

Н. Н. Колос, Б. В. Папонов, О. В. Шишкин^а, В. Д. Орлов

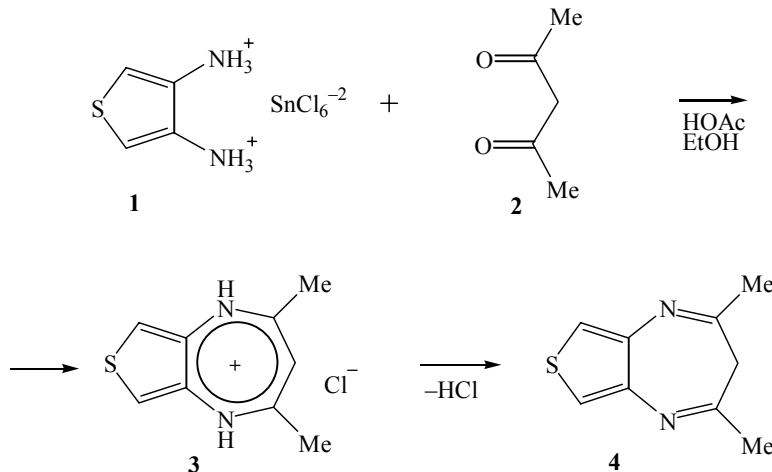
**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
ХЛОРИДА 2,4-ДИМЕТИЛТИЕНО[3,4-*b*]-1,5-ДИАЗЕПИНА**

Из гексахлорстанната 3,4-диаминотиофена и ацетилаcetона получен хлорид 2,4-диметилтиено[3,4-*b*]-1,5-дiazепиния, молекулярная структура которого установлена с помощью РСА.

Ключевые слова: 3,4-диаминотиофен, diaзатропилиевый катион, РСА.

Тиено[2,3-*c*]-1,5-diazепины являются интересными гетероциклическими системами, сочетающими в себе π-избыточный и π-дефицитный циклы [1]. Синтез указанных соединений взаимодействием 3,4-диаминотиофена с β-дикетонами связан с рядом трудностей, в первую очередь, с неустойчивостью исходного диамина.

Нами осуществлено взаимодействие стабильного гексахлорстанната 3,4-диаминотиофена (**1**) с ацетилаcetоном **2** в этиловом спирте в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты и с выходом 65% получен хлорид 2,4-диметилтиено[3,4-*b*]-1,5-diazепина (**3**).



В ИК спектре diaзатропилиевой соли **3** имеются характеристические полосы колебаний при 1625 (суперпозиция двойных связей C=C и C=N), 3390 (связи N–H) и 2957 см⁻¹ (связи N⁺–H). В УФ спектре соединения **3** наблюдаются максимумы поглощения с λ_{max} 269, 279, 330 и 460 нм.

Предложенное строение продукта **3** подтверждается данными РСА (рис. 1, 2, табл. 1–3).

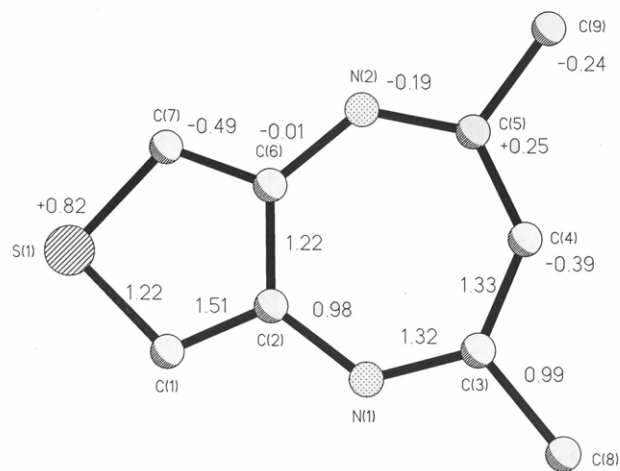


Рис. 1. Структура соединения 3. Заряды на атомах и порядки связей в соединении 3

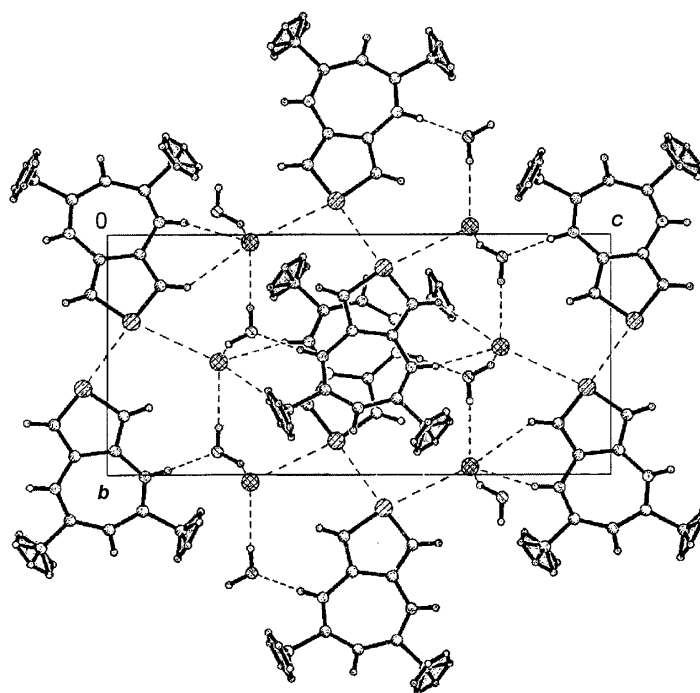


Рис.2. Строение кристалла соединения 3

Молекула соединения **3** представляет собой плоский катион. Отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости не превышают 0.02 Å. Следует также отметить, что на одну молекулу соли приходится одна молекула кристаллизационной воды.

Длины связей в diazepиновом фрагменте в значительной степени выравнены, т. е. имеет место сильная делокализация π -электронной плоскости, вследствие чего катион имеет симметрию C_{2v} с точностью 3σ . Такая же делокализация была обнаружена и в катионе 2,4-диметил-1,5-бензодиазепина [2–4], тогда как в структуре соответствующего diaзепина [5] семичленный цикл существенно неплоский, а длины связей близки к стандартным [6]. Квантово-химический расчет молекулы соединения **3**, выполненный методом AM1 [7], показал, что порядки связей в фрагменте N–C–C–C–N выравнены (рис. 1), и это также подтверждает наличие сильных конъюгационных взаимодействий в семичленном цикле. В то же время длины связей в тиофеновом цикле не отличаются от стандартных [6].

В кристалле молекулы **3** образуют трехмерную сетку (рис. 2) за счет межмолекулярных водородных связей O(1W)' (0.5–x, –0.5+y, –0.5–z) (O...H 1.96 Å, O...H–N 174.5°); H(1WA)...Cl(1S)'(–x, 1–y, –1–z) (Cl...H 2.36 Å, Cl...H–O 171.0°); H(1WB)...Cl(1S)' (–0.5+x, 0.5–y, 0.5+z) (Cl...H 2.23 Å, Cl...H–O 143.6°); Cl(1S) ...H(2N) (Cl...H 2.39 Å, Cl...H–N 165.4°) и сильно укороченных контактов Cl(1S)...S(1)' (0.5–x, –0.5+y, –1.5–z) 3.4 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 3.74 Å [8]); S(1)...S(1)' (1–x, 2–y, –1–z) 3.18 Å (3.68 Å), обусловленных донированием неподеленной электронной пары атомов хлора и серы на разрыхляющие орбитали связей S(1)–C(7) и S(1)–C(1) (углы C–S...Cl 169.8°, C–S...S 174.0°).

Отклонение атома хлора от линии связи S(1)–C(1), вероятно, обусловлено укороченным контактом Cl(1S)...H(7) 2.77 Å (3.06 Å). Кроме того, в кристалле обнаружен укороченный внутримолекулярный контакт Cl(1S)...H(1)' (–0.5+x, 1.5–y, –0.5+z) 2.97 Å.

Диазатропилиевая соль **3** была переведена в 2,4-диметилтиено[3,4-*b*]-1,5-дiazепин (**4**) по стандартной методике, предложенной для 1,5-бензодиазепиниевых солей [9]. Физико-химические свойства тиенодиазепина **4** соответствуют описанным в работе [1].

Т а б л и ц а 1

Длины связей (*d*) в соединении **3**

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
S(1)–C(7)	1.705(4)	N(2)–C(6)	1.401(5)	C(4)–C(5)	1.392(6)
S(1)–C(1)	1.716(4)	C(1)–C(2)	1.351(6)	C(5)–C(9)	1.497(6)
N(1)–C(3)	1.326(5)	C(2)–C(6)	1.424(6)	C(6)–C(7)	1.352(6)
N(1)–C(2)	1.403(5)	C(3)–C(4)	1.395(6)		
N(2)–C(5)	1.322(5)	C(3)–C(8)	1.513(6)		

Валентные углы (ω) в соединении 3

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(7)–S(1)–C(1)	90.6(2)	C(4)–C(3)–C(8)	117.4(4)
C(3)–N(1)–C(2)	128.3(4)	C(5)–C(4)–C(3)	131.1(4)
C(5)–N(2)–C(6)	129.1(4)	N(2)–C(5)–C(4)	127.2(4)
C(2)–C(1)–S(1)	112.5(3)	N(2)–C(5)–C(9)	114.6(4)
C(1)–C(2)–N(1)	120.2(4)	C(4)–C(5)–C(9)	118.2(4)
C(1)–C(2)–C(6)	112.1(4)	C(7)–C(6)–N(2)	120.4(4)
N(1)–C(2)–C(6)	127.8(4)	C(7)–C(6)–C(2)	111.7(4)
N(1)–C(3)–C(4)	128.0(4)	N(2)–C(6)–C(2)	127.8(4)
N(1)–C(3)–C(8)	114.6(4)	C(6)–C(7)–S(1)	113.0(3)

Координаты неводородных атомов ($x \cdot 10^4$, $y \cdot 10^4$, $z \cdot 10^4$) в соединении 3

Атом	x	y	z
S(1)	3863(2)	8603(2)	–5475(1)
N(1)	3045(5)	4915(5)	–4259(2)
N(2)	1608(5)	4464(5)	–6018(2)
C(1)	3915(6)	7451(5)	–4679(2)
C(2)	3148(5)	6001(5)	–4845(2)
C(3)	2189(6)	3523(6)	–4308(3)
C(4)	1246(6)	2761(6)	–4960(3)
C(5)	1031(6)	3157(6)	–5728(3)
C(6)	2488(5)	5799(5)	–5641(2)
C(7)	2815(6)	7101(5)	–6040(2)
C(8)	2260(7)	2693(6)	–3553(3)
C(9)	42(7)	2009(6)	–6305(3)
Cl(1S)	935(2)	5310(1)	–7808(1)
O(1W)	–21(4)	951(4)	–2163(2)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре IR-75 в таблетках KBr, электронные спектры поглощения – на приборе Specord UV-vis для растворов в метаноле при $c = 1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

3,4-Диаминотиофен синтезирован по методике работы [10], целевой диамин выделен в виде гексахлорстанната.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения 3. Кристаллы соединения 3 ($C_9H_{10}N_2S \cdot HCl \cdot H_2O$) моноклинные. При 20 °C $a = 7.579(2)$, $b = 8.358(2)$, $c = 17.934(4)$ Å, $\beta = 101.76(3)^\circ$, $V = 1112.2(4)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.390$ г/см³, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 1949 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.065$) измерены на автоматическом дифрактометре CAD-4 (λ MoK α , графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$).

Структура расшифрована прямым методом с использованием комплекса программ SHELXTL 7PLUS [11]. Положения атомов водорода (за исключением метильных групп) выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели "наездника" с фиксированным $U_{\text{изо}} = 1.2 U_{\text{экр}}$ для неводородного атома, связанного с данным атомом водорода. Положения атомов водорода метильных групп рассчитаны геометрически для двух разупорядоченных с заселенностью 0.5 ориентаций и уточнены по модели "наездника" с фиксированным $U_{\text{изо}} = 1.5 U_{\text{экр}}$ для соответствующего атома углерода и дополнительным уточнением угла поворота относительно бициклического фрагмента. Уточнение по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по 1546 отражениям проведено до $wR2 = 0.133$ ($R1 = 0.040$ для 838 отражений с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0.924$). Координаты неводородных атомов приведены в табл. 3.

Хлорид 2,4-диметилгнено[3,4-*b*]-1,5-дiazепина (3). Смесь 1.6 г (4 ммоль) соли **1** и 0.8 г (8 ммоль) ацетилацетона кипятят в 5 мл этанола, содержащего 1 каплю ледяной уксусной кислоты в течение 45 мин. Далее реакционную массу охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают. Получают 0.6 г (65%) фиолетовых кристаллов соли **3**. Т. пл. 232 °С (с разл.) (из этанола). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1625 (C=C); 3390 (N-H); 2957 (N⁺-H). УФ спектр (MeOH), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 460 (2.88), 330 (3.09), 279 (4.49), 269 (4.45). Найдено, %: N 11.9. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: N 12.0.

Работа выполнена при поддержке ФФИ Украины, проект № 0307/0154.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Chimirri, R. Gitto, S. Grasso, G. Romeo, M. Zappala, *Heterocycles*, **34**, 1191 (1992).
2. C. Svenson, L. Timby, *Cryst. Struct. Commun.*, **10**, 429 (1981).
3. A. J. Blake, M. Schroder, R. J. Sorbie, *Z. Kristallogr.*, **194**, 148 (1991).
4. J. C. Speakman, F. B. Wilson, *Acta Crystallogr.*, **B32**, 622 (1976).
5. J. Galloy, J. P. Declercq, M. van Meerssche, *Cryst. Struct. Commun.*, **8**, 981 (1979).
6. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpan, R. Teylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1 (1987).
7. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
8. Ю. В. Зефилов, П. М. Зоркий, *Успехи химии*, **58**, 713 (1989).
9. C. G. Lidewell, D. Lloyd, *Tetrahedron*, **40**, 4455 (1984).
10. F. Outurquin, C. Paulmier, *Bull. Soc. Chim. Fr., P II*, 153 (1983).
11. G. M. Sheldrick, SHELXTL PLUS. PC Version. *A System of Computer Programs for the Determination of Crystal Structure from X-ray Diffraction Data*. Rev.5.02.1994.

Харьковский национальный университет
им. В. Н. Каразина,
Харьков 61077, Украина
e-mail: paponov@univer.kharkov.ua

Поступило в редакцию 26.11.2002
После доработки 05.02.2004

^aНТК Институт монокристаллов,
Харьков 61001, Украина