

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ 5-ПЕНТАФТОРФЕНИЛ-2,2'-БИПИРИДИНОВ И ИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ

© 2020 г. Т. Д. Мосеев^a, М. В. Вараксин^{a,b}, Е. С. Старновская^{a,b}, Д. С. Копчук^{a,b},
Г. В. Зырянов^{a,b,*}, П. А. Слепухин^{a,b}, О. Н. Чупахин^{a,b}, В. Н. Чарушин^{a,b}

^a Институт органического синтеза имени И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук,
ул. С. Ковалевской 22, Екатеринбург, 620990 Россия

^b Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: g.v.zyrianov@urfu.ru

Поступило в Редакцию 7 августа 2019 г.

После доработки 7 августа 2019 г.

Принято к печати 15 августа 2019 г.

Методом рентгеноструктурного анализа исследована структура трех соединений 2,2'-бипиридинового ряда – 6-арил-5-пентафторфенил-2,2'-бипиридинов. Выполнен анализ влияния некоторых функциональных фрагментов на структурную организацию соединений, в частности, донорных и акцепторных заместителей арильного фрагмента, а также аннелированных бензольного и циклопентанового колец на молекулярную структуру и кристаллическую упаковку пентафторфенилмодифицированных 2,2'-бипиридиновых лигандных систем.

Ключевые слова: 6-арил-5-пентафторфенил-2,2'-бипиридины, рентгеноструктурный анализ, влияние структуры, лиганды

DOI: 10.31857/S0044460X20020110

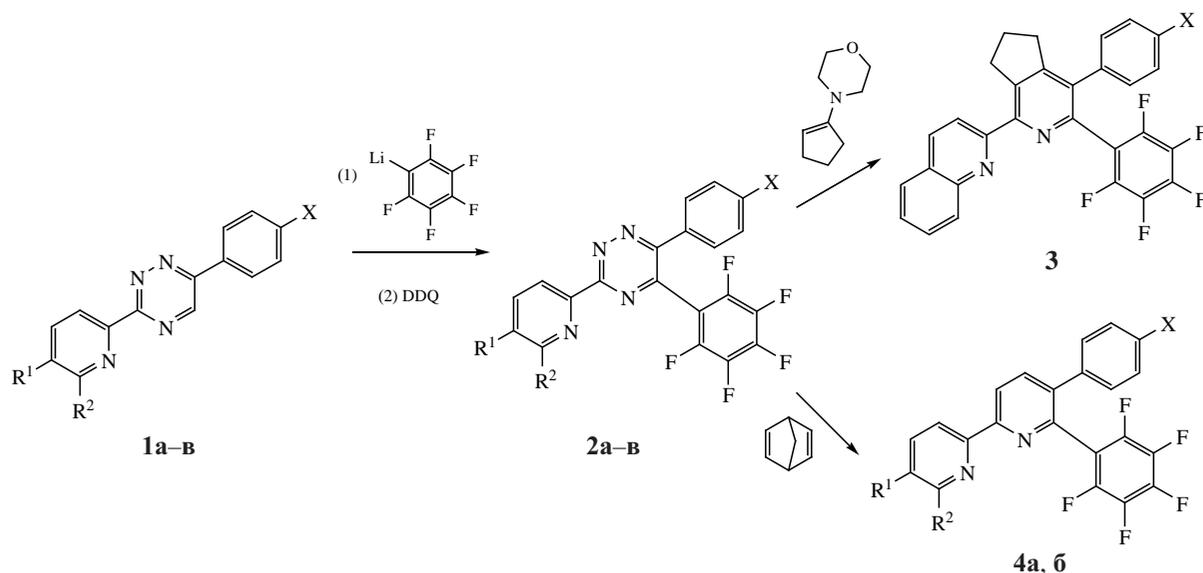
Фторсодержащие производные 2,2'-бипиридинов представляют интерес благодаря широким возможностям практического применения. В частности, они показывают различные виды биологической активности [1–3], их металлокомплексы могут использоваться для создания электролюминесцентных материалов [4–6]. Стоит также отметить, что введение атомов фтора в состав 5-арил-2,2'-бипиридинов позволяет существенно улучшить фотофизические свойства координационных соединений на основе данного хромофора, образованных редкоземельными металлами, в частности, европиевых комплексов [7].

Ранее нами была предложена высокоэффективная с точки зрения атомной и стадийной экономичности PASE (Pot Atom & Step Economy) [8] стратегия синтеза 5-арил-2,2'-бипиридинов, функционализированных по положению C⁶ остатком пентафторфенила. Так, в результате последовательных реакций нуклеофильного замещения

водорода в ряду 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов **1a–в** под действием пентафторфениллития и дальнейшей реакции аза-Дильса–Альдера образующегося 5-пентафторфенилзамещенного 3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазина с такими диенофилами, как 2,5-норборнадиен или 1-морфолиноциклопентен был синтезирован широкий ряд 6-пентафторфенилмодифицированных 2,2'-бипиридинных ансамблей **3**, **4** (схема 1). Структура одного из полученных продуктов реакции при этом была изучена методом РСА [9].

В рамках данной работы приводятся результаты изучения методом РСА кристаллических структур еще двух представителей данного класса соединений **3** и **4a**, а также сравнение новых полученных рентгеноструктурных данных с описанными ранее для соединения **4b**. Выбор данных лигандов для рентгеноструктурного анализа обусловлен интересом к исследованию влияния донорных (**4a**) и акцепторных (**4b**) заместителей арильного фраг-

Схема 1.



мента, а также аннелированных бензольного и циклопентанового колец (**3**) на молекулярную структуру и кристаллическую упаковку пентафторариллированных 2,2'-бипиридиновых ансамблей.

Выполнен анализ влияния ряда фрагментов в состав соединений, в частности, конденсированного к центральному пиридиновому кольцу циклопентанового фрагмента, а также аннелирования бензольного кольца к крайнему пиридиновому кольцу.

Согласно полученным данным РСА лигандов **3** и **4a, б**, общая геометрия, длины связей и

валентные углы соединений не демонстрируют существенных аномалий и близки к ожидаемым величинам (рис. 1, 2). Все три соединения характеризуются *S-trans*-расположением азотов бипиридинного фрагмента с близким к 180° торсионным углом NCCN. Арильные заместители, напротив, располагаются под значительным углом относительно центрального пиридинового цикла. Так, двугранный угол между пентафторфенильным заместителем и тризамещенным пиридиновым кольцом составляет 57.91° для соединения **4б**, 66.1° для соединения **4a** и 83.8° для соединения

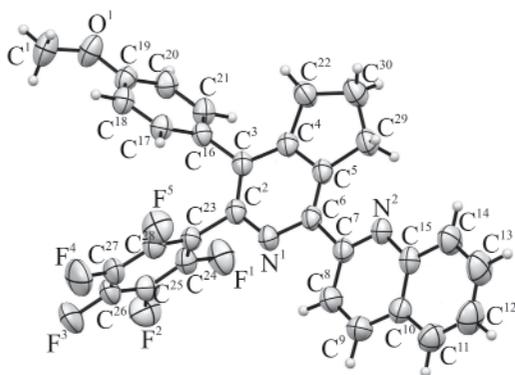


Рис. 1. Общий вид молекулы 3-{4-(4-метоксифенил)-3-(пентафторфенил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[с]пиридин-1-ил}изохинолина **3** (CCDC 1944902).

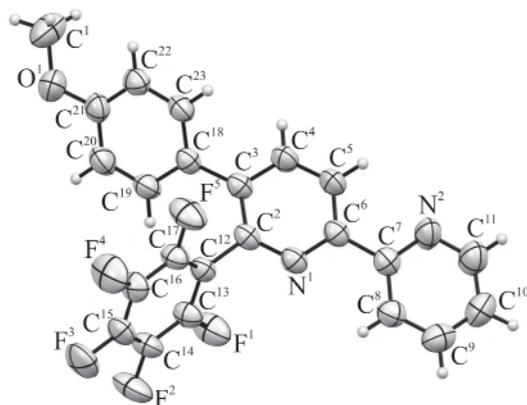


Рис. 2. Общий вид молекулы 5-(4-метоксифенил)-6-(пентафторфенил)-2,2'-бипиридина **4a** (CCDC 1944901).

3. Второй арильный заместитель развернут под углом 57.4, 44.7, 60.6° соответственно для соединений **4б**, **4а** и **3**. При этом длина С–С связей между (гет)арильными заместителями не демонстрирует существенной зависимости от торсионного угла, меняясь в пределах 1.48–1.50 Å с небольшой тенденцией к увеличению для связи между перфторарильным и пиридилным заместителями.

Большое количество конформационно подвижных арильных заместителей, несущих полярные группировки, позволяет ожидать возникновение множественных межмолекулярных π – π -контактов. Тем не менее, молекулярная укладка соединения **4б** характеризуется отсутствием таких контактов. Имеющийся укороченный межмолекулярный контакт $F^5 \cdots N^{13A} [x, y, z-1]$ может быть вынужденным и отражать общие требования к молекулярной укладке.

Укороченные межмолекулярные контакты в кристалле соединения **4а** также представлены главным образом взаимодействиями типа $C(sp^2) \cdots N$ и $F \cdots N$. Причем наблюдаемые укороченные контакты с участием протонов метоксигруппы могут быть ложными и обусловлены неправильной пространственной ориентацией протонов в используемой модели *наездника*. Вместе с тем обращает на себя внимание контакт $N^{8A} \cdots F^5 [x, y-1, z]$ 2.47 Å (на 0.2 Å меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса). Данный контакт может соответствовать довольно сильной межмолекулярной водородной связи между перфторарильным заместителем и пиридилным фрагментом соседних молекул.

В отличие от рассмотренных выше соединений, в кристаллах соединения **3** наблюдаются значительные π – π -взаимодействия между центросимметрично расположенными перфторарильными заместителями, а также сильно укороченный π – π -контакт между кислородом метоксигруппы и перфторарильным заместителем ($F^2 \cdots O^1 [1-x, y-0.5, 1.5-z]$ 2.889 Å, $C^{25} \cdots O^1 [1-x, y-0.5, 1.5-z]$ 3.023 Å). Таким образом, в данном соединении перфторарильный заместитель определяет геометрию молекулярной укладки.

Подводя итог, можно утверждать, что введение в молекулу, содержащую дипиридилный фрагмент, разнообразных арильных заместителей, в том числе перфторарильных, не всегда обеспечивает появление сильных межмолекулярных

π – π -взаимодействий. Возникновение π – π -стекинга не обязательно связано с наличием пары π -донорного и π -акцепторного (гет)арильных заместителей. Мощные π – π -взаимодействия могут реализовываться для пары перфторарильных заместителей с их системой поляризованных связей С–F. Данное обстоятельство открывает дальнейшие перспективы исследования структурной организации полифторарилмодифицированных производных 2,2'-бипиридилов и их металлокомплексных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **3** и **4** были синтезированы по описанной методике [9].

Рентгеноструктурное исследование проведено на оборудовании Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН. Эксперимент проведен на автоматическом дифрактометре с CCD-детектором Xcalibur 3 по стандартной процедуре [CuK_{α} - или MoK_{α} -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1° при 295(2) К]. Введена эмпирическая поправка на поглощение. Структуры определены прямым статистическим методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода связей помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели *наездника* в изотропном приближении. Все расчеты проведены в программной оболочке SHELXTL [10].

Кристаллы соединения **3** моноклинные, $C_{30}H_{19}F_5N_2O$, пространственная группа $P2_1/c$; параметры элементарной ячейки: $a = 13.1089(8)$ Å, $b = 8.8609(6)$ Å, $c = 21.0544(15)$ Å, $\beta = 101.808(7)^\circ$, $V = 2393.9(3)$ Å³, $\lambda(MoK_{\alpha}) = 0.71073$ Å, $\mu = 0.115$ мм⁻¹, $Z = 4$. В интервале углов рассеяния $3.61 < \theta < 30.91^\circ$ собрано 15782 отражений, из них независимых 6458 ($R_{int} = 0.0358$). Окончательные параметры уточнения: $R_1 = 0.1214$, $wR_2 = 0.1953$ (по всем отражениям), $R_1 = 0.0567$, $wR_2 = 0.1398$ [$I > 2\sigma(I)$] при факторе добротности $Goof = 1.007$. Пики остаточной электронной плотности 0.198/–0.285 $e/\text{Å}^{-3}$.

Кристаллы соединения **4а** моноклинные, $C_{23}H_{13}F_5N_2O$, пространственная группа $P2_1/n$, параметры элементарной ячейки: $a = 14.6609(16)$ Å,

$b = 6.5568(5) \text{ \AA}$, $c = 19.7317(14) \text{ \AA}$, $\beta = 98.581(9)^\circ$, $V = 1875.5(3) \text{ \AA}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu = 0.128 \text{ мм}^{-1}$, $Z = 4$. В интервале углов рассеяния $3.50 < \theta < 30.65^\circ$ собрано 14049 отражений, из них независимых 5103 ($R_{\text{int}} = 0.0496$). Окончательные параметры уточнения: $R_1 = 0.1526$, $wR_2 = 0.1596$ (по всем отражениям), $R_1 = 0.0516$, $wR_2 = 0.1085$ [$I > 2\sigma(I)$] при факторе добротности $\text{Goof} = 1.00$. Пики остаточной электронной плотности $0.183/-0.201 \text{ \AA}^{-3}$.

Кристаллы соединения **46** ромбические, $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2$, пространственная группа $Fdd2$, параметры элементарной ячейки: $a = 25.142(2) \text{ \AA}$, $b = 29.96(3) \text{ \AA}$, $c = 9.616(5) \text{ \AA}$, $V = 7243(7) \text{ \AA}^3$, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54184 \text{ \AA}$, $\mu = 1.175 \text{ мм}^{-1}$, $Z = 16$. В интервале углов рассеяния $4.59 < \theta < 66.18^\circ$ собрано 19248 отражений, из них независимых 2877 ($R_{\text{int}} = 0.0677$). Окончательные параметры уточнения: $R_1 = 0.0693$, $wR_2 = 0.0946$ (по всем отражениям), $R_1 = 0.0431$, $wR_2 = 0.0906$ [$I > 2\sigma(I)$] при факторе добротности $\text{Goof} = 1.002$. Пики остаточной электронной плотности $0.152/-0.166 \text{ \AA}^{-3}$.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-33-00226).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Single Crystal X-Ray Diffraction Studies in the Series of 5-Pentafluorophenyl-2,2'-bipyridines and Their Fused Analogs

T. D. Moseev^a, M.V. Varaksin^{a,b}, E. S. Starnovskaya^{a,b}, D. S. Kopchuk^{a,b}, G. V. Zyryanov^{a,b,*}, P. A. Slepukhin^{a,b}, O. N. Chupakhin^{a,b}, and V. N. Charushin^{a,b}

^a Postovskii Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620990 Russia

^b Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: g.v.zyryanov@urfu.ru

Received August 7, 2019; revised August 7, 2019; accepted August 15, 2019

Structure of three 6-aryl-5-pentafluorophenyl-2,2'-bipyridines was studied by single crystal X-ray diffraction analysis. The effect of some functional fragments on the structural organization of compounds, in particular, donor and acceptor substituents in the aryl moiety, as well as annelated benzene and cyclopentane rings on the molecular structure and crystal packing of pentafluorophenyl-modified 2,2'-bipyridine ligand systems, was analyzed.

Keywords: 6-aryl-5-pentafluorophenyl-2,2'-bipyridines, single crystal X-ray diffraction analysis, structural effect, ligands

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burger M., Lindvall M. Pat. US 195980 (2011).
2. Patel M.N., Bhatt B.S., Dosi P.A. // Z. anorg. allg. Chem. 2012. Vol. 638. P. 152. doi 10.1002/zaac.201100307
3. Pat. US 20150307470 (2015).
4. Tang M. -C., Chan A. K.-W., Chan M.-Y., Yam V.W.-W. // Top Curr. Chem. 2016. Vol. 374. P. 46. doi 10.1007/s41061-016-0046-y
5. Gildea L.F., Williams J.A.G. In: Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) Materials, Devices and Applications / Ed. A. Buckley. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. P. 77. doi 10.1533/9780857098948.1.77
6. Zaen R., Kim M., Park K.-M., Lee K.H., Lee J.Y., Kang Y. // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. P. 9734. doi 10.1039/C9DT00596J
7. Kopchuk D.S., Krinochkin A.P., Kozhevnikov D.N., Slepukhin P.A. // Polyhedron. 2016. Vol. 118. P. 30. doi 10.1016/j.poly.2016.07.025
8. Elinson M.N., Vereshchagin A.N., Anisina Y.E., Krymov S.K., Fakhrutdinov A.N., Goloveshkin A.S., Egorov M.P. // Mol. Divers. 2019. P. 1. doi 10.1007/s11030-019-09968-x
9. Moseev T.D., Varaksin M.V., Gorlov D.A., Nikiforov E.A., Kopchuk D.S., Starnovskaya E.S., Khasanov A.F., Zyryanov G.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N. // J. Fluor. Chem. 2019. Vol. 224. P. 89. doi 10.1016/j.jfluchem.2019.05.008
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930