

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.1:562-386:548.736

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ИОДМЕРКУРОЦИКЛИЗАЦИИ
2-АЛКЕНИЛТИОПИРИДИНОВ© 2008 П. А. Слепухин^{1*}, Д. Г. Ким², В. Н. Чарушин¹¹Институт органического синтеза УрО РАН им И. Я. Постовского, Екатеринбург²Южно-Уральский государственный университет, Челябинск

Статья поступила 31 января 2008 г.

С доработки — 14 марта 2008 г.

Проведены рентгеноструктурные исследования продуктов реакции 2-алкенилтиопиридинов с иодидом ртути. Показано, что продукты являются ртутьорганическими производными солей 2,3-дигидро-1,2,4-триазоло[3,2-*a*]пиридиния.

Ключевые слова: 2-алкенилтиопиридины, иодид ртути, иодмеркуроциклизация, ртутьорганические соединения, соли 2,3-дигидро-1,2,4-триазоло[3,2-*a*]пиридиния.

Реакции электрофильного присоединения галогенидов ртути к олефинам являются удобным методом синтеза ртутьорганических соединений. Они занимают важное место в арсенале методов препаративной органической химии, а ртутьорганические соединения находят практическое применение, в частности, в качестве фунгицидов и протравителей семян [1]. Развитие фундаментальных представлений в области химии ртутьорганических соединений предопределяет интерес к их структурным исследованиям. При этом следует отметить, что иодмеркуроорганические соединения в структурном плане исследованы недостаточно. Так, в электронной версии Кембриджской базы структурных данных за 2006 г. приводятся данные о более чем тысяче исследованных структур со связью С—Hg, и лишь 27 из них содержат фрагмент С—Hg—I [2].

Целью данной работы явились рентгеноструктурные исследования продуктов взаимодействия HgI₂ (красная кристаллическая тетрагональная модификация) с 2-аллилтио- (1а) и 2-(2'-метилпропил-3')тиопиридином (1б). Данные по методу получения этих веществ (2а и 2б соответственно) опубликованы ранее [3], однако строгие доказательства их структуры отсутствовали. Для проведения РСА были получены монокристаллы продуктов реакции, выращенные из ДМФА.

Экспериментальные данные. Исследование соединения 2а проведено для обломка кристалла призматической формы светло-желтого цвета размером 0,58×0,13×0,05 мм, соединения 2б — для кристалла призматической формы светло-желтого цвета размером 0,24×0,18×0,11 мм. Рентгеноструктурный анализ соединений выполнен на автоматическом четырехкратном дифрактометре "Xcalibur 3", оборудованном CCD детектором. Температура съемки 295 К, длина волны используемого излучения — 0,71073 Å (MoK_α). Сбор и обработка данных проведены по стандартной процедуре [4], поправка на абсорбцию введена аналитически по модели многогранного кристалла [5]. Решение и уточнение структуры осуществлялось с использованием пакета программ SHELX [6]. Уточнение проведено полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами по модели наездника. Основные параметры структурных экспериментов приведены в табл. 1, избранные длины связей и валентные углы — в табл. 2 и 3.

* E-mail: slepukhin@ios.uran.ru

Т а б л и ц а 1

Основные параметры структурных экспериментов

Параметр	2a	2б
Брутто-формула	$C_{16}H_{18}Hg_4I_8N_2S_2$	$C_{18}H_{22}Hg_4I_8N_2S_2$
Формульная масса	2120,00	2148,06
Сингония	Триклинная	
Пространственная группа	$P-1$	
Параметры элементарной ячейки	8,5652(2), 10,5644(4),	8,5010(4), 10,0544(6),
$a, b, c, \text{Å}$	11,1477(4)	11,8718(7)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	63,185(3), 81,064(2), 73,807(3)	110,004(5), 98,472(4), 95,846(4)
Объем $\text{Å}^3, Z$	864,02(5), 1	930,35(9), 1
Плотность (рассчитанная), г/см^3	4,074	3,834
Коэффициент абсорбции $\mu, \text{мм}^{-1}$	24,992	23,213
$F(000)$	904	920
Угол сканирования $\theta, \text{град.}$	2,91—28,28	3,01—27,10
Полнота эксперимента на углах θ	97,9 % (28,28°)	98,2 % (26,0°)
Индексы	$-11 < h < 11, -14 < k < 10,$ $-14 < l < 13$	$-10 < h < 10, -10 < k < 12,$ $-15 < l < 11$
Отражений собрано	7829	6780
Независимых отражений	4192 ($R_{\text{int}} = 0,0223$)	4020 ($R_{\text{int}} = 0,0496$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	3330	3147
Значений / ограничений / параметров	4192 / 0 / 145	4020 / 0 / 155
S по F^2	1,001	1,003
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0317, wR_2 = 0,0834$	$R_1 = 0,0442, wR_2 = 0,1160$
R -факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0,0414, wR_2 = 0,867$	$R_1 = 0,0572, wR_2 = 0,1217$
Коэффициент экстинкции	—	0,0026(3)
Макс. / мин. электронная плотность, $e/\text{Å}^3$	1,954 / -1,789	2,805 / -2,929

Т а б л и ц а 2

Некоторые длины связей d (Å) и валентные углы ω (град.) структуры 2a

Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Hg(1)—C(8)	2,116(8)	I(3)—Hg(2)—I(4)	124,74(14)	N(1)—C(5)—C(4)	119,7(6)
Hg(1)—I(1)	2,6118(5)	I(3)—Hg(2)—I(2)	102,28(17)	N(1)—C(5)—S(1)	114,1(5)
Hg(2)—I(3)	2,692(4)	I(4)—Hg(2)—I(2)	112,87(14)	C(4)—C(5)—S(1)	126,1(6)
Hg(2)—I(4)	2,711(4)	I(3)—Hg(2)—I(2)#1	103,33(12)	C(7)—C(8)—Hg(1)	114,6(5)
Hg(2)—I(2)	2,894(5)	I(4)—Hg(2)—I(2)#1	113,14(18)	C(7)—C(6)—S(1)	109,0(5)
Hg(2)—I(2)#1	2,924(5)	I(2)—Hg(2)—I(2)#1	96,30(11)	N(1)—C(7)—C(8)	110,3(6)
S(1)—C(5)	1,724(7)	Hg(2)—I(2)—Hg(2)#1	83,70(11)	N(1)—C(7)—C(6)	106,3(5)
S(1)—C(6)	1,799(7)	C(8)—Hg(1)—I(1)	169,6(2)	N(1)—C(1)—C(2)	120,0(8)
N(1)—C(1)	1,344(9)	C(5)—S(1)—C(6)	91,6(3)	C(3)—C(4)—C(5)	118,6(8)
N(1)—C(5)	1,352(8)	C(1)—N(1)—C(5)	121,0(6)	C(3)—C(2)—C(1)	119,8(7)
N(1)—C(7)	1,506(8)	C(1)—N(1)—C(7)	124,0(6)	C(8)—C(7)—C(6)	112,9(7)
C(5)—C(4)	1,385(9)	C(5)—N(1)—C(7)	114,9(5)	C(2)—C(3)—C(4)	120,8(7)
C(4)—C(3)	1,375(11)				
C(2)—C(3)	1,346(13)				
C(2)—C(1)	1,374(11)				
C(6)—C(7)	1,509(9)				
C(8)—C(7)	1,507(12)				

Операции симметрии: #1 $-x-1, -y+2, -z$.

Некоторые длины связей d (Å) и валентные углы ω (град.) структуры **2b**

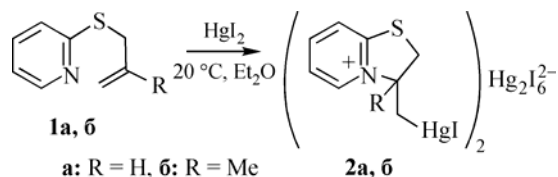
Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Hg(1)—C(8)	2,107(10)	I(3)—Hg(2)—I(2)	118,14(3)	C(1)—C(2)—C(3)	117,6(10)
Hg(1)—I(1)	2,6187(8)	I(2)—Hg(2)—I(2)#1	90,87(2)	N(1)—C(5)—C(4)	119,6(10)
Hg(2)—I(4)	2,6830(8)	I(3)—Hg(2)—I(2)#1	101,41(3)	C(6)—C(7)—S(1)	108,1(6)
Hg(2)—I(3)	2,6841(9)	I(4)—Hg(2)—I(2)#1	106,33(3)	C(1)—N(1)—C(5)	121,7(9)
Hg(2)—I(2)#1	3,1507(11)	I(4)—Hg(2)—I(2)	110,21(3)	C(1)—N(1)—C(6)	114,9(7)
I(2)—Hg(2)	2,8101(9)	I(4)—Hg(2)—I(3)	123,01(3)	N(1)—C(6)—C(7)	103,6(7)
I(2)—Hg(2)#1	3,1507(11)	Hg(2)—I(2)—Hg(2)#1	89,13(2)	C(9)—C(6)—C(7)	110,2(8)
S(1)—C(1)	1,725(10)	C(8)—Hg(1)—I(1)	176,4(3)	N(1)—C(6)—C(8)	107,4(7)
S(1)—C(7)	1,798(10)	C(1)—S(1)—C(7)	91,0(4)	C(9)—C(6)—C(8)	111,9(8)
N(1)—C(5)	1,349(12)	C(6)—C(8)—Hg(1)	116,9(6)	N(1)—C(1)—S(1)	114,6(7)
N(1)—C(6)	1,523(13)	C(9)—C(6)—N(1)	109,9(8)	N(1)—C(1)—C(2)	120,9(9)
N(1)—C(1)	1,335(12)	C(2)—C(1)—S(1)	124,5(8)	C(5)—N(1)—C(6)	123,1(8)
C(2)—C(3)	1,423(15)	C(8)—C(6)—C(7)	113,4(8)		
C(6)—C(7)	1,536(13)				
C(6)—C(9)	1,503(13)				
C(8)—C(6)	1,535(12)				
C(1)—C(2)	1,379(14)				
C(5)—C(4)	1,377(17)				
C(4)—C(3)	1,345(17)				

Операции симметрии: #1 $-x, -y, -z+1$.

Результаты рентгеноструктурных экспериментов зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных под номерами CCDC 670566 (**2a**) 670565 (**2b**). Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Обсуждение результатов. Как показало исследование, взаимодействие азинов **1a, б** с HgI_2 приводит к образованию производных 2,3-дигидроиазоло[3,2-*a*]пиридиния (**2a, б**) общей формулой $[\text{HetHgI}]_2(\text{Hg}_2\text{I}_6)$ (рис. 1). Длины связей и валентные углы в органической части соединений близки к стандартным. Измеренные средние длины связи $\text{Hg}-\text{C}$ для обоих соединений составляет 2,11(1) Å, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{S}$ 1,73(2) Å, CH_2-S 1,79(1) Å.

Противоионом является двухзарядный ион $\text{Hg}_2\text{I}_6^{2-}$, который связан укороченными контактами с фрагментом $-\text{CH}_2\text{HgI}$, что приводит к образованию полимерных цепочек из атомов Hg и I (схема 1).

Схема 1. Циклизация 2-аллилтиопиридинов под действием HgI_2

Измеренные усредненные длины связей между атомом ртути и мостиковым атомом иода в комплексном анионе равны 2,92(5) Å, между атомом ртути и концевым атомом иода — 2,70(5) Å. Атомы ртути комплексного аниона характеризуются разупорядоченностью по двум позициям с коэффициентами заселенности 0,5 для каждого положения. Расстояние между этими положениями мало (0,288 Å для **2a**, 0,443 Å для **2b**), поэтому возникновение разупорядоченности в этом случае может быть обусловлено динамическим изменением геометрии аниона

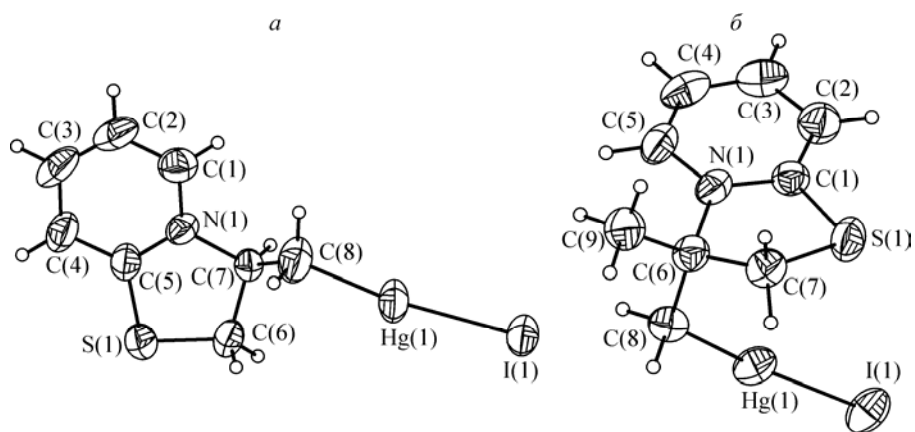


Рис. 1. Строение молекул **2a** (а) и **2b** (б) согласно данным РСА

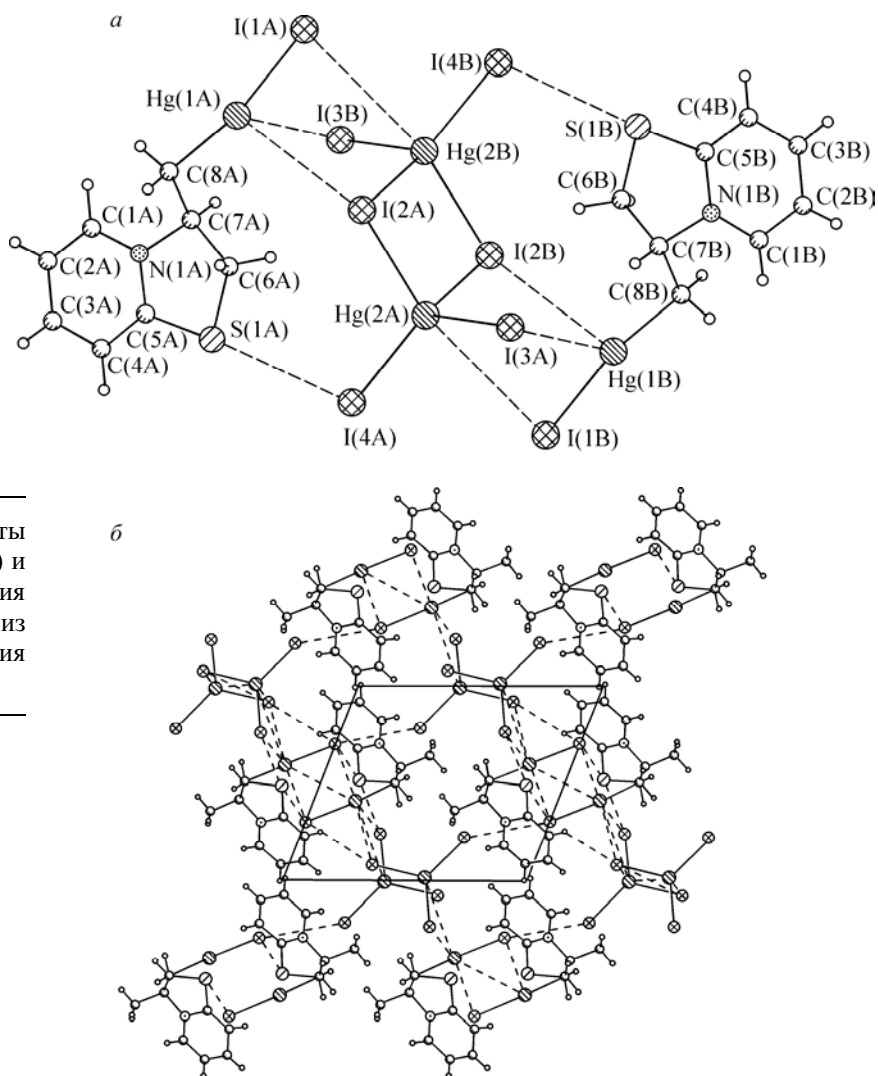


Рис. 2. Укороченные контакты в упаковке соединения **2a** (а) и фрагмент упаковки соединения **2b** (б) (показана только одна из двух позиций разупорядочения атомов ртути)

$\text{Hg}_2\text{I}_4^{2-}$. Причины такого поведения атома ртути остаются неясными, но можно предположить, что они, по-видимому, связаны с наличием многочисленных укороченных контактов $\text{X}\dots\text{I}$, нарушающих симметрию связей в комплексном анионе. Так, атомы ртути, входящие в катионную часть, образуют укороченные контакты с атомами иода соседних катионов и анионов со средним расстоянием $\text{Hg}\dots\text{I}$ 3,50(5) Å (рис. 2).

Атомы серы гетероциклической системы образуют контакты с атомами иода в вершинах комплексного аниона, среднее расстояние S...I 3,67(5) Å. С учетом того, что атом серы гетероцикла несет значительный положительный заряд, энергия таких контактов может быть весьма существенной.

Таким образом, в работе показано, что взаимодействие 2-аллилтиопиридинов с HgI₂ протекает с образованием ртутьорганических производных 2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиридиния, структура которых характеризуется наличием многочисленных укороченных контактов с участием атомов иода и ртути, за счет которых формируются полимерные цепочки —Hg—I—Hg—I—. Исследованию электрофизических свойств полученных соединений будет посвящено отдельное сообщение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Comprehensive organometallic chemistry* / Ed. G. Wilkinson. – v. 2. – Oxford, 1982. – P. 864 – 869.
2. *Cambridge Structural Database*. Version 5.27. University of Cambridge, UK.
3. Ким Д.Г., Слепухин П.А. // *Химия гетероцикл. соединений*. – 1999. – № 12. – С. 1694.
4. *CrysAlis CCD*, Version 1.171.29.9, release 23-03-2006. – Oxford Diffraction Ltd., 2006.
5. Clark R.C., Reid J.S. // *Acta Crystallogr.* – 1995. – **A51**. – P. 887.
6. *Sheldrick G.M.* SHELX-97, release 97-2. – Germany, University of Göttingen, 1998.