

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.73;547.7

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ КАРТИРОВАНИЕ В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОМ ДИЗАЙНЕ. 5. ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ГИДРОХЛОРИДА 2-ГИДРОКСИ-3-ТРИФТОРАЦЕТИЛИМИДАЗО[1,2-*a*]ПИРИДИНА ПРИ 180 К

© 2001 г. В. Б. Рыбаков¹, С. И. Троянов, Е. В. Бабаев, О. С. Мазина, Л. А. Асланов

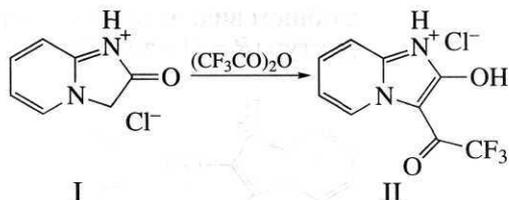
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 23.11.2000 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение гидрохлорида 2-гидрокси-3-трифторацетилимидазо[1,2-*a*]пиридина $C_9H_6F_3ClN_2O_2$ при 180 К. Структура решена прямыми методами и уточнена МНК до $R = 0.0296$. Одной из особенностей строения кристалла является образование системы водородных связей: $N-H \cdots Cl^-$ с параметрами $N \cdots Cl$ 3.09, $N-H$ 0.83, $H \cdots Cl$ 2.33 Å, $N-H \cdots Cl$ 153° и $O-H \cdots Cl^-$ с параметрами $O \cdots Cl$ 2.87, $O-H$ 0.95, $H \cdots Cl$ 1.92 Å, $O-H \cdots Cl$ 178°, причем атомы хлора связаны с исходным разными симметрическими преобразованиями.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа служит продолжением серии исследований гетероциклических соединений, которые обладают способностью вступать в реакции циклизации и трансформации циклов [1–8]. В одном из предыдущих сообщений [6] описано строение соли гидрохлорида 2-окси-2,3-дигидроимидазо[1,2-*a*]пиридина $C_7H_7ClN_2O$ (I), которая является исходным продуктом для получения гидрохлорида 2-гидрокси-3-трифторацетилимидазо[1,2-*a*]пиридина $C_9H_6F_3ClN_2O_2$ (II). Синтез II осуществлен обработкой I трифторуксусным ангидридом по реакции

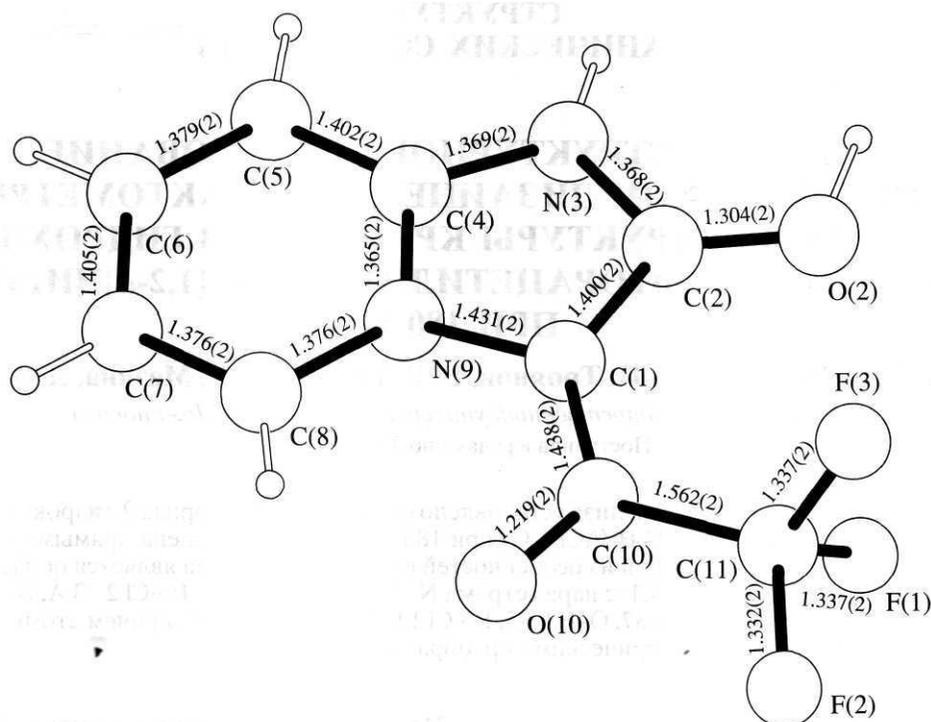


В реакционном сосуде образовались бесцветные кристаллы призматического габитуса. При попытке извлечь кристаллы из маточного раствора последние полностью растрескивались в течение 30 с. Из-за высокой летучести трифторуксусного ангидрида работы по отбору кристаллов для целей рентгеноструктурного анализа проводились в струе охлажденного азота под бинокулярным микроскопом в поляризованном свете.

¹E-mail: rybakov@biocryst.phys.msu.su

Позиционные параметры атомов ($\times 10^4$) и их эквивалентные изотропные тепловые параметры $U_{\text{экв}}/U_{\text{изо}}$ ($\text{Å}^2 \times 10^3$) для молекулы II

| Атом | x | y | z | $U_{\text{экв}}/U_{\text{изо}}$ |
|-------|---------|----------|----------|---------------------------------|
| Cl | 4755(1) | 1286(1) | 1458(1) | 31(1) |
| C(1) | 3540(1) | 4336(3) | 2447(1) | 20(1) |
| C(2) | 3885(1) | 6417(3) | 2227(1) | 20(1) |
| O(2) | 3887(1) | 7359(2) | 1538(1) | 25(1) |
| N(3) | 4231(1) | 7391(2) | 2873(1) | 21(1) |
| C(4) | 4123(1) | 6006(3) | 3505(1) | 21(1) |
| C(5) | 4354(1) | 6330(3) | 4286(1) | 26(1) |
| C(6) | 4148(1) | 4654(3) | 4803(1) | 30(1) |
| C(7) | 3721(1) | 2694(3) | 4548(1) | 31(1) |
| C(8) | 3501(1) | 2434(3) | 3778(1) | 26(1) |
| N(9) | 3704(1) | 4117(2) | 3262(1) | 20(1) |
| C(10) | 3099(1) | 2626(3) | 2024(1) | 22(1) |
| O(10) | 2867(1) | 733(2) | 2301(1) | 31(1) |
| C(11) | 2904(1) | 3220(3) | 1149(1) | 26(1) |
| F(1) | 2773(1) | 5869(2) | 1006(1) | 34(1) |
| F(2) | 2434(1) | 1766(2) | 885(1) | 45(1) |
| F(3) | 3305(1) | 2518(2) | 743(1) | 35(1) |
| H(2) | 4186(9) | 8630(40) | 1523(12) | 49(5) |
| H(3) | 4488(8) | 8570(40) | 2893(10) | 37(5) |
| H(5) | 4635(7) | 7800(40) | 4407(10) | 31(4) |
| H(6) | 4300(7) | 4780(40) | 5344(10) | 36(4) |
| H(7) | 3585(8) | 1560(40) | 4901(11) | 37(4) |
| H(8) | 3208(7) | 1230(30) | 3562(9) | 29(4) |



Строение гетероциклического катиона II.

По сведениям из Кембриджского банка структурных данных [9] рентгеноструктурный анализ II ранее не проводился.

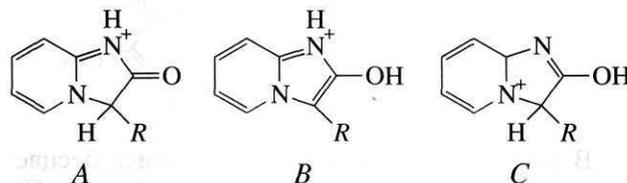
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы соединения II принадлежат к моноклинной сингонии. Параметры элементарной ячейки определены и уточнены по 1097 рефлексам в области углов θ $5^\circ \dots 25^\circ$ на автоматическом дифрактометре IPDS (λ MoK α , графитовый монохроматор) при $T = 180(2)$ K: $a = 23.761(5)$, $b = 4.856(1)$, $c = 17.713(4)$ Å, $\beta = 100.41(3)^\circ$, $V = 2010.1(7)$ Å 3 , $Z = 8$, пр. гр. $C2/c$, $d_{\text{выч}} = 1.762$ г/см 3 , $\mu(\lambda\text{Mo}) = 0.415$ мм $^{-1}$. На том же дифрактометре и при той же температуре методом ω -сканирования в области углов θ $3.16^\circ \dots 26.19^\circ$ измерено 4505 отражений с $I \geq 2\sigma(I)$. Обработка экспериментального набора дифракционных данных проводилась по комплексу программ X-RED-107. Координаты неводородных атомов были получены с использованием прямых методов и уточнены МНК в анизотропном приближении по программному комплексу SHELX97 [10]. Позиции всех атомов водорода были локализованы из разностного фурье-синтеза электронной плотности. Структура уточнена МНК в анизотропном (для атомов Н изотропном) приближении до $R1 = 0.0296$ ($wR2 = 0.0642$). Координаты атомов и их изотропные тепловые параметры, эквивалентные соответствующим анизотропным, представлены в таблице. Остаточная элект-

ронная плотность имеет значения $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.240$ и $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.184$ е/Å 3 . Изображение катиона (с нумерацией атомов) получено с использованием программы PLUTON96 [11] и показано на рисунке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Противоионом в соединении II служит хлорид-анион. Гетероциклический катион имеет планарное строение; наибольшее отклонение атомов от плоскости бицикла составляет 0.015(1) Å. Структуру солей I и II в общем виде можно представить одной из трех структур ($R = \text{H}$ или COCF_3):

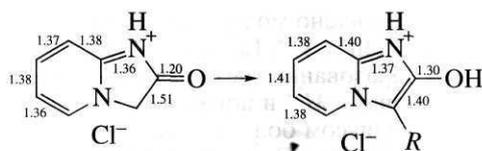


Как мы установили ранее [6], структура соли I относится к типу A. Между тем структуру соли II (получаемой ацилированием I) следует однозначно отнести к типу B, а не к типу C. Об этом свидетельствует локализация протонов у атомов N(3) и O(2) и отсутствие протона у атома C(1).

Интересно сопоставить структурные изменения при ацилировании $I \rightarrow II$. При сопоставлении длин связей в исследованных катионах можно заметить, что в шестичленном гетероцикле II

квазидиеновый фрагмент C(5)C(6)C(7)C(8) становится более контрастным, чем в I. Протонирование экзоциклического атома O приводит к перераспределению длин связей в пятичленном цикле.

В частности, длина связи (C2)–O(2) увеличивается, а длина связи C(1)–C(2) уменьшается в соответствии с ожидаемым распределением длин связей в кетонном (I) и енольном (II) соединениях. Можно заключить, что введение группы COCF₃ к атому C(1) в кетонной форме A приводит к повышению кислотности оставшегося протона и стабилизации енольной формы B. Вместе с тем группа COCF₃, по-видимому, слабо сопряжена с енольным фрагментом в II, поскольку длина связи C(1)–C(10) (гетероцикл–ацил) достаточно велика (1.44 Å).



I (форма A)

II (форма B, R = COCF₃)

Еще одной особенностью строения II является образование системы водородных связей: из них N(3)–H(3)⋯Cl⁻ с параметрами N(3)⋯Cl⁻ 3.09, N(3)–H(3) 0.83, H(3)⋯Cl⁻ 2.33 Å, N(3)–H(3)⋯Cl⁻ 153°, причем атом хлора имеет симметричное преобразование (1 – x, 1 + y, 1/2 – z). Вторая O(2)–H(2)⋯Cl⁻ с параметрами O(2)⋯Cl⁻ 2.87, O(2)–H(2) 0.95, H(2)⋯Cl⁻ 1.92 Å, O(2)–H(2)⋯Cl⁻ 178°, а атом хлора имеет отличное от первого симметрическое преобразование (x, 1 + y, z).

Авторы признательны профессору института химии Берлинского университета им. Гумбольдта

Э. Кемницу за любезно предоставленную возможность проведения дифрактометрического эксперимента, а также выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку в оплате лицензии на пользование Кембриджским банком структурных данных (грант № 99-07-90133) и поддержку синтетических исследований (грант № 99-03-33076).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабаев Е.В., Ефимов А.В., Жуков С.Г., Рыбаков В.Б. // Химия гетероцикл. соединений. 1998. № 7. С. 983.
2. Babaev E.V., Bozhenko S.V., Maiboroda D.A. et al. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1997. V. 106(11). P. 631.
3. Zhukov S.G., Rybakov V.B., Babaev E.V. et al. // Acta Cryst. C. 1997. V. 53. P. 1909.
4. Бабаев Е.В., Боженко С.В., Жуков С.Г., Рыбаков В.Б. // Химия гетероцикл. соединений. 1997. № 8. С. 1105.
5. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 6. С. 1067.
6. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 1. С. 108.
7. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 2. С. 292.
8. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 3. С. 435.
9. Allen F.H., Kennard O. // Chem. Des. Autom. News. 1993. V. 8. P. 31.
10. Sheldrick G.M. SHELX97. Programs for the Solution and Refinement of the Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
11. Spek A.L. PLUTON96. Molecular Graphics Program. University of Utrecht, Netherlands, 1996.