

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73:547.794.3:543.4

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 2-МОРФОЛИНО-5-ТРИФТОРМЕТИЛ-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА

П. А. Слепухин, Л. Н. Баженова, Е. Б. Летова, В. И. Филякова

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: vif@ios.uran.ru

Статья поступила 12 января 2015 г.

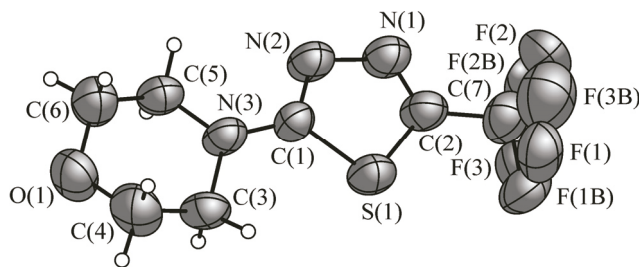
Методом РСА определены особенности молекулярной и кристаллической структур 2-морфолино-5-трифторметил-1,3,4-тиадиазола — основного вещества стандартного образца состава трифторметилморфолинотиадиазола для количественного элементного анализа фторорганических соединений.

DOI: 10.15372/JSC20150725

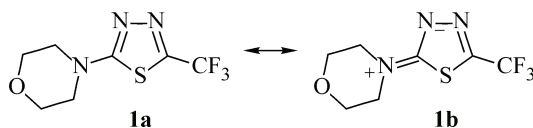
Ключевые слова: 2-морфолино-5-трифторметил-1,3,4-тиадиазол, стандартный образец, рентгеноструктурный анализ.

Ранее 2-морфолино-5-трифторметил-1,3,4-тиадиазол **1** был предложен нами в качестве материала стандартного образца (СО) состава трифторметилморфолинотиадиазола для количественного элементного анализа фторорганических соединений [1]. Разработанный СО аттестован с утверждением типа ГСО, МСО и СО КООМЕТ [2—4].

Данная работа посвящена рентгеноструктурному исследованию тиадиазола **1**, информация о котором ограничена работой [5], где представлены методика синтеза, данные элементного анализа, масс-, ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F спектров. Монокристаллы **1** получены кристаллизацией из раствора гексан—хлороформ (3:1). Исследование проведено для бесцветного призматического кристалла 0,47×0,36×0,29 мм на автоматическом рентгеновском дифрактометре Xcalibur 3 с CCD-детектором по стандартной процедуре (295(2) К, MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом в 1°). Поправку на поглощение не вводили. Структуру решали и уточняли с использованием пакета программ SHELX-97 [6] по F^2 . Неводородные атомы решены прямым методом в анизотропном приближении, атомы водорода добавлены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с использованием модели наездника с зависимыми тепловыми параметрами. Основные параметры структурного эксперимента: сингония моноклинная, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 8,4566(10)$, $b = 11,5984(13)$, $c = 20,5634(16)$ Å, $\beta = 91,177(8)^\circ$, $V = 2016,5(4)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,576$ г/см³, $\mu = 0,342$ мм⁻¹. Область сканирования: $26,37 \geq \theta \geq 2,65^\circ$. Отражений собрано 15345, из них независимых 4076 ($R_{\text{int}} = 0,0636$), в том числе 1465 с $I > 2\sigma(I)$, комплектность 98,9 % (для $\theta \leq 26,37^\circ$), $S = 1,003$. Окончательные R -факторы: $R_1 = 0,0433$, $wR_2 = 0,0699$ (по отражениям с $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0,1398$, $wR_2 = 0,0778$ (по всем отражениям). Пики остаточной электронной плотности: $\Delta e = 0,236$ и $-0,201$ е/Å³. В элементарной ячейке две кристаллографически независимых молекулы **1**. Общий вид одной из них приведен на рисунке, атомы второй молекулы обозначены дополнительным индексом "А". Стереометрия молекул совпадает в пределах погрешности измерений, при этом молекулы являются пространственными антиподами из-за обращения конформации морфолинового цикла относительно плоскости тиадиазольного кольца. CF_3 -группы сильно разупорядочены, вызывая большие по-

Соединение **1** в тепловых эллипсоидах 50%-ой вероятности

грешности в определении длин связей C—F и F₃C—C_{Ar}. Вследствие влияния заместителей триазольный цикл асимметричен. Из-за акцепторного эффекта CF₃-группы связи N(1)—C(2) и S(1)—C(2) на 0,02—0,03 Å короче связей N(2)—C(1) и S(1)—C(1) соответственно. Эффект сопряжения с азотом морфолильного заместителя проявляется в сокращении длины связи C(1)—N(3) до величины 1,34 Å, что лучше согласуется с табличным значением для связи C_(sp²)—N_(sp²), чем со связью C_(sp²)—N_(sp³) [7]. Следовательно, для рассматриваемого соединения, наряду с канонической структурой **1a**, следует признать весьма существенным вклад цвиттер-ионной формы **1b**.



Результаты рентгеноструктурного исследования, включая координаты атомов, таблицы длин связей и валентных углов соединения, зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 1021538 и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Работа выполнена в рамках Федеральной программы по поддержке ведущих научных школ (грант № НШ-3656.2014.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженова Л.Н., Кириченко В.Е., Летова Е.В. и др. // Тез. докл. XIII конф. "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение". – Н. Новгород, 2007. – С. 128.
2. Сертификат № 3459/1 об утверждении типа ГСО 8853-2007. // Государственный реестр Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии. – М., 2007.
3. Сертификат № 3459 об утверждении типа МСО 1368-2007. // Реестр межгосударственных стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов государств-участников "Соглашения о согласованной политике в области стандартизации, метрологии и сертификации". – Минск, 2007.
4. Международный банк данных СО состава, свойств веществ и материалов (Центральный секретариат, Берлин, Германия).
5. Васильева Е.Б., Филякова В.И., Сидорова Л.П. и др. // Журн. орг. химии. – 2005. – **41**, № 10. – С. 1553.
6. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112.
7. International Tables for Crystallography. – 2006. – Vol. C, Chapter 9.5. – P. 790 – 811.