

УДК 547.539.1+548.737

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИФТОР-4-МЕТИЛЕНЦИКЛОГЕКСА-2,5-ДИЕНОНА

© 2008 Т.В. Рыбалова, Ю.В. Гатиллов*, В.Р. Синяков, Т.В. Меженкова, В.М. Карпов

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

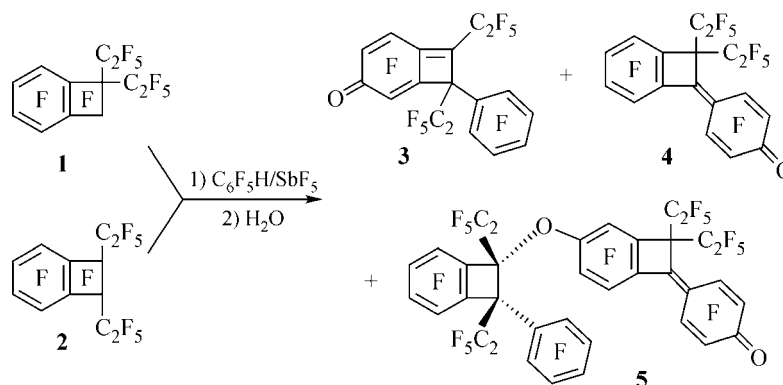
Статья поступила 29 марта 2007 г.

Перфторированные 8-фенил-7,8-диэтилбицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-он (**3**), 2-(4-оксоциклогекса-2,5-диенилиден)-1,1-диэтилбензоциклобутен (**4**) и 2-(4-оксоциклогекса-2,5-диенилиден)-5-(2-фенил-*цис*-1,2-диэтилбензоциклобутен-1-илокси)-1,1-диэтилбензоциклобутен (**5**), содержащие 4-метиленциклогекса-2,5-диеноновый фрагмент, получены в реакции перфтор-1,1- (**1**) и -1,2-диэтилбензоциклобутенов (**2**) с пентафторбензолом в среде SbF_5 . Проведенные рентгеноструктурные исследования соединений **3—5** показали, что атом кислорода $\text{C}=\text{O}$ группы участвует в создании супрамолекулярной архитектуры во всех трех соединениях, синтоном которой можно назвать $\text{C}=\text{O}\dots\pi$ -связывание (с увеличенным сдвигом в случае соединения **5**). В качестве второго синтона выступает $\text{C}-\text{F}\dots\pi$ -связывание. Взаимодействия $\text{F}\dots\text{F}$ в кристаллах **3—5** классифицируются как стабилизирующие или как вынужденные.

Ключевые слова: полифторированный метиленциклогексадиенон, бензоциклобутен, структура, межмолекулярные взаимодействия, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Недавно из смеси изомерных перфтор-1,1- (**1**) и -1,2-диэтилбензоциклобутенов (**2**) в их реакции с пентафторбензолом в среде SbF_5 после гидролиза реакционной массы наряду с другими соединениями из 1,2-изомера получен перфтор-8-фенил-7,8-диэтилбицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-он (**3**), а из 1,1-изомера — перфтор-2-(4-оксоциклогекса-2,5-диенилиден)-1,1-диэтилбензоциклобутен (**4**). Кроме того, выделен перфтор-2-(4-оксоциклогекса-2,5-диенилиден)-5-(2-фенил-*цис*-1,2-диэтилбензоциклобутен-1-илокси)-1,1-диэтилбензоциклобутен (**5**) — продукт реакции обоих изомеров **1** и **2** [1].



* E-mail: gatilov@nioch.nsc.ru

Примеры изучения молекулярной и кристаллической структуры соединений, содержащих 4-метиленциклогекса-2,5-диеноновый фрагмент, который имеется в продуктах **3**—**5**, весьма ограничены, а сведения для такого рода фторсодержащих соединений в Кембриджском базе структурных данных (КБСД) [2] вообще отсутствуют.

Кроме того, в последнее время в области инженерии органических кристаллов большое внимание стало уделяться слабым межмолекулярным взаимодействиям С—Н...F—С, F...F, С—F...π, часто сопутствующим π-стекингу [3]. Как известно [4], замена водорода на фтор в органических соединениях заметно влияет не только на кристаллическую структуру, но и на другие физико-химические свойства.

В контексте вышесказанного представляет интерес исследование структуры продуктов **3**—**5**, а также межмолекулярных взаимодействий в этих кислородсодержащих перфторированных соединениях в отсутствие атомов Н и при наличии конкуренции между атомами О и F.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений. Соединение 3. К раствору 1,02 г (2,28 ммоль) смеси соединений **1** и **2** (45:55) в 4,93 г (22,74 ммоль) SbF_5 добавляли 0,2 г (1,19 ммоль) $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ и выдерживали 23 ч при 23 °С. Обрабатывали водой при 0—5 °С, подкисляли 5%-й HCl , экстрагировали CHCl_3 , сушили MgSO_4 и отгоняли растворитель. Получали 1,06 г смеси, из которой с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент— CCl_4 , затем CHCl_3 , которые перед использованием встряхивали с концентрированной HCl (10:1 по объему) и отделяли) выделяли 0,16 г соединения **3** (выход 22 %) с $T_{\text{пл}} = 89,5$ —91 °С (из гексана).

Соединения 4 и 5. К раствору 1,13 г (2,52 ммоль) соединений **1** и **2** (45:55) в 2,74 г (12,64 ммоль) SbF_5 добавляли 0,47 г (2,8 ммоль) $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, перемешивали 11 ч при 27 °С, затем выдерживали при этой температуре еще 14 ч. Добавляли 1 мл C_6F_6 , обрабатывали как в предыдущем эксперименте. Получали 1,36 г смеси, содержащей 3 % соединения **3**, 7 % — **4**, 6 % — **5** наряду с другими продуктами. Из 1,23 г этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент— CCl_4) выделяли 0,03 г продукта **5** (выход 2 %) с $T_{\text{пл}} = 160$ —166 °С (из смеси гексан— CH_2Cl_2) и затем 0,05 г соединения **4** (выход 7 %), которое дополнительно очищали возгонкой в вакууме (30 °С, 2 мм рт. ст.), $T_{\text{пл}} = 88$ —89 °С.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы соединения **4** выращивали при 30 °С в вакуумированной (2 мм рт. ст.) запаянной ампуле, а монокристаллы соединений **3** и **5** получали при медленном испарении растворителей из растворов этих соединений в системе гексан—хлористый метилен. Рентгеноструктурное исследование соединений провели на дифрактометре Bruker P4 (MoK_α -излучение с графитовым монохроматором, $\theta/2\theta$ -сканирование). Структуры расшифровали прямым методом по программе SHELXS-97 и уточнили методом наименьших квадратов в анизотропном приближении по программе SHELXL-97. Кристаллографические данные соединений и параметры экспериментов приведены в табл. 1. Координаты и геометрические параметры депонированы в КБСД под номерами CCDC 635817—635819.

Квантовохимические расчеты методом функционала плотности PBE с базисом TZ2P проведены с помощью программы PRIRODA [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отметим, что в КБСД мы не нашли данных о строении соединений, имеющих бицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-оновый фрагмент. Указанный фрагмент плоский в пределах $\pm 0,028(5)$ и $\pm 0,029(5)$ Å соответственно для двух независимых молекул **1** и **2** соединения **3** (рис. 1). Торсионный угол $\text{C}2\text{aC}2\text{C}11\text{C}12$, описывающий расположение пентафторфенильного фрагмента в соединении **3**, равен 21,8(8) и 21,4(9)° в молекулах **1** и **2** соответственно. Ориентация пентафторэтильных групп характеризуется торсионными углами $\text{C}6\text{aC}1\text{C}7\text{C}8$ 85,7(9) и 83,7(8)° и $\text{C}2\text{aC}2\text{C}9\text{C}10$ –61,7(8) и –68,3(8)° в молекулах **1** и **2** соединения **3**.

4-Бицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триен-7-ил-циклогекса-2,5-диен-1-оновый остов молекулы **4** плоский в пределах $\pm 0,133$ и $\pm 0,037$ Å соответственно для двух независимых молекул (рис. 2).

Кристаллографические данные соединений и параметры экспериментов

Параметр	3	4	5
Химическая формула	C ₁₈ F ₁₈ O	C ₁₈ F ₁₈ O	C ₃₆ F ₃₆ O ₂
Молекулярный вес	574,18	574,18	1148,36
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Область θ , град.	2,32—25,00	2,19—26,01	2,03—25,00
Параметры ячейки <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	15,678(1), 9,230(1), 27,646(3)	7,6066(9), 14,083(2), 18,552(3)	9,9567(8), 10,244(1), 18,600(1)
α , β , γ , град.	90, 106,230(7), 90	107,569(8), 93,622(7), 96,216(7)	78,446(8), 89,830(6), 88,742(7)
<i>V</i> , Å ³	3841,3(7)	1873,9(4)	1858,2(3)
<i>Z</i>	8	4	2
ρ (расч.), г/см ³	1,986	2,035	2,052
μ , мм ⁻¹	0,243	0,249	0,251
Размер крист., мм	0,6×0,4×0,3	0,65×0,35×0,07	0,52×0,4×0,23
Число отражений измеренных / независимых	7030 / 6765	7869 / 7294	6896 / 6488
Учет поглощения	Эмпирически	Интегрирование	Интегрирование
Трансмиссия	0,87—0,93	0,92—0,98	0,89—0,94
Число отражений [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3682	3680	5140
Число уточняемых параметров	667	668	667
<i>R</i> для [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0,0829	0,0569	0,0492
<i>wR</i> ₂ для всех отражений	0,2860	0,1796	0,1379
GOOF	1,028	1,022	1,029

Этот же фрагмент соединения **5** планарен в пределах $\pm 0,129$ Å (рис. 3). Длины связей этого фрагмента соединений **4** и **5** в пределах погрешностей одинаковы. Ориентация пентафторэтильных групп характеризуется торсионными углами C2aC2C7C8 $-70,2(4)$, $-50,6(5)$ и $75,6(3)^\circ$ и C2aC2C9C10 $47,3(5)$, $70,3(5)$ и $59,0(5)^\circ$ соответственно для молекул **1**, **2** соединения **4** и соединения **5**. Как видно на рис. 3, пентафторэтильная группа C9—C10 соединения **5** не "нависает" над четырехчленным циклом C1C2C2aC6a. Торсионные углы для фенильной и остальных этильных групп в **5** следующие: C19C18C29C34 $26,5(4)$ и C19C18C27C28 $-90,0(3)$, C24C17C25C26 $174,8(3)^\circ$. Выше отмечалось, что в КБСД нет соединений, содержащих "хиноидный" 4-метилен-2,3,5,6-тетрафторциклогекса-2,5-диеноновый фрагмент структур **4** и **5**. В ка-

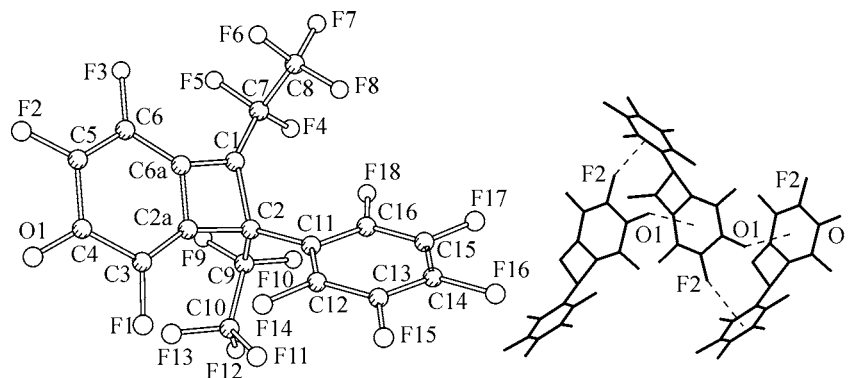


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **3** (слева) и фрагмент цепочки молекул (справа, перфторэтильные группы не показаны). Штриховыми линиями показаны взаимодействия C=O... π и C—F... π

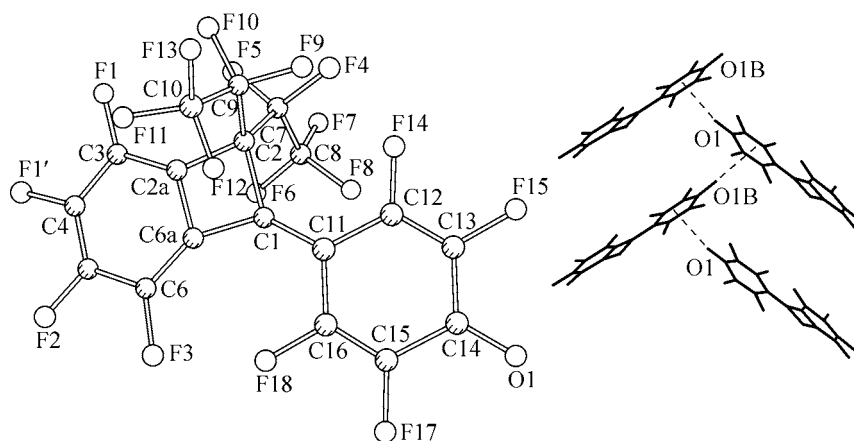


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **4** (слева) и фрагмент цепочки молекул (справа, перфторэтильные группы не показаны). Штриховыми линиями показаны взаимодействия C=O...π

честве ближайших аналогов для **4** и **5** можно отметить перхлор-4-(дифенилметил)циклогекса-2,5-диен-1-он [6] и 3,4,7,8,11,12-гексакис(2,6-ди-*трет*-бутилциклогекса-2,5-диен-1-он-4-илиден)-тетрацикло[8.2.0.0^{2,5}.0^{6,9}]додека-1,5,9-триен [7]. Следует отметить характерное альтернирование длин связей в "хиноидном" фрагменте соединений **3**, **4**, **5** (табл. 2), неплохо воспроизводимое квантовохимическими расчетами методом функционала плотности.

Стерическая нагруженность в исследованных соединениях приводит к удлинению некоторых связей. Так, длина связи C1—C2 в **3**—**5** варьируется от 1,555(3) в **3** до 1,586(4) Å в **5** по сравнению со среднестатистической 1,513(18) Å для связи Csp³—Csp² в циклобутеновом фрагменте [8]. Наиболее напряжена связь C17—C18 соединения **5**, длина которой достигает 1,669(4) Å (рассчитанная длина 1,684 Å, среднестатистическая 1,573(17) Å для связи Csp³—Csp³ в циклобутеновом фрагменте [8]). Тем не менее, эта величина заметно меньше 1,734 Å в бензоциклобутеновом фрагменте 1,1,2,2-тетрафенил-3,8-диоксидциклобута[б]нафталина [9].

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и рассчитанные (нижние строки) длины связей (Å)
"хиноидного" фрагмента соединений **3**—**5**

Связь (в 3 / в 4 , 5)	3	4	5
C1—C6a / C1—C11	1,341(7), 1,361(8) 1,369	1,358(5), 1,357(5) 1,382	1,356(4) 1,382
C2a—C6a / C11—C16	1,421(8), 1,434(8) 1,450	1,445(5), 1,452(5) 1,455	1,451(4) 1,456
C2a—C3 / C15—C16	1,318(8), 1,340(8) 1,349	1,335(6), 1,320(5) 1,359	1,330(4) 1,359
C3—C4 / C14—C15	1,465(8), 1,456(9) 1,497	1,452(6), 1,441(6) 1,473	1,456(5) 1,474
C4—C5 / C13—C14	1,482(9), 1,46(1) 1,493	1,432(7), 1,443(6) 1,473	1,454(6) 1,474
C5—C6 / C12—C13	1,314(9), 1,327(9) 1,363	1,325(5), 1,336(6) 1,361	1,331(5) 1,361
C6—C6a / C11—C12	1,439(8), 1,433(8) 1,430	1,456(5), 1,440(5) 1,452	1,454(4) 1,452
C4—O1 / C14—O1	1,226(7), 1,219(7) 1,224	1,220(5), 1,211(5) 1,230	1,215(4) 1,230

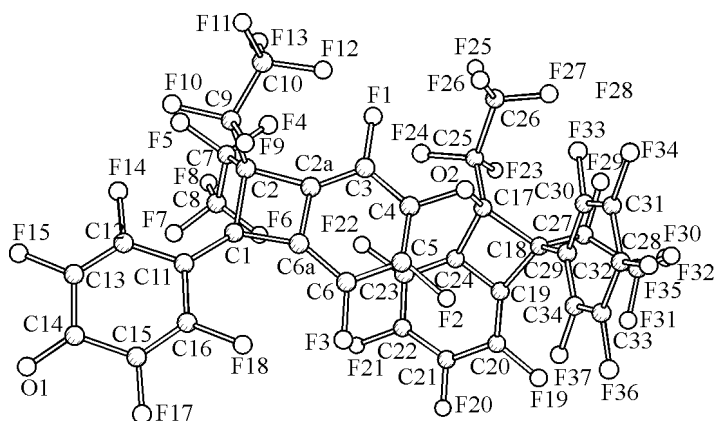


Рис. 3. Молекулярная структура соединения 5

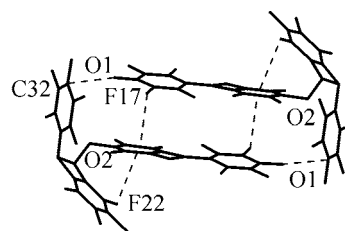


Рис. 4. Структура centrosимметричного димера соединения 5 (перфторэтильные группы не показаны). Штриховыми линиями показаны взаимодействия С—F...л и невалентные взаимодействия О...С (С=О...л с большим сдвигом)

В кристаллической упаковке молекул соединения 3 наблюдается несколько заметно сокращенных (короче $2,82 \text{ \AA}$ при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов $2,92 \text{ \AA}$ [10]) контактов F...F: F5...F7B $2,728(6)$, F7...F5B $2,751(6)$ (здесь и далее символом В помечены атомы второй независимой молекулы). Согласно геометрической классификации взаимодействий галоген—галоген [4, 11] эти взаимодействия носят стабилизирующий характер. Отметим сокращенные, по сравнению с суммой $3,35 \text{ \AA}$ ван-дер-ваальсовых радиусов [10], межмолекулярные контакты O1...C6a $3,074(8)$ и $3,046(8) \text{ \AA}$ для обеих независимых молекул, которые можно отнести к взаимодействиям C4=O1...л (C2a, C3÷C6, C6a) с расстояниями O...центроид (сокращенно Cg) $3,312(5)$ и $3,224(5) \text{ \AA}$ и углами C=O...Cg $145,7(4)$ и $153,8(4)^\circ$ соответственно для молекул 1 и 2 (см. рис. 1) (ср. с [12, 13]). В совокупности с взаимодействиями C5—F2...л (C11÷C16) [14] (расстояния F...Cg $3,192(5)$, $3,265(5) \text{ \AA}$, углы C—F...Cg $141,3(4)$, $146,4(4)^\circ$), эти C=O...л-взаимодействия связывают независимые молекулы в схожие независимые цепочки, протяженные вдоль оси *b* (см. рис. 1). В свою очередь цепочки молекул 1 и цепочки молекул 2 связаны между собой в слои, параллельные плоскости *ab*, с помощью вышеназванных контактов F...F и несколько более слабых взаимодействий C7—F5...л (C2aB, C3B÷C6B, C6aB) (расстояния F...Cg $3,449(6)$, $3,447(6) \text{ \AA}$, углы C—F...Cg $147,6(4)$, $148,3(4)^\circ$). Отметим также межслоевые взаимодействия C10—F12...л (C11B÷C16B) (расстояние F...Cg $3,203(5) \text{ \AA}$, угол C—F...Cg $169,2(4)^\circ$).

Молекулы соединения 4 связаны в зигзагообразные цепочки, ориентированные вдоль оси *a*, посредством C=O...л-взаимодействий, при этом обе независимые молекулы входят в одну цепочку (см. рис. 2) в отличие от цепочек соединения 3. Параметры этих взаимодействий следующие: для C14=O1...л (C11B÷C16B) расстояние O1...Cg $2,991(4) \text{ \AA}$, угол C=O...Cg $166,5(3)^\circ$; для C14B=O1B...л (C11÷C16) расстояние O1B...Cg $3,075(4) \text{ \AA}$, угол C=O...Cg $158,3(4)^\circ$. Между соседними цепочками наблюдаются заметно сокращенные контакты F1'...F17B $2,736(4)$, F17...F1'B $2,761(4) \text{ \AA}$, которые по упомянутой классификации могут быть отнесены к стабилизирующим и вынужденным соответственно.

Молекулы соединения 5 образуют centrosимметричные димеры, посредством взаимодействий C15—F17...л (C2a, C3÷C6, C6a) (расстояние F...Cg $3,174(2) \text{ \AA}$, угол C—F...Cg $102,3(2)^\circ$) и взаимодействий O1...C32 с расстоянием $3,035(5) \text{ \AA}$ (рис. 4). Последнее взаимодействие трудно отнести к классическому C=O...л из-за увеличенного сдвига $1,66 \text{ \AA}$ центроида. Димеры образуют слои в плоскости *bc* с помощью межмолекулярных взаимодействий F23...C23 с расстоянием $2,921(4) \text{ \AA}$ (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов $3,23 \text{ \AA}$ [10]), связывающих пары вдоль оси *c*, и O1...C15 с расстоянием $3,060(4) \text{ \AA}$ (при увеличенном сдвиге центроида $1,97 \text{ \AA}$) вдоль оси *b*. В слое также наблюдаются заметно сокращенные контакты F21...F32 с расстоянием $2,689(4) \text{ \AA}$, классифицируемые как вынужденные. Отметим также внутримолекулярное

взаимодействие C23—F22... π (C2a,C3÷C6,C6a) (расстояние F...Cg 3,271(3) Å, угол C—F...Cg 92,3(2)°) (см. рис. 4).

Сложная молекулярная структура соединений **3—5** (наличие нескольких π -систем и различных заместителей) приводит к множеству разнообразных слабых межмолекулярных взаимодействий (сокращенные контакты F...F, взаимодействия C—F... π и C=O... π) в кристаллах этих соединений. Отметим, что в кристаллах **3** и **5** наблюдается совместное действие различных взаимодействий, усиливающее межмолекулярное связывание, что приводит к дополнительной стабилизации супрамолекулярных мотивов.

Таким образом, в работе исследована молекулярная и кристаллическая структура, а также межмолекулярные взаимодействия в перфторированных соединениях **3—5**, содержащих 4-метиленициклогекса-2,5-диеноновый фрагмент. Проведенные исследования показали, что стерически доступный атом кислорода группы C=O участвует в создании супрамолекулярной архитектуры во всех трех соединениях, синтоном которой можно назвать C=O... π -связывание (с увеличенным сдвигом в случае соединения **5**). В качестве второго синтона выступает C—F... π -связывание. Взаимодействия F...F в кристаллах **3—5** классифицированы как стабилизирующие или как вынужденные.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 06-03-32229, 06-03-32170).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сняжков В.Р., Меженкова Т.В., Карнов В.М., Платонов В.Е. // Журн. орган. химии. – 2007. – **43**, № 12. – С. 1678 – 1686.
2. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**. – P. 380 – 388. Cambridge Structural Database, University of Cambridge, UK. Version 5.27.
3. Vangala V.R., Nangia A., Lynch V.M. // Chem. Commun. – 2002. – P. 1304 – 1305.
4. Reichenbacher K., Suss H.L., Hulliger J. // Chem. Soc. Rev. – 2005. – **34**. – P. 22 – 30.
5. Laikov D. N. // Chem. Phys. Lett. – 1997. – **281**. – P. 151 – 156.
6. Molins E., Rius J., Miravittles C. // Z. Kristallogr. – 1984. – **169**. – S. 149 – 158.
7. Kawase T., Minami Y., Nishigaki N. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2005. – **44**. – P. 316 – 319.
8. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. – 1987. – N 12. – P. S1 – S19.
9. Tanaka K., Takamoto N., Tezuka Y. et al. // Tetrahedron. – 2001. – **57**. – P. 3761 – 3767.
10. Rowland R.S., Taylor R. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 7384 – 7391.
11. Ramasubbu N., Parthasarathy R., Murray-Rust P. // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – **108**. – P. 4308 – 4314.
12. Sikorski A., Krxyminski K., Niziolek A., Blazejowska J. // Acta Crystallogr. C. – 2005. – **61**, N 12. – P. o690 – o694.
13. Yang X., Wu D., Ranford J.D., Vittal J.J. // Cryst. Growth & Des. – 2005. – **5**, N 1. – P. 41 – 43.
14. Prasanna M.D., Guru Row T.N. // Crystal Engineer. – 2000. – **3**. – P. 135 – 154.