

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
4-ТРИФТОР-2-[2-(4-ФТОРФЕНИЛ)ГИДРАЗИН-1-ИЛИДЕН]-1-(ТИОФЕН-2-ИЛ)БУТАН-1,3-ДИОНА© 2012 А.М. Магеррамов¹, Р.А. Алиева¹, В.И. Марданова^{1*},
Ф.М. Чырагов¹, А.В. Курбанов¹, К.А. Потехин²¹Бакинский Государственный университет, Азербайджан²Владимирский Государственный гуманитарный университет

Статья поступила 27 августа 2010 г.

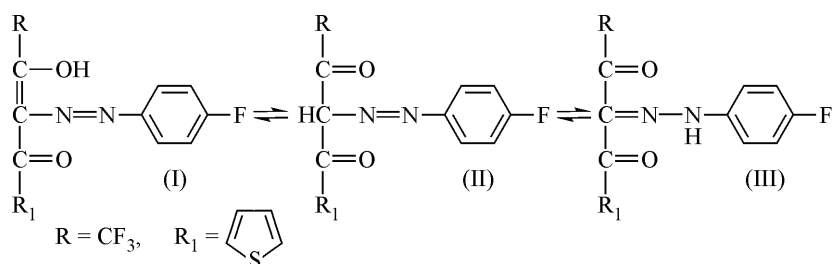
С доработки — 17 мая 2011 г.

Методом рентгеновской дифракции установлена кристаллическая и молекулярная структура 4-трифтор-2-[2-(4-фторфенил)гидразин-1-илиден]-1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-диона. Кристаллографические данные $C_{14}H_8F_4N_2O_2S$: $a = 8,2723(6)$, $b = 9,3009(7)$, $c = 9,9895(7)$ Å, $\alpha = 79,224(2)$, $\beta = 75,851(2)$, $\gamma = 72,337(2)^\circ$, триклинная сингония, пространственная группа $P\bar{1}$, $d_{\text{выч}} = 1,622$ г/см³, $V = 704,83(9)$ Å³, $\mu = 0,286$ мм⁻¹, размер кристалла 0,30×0,20×0,20 мм, $R1 = 0,0891$, $wR2 = 0,1989$.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, β-дикетон, 4-трифтор-2-[2-(4-фторфенил)гидразин-1-илиден]-1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-дион.

В настоящее время химия β-дикетонов развивается достаточно интенсивно [1, 2]. Перспективным направлением развития химии координационных соединений является синтез комплексов металлов первого переходного ряда с β-дикетонами [3, 4].

В работах [5, 6] мы показали, что 1-(2-теноил)-4-трифторбутан-1,3-дион может выступать в роли бидентатного хелатного лиганда при образовании комплексов с атомами Cu(II) и Ni(II). В продолжение наших исследований мы синтезировали более сложный β-дикетон, который может существовать в виде трех таутомерных форм — енол-азо (I), кето-азо (II), гидразо (III) [7].



Для того чтобы выяснить, какую из трех возможных таутомерных форм принимает синтезированный нами лиганд и может ли он играть роль бидентатного хелатного лиганда, мы исследовали его молекулярную структуру методом РСА.

Экспериментальная часть. 4-Трифтор-2-[2-(4-фторфенил)гидразин-1-илиден]-1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-дион получен азосочетанием диазотированного *para*-фторанилина с 1-(2-теноил)-4-трифторбутан-1,3-дионом в слабощелочной среде [1].

* E-mail: Vusala_chem@mail.ru

Основные кристаллографические параметры и характеристики эксперимента РСА для молекулы $C_{14}H_8F_4N_2O_2S$

Эмпирическая формула	$C_{14}H_8F_4N_2O_2S$
Молекулярный вес	344,28
Температура, К	296(2)
Длина волны, Å	0,71073
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$
Параметры ячейки a, b, c , Å	8,2723(6), 9,3009(7), 9,9895(7)
Углы α, β, γ , град.	79,224(2), 75,851(2), 72,337(2)
V , Å ³	704,83(9)
Z	2
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1,622
μ , мм ⁻¹	0,286
$F(000)$	348
Диапазон θ , град.	2,32—26,00
Пределы h, k, l	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -12 \leq l \leq 12$
Размер кристалла, мм	0,30×0,20×0,20
Общее число отражений	6775
Число независимых отражений	2727
Число отражений ($I > 2\sigma(I)$)	2204
Число уточняемых параметров	199
R -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0,0891, wR2 = 0,1989$
R -фактор (по всем I_{hkl})	$R1 = 0,1034, wR2 = 0,2096$
GOOF по F^2	1,000
$\Delta d_{\text{max}} / \Delta d_{\text{min}}, e \cdot \text{Å}^3$	0,977/–0,999
CCDC депозитный номер	767191

Диазотирование. 2,775 г (0,025 моль) *para*-фторанилина растворяют в 20 мл воды при слабом нагревании с добавлением 1 г кристаллического КОН. Раствор охлаждают на ледяной бане до 0 °С и прибавляют порциями 1,725 г (0,025 моль) $NaNO_2$ в течение 30 мин. Температура не должна превышать +5 °С.

Азосочетание. Смесь 5,55 г (0,025 моль) 1-(2-тиеноил)-4-трифторбутан-1,3-диона и 15 мл этанола охлаждают добавлением 11,952 г (0,146 моль) CH_3COONa . Раствор охлаждают в ледяной бане и вводят порциями суспензию диазония *para*-фторанилина. В процессе сочетания следили за тем, чтобы pH был в пределах 8—10. На следующий день выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают этанолом и сушат на воздухе.

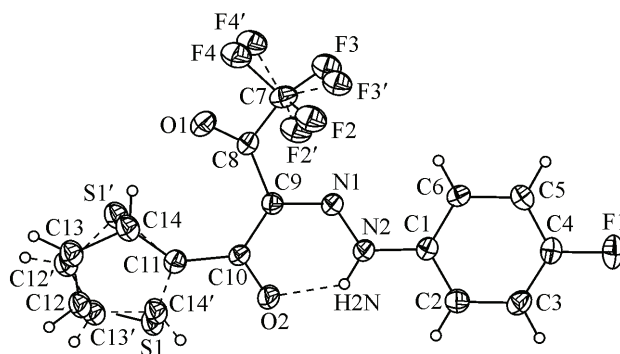
Вычислено, %: С 48,84, Н 2,33, F 22,09, N 8,14, S 9,30, найдено, %: С 48,55, Н 2,45, F 21,89, N 8,44, S 9,07.

Рентгеноструктурное исследование $C_{14}H_8F_4N_2O_2S$ проведено на дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD ($T = 296$ К, λMoK_{α} -излучение, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$).

Кристаллы $C_{14}H_8F_4N_2O_2S$ желтые, при $T = 296$ К: $a = 8,2723(6)$, $b = 9,3009(7)$, $c = 9,9895(7)$ Å, $\alpha = 79,224(2)$, $\beta = 75,851(2)$, $\gamma = 72,337(2)^\circ$, $V = 704,83(9)$ Å³, пространственная группа $P\bar{1}$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,622$ г/см³, $\mu = 0,286$ мм⁻¹. В табл. 1 приведены основные результаты рентгеноструктурного эксперимента и расчетов. Все кристаллографические данные (CIF-файл) депонированы в CCDC, откуда могут быть свободно получены по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, CCDC депозитный номер указан в табл. 1.

Перспективный вид молекулы $C_{14}H_8F_4N_2O_2S$ в кристалле с нумерацией неводородных атомов

Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов по программе SHELXTL-2001 [8]. Атом водорода, который участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи, локализован на разностном синтезе электронной плотности, положение остальных атомов водорода рассчитано геометрически и уточнялось в модели "наездника".



Обсуждение результатов. По результатам рентгеноструктурного исследования синтезированный нами β -дикетон является 4-трифтор-2-[2-(4-фторфенил)гидрозин-1-илиден]-1-(тиофен-2-ил)-бутан-1,3-дионом. Перспективный вид молекулы с нумерацией неводородных атомов представлен на рисунке, основные геометрические параметры (длины связей и валентные углы) — в табл. 2. Атомы фтора CF_3 -группы и пятичленный гетероцикл молекулы при комнатной температуре разупорядочены по двум кристаллографическим позициям (соотношение заселенностей позиций для атомов фтора 1:1 и для атомов гетероцикла 7:3). К сожалению, понижение температуры монокристалла приводит к его механическому разрушению.

В молекуле имеется достаточно прочная внутримолекулярная водородная связь типа $N-H \dots O$ между атомами $N(2)$ и $O(2)$ (расстояния $N \dots O$ 2,533(3), $N-H$ 0,96, $H \dots O$ 1,79 Å, угол NHO 131°).

За счет указанной выше внутримолекулярной водородной связи образуется плоский 6-членный цикл $O(2)H(2N)N(2)N(1)C(9)C(10)$. Геометрические параметры этого цикла (длины связей, валентные и торсионные углы) близки к соответствующим среднестатистическим зна-

Т а б л и ц а 2

Избранные значения длин связей (d , Å) и валентных углов (ω , град.) в молекуле $C_{14}H_8F_4N_2O_2S$

Связь	d	Связь	d	Связь	d
S(1)—C(11)	1,709(2)	N(1)—N(2)	1,296(3)	C(10)—C(11)	1,456(3)
S(1)—C(12)	1,716(1)	N(1)—C(9)	1,330(4)	C(11)—C(14)	1,360(2)
S(1')—C(12')	1,710(2)	N(2)—C(1)	1,401(3)	C(11)—C(14')	1,375(2)
S(1')—C(11)	1,713(1)	C(13')—C(14')	1,425(2)	C(12)—C(13)	1,362(2)
O(1)—C(8)	1,203(4)	C(7)—C(8)	1,566(4)	C(13)—C(14)	1,428(2)
O(2)—C(10)	1,237(4)	C(8)—C(9)	1,458(4)	C(12')—C(13')	1,359(2)
		C(9)—C(10)	1,479(4)		
Валентный угол	ω	Валентный угол	ω	Валентный угол	ω
C(11)—S(1)—C(12)	91,44(6)	C(7)—C(8)—C(9)	117,5(2)	C(10)—C(11)—S(1)	115,9(1)
C(11)—S(1')—C(12')	91,64(7)	N(1)—C(9)—C(8)	110,6(3)	C(14)—C(11)—S(1)	112,18(8)
N(2)—N(1)—C(9)	121,6(3)	N(1)—C(9)—C(10)	123,3(3)	C(14')—C(11)—S(1')	111,63(7)
N(1)—N(2)—C(1)	120,6(2)	C(8)—C(9)—C(10)	125,8(3)	C(13)—C(12)—S(1)	112,14(9)
C(6)—C(1)—N(2)	122,2(2)	O(2)—C(10)—C(9)	117,5(3)	C(12)—C(13)—C(14)	111,9(1)
C(2)—C(1)—N(2)	117,2(2)	O(2)—C(10)—C(11)	116,2(3)	C(11)—C(14)—C(13)	112,3(2)
F(1)—C(4)—C(3)	118,8(2)	C(9)—C(10)—C(11)	126,2(2)	C(13')—C(12')—S(1')	112,45(8)
F(1)—C(4)—C(5)	118,5(2)	C(10)—C(11)—C(14)	131,9(2)	C(12')—C(13')—C(14')	112,1(2)
O(1)—C(8)—C(7)	116,5(3)	C(10)—C(11)—C(14')	116,8(2)	C(11)—C(14')—C(13')	112,2(2)
O(1)—C(8)—C(9)	126,0(3)				

чениям, что указывает на его стабильность. В то же время наличие достаточно объемистых заместителей при атомах C(9) и C(10) приводит к стерическому напряжению молекулы и, как следствие, к существенной деформации валентных углов O(1)—C(8)—C(9), C(8)—C(9)—C(10) и C(9)—C(10)—C(11), а также к развороту заместителя при атоме C(9) относительно одинарной связи C(8)—C(9) (торсионный угол C(7)—C(8)—C(9)—N(1) составляет $-25,4(4)^\circ$). Разворот заместителей при атомах C(10) и N(2) относительно соответствующих одинарных связей весьма незначительный (торсионные углы O(2)—C(10)—C(11)—S(1) и N(1)—N(2)—C(1)—C(6) равны $-5,8(3)$ и $-7,6(4)^\circ$ соответственно). Таким образом, в кристалле молекула имеет уплощенную форму, что может быть обусловлено как внутримолекулярными эффектами (сопряжение двойных связей и внутримолекулярная водородная связь), так и влиянием кристаллического поля (упаковкой молекул).

Таким образом, методом PCA доказано, что 4-трифтор-2-[2-(4-фторфенил)гидрозин-1-илиден]-1-(тиофен-2-ил)-бутан-1,3-дион в кристалле принимает гидразо-форму. Одна из кето-групп участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи типа N—H...O. Более того, атом N(1) экранирован CF₃-группой и тоже не может участвовать в координации атома металла. Таким образом, для координации свободной остается только одна кето-группа. Следовательно, исследованный нами β-дикетон может быть использован только как монодентатный лиганд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Махмудов К.Т. Исследование и аналитическое применение комплексов меди(II) с азопроизводными β-дикетонов: Дис. ... канд. хим. наук. – Баку, 2006.
2. Байдина И.А., Куратьева Н.В., Стабников П.А., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 537.
3. Шишкина С.В., Баумер В.Н., Шишкин О.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 1. – С. 156.
4. Шарикова О.Г., Наумов Д.Ю., Шведенков Ю.Г. и др. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 4. – С. 701.
5. Магеррамов А.М., Алиева Р.А., Марданова В.И. и др. // Координац. химия. – 2011. – **37**, № 4. – С. 268.
6. Магеррамов А.М., Алиева Р.А., Бахманова Ф.Н. и др. // Координац. химия. – 2011. – **37**, № 1. – С. 46.
7. Гусейнов Ф.Е. Исследование и аналитическое применение комплексообразования РЗЭ с азопроизводными пирогаллола и хромотроповой кислотой: Дис. ... док. хим. наук. – Баку, 2007.
8. *Sheldrick G.M.* // SHELXTL. Version. 6.12. Structure Determination Software Suite. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2001.