

STRUCTURE CRISTALLINE DU 2-[4-PHÉNYL-5,5-DIMÉTHYL-4,5-DIHYDRO-3H-PYRAZOL-3-YL]-5,5-DIMÉTHYL-2-(NAPHTALÈNE-2-YL)-2,5-DIHYDRO-(1,3,4)OXADIAZOLE, C₂₅H₂₆N₄O

R. GHARBI, A. HADDAD *, Z. MIGHRI, A. KHEMIS

* Département de Chimie - Faculté des Sciences de Monastir
5000 Monastir, Tunisie

(Soumis en mars 1997, accepté en juin 1997)

ABSTRACT

C₂₅H₂₆N₄O, Mr = 398.50 g.mol⁻¹, crystallizes in the orthorhombic system, space group P2₁2₁2₁. The cell parameters are: a = 8.301(2) Å ; b = 11.539(2) Å ; c = 22.976(4) Å, V = 2200.8(8) Å³, with Z = 4. The molecular groups are organized in corrugated layers perpendicular to the c direction. The intramolecular linkage into and between those layers, is performed by Van Der Waals interactions N ... H and O ... H. The crystallographic study of the title compound has enabled us to confirm the unexpected molecular structure deduced from NMR study.

RESUME

C₂₅H₂₆N₄O, Mr = 398,50 g.mol⁻¹, cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace P2₁2₁2₁. Les paramètres de la maille sont: a = 8,301(2) Å ; b = 11,539(2) Å ; c = 22,976(4) Å, V = 2200,8(8) Å³, avec Z = 4. Les groupements moléculaires sont disposés en couches ondulées, perpendiculaires à l'axe c. La cohésion intermoléculaire, au sein de ces couches et entre elles, est assurée par des interactions de Van Der Waals N ... H et O ... H. La structure moléculaire confirme les résultats de l'analyse spectroscopique: l'attaque du diazopropane sur le groupement carbonyle se fait selon une régiochimie inverse de celle prévue.

INTRODUCTION

Au cours de l'étude de la cycloaddition dipolaire-1,3 du diazopropane sur des chalcones du type 3-aryl-1-(naphtalèn-2-yl)-propénone, nous avons isolé un composé solide nouveau: le 2-[4-phényl-5,5-diméthyl-4,5-dihydro-3H-pyrazol-3-yl]-5,5-diméthyl-2-(naphtalèn-2-yl)-2,5-dihydro-(1,3,4)oxadiazole [1].

L'analyse de ce composé, notamment par RMN du ¹H et du ¹³C, a révélé que l'addition du diazopropane sur l'énone a lieu aussi bien sur le groupement carbonyle que sur la double liaison éthylénique. On note par ailleurs, que l'addition sur le groupement carbonyle conduit à un résultat contraire à celui déjà rencontré en bibliographie et prévu par la théorie des orbitales moléculaires frontières [2-7].

Dans le but de nous assurer davantage de cette régiochimie inattendue, nous nous sommes proposés de déterminer la structure moléculaire du composé étudié par diffraction aux rayons X.

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèse

La méthode mise en oeuvre pour la synthèse du 2-[4-phényl-5,5-diméthyl-4,5-dihydro-3H-pyrazol-3-yl]-5,5-diméthyl-2-(naphtalèn-2-yl)-2,5-dihydro-(1,3,4) oxadiazole a déjà été reportée [1].

Analyse radiocristallographique

Le tableau I regroupe les constantes radiocristallographiques et les conditions de mesures des intensités diffractées par ce cristal.

TABLEAU I

Constantes cristallographiques, conditions de collecte et résultats de l'affinement de la structure de $C_{25}H_{26}N_4O$.

Données cristallographiques

Formule: $C_{25}H_{26}N_4O$

Mr: 398.50 g.mol⁻¹

Système: Orthorhombique

$11 < \theta < 29$

Groupe d'espace: $P2_12_12_1$

$a = 8,301(2) \text{ \AA}$

$b = 11,539(2) \text{ \AA}$

$c = 22,976(4) \text{ \AA}$

$V = 2200,8(8) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$D_x = 1,203 \text{ Mg.m}^{-3}$

Paramètres à partir de 25 réflexions:

$\mu (\text{CuK}\alpha): 0,593 \text{ mm}^{-1}$

Forme du cristal: parallélépipède

Dimensions du cristal: $(0,5 \times 0,3 \times 0,2) \text{ mm}^3$

Couleur: incolore

Source du cristal: Synthèse

Conditions de collecte

Diffractomètre: Enraf-Nonius CAD-4

Radiation: $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54180 \text{ \AA}$)

Monochromateur: Graphite

Balayage $\omega/2\theta$

Nombre de réflexions mesurées: 1344

Nombre de réflexions indépendantes: 1344

Nombre de réflexions observées

$(I \geq 2\sigma(I))$: 1343

$\theta_{\min} - \theta_{\max}$: 3 - 65 °

$h_{\min} - h_{\max}$: 0 - 9

$k_{\min} - k_{\max}$: 0 - 13

$l_{\min} - l_{\max}$: - 26 - 0

1 réflexion standard

fréquence: 120 min.

variation d'intensité: 6,2 %

Affinement

Affinement basé sur F^2 (SHELXL-93)

Nombre de paramètres variables: 375

$S = 1,207$

$R [F > 4\sigma(F)] = 0,0434$

$wR = 0,1090$

Pondération: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0506.P)^2]$

avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$\Delta\rho_{\max} = 0,158$

$\Delta\rho_{\min} = -0,194$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,002$

Facteurs de diffusion atomique des

Inter. Tables for X-ray Crystallography

(1992, Vol C, Tables 4.2.6.8 et 6.1.1.4)

Les corrections habituelles de Lorentz et de polarisation ont été effectuées par le programme MoIEN [8]. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée, du fait de la faible valeur de μ ainsi que de celle de μR (R étant le rayon de la sphère qui possède le même volume que le cristal étudié).

Les conditions d'extinctions, relevées sur la liste des réflexions mesurées, conduisent au groupe d'espace orthorhombique $P2_12_12_1$.

DETERMINATION DE LA STRUCTURE

La structure a été déterminée sur un ordinateur PC, HP-Vectra. La résolution a été effectuée par les méthodes directes, au moyen du programme SHELXS86 [9]. Ceci nous a permis de localiser tous les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène.

Des affinements successifs, basés sur F^2 , à l'aide du programme SHELXL93 [10], suivis de synthèses de Fourier-différence, ont conduit aux positions des atomes d'hydrogène.

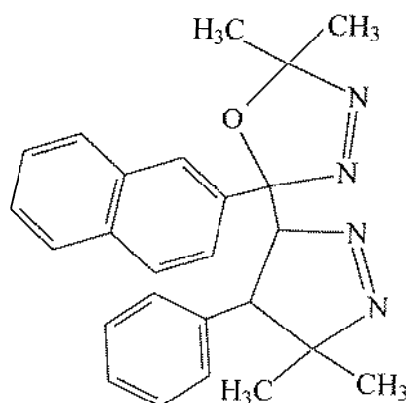
Les conditions et les résultats des affinements sont consignés dans le tableau I. Les tableaux II et III rassemblent respectivement les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes autres que les hydrogènes et d'agitation thermique isotrope pour les atomes d'hydrogène.

La liste des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes non hydrogène et celle des facteurs de structure observés et calculés sont disponibles chez les auteurs.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure cristalline de ce composé contient quatre groupements moléculaires (figure 1) par maille, dérivant l'un de l'autre par symétrie autour des axes hélicoïdaux.

Figure 1
Structure moléculaire de $C_{25}H_{26}N_4O$



L'examen de la structure d'une molécule révèle l'existence des liaisons C23-O et C22-N1 au lieu de C22-C23 et O-N1, prévues par la théorie. Ceci confirme les résultats déduits de l'analyse spectroscopique: l'attaque du diazopropane sur le groupement carbonyle s'est faite selon une régiochimie inverse à ce qui était prévu.

Le tableau IV regroupe les principales longueurs et angles de liaisons calculés pour cette structure.

TABLEAU II

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents pour les atomes autres que les hydrogènes dans la structure de $C_{25}H_{26}N_4O$

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atome	X/a	Y/b	Z/c	U_{eq}
O	0,0895(4)	0,8640(3)	0,06046(14)	0,0471(9)
N1	-0,1398(6)	0,9485(4)	0,0965(2)	0,0526(12)
N2	-0,1841(6)	0,8878(4)	0,0552(2)	0,0648(14)
N3	0,1051(7)	1,1010(4)	0,0434(2)	0,0596(14)
N4	0,2328(7)	1,1461(4)	0,0274(2)	0,0626(14)
C1	-0,0118(9)	0,9454(6)	0,3217(3)	0,066(2)
C2	0,0351(10)	0,9076(6)	0,3747(3)	0,076(2)
C3	0,1422(10)	0,8126(7)	0,3792(3)	0,078(2)
C4	0,1936(10)	0,7567(6)	0,3321(3)	0,066(2)
C5	0,1462(7)	0,7947(5)	0,2755(2)	0,0494(14)
C6	0,2045(8)	0,7408(5)	0,2247(3)	0,0551(15)
C7	0,1640(7)	0,7830(4)	0,1713(3)	0,0498(14)
C8	0,0622(6)	0,8802(4)	0,1657(2)	0,0417(12)
C9	0,0008(7)	0,9302(5)	0,2142(2)	0,0487(14)
C10	0,0410(7)	0,8904(4)	0,2707(2)	0,0472(13)
C11	0,1192(7)	1,0531(5)	0,1035(2)	0,0435(13)
C12	0,3623(7)	1,1450(5)	0,0723(2)	0,0469(14)
C13	0,5170(9)	1,1105(6)	0,0441(3)	0,060(2)
C14	0,3737(12)	1,2685(5)	0,0956(4)	0,068(2)
C15	0,2990(7)	1,0532(4)	0,1160(2)	0,0411(12)
C16	0,3476(7)	1,0641(5)	0,1792(2)	0,0466(13)
C17	0,2799(9)	1,1446(6)	0,2166(3)	0,070(2)
C18	0,3194(16)	1,1460(12)	0,2751(4)	0,102(3)
C19	0,4279(15)	1,0698(12)	0,2965(4)	0,114(5)
C20	0,4989(13)	0,9902(9)	0,2601(4)	0,096(3)
C21	0,4603(9)	0,9889(6)	0,2021(3)	0,066(2)
C22	0,0362(6)	0,9354(4)	0,1058(2)	0,0423(12)
C23	-0,0483(8)	0,8249(5)	0,0292(3)	0,063(2)
C24	-0,0343(14)	0,8592(14)	-0,0345(4)	0,104(3)
C25	-0,0711(11)	0,6963(7)	0,0377(5)	0,090(3)

TABLEAU III

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope pour les atomes d'hydrogène dans la structure de $C_{25}H_{26}N_4O$

Atome	X/a	Y/b	Z/c	U_{iso}
H1	-0,0793(48)	0,9905(35)	0,2081(16)	0,017(10)
H2	0,6026(65)	1,1097(43)	0,0704(23)	0,046(16)
H3	-0,1379(108)	0,8439(79)	-0,0431(35)	0,116(32)
H4	0,5204(71)	1,0399(53)	0,0269(25)	0,060(19)
H5	0,3329(43)	0,9838(33)	0,1018(15)	0,008(9)
H6	0,1770(65)	0,7867(46)	0,4125(24)	0,044(15)
H7	-0,1776(117)	0,6692(83)	0,0243(36)	0,138(33)
H8	0,4547(94)	1,2728(66)	0,1263(31)	0,098(27)
H9	0,0340(116)	0,6488(78)	0,0332(35)	0,134(31)
H10	0,2790(99)	1,2943(66)	0,1087(30)	0,091(27)
H11	0,0668(47)	1,0994(32)	0,1266(16)	0,016(11)
H12	0,3993(77)	1,3210(56)	0,0643(26)	0,076(20)
H13	0,2238(86)	0,7457(63)	0,1368(30)	0,101(24)
H14	-0,1068(78)	1,0022(51)	0,3160(26)	0,076(20)
H15	0,5695(105)	1,1523(71)	0,0111(34)	0,130(29)
H16	0,0527(95)	0,8080(65)	-0,0520(30)	0,093(25)
H17	0,2760(81)	0,6695(68)	0,2276(28)	0,091(21)
H18	0,4392(104)	1,0712(71)	0,3347(37)	0,121(30)
H19	0,2675(82)	0,7023(59)	0,3328(28)	0,082(26)
H20	0,1785(95)	1,1898(61)	0,2034(28)	0,096(26)
H21	0,5833(88)	0,9375(70)	0,2723(33)	0,103(28)
H22	0,5214(78)	0,9330(57)	0,1787(27)	0,078(22)
H23	-0,0071(72)	0,9460(54)	0,4093(27)	0,076(19)
H24	-0,0978(76)	0,6708(54)	0,0860(29)	0,079(21)
H25	0,2689(108)	1,2008(74)	0,2897(36)	0,106(37)
H26	-0,0134(190)	0,9356(117)	-0,0406(63)	0,239(84)

TABLEAU IV

Principales distances interatomiques(Å) et angles de liaisons (°) calculés pour la structure de $C_{25}H_{26}N_4O$

Liaisons comprenant au moins un hétéroatome

O - C22	1,400(6)	O - C23	1,425(7)	N1 = N2	1,236(6)
N3 = N4	1,236(7)	N1 - C22	1,484(7)	N2 - C23	1,468(8)
N3 - C11	1,493(7)	N4 - C12	1,491(7)		

TABLEAU IV (Suite)**Liaisons C-C conjuguées (groupements naphthyle et phényle)**

C1 - C2	1,351(8)	C1-C10	1,403(8)	C2-C3	1,415(10)
C3 - C4	1,331(10)	C4 - C5	1,428(8)	C5 - C6	1,407(8)
C5-C10	1,412(7)	C6-C7	1,362(8)	C7-C8	1,410(7)
C8-C9	1,354(7)	C9-C10	1,418(7)	C16-C21	1,381(8)
C16-C17	1,385(8)	C17-C18	1,383(11)	C18-C19	1,35(2)
C19-C20	1,375(15)	C20-C21	1,370(10)		

Liaisons C-C simples

C8 - C22	1,532(6)	C11 - C15	1,519(8)	C11 - C22	1,524(7)
C12 - C13	1,492(9)	C12 - C14	1,525(8)	C12 - C15	1,550(7)
C15 - C16	1,513(7)	C23 - C25	1,509(10)	C23 - C24	1,519(12)

Liaisons C-H

C1 - H14	1,03(6)	C2 - H23	0,98(6)	C3 - H6	0,87(5)
C4 - H19	0,88(7)	C6 - H17	1,02(8)	C7 - H13	1,03(7)
C9 - H1	0,97(8)	C11 - H11	0,87(4)	C13 - H2	0,93(5)
C13 - H4	0,91(6)	C13 - H15	1,00(8)	C14 - H8	0,98(8)
C14 - H10	0,89(8)	C14 - H12	0,96(6)	C15 - H5	0,91(4)
C17 - H20	1,04(7)	C18 - H25	0,83(8)	C19 - H18	0,88(8)
C20 - H21	0,97(8)	C21 - H22	0,98(6)	C24 - H3	0,90(9)
C24 - H16	1,02(7)	C24 - H26	0,91(14)	C25 - H7	0,99(10)
C25 - H9	1,04(9)	C25 - H24	1,17(6)		

Angles autour des atomes hybridés en sp³

C22 - O - C23	107,9(4)	O - C22 - N1	105,3(4)	N3 - C11 - C15	104,5(4)
N1 - N2 - C23	111,4(5)	N2 - N1 - C22	110,2(5)	C11 - C15 - C12	102,2(4)
N3 - N4 - C12	114,1(4)	N4 - N3 - C11	111,3(4)	O - C23 - N2	104,8(4)
N4 - C12 - C15	102,1(4)				

Angles autour des atomes hybridés en sp²

C2 - C1 - C10	121,1(7)	C21 - C16 - C17	117,4(6)	C9 - C8 - C7	119,2(5)
C4 - C3 - C2	121,2(7)	C19 - C18 - C17	120,2(10)	C7 - C8 - C22	119,8(4)
C6 - C5 - C10	119,6(5)	C21 - C20 - C19	119,9(9)	C1 - C10 - C5	118,8(5)
C10 - C5 - C4	118,7(6)	C1 - C2 - C3	119,8(7)	C5 - C10 - C9	118,0(5)
C6 - C7 - C8	121,0(5)	C3 - C4 - C5	120,3(7)	C18 - C17 - C16	121,0(9)
C9 - C8 - C22	120,6(4)	C6 - C5 - C4	121,6(6)	C18 - C19 - C20	120,0(8)
C8 - C9 - C10	121,8(5)	C7 - C6 - C5	120,2(5)	C20 - C21 - C16	121,5(9)
C1 - C10 - C9	123,1(5)				

L'examen des distances interatomiques et angles de liaisons est révélateur de l'état d'hybridation de tous les atomes de la molécule. Dans les systèmes conjugués (naphtyle et phényle), toutes les distances C-C ont des longueurs conformes à celle d'une liaison conjuguée (moyenne 1,384 Å). Les carbones assurant la liaison entre les différents cycles observés sont en moyenne distants de 1,523 Å, ce qui correspond à une liaison simple de type σ . Ce dernier type de liaisons est aussi rencontré au niveau des groupements méthyle terminaux.

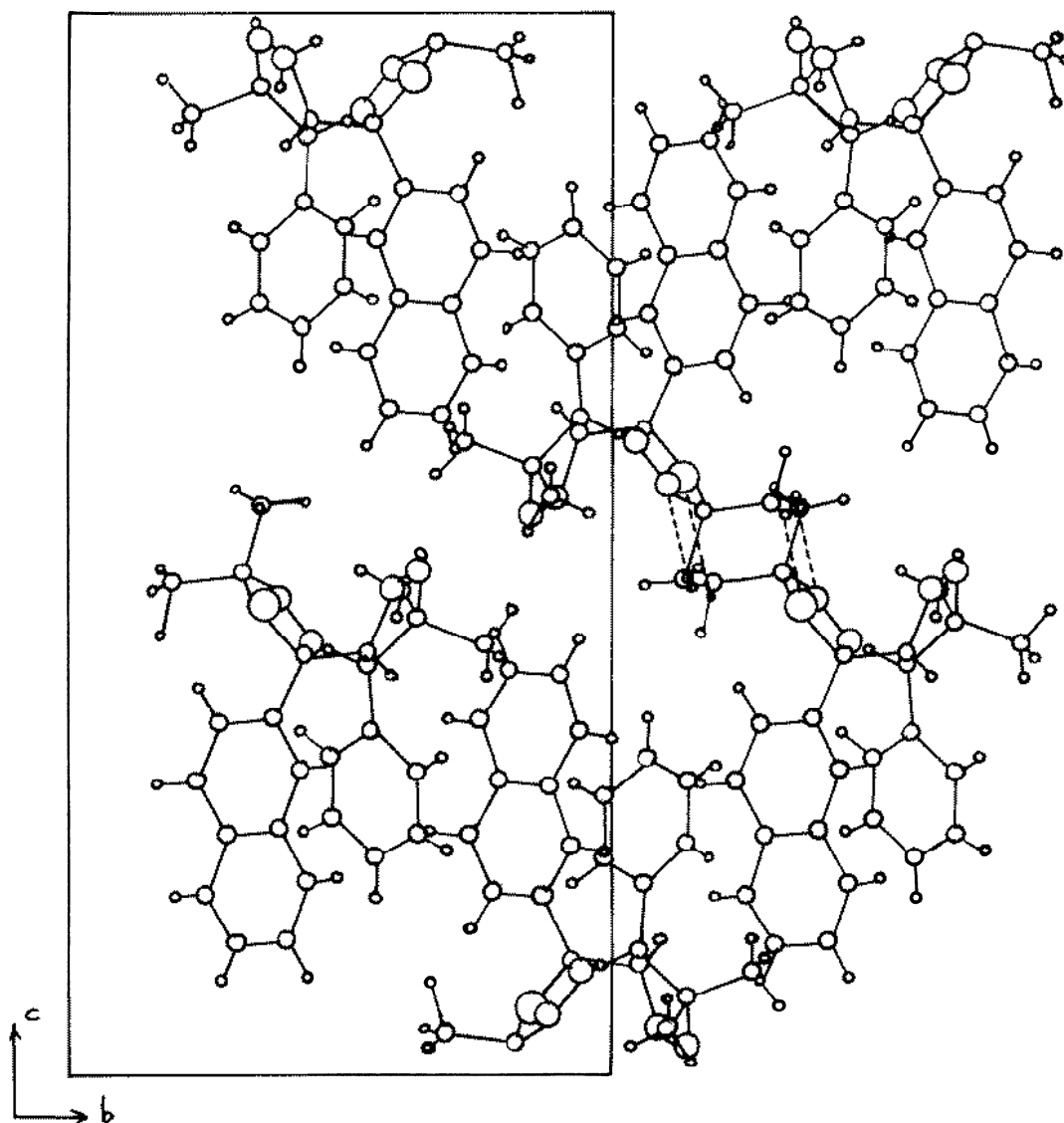


Figure 2

Projection de la structure sur le plan (b,c)
Les lignes discontinues représentent les liaisons intermoléculaires

Au niveau des cycles Δ^3 -(1,3,4)oxadiazoline et Δ^1 -pyrazoline, les liaisons C-C, C-N et C-O sont simples (moyennes respectives 1,550 ; 1,484 et 1,413 Å), les distances N-N sont indicatrices d'une liaison double (1,236 Å). Aucune conjugaison n'est observée en dehors des groupements naphthyle et phényle, leurs nuages électroniques π délocalisés étant isolés des électrons π et des doublets électroniques non partagés des hétéroatomes contenus dans la molécule.

Les groupements moléculaires du composé $C_{25}H_{26}N_4O$ sont disposés dans la maille en couches ondulées, perpendiculaires à la direction [0,0,1] (figure 2). Au sein de chaque couche, les molécules établissent entre elles des liaisons de Van Der Waals N2-H3, O-H16 et O-H26, assurant la liaison entre les molécules de deux couches ondulées voisines. Les longueurs de ces liaisons sont respectivement égales à 2,345, 2,681 et 2,609 Å.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. Gharbi, Z. Mighri, A. Khemiss, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **1997**, (soumise)
- [2] N. Shimidzu, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 4260.
- [3] A. R. Karitzky, C. W. Reedy, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, **1984**, Vol. 6, 435.
- [4] J. Bastide, N. El Ghandour, O. Henri-Rousseau, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 422.
- [5] J. Bastide, N. El Ghandour, O. Henri-Rousseau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973**, 2290.
- [6] K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts, L. J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 7031.
- [7] K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier, J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.* (1973), *95*, 7287.
- [8] C. K. Fair, **1990**, **MoIEN**, An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis, Enraf Nonius, Delft, The Netherland,
- [9] G. M. Sheldrick, **1990**, **SHELXS86**, Program for the Solution of Crystal Structure. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.
- [10] G. M. Sheldrick, **1993**, **SHELXL93**, Program for Crystal Structure Determination. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.