

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.79:548.73

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
4,4,4-ТРИФТОР-3,3-ДИГИДРОКСИ-1-ТИОФЕН-2-ИЛ-БУТАН-1-ОНЕ© 2008 С. В. Шишкина*, Ю. В. Тищенко, Н. Л. Караваева,
Н. В. Погорелова, О. В. Шишкин

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков

Статья поступила 24 сентября 2007 г.

Рентгеноструктурное исследование и квантово-химические расчеты гидратированной формы 2-теноилтрифторацетона показали, что плоская дикетонная форма ТТА, обнаруженная в комплексах с металлами, не характерна для свободного лиганда. Гидратированная молекула ТТА содержит две геминальные гидроксигруппы и имеет неплоское строение, стабилизированное внутримолекулярной водородной связью.

Ключевые слова: 4,4,4-трифтор-3,3-дигидрокси-1-тиофен-2-ил-бутан-1-оне, 2-теноилтрифторацетон, конформация, рентгеноструктурный анализ, квантово-химические расчеты.

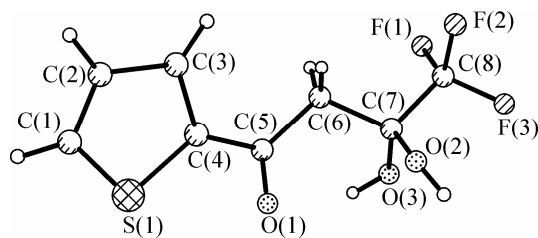
Способность β -дикетонов образовывать комплексы со многими металлами, включая уран, стимулировала синтез этих соединений и исследование их физических и химических свойств. Из полученных β -дикетонов одним из наиболее широко применяемых для разделения и очистки металлов является теноилтрифторацетон (ТТА) [1]. Исследовано взаимодействие ТТА со многими металлами, а строение комплексов с европием и медью доказано с помощью рентгеноструктурного анализа [2, 3]. Наличие CF_3 -группы в ТТА, как и в трифторацетилацетоне, делает это соединение более эффективным реагентом для разделения металлов, чем ацетилацетон. Несмотря на широкое применение, молекулярная структура самого ТТА, не связанного с атомом металла, не изучалась. Известно, однако, что дикетоны легко образуют гидраты. Образование гидратов происходит тем легче, чем выше содержание фтора в соединении. Поэтому неясным оставался вопрос, существует ли ТТА в дикетонной форме или в гидратированном виде (соединение 1).

Экспериментальная часть. 2-Теноилтрифторацетон получали взаимодействием 2-ацетилтиофена с этиловым эфиром трифторуксусной кислоты в присутствии металлического натрия и каталитических количеств этилового спирта. Затем полученную соль растворяли в дистиллированной воде и подкисляли до pH 4–5. Маслянистый осадок отделяли и отгоняли под водяным паром. Дальнейшую перегонку вели без водяного пара. Получили светло-желтые кристаллы моногидрата 2-теноилтрифторацетона с $T_{\text{пл}} = 102\text{--}104\text{ }^\circ\text{C}$.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллы **1** моноклинные, $\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$, при $20\text{ }^\circ\text{C}$ $a = 5,584(1)$, $b = 21,001(5)$, $c = 8,407(2)\text{ \AA}$, $\beta = 94,91(2)^\circ$, $V = 982,3(4)\text{ \AA}^3$, $M_r = 240,20$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/c$, $d_{\text{выч}} = 1,624\text{ г/см}^3$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0,359\text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 488$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 3375 отражений (1665 независимых, $R_{\text{int}} = 0,041$) измерены на дифрактометре Xcalibur-3 (MoK $_\alpha$ -излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{макс}} = 50^\circ$).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL [4]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены

* E-mail: sveta@xray.isc.kharkov.com



Молекулярная структура соединения 1

по модели "наездника" с $U_{\text{изо}} = nU_{\text{экв}}$ неводородного атома, связанного с данным водородным ($n = 1,5$ для гидроксильных групп и $n = 1,2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0,118$ по 1638

отражениям ($R_1 = 0,046$ по 600 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0,738$). Координаты атомов, значения длин связей и углов депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 671097).

Квантово-химические расчеты проведены методом функционала плотности с использованием функционала B3LYP [5—8] и базисного набора cc-pvdz [9]. Все расчеты выполнены с помощью программы GAUSSIAN-03 [10].

Обсуждение результатов. Предыдущими исследованиями кристаллов комплексов ТТА с европием и медью (соединения 2 и 3) [2, 3] установлено, что в этих структурах ТТА находится в дикетонной форме и имеет плоское строение. Однако рентгеноструктурное исследование свободного лиганда показало, что это соединение легко подвергается гидратации, образуя соединение 1. Следует отметить, что гидратируется только карбонильная группа трифторацетильного фрагмента, приводя к образованию дигидроксипроизводного (см. рисунок).

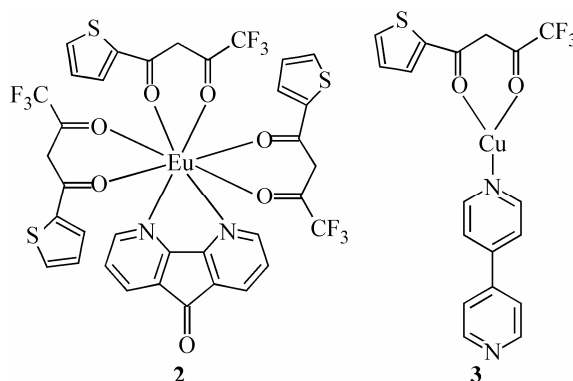


Схема 1

В структуре 1 тиофеновый цикл и атомы C(5), O(1) и C(6) лежат в одной плоскости с точностью 0,01 Å, что обуславливает возникновение укороченного внутримолекулярного контакта H(6a)...C(3) 2,70 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2,87 Å [11]). Сравнение длин связей в теноильном фрагменте соединения 1 (см. таблицу) и комплексе ТТА 2 не выявило существенных отличий, за исключением некоторого удлинения связей в карбонильных группах, что, очевидно, вызвано координацией атомом металла.

В отличие от соединений 2 и 3, в структуре 1 связь C(7)—C(8) не копланарна плоскости тиофенового кольца. Заместитель при атоме C(6) имеет ориентацию, промежуточную между *ac* и *ap* относительно связи C(4)—C(5) (торсионный угол C(4)—C(5)—C(6)—C(7) 150,8(4)°).

Значения длин связей (Å) в соединении 1

| Связь | Длина | Связь | Длина | Связь | Длина | Связь | Длина |
|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| S(1)—C(1) | 1,639(5) | F(3)—C(8) | 1,332(5) | C(1)—C(2) | 1,356(7) | C(5)—C(6) | 1,513(5) |
| S(1)—C(4) | 1,681(4) | O(1)—C(5) | 1,229(4) | C(2)—C(3) | 1,424(7) | C(6)—C(7) | 1,507(5) |
| F(1)—C(8) | 1,319(5) | O(2)—C(7) | 1,391(4) | C(3)—C(4) | 1,489(5) | C(7)—C(8) | 1,516(5) |
| F(2)—C(8) | 1,326(4) | O(3)—C(7) | 1,393(4) | C(4)—C(5) | 1,426(5) | | |

Такая ориентация заместителя, вероятно, обусловлена наличием двух гидроксильных групп при атоме C(7) и конкуренцией между образованными ими внутри- и межмолекулярными водородными связями (O(3)—H(3O)...O(1) (H...O 1,88 Å, O—H...O 144°) и O(2)—H(2O)...O(3)' (2-x, 1-y, 1-z) (H...O 2,00 Å, O—H...O 169°). Геминальные гидроксигруппы при атоме C(7) имеют ориентацию +sc и -sc относительно связи C(5)—C(6) (торсионные углы C(5)—C(6)—C(7)—O(2) -72,6(4)°, C(5)—C(6)—C(7)—O(3) 51,6(5)°). Трифторметильная группа находится в конформации, близкой к *ap*- относительно связи C(5)—C(6), и развернута таким образом, что атом F(1) находится в конформации -sc относительно связи C(6)—C(7) (торсионные углы C(5)—C(6)—C(7)—C(8) 168,7(3)°, C(6)—C(7)—C(8)—F(1) -60,3(5)° соответственно). При этом возникает укороченный внутримолекулярный контакт H(6b)...F(1) 2,53 Å (2,57 Å).

Известно, что строение молекулы в кристалле в значительной степени может быть обусловлено эффектами кристаллической упаковки. Поэтому были выполнены расчеты дикетонной формы **6** и изомерных гидратированных форм ТТА **1** и **7**:

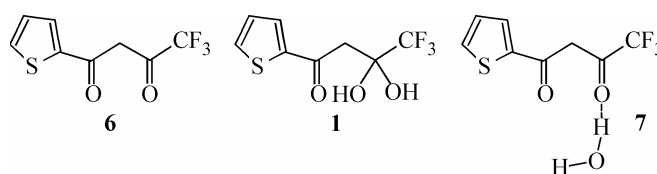


Схема 2

Результаты расчетов показали, что в вакууме дикетонная форма ТТА **6** и ее моногидрат **7** имеют наиболее неплоское строение. Трифторацетильный фрагмент в этих молекулах расположен практически перпендикулярно плоскости тиофенового кольца (торсионный угол C(4)—C(5)—C(6)—C(7) 79,4° в **6** и 81,3° в **7**). Соединение **1**, изомерное моногидрату **7**, по данным расчетов имеет наиболее уплощенную структуру, близкую к обнаруженной экспериментально с помощью рентгеноструктурного анализа. Такое строение, вероятно, стабилизировано внутримолекулярной водородной связью O(3)—H(3O)...O(1). Сравнение энергий изомерных структур **1** и **7** показало, что изомер **1** на 10,96 ккал/моль стабильнее изомера **7**. Это позволяет сделать вывод, что дигидроксиформа моногидрата ТТА реализуется вследствие ее энергетической выгоды.

Таким образом, рентгеноструктурное исследование соединения **1**, сравнение его с **2** и **3**, а также квантово-химические расчеты дикетонной и гидратированных форм ТТА показали, что плоское строение ТТА в комплексах с металлами нехарактерно для свободного лиганда. Молекула ТТА имеет заметно неплоское строение, а уплощению молекулы в дигидроксиформе моногидрата способствует образование внутримолекулярной водородной связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Katsuyama I., Ogawa S., Yamaguchi Y. et al. // *Synthesis*. – 1991. – **11**. – P.1321.
2. Liu H.-B., Li B.-L., Wang H.-Q., Xu Zh. // *Chin. J. Chem.* – 2001. – **19**. – P. 766.
3. Li M., Xu Zh., You X. et al. // *Polyhedron*. – 1993. – **12**. – P. 921.
4. Sheldrick G.M. SHELXTL PLUS. PC Version. A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data. Rev.5.1. 1998.
5. Hohenberg P., Kohn W. // *Phys. Rev. B*. – 1964. – **136**. – P. 864.
6. Kohn W., Sham L.J. // *Phys. Rev. A*. – 1965. – **140**. – P. 1133.
7. Salahub D.R., Zerner M.C. *The Challenge of d and f Electrons*. – Washington: ACS, 1989.
8. Parr R.G., Yang W. *Density-functional theory of atoms and molecules*. – Oxford: Oxford Univ. Press, 1989.
9. Woon D.E., Dunning T.H. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 1358.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 03, Revision C.01*. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
11. Зедуров Ю.В., Зоркий П.М. // *Успехи химии*. – 1989. – **58**, № 5. – С. 713.