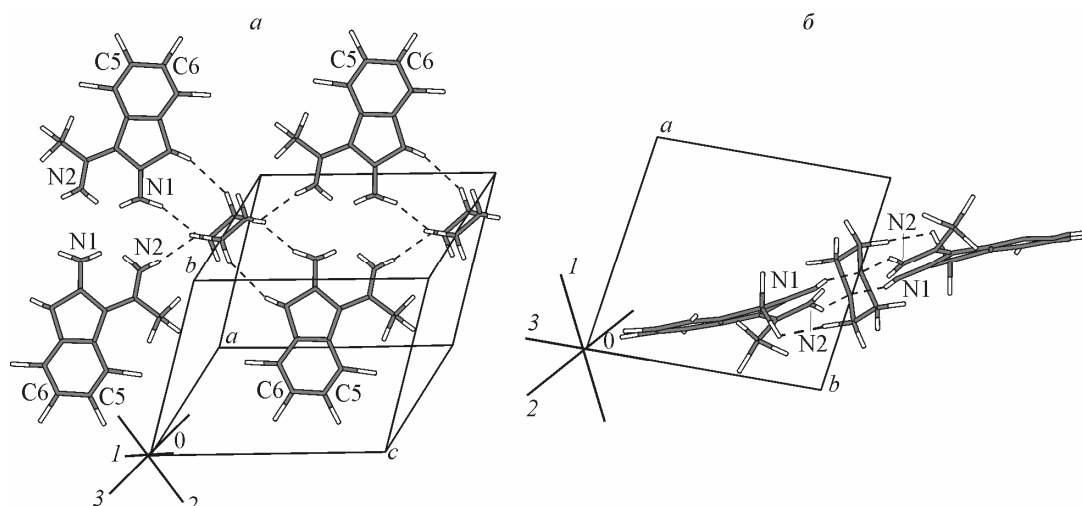


Рис. 2. Водородносвязанные молекулярные ленты (вид сверху *a*, вид сбоку *б*) и направление главных осей тензора теплового расширения в кристаллах комплекса **2**

Т а б л и ц а 3

Относительное линейное расширение кристалла вдоль главных осей тензора теплового расширения при нагревании образца от 100 до 273 К и их ориентация относительно кристаллографических осей

Главные оси тензора	$\Delta l/l, \%$	Углы между осями тензора и кристаллографическими осями, град.		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	3,028(2)	30,89(3)	105,04(3)	64,14(3)
2	0,510(2)	114,07(5)	114,05(16)	53,38(13)
3	-0,184(2)	71,83(6)	28,89(14)	47,64(14)

Действительно, расстояния между плоскостями молекулярных лент, связанными взаимодействиями перфторированных ароматических циклов  $\pi(C4\div C9)\dots\pi(C4\div C9)$ , увеличиваются с 3,545

Т а б л и ц а 4

Параметры (Å, град.) межмолекулярных водородных связей (МВС) в кристаллах комплекса **2** при различных температурах

МВС N2—H2B...O1D				
<i>T, K</i>	N2...O1D	N2—H2B	H2B...O1D	N2—H2B...O1D
296 К [ 4 ]	3,027(4)	0,91(4)	2,16(4)	158(3)
273 К	3,011(2)	0,81(2)	2,26(2)	154(2)
200 К-1/200 К-2	2,969(2)/2,971(2)	0,82(2)/0,81(2)	2,21(2)/2,22(2)	155(2)/156(2)
100 К-1/100 К-2	2,922(1)/2,924(1)	0,84(2)/0,83(2)	2,15(2)/2,15(2)	154(2)/155(2)
МВС N1—H1A...O1D				
<i>T, K</i>	N1...O1D	N1—H1A	H1A...O1D	N1—H1A...O1D
296 К [ 4 ]	3,032(3)	0,84(3)	2,21(4)	164(3)
273 К	3,033(2)	0,81(3)	2,24(3)	164(2)
200 К-1/200 К-2	3,034(2)/3,034(2)	0,86(2)/0,87(2)	2,21(2)/2,20(2)	161(2)/161(2)
100 К-1/100 К-2	3,032(1)/3,033(1)	0,89(2)/0,89(2)	2,18(2)/2,18(2)	161(2)/161(2)

при 100 К до 3,625 Å при 273 К, а связанными взаимодействиями N1...π(C4÷C9) — с 3,274 до 3,369 Å при 100 и 273 К соответственно. Кроме того, при нагревании от 100 до 273 К происходит сдвиг плоскостей параллельных молекулярных лент относительно друг друга, что видно из изменения сдвига циклов во взаимодействии π(C4÷C9)...π(C4÷C9) с 1,527 до 1,540 Å, и проекции атома азота по отношению к центру кольца в N1...π(C4÷C9) с 0,849 до 0,941 Å. Это, а также растяжение молекулярной ленты за счет изменения параметров водородных связей (табл. 4) обуславливает угол наклона оси *I* тензора теплового расширения к плоскости молекулярных лент. По оси *3*, лежащей практически в плоскости (*bc*), наблюдается некоторое сжатие при увеличении температуры при общем объемном расширении Δ*V*/*V* 3,36(5) %.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Т.Н. Дребущак за содействие в расчете тензора теплового расширения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 09-03-00361).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чуйков И.П., Карпов В.М., Платонов В.Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1990. — № 8. — С. 1856 — 1865.
2. Карпов В.М., Платонов В.Е., Рыбалова Т.В., Гатилов Ю.В. // Журн. структур. химии. — 2006. — 47, № 3. — С. 532 — 539.
3. Mariam Y.H., Chantranupong L. // THEOCHEM. — 2000. — 529. — P. 83 — 97.
4. Рыбалова Т.В., Карпов В.М., Платонов В.Е., Гатилов Ю.В. // Журн. структур. химии. — 2007. — 48, № 2. — С. 318 — 324.
5. (а) Ogawa K., Kasahara Y., Ohtani Y., Harada J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1998. — 120. — P. 7107 — 7108. (б) Ogawa K., Fujiwara T. // Chem. Lett. — 1999. — P. 657. (в) Gilli P., Bertolasi V., Pretto L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2005. — 127. — P. 4943 — 4953.
6. Hazen R., Finger L. Comparative Crystal Chemistry. Temperature, Pressure, Composition and Variation of the Crystal Structure. — N. Y.: Wiley, 1982.