

УДК 548.737

**"ХИРАЛЬНАЯ" КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЦИС-2,3-ДИХЛОР-БУТ-2-ЕН-1,4-ДИОЛА****О.А. Лодочникова<sup>1</sup>, Л.З. Латыпова<sup>2</sup>, Р.М. Хакимов<sup>2</sup>, А.Р. Курбангалиева<sup>2</sup>,  
Д.Б. Криволапов<sup>1</sup>, И.А. Литвинов<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, Казань, e-mail: olga@iorg.ru.<sup>2</sup>Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань

Статья поступила 22 ноября 2011 г.

С доработки — 20 января 2012 г.

Выполнено рентгеноструктурное исследование *цис*-2,3-дихлор-бут-2-ен-1,4-диола (**3**), полученного восстановлением 3,4-дихлор-5-этокси- и 5-изопропокси-2(5*H*)-фуранонов алюмогидридом лития. Кристаллы соединения **3** тригональные;  $a = b = 15,746(9)$ ,  $c = 6,848(4)$  Å;  $V = 1470,5(15)$  Å<sup>3</sup>, пространственная группа  $P3_1$ ,  $Z = 9$  (три независимые молекулы). Независимые молекулы имеют одинаковую плоскую конформацию, а гидроксильные группы отклонены по разные стороны от плоскости кратной связи. Основным супрамолекулярным мотивом в кристалле являются спирали вокруг винтовых осей третьего порядка, соседние спирали связываются водородными связями типа ОН...О.

**Ключевые слова:** *цис*-2,3-дихлор-бут-2-ен-1,4-диол, хиральная кристаллизация, водородные связи, супрамолекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Некоторые ахиральные органические соединения имеют свойство спонтанно кристаллизоваться в хиральные кристаллы (т.е. кристаллы, не содержащие в качестве элемента симметрии ни центра, ни плоскости, например, бинафтил, гиппуровая кислота и др.) [1]. Интерес к хиральным кристаллам возрос в последнее время в связи с возможностью использования их в асимметрическом синтезе [2, 3], а также построения на их основе новых материалов с нелинейно-оптическими свойствами [4]. С другой стороны, самостоятельный интерес представляют соединения, самопроизвольно образующие супрамолекулярные структуры спирального типа. Такие соединения могут быть востребованы как в твердотельной кристаллической инженерии, так и в инженерии жидких кристаллов.

В данной работе мы представляем кристаллическую структуру *цис*-2,3-дихлор-бут-2-ен-1,4-диола (**3**), который получен восстановлением 3,4-дихлор-5-этокси- и 5-изопропокси-2(5*H*)-фуранонов (**1**) и (**2**) (схема 1) алюмогидридом лития. Соединение **3** ранее синтезировали хлорированием бутин-2-диола-1,4 молекулярным хлором [5], восстановлением LiAlH<sub>4</sub> дихлормалеинового ангидрида [6] или мукохлорной кислоты [7], однако данные об исследовании диола **3** методом РСА в литературе отсутствуют.

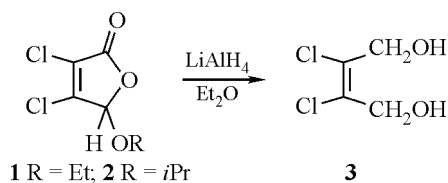


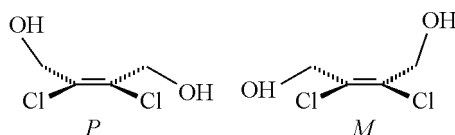
Схема 1

Ранее нами описано получение хиральных кристаллов на основе другого производного мукохлорной кислоты — (5-гидрокси-2-оксо-3-хлор-2,5-дигидрофуран-4-илтио)этановой кислоты [8], образование которых было связано со спонтанным разделением энантиомеров при кристаллизации. В отличие от предыдущего соединения, молекула **3** не содержит асимметрического атома углерода, т.е. ахиральна, более того, симметрична. Однако при кристаллизации соединение **3** образует нецентросимметричные полярные кристаллы, основным супрамолекулярным мотивом которых являются спирали вокруг винтовых осей третьего порядка, которые, в свою очередь, связываются между собой водородными связями типа ОН...О.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура *цис*-2,3-дихлор-бут-2-ен-1,4-диола (**3**), установленная методом РСА, расшифрована в полярной тригональной пространственной группе  $P3_1$  (значение параметра Флака  $-0,2(2)$ ), что достаточно неожиданно для ахирального соединения. Диол **3** представлен в кристалле тремя независимыми молекулами *A*, *B*, *C*, геометрия которых практически одинакова.

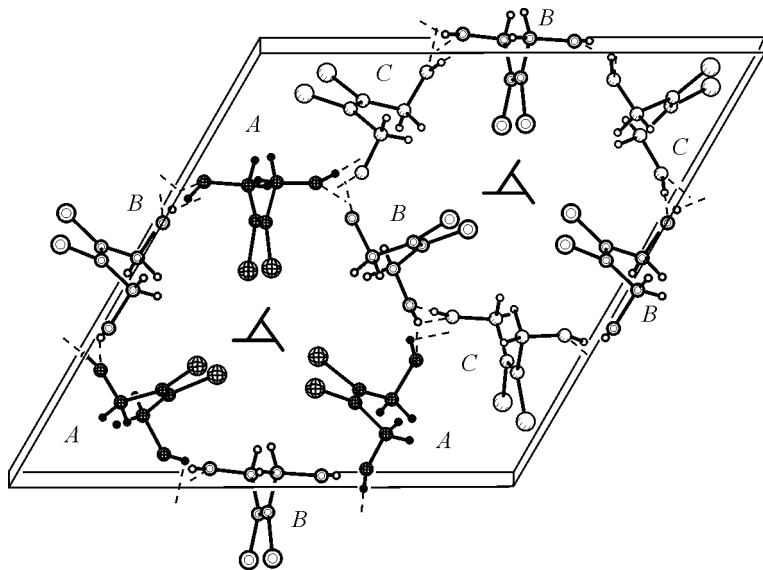
Конформация молекул *A*, *B*, *C* плоская, гидроксильные группы располагаются по разные стороны относительно плоскости кратной связи с прилежащими к ней заместителями. Молекула имеет локальную симметрию  $C_2$  (ось второго порядка в плоскости молекулы, перпендикулярная кратной связи). Для такой конформации возможны два зеркально-симметричных варианта (*P* или *M*), однако в исследованном кристалле для трех независимых молекул реализуется один и тот же с точки зрения хиральности вариант (*P*).



Молекулы в кристалле образуют спирали вокруг кристаллографических осей  $3_1$ , которые, в свою очередь, связываются между собой водородными связями типа О—Н...О с участием всех шести кристаллографически независимых гидроксильных групп (см. рисунок).

Для симметрически-зависимых молекул одинакового типа, связанных трансляцией вдоль кристаллографической оси  $3_1$ , наблюдаются короткие контакты Cl...Cl с геометрией, промежуточной между *цис*- и *L*-ориентацией [9—11]: расстояние Cl...Cl' в среднем  $3,425(5)$  Å, среднее значение угла  $\angle C—Cl...Cl'$  для трех независимых молекул составляет  $159(1)^\circ$ .

Интересно, что кристаллическая структура *цис*-диола **3** имеет некоторые сходные черты со структурой единственного аналога из КБСД [12] — *транс*-2,3-дидиод-бут-2-ен-1,4-диола [13].



Хотя последнее соединение кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе  $I4_1/a$  и при этом молекула в кристалле находится в частном положении на центре симметрии, но проявляется сходство с соединением (**3**) в супрамолекулярной

Фрагмент упаковки кристалла **3** в проекции на плоскость *ab*, показаны винтовые оси третьего порядка. Молекулы *A*, *B* и *C* обозначены различными видами штриховки. Пунктиром показаны водородные связи (усредненные параметры: расстояние  $O...O'$   $2,74(1)$  Å,  $\angle O—H...O'$   $166^\circ$ )

организации — формирование спиралей посредством O—H...O водородных связей, в данном случае вокруг винтовой оси четвертого порядка.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез соединения 3.** В круглодонной колбе, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником, смешивали 0,1731 г (4,56 ммоль) алюмогидрида лития с 20 мл диэтилового эфира. К полученной взвеси, охлажденной при  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ , медленно по каплям добавляли охлажденный раствор 3,4-дихлор-5-этокси-2-(5H)-фуранона (0,5990 г, 3,04 ммоль) в 10 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при  $-10\text{...}-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Затем к смеси добавляли 20 мл этанола и 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Выпавший белый осадок фильтровали, фильтрат вакуумировали досуха, твердый остаток перекристаллизовывали из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ —гексан (1:1). Выход 56 %.  $T_{\text{пл}} = 89\text{—}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $T_{\text{пл}}(\text{лит.}) = 89\text{—}90\text{ }^{\circ}\text{C}$  [ 6 ].

**Спектр ЯМР  $^1\text{H}$**  (ацетон- $d_6$ , 300 МГц,  $\delta$ , м.д., J, Гц): 4,38 с ( $\text{CH}_2$ ).  $t_{\text{пл}} = 89\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Исследование монокристалла соединения 3 проведено в федеральном спектроаналитическом центре коллективного пользования Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН на базе Лаборатории дифракционных методов исследования.

**Рентгеноструктурный анализ** кристалла соединения 3 проведен на автоматическом дифрактометре Bruker Smart APEX II CCD: графитовый монохроматор;  $\lambda\text{MoK}\alpha = 0,71073\text{ \AA}$ ;  $\omega$ -сканирование; температура 293 К. Структура расшифрована прямым методом по программе SIR [ 14 ] и уточнена вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении по программе SHELXL-97 [ 15 ]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели "наездника". Все расчеты проведены с помощью программ WinGX [ 16 ] и APEX2 [ 17 ]. Рисунки и анализ межмолекулярных взаимодействий выполнен с помощью программы PLATON [ 18 ].

Кристаллы соединения 3: бесцветные, призматические, тригональные,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ ,  $M = 156,99$ ,  $a = b = 15,746(9)$ ,  $c = 6,848(4)\text{ \AA}$ ,  $V = 1470(1)\text{ \AA}^3$ ,  $d_x = 1,596\text{ г/см}^3$ ,  $Z = 9$ , пространственная группа  $P3_1$  (три независимые молекулы). Угол сканирования  $2,6 < \theta < 26^{\circ}$ . Измерено 3290 независимых отражений, 2231 из которых с  $I \geq 2\sigma$ . Проведен полуэмпирический учет поглощения с использованием программы SADABS,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9,00\text{ см}^{-1}$ . Окончательные значения факторов расхожимости  $R = 0,0634$  и  $R_w = 0,1517$  (по всем рефлексам). Структура депонирована в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (CCDC 853411; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

### ВЫВОДЫ

Установлен "хиральный" тип кристаллизации для ахирального соединения — 2,3-дихлорбут-2-ен-1,4-диола. Структура соединения расшифрована в полярной тригональной пространственной группе  $P3_1$ . Молекулы диола образуют спирали вокруг винтовых осей третьего порядка, которые дополнительно связываются друг с другом посредством классических водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта № 09-03-00696-а и Минобрнауки (ГК 14.740.11.1027).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kondepudi D.K., Laudadio J., Asakura K. // J. Amer. Chem. Soc. – 1999. – **121**. – P. 1448 – 1451.
2. Green B.S., Lahav M., Rabinovich D. // Acc. Chem. Res. – 1979. – **12**, N 6. – P. 191 – 197.
3. Sakamoto M., Unosawa A., Kobaru S. et al. // Chem. Comm. – 2007. – **34**. – P. 3586 – 3588.
4. Hauptert L.M., Simpson G.J. // Ann. Rev. Phys. Chem. – 2009. – **60**. – P. 345 – 365.
5. Echte A., Gunster H. DBP 1152395. – 1961.
6. Арбузов Б.А., Климовицкий Е.Н., Тимирбаев М.Б. // Химия гетероцикл. соед. – 1980. – № 1. – С. 19 – 21.
7. Anthony J., Boldi A.M., Rubin Y., Hobi M. et al. // Helv. Chim. Acta. – 1995. – **78**. – P. 13 – 45.

8. Курбангалиева А.Р., Девятова Н.Ф., Косолапова Л.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2009. – № 1. – С. 126 – 133.
9. Awwadi F.F., Willett R.D., Peterson K.A. et al. // Chem. Eur. J. – 2006. – **12**. – P. 8952 – 8960.
10. Bui T.T.T., Dahaoui S., Lecomte C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2009. – **48**. – P. 3838 – 3841.
11. Hathwar V.R., Guru Row T.N. // J. Phys. Chem. A. – 2010. – **114**. – P. 13434 – 13441.
12. Cambridge Structural Database. Version 5.26. University of Cambridge, UK.
13. Loiten M.S., Dalhus B., Fjærtøft B., K.J. Iavness // Acta Crystallogr. – 1985. – **C54**. – P. 555 – 557.
14. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C. et al. // Acta Crystallogr. Sec. A. – 1991. – **47**, N 4. – P. 744 – 748.
15. Sheldrick G.M. SHELX-97, program for crystal structure refinement. – Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen. – 1997. – **1, 2**.
16. Farrugia L.J. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 837 – 838.
17. APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A, Bruker Advanced X-ray Solutions, BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.
18. Spek A.L. // Acta Crystallogr. Sec. A. – 1990. – **46**, N 1. – P. 34 – 41.