

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.26:544.142.4:547.831

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 5,7-ДИ(ТРЕТ-БУТИЛ)-2-(6,8-ДИМЕТИЛ-4-ХЛОРХИНОЛИН-2-ИЛ)-3-ГИДРОКСИТРОПОНА С ДВУМЯ ТАУТОМЕРНЫМИ ФОРМАМИ

В.В. Ткачѳв<sup>1</sup>, Ю.А. Саяпин<sup>2,3</sup>, Г.В. Шилов<sup>1</sup>, В.Н. Комиссаров<sup>2</sup>,  
С.М. Алдошин<sup>1</sup>, В.И. Минкин<sup>2,3</sup><sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: vatka@icp.ac.ru

<sup>2</sup>Институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: minkin@ipoc.rsu.ru

<sup>3</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: sayarin@ipoc.rsu.ru

Статья поступила 28 апреля 2015 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлена структура 5,7-ди(трет-бутил)-2-(6,8-диметил-4-хлорхинолин-2-ил)-3-гидрокситропона с атомом водорода, распределенным равновероятно по двум центрам N и O и принимающим участие во внутримолекулярной водородной связи.

DOI: 10.15372/JSC20160323

**Ключевые слова:** 1,3-трополоны, внутримолекулярная водородная связь, рентгеноструктурный анализ.

Высокая реакционная способность в сочетании с относительной термической стабильностью, характерной для пространственно-затрудненных хинонов, делают их особенно привлекательными для получения новых типов соединений, которые могут обладать практически полезными свойствами, в том числе и высокой биологической активностью. Ранее мы показали, что конденсация 3,5-ди(трет-бутил)-1,2-бензохинона с 2-метилхинолинами приводит не к *o*-метиленихинонам, а к ранее неизвестным β-трополонам [ 1, 2 ] (схема 1).

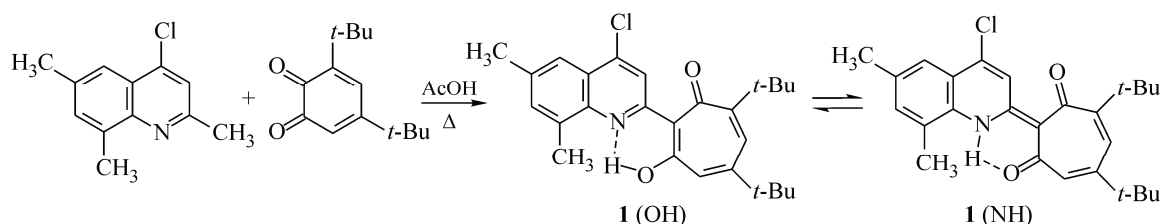


Схема 1

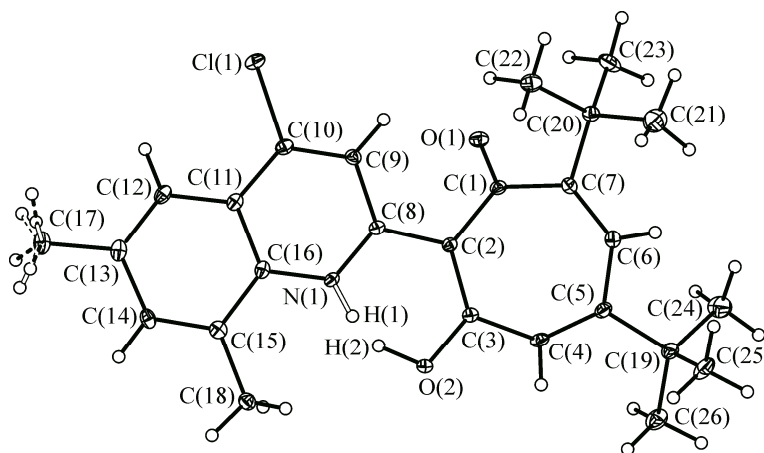
Получаемые этим способом 2-гетарил-1,3-трополоны типа **1** содержат прочную внутримолекулярную водородную связь протона группы OH трополонового цикла с атомом азота гетероцикла молекулы. Исследованные нами ранее структуры 2-хинолин-2-ил-1,3-трополонов в кристаллическом состоянии находились или в OH [ 2 ] или в NH [ 3 ] таутомерной форме.

В настоящей работе мы сообщаем о молекулярной структуре 5,7-ди(*трет*-бутил)-2-(6,8-диметил-4-хлорхинолин-2-ил)-3-гидрокситропона **1** с двумя типами внутримолекулярной водородной связи.

**Экспериментальная часть.** 5,7-Ди(*трет*-бутил)-2-(6,8-диметил-4-хлорхинолин-2-ил)-3-гидрокситропон **1** получили по описанной в литературе методике [1]; кристаллы **1** получены из пропанола-2.

Параметры элементарной ячейки исследованных кристаллов и трехмерный набор интенсивностей получены на дифрактометре Xcalibur (Agilent Technologies), укомплектованном CCD камерой Eos (MoK $\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) при температуре 100 К. Бесцветные прозрачные кристаллы — моноклинные, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>ClNO<sub>2</sub>,  $M = 423,96$ ,  $a = 6,9136(4)$ ,  $b = 35,617(2)$ ,  $c = 9,5438(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96,289(7)^\circ$ ,  $V = 2336,0(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,206 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,185 \text{ мм}^{-1}$ , пространственная группа  $P2_1/n$ . Интенсивности 21437 рефлексов измерены в интервале углов ( $2\theta \leq 58,14^\circ$ ) с монокристалла размерами  $0,40 \times 0,20 \times 0,05 \text{ мм}$ . После исключения систематически погашенных рефлексов и усреднения интенсивностей эквивалентных рефлексов рабочий массив измеренных  $F_{hkl}^2$  и  $\sigma(F^2)$  составил 6208 независимых рефлексов, из которых 4278 с  $F^2 > 4\sigma(F^2)$ . Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов относительно  $F^2$  в анизотропном приближении для неводородных атомов. Все атомы Н в структуре локализованы в синтезе Фурье разностной электронной плотности и уточнены в изотропном приближении в процедуре модели наездника, за исключением двух атомов водорода, которые распределены поровну по двум позициям. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программе SHELXTL [4]. В последнем цикле полноматричного уточнения абсолютные сдвиги всех 278 варьируемых параметров структуры были меньше 0,001  $\sigma$ . Конечные параметры уточнения:  $R_1 = 0,0546$ , по наблюдаемым рефлексам с  $I \geq 2\sigma(I)$ ;  $R_1 = 0,0931$  по всем измеренным рефлексам, GOOF = 1,032. После завершения уточнения максимальное и минимальное значения разностной электронной плотности 0,419 и  $-0,286 \text{ е/}\text{\AA}^3$ .

В первом из исследованных методом РСА соединений 5,7-ди(*трет*-бутил)-3-гидрокси-2-(8-метил-4-хлорхинолин-2-ил)тропона [2] локализованы все атомы водорода, в том числе и атом водорода группы ОН, принимающий участие в образовании внутримолекулярной водородной связи с параметрами (в обозначениях рисунка): N(1)...H(2) = 1,52(2), N(1)...O(2) = 2,457(1), H(2)—O(2) = 0,98(2), O(2)—C(3) = 1,317(3)  $\text{\AA}$ . В работах по дальнейшему исследованию кислотно-катализируемой реакции, расширения шестичленного цикла *o*-хинонов при их взаимодействии с производными гетероциклических соединений исследован, в том числе и методом РСА, ряд соединений, в которых обсуждаемый атом водорода смещается на атом азота,



Молекулярная структура  
5,7-ди(*трет*-бутил)-2-(6,8-диметил-4-хлорхинолин-2-ил)-3-гидрокситропона **1**

продолжая принимать участие во внутримолекулярной водородной связи с параметрами  $N(1)\dots H(1) = 0,90(2)$ ,  $N(1)\dots O(2) = 2,510(2)$ ,  $H(1)\text{---}O(1) = 1,90(2)$ ,  $O(2)\text{---}C(3) = 1,256(2)$  Å [ 3 ]. Эта структурная особенность замещенных 1,3-трополонов — локализация атома водорода на одном из центров N или O и наличие двух видов прочной внутримолекулярной водородной связи — обнаружена только в твердом состоянии. В растворе 1,3-трополоны находятся в динамическом таутомерном равновесии  $O\cdots H\cdots N$ , сигнал протона OH-группы в ЯМР  $^1H$  спектре проявляется в слабом поле (18—20 м.д.) в виде уширенного синглета. Подобные низкопольные сигналы сравнимы со значениями химических сдвигов (19,1—19,7 м.д.) протонов сопряженных кислот протонных губок [ 5 ], и значения химических сдвигов линейно коррелируют с прочностью водородной связи [ 5 ].

В данной работе приведены результаты РСА кристаллов 5,7-ди(*трет*-бутил)-2-(6,8-диметил-4-хлорхинолин-2-ил)-3-гидрокситропона **1**, строение молекулы показано на рисунке.

Отличительной особенностью строения данного соединения является распределение атома водорода, принимающего участие в образовании внутримолекулярной водородной связи, по двум позициям с заселенностью 0,53:0,47. Отметим, что на предварительных этапах определения структуры максимум электронной плотности локализовывался в позиции на примерно равных расстояниях от атомов N(1) и O(2) и идентифицировался как атом водорода. После достижения значения *R*-фактора близкого к 6 % и удаления этого атома из расчетов на разностном синтезе остаточной электронной плотности два первых максимума располагались в позициях атомов H(1) и H(2), последующее уточнение всех атомов (остальные атомы водорода в приближении наездника [ 4 ]) проводили с учетом заселенностей этих двух атомов водорода в изотропном приближении. Конфигурация внутримолекулярного цикла остается практически неизменной, за исключением незначительного уменьшения связи N(1)—C(8) до величины 1,331(2) по сравнению с 1,340(2) Å в [ 2, 3 ]. Некоторые расстояния в цикле с участием атомов водорода: N(1)—H(1) = 0,79(7); O(2)—H(2) = 0,96(6); N(1)...H(2) = 1,57; O(2)...H(1) = 1,71; N(1)...O(2) = 2,449(2) Å.

Таким образом, нами впервые получена молекулярная структура 5,7-ди(*трет*-бутил)-2-(6,8-диметил-4-хлорхинолин-2-ил)-3-гидрокситропона, который находится в OH и NH таутомерной форме в кристаллическом состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы № 18 Президиума РАН "Разработка методов получения химических веществ и создания новых материалов". В.Н. Комиссаров благодарит проект № 4.1979.2014/К за финансовую поддержку (государственное задание в сфере научной деятельности, проектная часть).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минкин В.И., Алдошин С.М., Комиссаров В.Н., Дороган И.В., Саятин Ю.А., Ткачев В.В., Стариков А.Г. // Изв. АН. Сер. Хим. — 2006. — **11**. — С. 1956.
2. Komissarov V.N., Dyong N.B., Minkin V.I., Aldoshin S.M., Tkachev V.V., Shilov G.V. // Mendeleev Commun. — 2003. — P. 219.
3. Саятин Ю.А., Гусаков Е.А., Колодина А.А., Комиссаров В.Н., Дороган И.В., Ткачев В.В., Шилов Г.В., Носова Э.В., Алдошин С.М., Чарушин В.Н., Минкин В.И. // Изв. АН. Сер. Хим. — 2014. — **6**. — С. 1364.
4. Sheldrick G.M. SHELXTL v. 6.14. Structure Determination Software Suite. Bruker AXS. — Madison, Wisconsin, USA, 2000.
5. Ozeryanskii V.A., Milov A.A., Minkin V.I., Pozharskii A.F. // Angew. Chem., Int. Ed. — 2006. — **44**. — P. 1453.