

УДК 547.861:547.82:548.737

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
(ПИРАЗИНИЙ-1)(ПЕРФТОРПИРИДИН-4-ИЛ)
И (4,4'-БИПИРИДИЛИЙ)-1-ИЛ(ПЕРФТОРПИРИДИН-4-ИЛ) АМИДОВ**

Г.И. Бородкин^{1,2}, А.Ю. Воробьев^{1,2}, Ю.В. Гатилов¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, e-mail: gibor@nioch.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 7 октября 2011 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование (пиразиний-1)(перфторпиридин-4-ил) и (4,4'-бипиридилий)-1-ил(перфторпиридин-4-ил) амидов. Во всех случаях длина связи $N^+—N^-$ меньше таковой для одинарной связи $N_{\text{планарн}}—N_{\text{планарн}}$, но существенно больше длины двойной связи $N=N$, что свидетельствует о слабом вовлечении неподеленной электронной пары атома азота N^- группы $C_5NF_4N^-$ в сопряжение с пиразиновым или бипиридиловым фрагментами. Квантово-химические расчеты методами DFT/(PBE/L1), B3LYP/L1 и RI-MP2/L1 дают геометрию амидов, близкую к экспериментальной. Кристаллы (пиразиний-1)(перфторпиридин-4-ил)амида образуют стопки в основном за счет F— π -взаимодействий. Стопки объединены в 3D архитектуру слабыми водородными связями C—H...N и C—H...F. В случае кристаллов (4,4'-бипиридилий)-1-ил(перфторпиридин-4-ил)амида существенна роль π -стекинг-взаимодействий гетероароматических колец.

Ключевые слова: N-имины бипиридила и пиразина, C—F— π -взаимодействия, π -стекинг, водородная связь, PCA, квантово-химические расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

N-имины пиридиновых оснований широко используются для получения разнообразных гетероциклических и биологически активных соединений [1—4]. Диполярный характер этих соединений позволяет провести реакции 1,3-циклоприсоединения с широким кругом ненасыщенных соединений, что делает этот метод весьма универсальным для построения новых гетероциклических систем.

На сегодняшний день рентгеноструктурные исследования N-иминов N-гетероароматических соединений ограничены производными пиридина [5, 6] и бипиридила [6], а для диазинов отсутствуют.

Целью данной работы является изучение молекулярной структуры (пиразиний-1)(перфторпиридин-4-ил) и (4,4'-бипиридилий)-1(перфторпиридин-4-ил) амидов методами рентгеноструктурного анализа (PCA) и квантовой химии, выявление роли водородных связей и стекинг-взаимодействий в образовании кристаллической архитектуры солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(Пиразиний-1)(перфторпиридин-4-ил) амид (**1**) и (4,4'-бипиридилий)-1-ил(перфторпиридин-4-ил) амид (**2**) синтезированы взаимодействием перфторпиридина с незамещенными N-ими-

нами (**3**, **4**), полученными *in situ* из N-аминопиразиний или N-амино(4,4'-бипиридилий) мезитиленсульфонатов [7, 8] в щелочной среде (схема 1).

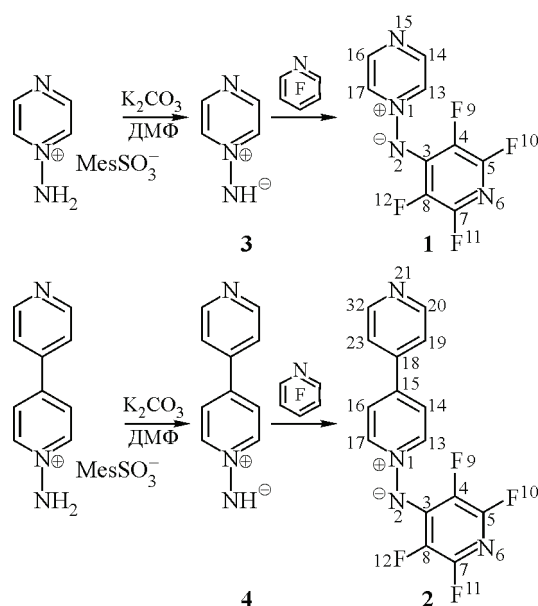


Схема 1

К раствору 0,34 ммоль N-аминопиразиний или N-амино(4,4'-бипиридилий) мезитиленсульфоната в 0,5 мл ДМФ добавили 1,70 ммоль безводного K_2CO_3 . Смесь перемешивали 15 мин, добавили 0,34 ммоль перфторпиридина в 0,1 мл ДМФ, перемешивали 1—2 ч и добавили 5—10 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли водой и сушили на воздухе.

(Пиразиний-1)(перфторпиридин-4-ил) амид. Выход 65 %. Желтые призмы. $T_{пл}$ 155 °С (разл). Кристалл для PCA получен медленным упариванием раствора амида в хлороформе.

(4,4'-Бипиридилий)-1-ил(перфторпиридин-4-ил) амид. Выход 60 %. Желтые призмы. $T_{пл}$ 206—208 °С. Кристалл для PCA получен аналогично.

Рентгеноструктурные исследования провели на дифрактометрах Bruker P4 (соединение **1**) и Bruker Карра APEX II (соединение **2**), используя MoK_{α} -излучение с графитовым монохроматором. Учет поглощения делали методом азимутального сканирования для **1** (программа XPREP) и эмпирическим методом для **2** (программа SADABS). Структуры расшифровывали прямым методом и уточняли в анизотропно-изотропном (для H) приближении с помощью программ SHELXTL. Положения атомов водорода уточняли с использованием модели наездника. В кристалл **2** включена сольватная молекула хлороформа, которая разупорядочена по трем положениям в соотношении 0,707:0,098:0,194(7) (минорные части уточняли изотропно). Атомные координаты, длины связей и углы депонированы в Кембриджскую базу данных CCDC № 844876 и 844877. Основные кристаллографические параметры амидов, характеристики рентгеновского эксперимента приведены в табл. 1.

Квантово-химические расчеты проведены методами DFT/PBE [9—11] и RI-MP2 [12] с использованием пакета программ ПРИРОДА [13, 14], а также методом V3LYP [15, 16] по программе GAMESS [17]. При определении типа критических точек на поверхности потенциальной энергии проводили расчет матрицы Гессе [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

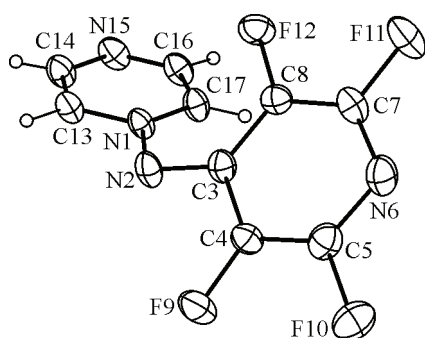
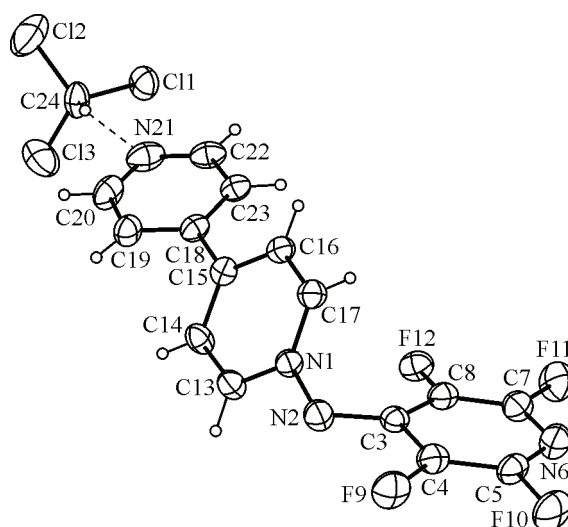
Основу структуры кристаллов амидов (**1**, **2**) составляют обособленные молекулы (рис. 1, 2). В кристалле амида **1** (рис. 3) образуются стопки молекул вдоль оси *b* за счет C—F... π -взаимодействий. π — π -Взаимодействия не наблюдаются из-за большого сдвига циклов (межцентроидные Cg—Cg и межплоскостные расстояния более 5 и 3,353 Å соответственно). Пара-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента
и параметры уточнения структуры амидов **1** и **2**

Параметр	Амид 1	Амид 2
Эмпирическая формула	C ₉ H ₄ F ₄ N ₄	C ₁₅ H ₈ F ₄ N ₄ , CHCl ₃
Молекулярная масса	244,16	439,62
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	10,1527(13), 4,1948(8), 21,689(4)	18,0472(8), 13,1870(5), 7,6583(3)
β, град.	90,791(12)	97,586(2)
<i>V</i> , Å ³ , <i>Z</i>	923,6(3), 4	1806,64(13), 4
ρ _{выч} , г/см ³	1,756	1,616
μ, мм ⁻¹	0,169	0,555
Размер кристалла, мм	0,12×0,24×0,96	0,14×0,36×0,38
Область сбора данных по θ, град.	2,20—27,00	1,14—25,09
Интервалы индексов отражений	-12/0, 0/5, -27/27	-21/21, -15/15, -7/9
Измер. / независ. отражений	2107/2017	16602/3210
Наблюдаемых отражений, <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1434	2395
Комплектность, %	0,998	1,000
<i>S</i>	1,067	1,071
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0,0479, <i>wR</i> ₂ = 0,1509	<i>R</i> ₁ = 0,0598, <i>wR</i> ₂ = 0,1860
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0666, <i>wR</i> ₂ = 0,1734	<i>R</i> ₁ = 0,0825, <i>wR</i> ₂ = 0,2211
Коэффициент экстинкции	0,012(6)	—
Остаточная электронная плотность (max / min, e/Å ⁻³)	0,242 / -0,271	0,597 / -0,362

метры C—F...π (пиридин) взаимодействий: C5—F10...π, F...Cg 3,307(2) Å, C—F...Cg 89°; C8—F12...π, F...Cg 3,204(2) Å, C—F...Cg 92°. Стопки объединены в 3D архитектуру слабыми водородными связями C—H...N и C—H...F с параметрами: C13—H13...N2, H...N 2,50 Å, C—H...N 163°; C16—H16...N15, H...N 2,52 Å, C—H...N 150°; C17—H17...F11, H...F 2,46 Å, C—H...F 130°. Отметим межстопочный сокращенный контакт F10...F10 2,822(2) Å, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2,92 Å [19]. В случае амида **2** (рис. 4) также образуются стопки моле-

Рис. 1 (слева). Молекулярная структура амида **1**Рис. 2 (справа). Молекулярная структура амида **2**
с сольватной молекулой хлороформа

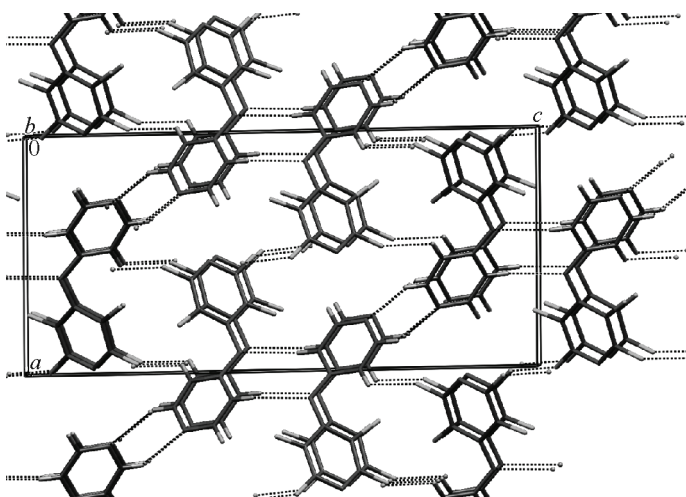
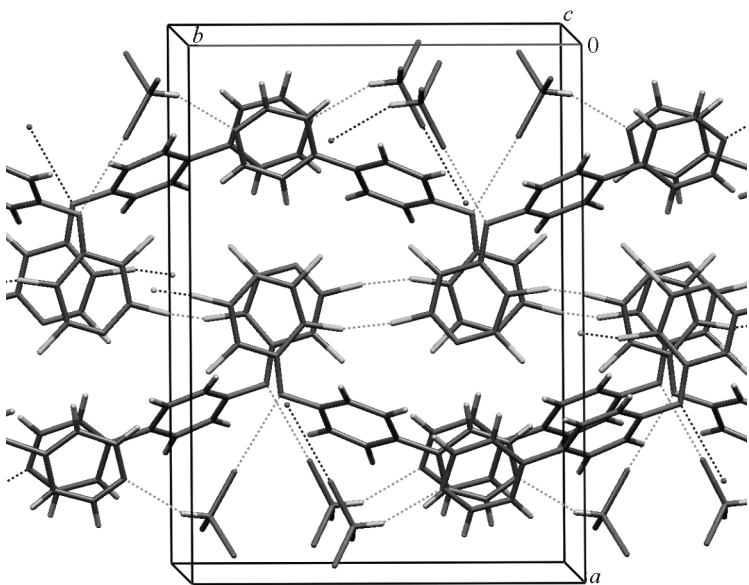


Рис. 3. Упаковка молекул в кристалле амида **1** (вид вдоль оси *b*)

кул, развернутых вдоль оси *c* благодаря π -стекинг-взаимодействиям между фторированными кольцами, а также концевыми пиридиновыми фрагментами. Параметры этих несколько ослабленных π -стекинг-взаимодействий: $\pi(C3\div C8) - \pi(C3\div C8) Cg - Cg$ 3,947(2), среднее межплоскостное расстояние 3,74 Å, межплоскостной угол 19,8°; $\pi(C18\div C23) - \pi(C18\div C23) Cg - Cg$ 3,834(2) Å, среднее межплоскостное расстояние 3,55 Å, межплоскостной угол 6,9°. Интересно

взаимодействие сольватной молекулы хлороформа с молекулой амида: образуется водородная связь $C - H \dots N$ с атомом N21 ($H \dots N$, 2,34 Å, $C - H \dots N$ 153°), а не с N2 (формально N⁻). С атомом N⁻ взаимодействует атом хлора, образуя самый сокращенный в этом кристалле контакт N2...Cl1 3,083(3) Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 3,40 Å [19]). Как и в амиде **1**, в кристалле амида **2** имеется сокращенный контакт F10...F12 2,804(3) Å.

Пиразиновый, пиридиновые и тетрафторпиридиновый фрагменты молекул **1**, **2** практически плоские, а иминный атом N2 выведен из плоскости тетрафторпиридинового кольца на 0,074(3) и 0,020(4) Å соответственно. Гетероароматические циклы в **1** и **2** развернуты относительно друг друга на 50,93(8), 55,9(1) и 36,7° соответственно. Длины связей в пиразиновом и бипиридиловом фрагментах близки к таковым молекул пиразина [20] и 4,4'-бипиридила [21] (табл. 2). В пиразиновом цикле амида **1** наблюдается небольшое удлинение связей N1—C (среднее 1,360 Å) по сравнению с длинами связей N15—C (среднее 1,331 Å), видимо, связанное с перераспределением зарядов. Угол N⁺—N⁻—C в амиде **1** составляет 117,6°, а длина связи N⁻—C_{Ar} (1,370 Å) соответствует обычной длине связи N(sp²)—C_{Ar} (1,371 Å) [22], что указывает на гибридизацию илдинного атома азота, близкую к sp². В амиде **2** угол N⁺—N⁻—C 115,0° несколько меньше, чем в амиде **1**, а связь N⁺—N⁻ длиннее (1,392 и 1,361 Å соответственно), что, по-видимому, вызвано ослаблением акцепторного влияния атома азота в положении 4'-бипиридинового кольца по сравнению с атомом N15 пиразинового кольца. Во всех случаях длина связи N⁺—N⁻ меньше таковой для



одинарной связи N_{планарн}—N_{планарн} (1,401 Å) [22], но существенно больше длины двойной связи N=N (1,240 Å) [22], что свидетельствует о слабом вовлечении неподеленной электронной пары атома азота N⁻ группы C₅NF₄N⁻ в сопряжение с пиразиновым или бипиридиловым фрагментами. Подобная ситуация наблюдалась и для (перфторфенил)пиридиний-1 амида [5].

Рис. 4. Упаковка молекул в кристалле амида **2** (вид вдоль оси *c*, разупорядоченная часть хлороформа не показана)

Т а б л и ц а 2

Длины связей d (Å) валентные ϕ и диэдральные ω углы (град.) амидов **1** и **2**, полученные методом PCA и с помощью квантово-химических расчетов

Связь/угол	Амид 1				Амид 2			
	d, ϕ, ω PCA	d, ϕ, ω PBE/L1	d, ϕ, ω B3LYP/L1	d, ϕ, ω RIMP2/L1	d, ϕ, ω PCA	d, ϕ, ω PBE/L1	d, ϕ, ω B3LYP/L1	d, ϕ, ω RIMP2/L1
N1—N2	1,361(2)	1,326	1,322	1,310	1,392(3)	1,340	1,341	1,312
N1—C17	1,360(3)	1,384	1,376	1,386	1,350(4)	1,382	1,371	1,387
N2—C3	1,370(3)	1,377	1,371	1,387	1,353(4)	1,369	1,361	1,382
C3—C4	1,408(3)	1,417	1,408	1,402	1,413(4)	1,421	1,415	1,404
C3—C8	1,404(3)	1,417	1,409	1,402	1,406(4)	1,420	1,412	1,404
C4—C5	1,361(3)	1,391	1,382	1,385	1,368(5)	1,380	1,381	1,384
C5—N6	1,311(3)	1,315	1,307	1,312	1,310(5)	1,319	1,312	1,312
N6—C7	1,310(3)	1,317	1,310	1,311	1,311(5)	1,315	1,307	1,311
C7—C8	1,371(3)	1,390	1,381	1,402	1,369(5)	1,388	1,378	1,384
N1—C13	1,361(3)	1,384	1,374	1,384	1,346(4)	1,382	1,371	1,388
C13—C14	1,372(3)	1,384	1,378	1,368	1,374(5)	1,383	1,364	1,367
C14—C,N15	1,339(3)	1,341	1,330	1,348	1,392(5)	1,410	1,402	1,405
C,N15—C16	1,324(4)	1,347	1,338	1,338	1,387(4)	1,406	1,398	1,397
C16—C17	1,375(3)	1,377	1,371	1,378	1,366(5)	1,378	1,373	1,374
N1N2C3	117,6(2)	118,6	119,4	116,53	115,0(2)	118,6	119,1	117,0
N1N2C3C8	33,1(4)	46,5	44,8	53,74	-19,6(5)	-40,3	-36,3	-49,4
C17N1N2C3	31,0(3)	19,0	20,1	13,82	-49,5(4)	-24,87	-28,51	-17,66
C14C15C18C23	—	—	—	—	35,0(5)	31,06	34,04	34,99

Отметим, что в аналогичном соединении N-(2'-пиридилимино)пиридиний амиде длина связи $N^+—N^-$ равна 1,405(3) Å, а угол $C_{Ar}—N^-—N^+$ и угол между плоскостями циклов равны 112,5(2) и 69,0(2)° соответственно [23].

Квантово-химические расчеты методами DFT/PBE/L1, B3LYP/L1 и RI-MP2/L1 дают геометрию амидов, близкую к определенной методом PCA. Среднеквадратичные отклонения значений длин связей N—N, N—C, C—C и C—F для амида **1**, полученных этими методами, составляют 0,016, 0,015 и 0,018 соответственно. Наиболее существенные отклонения между рассчитанными и экспериментальными значениями наблюдаются для связей N1—N2, N1—C13 и N1—C17, что, по-видимому, вызвано влиянием кристаллического окружения на конформацию амида (соответствующих диэдральных углов), приводящим к изменению сопряжения между ароматическими кольцами (см. табл. 2). Подобная картина наблюдается и для амида **2**.

ВЫВОДЫ

Таким образом, исследование методом PCA показало, что связь $N^+—N^-$ в N-иминах азинов с акцепторной группой C_5NF_4 у атома N^- меньше таковой для одинарной связи N—N, но существенно больше длины двойной связи N=N, что свидетельствует о слабом вовлечении неподеленной электронной пары атома азота N^- группы $C_5NF_4N^-$ в сопряжение с пиразиновым или бипиридиловым фрагментами. Кристаллы (пиразиний-1)(перфторпиридин-4-ил) амида образуют стопки в основном за счет F— π -взаимодействий, а для (4,4'-бипиридилий-1)(перфторпиридин-4-ил) амида существенна роль π -стекинг-взаимодействий гетероароматических колец. Квантово-химические расчеты методами DFT/(PBE/L1), B3LYP/L1 и RI-MP2/L1 дают геометрию амидов, близкую к экспериментально определенной, причем наилучшее соответствие дает метод B3LYP/L1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 09-03-00116-а и № 11-03-00205-а) и Отделения химии и наук о материалах РАН (проект 5.1.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tamura Y., Ikeda M.* In: *Advances in Heterocyclic Chemistry.* / Eds. A.R. Katritzky, A.J. Boulton. – London: Acad. Press, 1981. – Vol. 29. – P. 71.
2. *Иванов А.Ю., Лобанов П.С.* Современные проблемы органической химии / Ред. А.А. Потехин, Р.Р. Костилов. – С.-Петербург: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1998. – Вып. 12. – С. 79.
3. *Filák L., Riedl Z., Egyed O. et al.* // *Tetrahedron.* – 2008. – **64**, N 6. – P. 1101.
4. *Cunha S., Rodrigues M.T., Silva C.C. et al.* // *Tetrahedron.* – 2005. – **61**, N 44. – P. 10536.
5. *Poe R., Schapp K., Young M.J.T. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1992. – **114**, N 13. – P. 5054.
6. *Caronna T., Corradi E., Meille S.V. et al.* // *J. Fluorine Chem.* – 1999. – **97**, N 1-2. – P. 183.
7. *Бородкин Г.И., Воробьев А.Ю., Шакиров М.М., Шубин В.Г.* // *Журн. орган. химии.* – 2011. – **47**, вып. 6. – С. 872.
8. *Бородкин Г.И., Воробьев А.Ю., Шубин В.Г.* // *Журн. орган. химии.* – 2011. – **47**, вып. 6. – С. 880.
9. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**, N 18. – P. 3865.
10. *Sholl D.S., Steckel J.A.* *Density Functional Theory. A Practical Introduction.* – Hoboken: J. Wiley and Sons, 2009.
11. *Laikov D.N.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – **416**, N 1-3. – P. 116.
12. *Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – **153**, N 6. – P. 503.
13. *Laikov D.N.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – **281**, N 1-3. – P. 151.
14. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2005. – № 3. – С. 804.
15. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**, N 7. – P. 5648.
16. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J.* // *J. Phys. Chem.* – 1994. – **98**, N 45. – P. 11623.
17. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // *J. Comput. Chem.* – 1993. – **14**, iss. 11. – P. 1347.
18. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* *Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций.* – М.: Химия, 1986.
19. *Rowland R.S., Taylor R.* // *J. Phys. Chem.* – 1996. – **100**, N 18. – P. 7384.
20. *De With G., Harkema S., Feil D.* // *Acta Crystallogr.* – 1976. – **B32**, N 12. – P. 3178.
21. *Candana M.M., Eroğlu S., Özbey S. et al.* // *Spectroscopy Lett.* – 1999. – **32**, iss 1. – P. 35.
22. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* – 1987. – N 12. – S1.
23. *Carceller R., García-Navío J.L., Izquierdo M.L. et al.* // *Tetrahedron.* – 1994. – **50**, N 17. – P. 4995.