

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.26:547.221'547.451.62

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
4-БРОМ-2,2-ДИМЕТИЛ-5-ОКСИ-6,6,7,7,8,8,9,9,9-НОНАФТОРНОНАН-3-ОНА

П. А. Слепухин, В. И. Филякова, В. Н. Чарушин

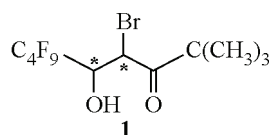
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, e-mail: vif@ios.uran.ru

Статья поступила 14 октября 2011 г.

Методом РСА определены особенности молекулярной и кристаллической структур 4-бром-2,2-диметил-5-окси-6,6,7,7,8,8,9,9,9-нонафторнонан-3-она.

Ключевые слова: α -бром- β -гидроксикетоны, рентгеноструктурный анализ.

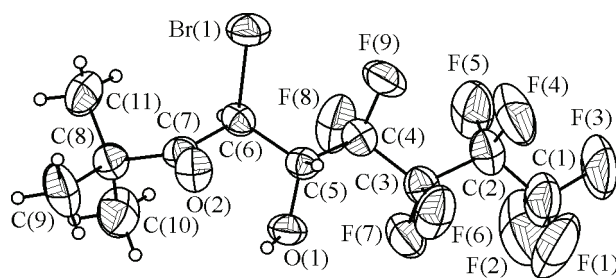
α -Бром- β -гидроксикетоны, имеющие в β -положении полифторалкильный заместитель, обладают богатыми синтетическими возможностями [1]. Однако их структурные исследования не проводились. Более того, описания структур α -галоген- β -гидроксикетонов единичны [2—5]. Нами проведено исследование призматического кристалла 4-бром-2,2-диметил-5-окси-6,6,7,7,8,8,9,9,9-нонафторнонан-3-она **1** размером 0,55×0,40×0,30 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°). Поправка на поглощение введена методом мультисканирования. 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. Результаты рентгеноструктурного исследования зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 853821 и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Основные параметры структурного эксперимента: сингония моноклинная, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12,5239(13)$, $b = 18,2253(17)$, $c = 7,0050(7)$ Å, $\beta = 96,610(9)^\circ$, $V = 1588,3(3)$ Å³, брутто-формула $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrF}_9\text{O}_2$ (для $Z = 4$), $M = 427,12$ г/моль, $d_{\text{выч}} = 1,786$ г/см³, $\mu = 2,685$ мм⁻¹. Область сканирования: $31,71 \geq \theta \geq 2,77^\circ$. Отражений собрано 20579, из них независимых 4931 ($R_{\text{int}} = 0,0951$), в том числе 2069 с $I > 2\sigma(I)$, полнота сканирования 99,6 % (для $\theta \leq 26,00^\circ$), число уточняемых параметров 212, $S = 1,001$. Окончательные R -факторы: $R_1 = 0,0371$, $wR_2 = 0,0643$ (по отражениям с $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0,1131$, $wR_2 = 0,0687$ (по всем отражениям). Пики остаточной электронной плотности: $\Delta e = 0,351$ и $-0,404$ е·Å⁻³.



Схема

Соединение **1** получено в виде $R,R/S,S$ -диастереомера. В молекуле **1** атом брома находится в анти-*пери*-планарной конформации к гидроксигруппе и в синклиальной конформации к кислороду карбонильной группы (см. рисунок). Измеренные длины связей и валентные углы

Общий вид молекулы соединения **1** в тепловых эллипсоидах 50%-й вероятности



близки к стандартным. В кристалле образуются стопки с зигзагообразным расположением молекул. Группы C_4F_9 вытянуты в одном направлении. Укороченные контакты между стопками отсутствуют. Внутри стопок молекулы связаны посредством системы ММВС между карбонильной и гидроксильной группами $O(1)H(1) \dots O(2)$ [$x, -y+3/2, z+1/2$] с расстоянием между атомами кислорода $2,875(3)$ Å и укороченными полярными контактами $Br(1) \dots O(1)$ [$x, y, -1+z$] $3,127(2)$ Å.

Синтез 1. К смеси 6,96 г (0,02 моль) 5-гидрокси-2,2-диметил-6,6,7,7,8,8,9,9,9-нонафторнонан-3-она (синтезирован по методике [7]), 6,0 г (0,06 моль) $CaCO_3$ и 80 мл гексана при перемешивании прибавляли по каплям 1,1 мл (0,02 моль) Br_2 . После обесцвечивания реакционной массы осадок отфильтровывали, промывали CH_2Cl_2 , из фильтрата удаляли растворитель, остаток перекристаллизовывали из гексана. Получили 7,87 г (92 %) бесцветных кристаллов **1** с $T_{пл}$ 58—59 °С. Спектр ЯМР 1H идентичен ранее описанному [1]. Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 27,12 [(CH_3)], 35,22 ($CH-Br$), 45,64 ($C(CH_3)_3$), 74 ($CH-OH$), 212,70 ($C=O$). Спектры ЯМР получены на спектрометре Tesla BS-567A [100 (1H), $25,1$ (^{13}C)]. Внутренний стандарт — ТМС.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Государственная поддержка ведущих научных школ" (Грант № НШ-65261.2010.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пашкевич К.И., Филякова В.И., Ратнер В.Г., Хомутов О.Г. // Башкир. хим. журн. – 1996. – 3. Вып. 1-2. – С. 93.
2. Guofu Zhong, Junhua Fan, Barbas C.F. // Tetrahedron Lett. – 2004. – 45. – P. 5681.
3. Palomo C., Oiarbide M., Sharma A.K. et al. // J. Org. Chem. – 2000. – 65. – P. 9007.
4. Vencato I., Mascarenhas Y.P., Pilli R.A., Grimaldi N.M.C. // J. Braz. Chem. Soc. – 1990. – 2. – P. 59.
5. Cambridge Structural Database. Version 5.29. Universty of Cambridge, UK.
6. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – A64. – P. 112.
7. Латыпов Р.Р., Белогой В.Д., Пашкевич К.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1986. – С. 123. [Russ. Chem. Bull. – 1986. – 35. – P. 108 (Engl. Transl.)].