

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.398:547.551

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕНТАФТОРАЦЕТАНИЛИДА

С. П. Бабайлов^{1,2}, П. А. Стабников¹, Н. В. Куратьева^{1,2},
П. А. Никульшин³, С. А. Громилов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: babajlov@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия³Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 3 сентября 2014 г.

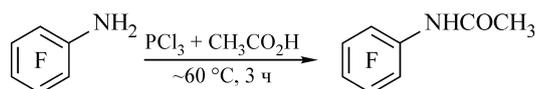
Синтезировано новое соединение пентафторацетанилид $C_6F_5N(H)C(O)CH_3$, перспективное для образования координационных соединений с катионами металлов. Определена его кристаллическая структура (дифрактометр APEX DUO, λMoK_{α} , графитовый монохроматор, $T = 150$ К). Кристаллографические данные для $C_8H_4F_5NO$: пр. гр. $C2/c$, $a = 18,2460(7)$, $b = 10,5840(4)$, $c = 9,4489(4)$ Å, $\beta = 116,198(1)^\circ$, $V = 1637,28(11)$ Å³, $Z = 8$. Структура соединения молекулярная, построена из изолированных молекул пентафторацетанилида. В фенильном кольце средние расстояния C—C 1,39, C—F 1,34 Å. Молекулярное строение исследованного соединения подтверждено ¹⁹F и ¹H ЯМР в растворе $CCl_4/CDCl_3 = 1:1$ (v:v).

DOI: 10.15372/JSC20150630

Ключевые слова: пентафторацетанилид, кристаллическая структура, молекулярное строение, ЯМР.

В настоящее время ведется поиск соединений, пригодных в качестве ЯМР-сенсоров биологических объектов [1]. Особый интерес представляют фторсодержащие органические соединения, имеющие электрон-донорные гетероатомы кислорода. В качестве одного из таких перспективных соединений, потенциально способных координироваться с атомами металлов, является пентафторацетанилид. В связи с этим на первом этапе в рамках настоящего исследования была поставлена задача охарактеризовать методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯМР молекулярное строение пентафторацетанилида $C_6F_5N(H)C(O)CH_3$ как исходного соединения для получения в перспективе координационных соединений с катионами металлов.

Удобным способом синтеза соединения $C_6F_5N(H)C(O)CH_3$ является реакция пентафторанилина с ангидридом уксусной кислоты [2, 3]. Поскольку ангидрид уксусной кислоты входит в перечень веществ, подлежащих специальному контролю в РФ [4], соединение было получено по модифицированной методике из более доступных реагентов:



К 0,86 г (4,70 ммоль) пентафторанилина в 0,90 г (14,99 ммоль) ледяной уксусной кислоте добавляли 0,30 г (2,18 ммоль) PCl_3 , затем реакционную массу нагревали при ~ 60 °С при перемешивании в течение 3 ч. По окончании реакции массу выливали в 5 мл воды. Осадок отфильт-

ровывали, сушили над CaCl_2 . Получено 0,93 г, выход 87 %. Для очистки вещество около 0,5 г поместили на фильтр и смыли хлороформом. К фильтрату добавили немного толуола и оставили медленно испаряться в токе азота. Через сутки образовались светлые игольчатые кристаллы, пригодные для структурных исследований, $T_{\text{пл}}$ 135—136 °С (столлик Бюэтиуса). Соединение также анализировали с помощью спектроскопии ^{19}F и ^1H ЯМР. Спектры ЯМР записывали на приборе Bruker MSL-300 (282 МГц на ядрах ^{19}F , 300 МГц на ядрах ^1H) в ампулах диаметром 5 мм. Положительные значения химических сдвигов соответствуют смещению сигнала в слабое поле от C_6F_6 и ТМС, внутренние стандарты — C_6F_6 и ГМДС (0,04 м.д. от ТМС).

Полученные в настоящей работе ЯМР спектральные данные для раствора исследуемого вещества согласуются со спектральными данными, найденными ранее для этого соединения [3].

Спектр ^{19}F ЯМР [$\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$], δ , м.д.: -1,3 м ($\text{F}^{3,5}$), 5,2 т (F^4 , $J_{\text{F}^4-\text{F}^{3,5}}$ 20,5 Гц), 16,7 м ($\text{F}^{2,6}$).

Спектр ^1H ЯМР [$\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$], δ , м.д.: 4,20 с.

Таким образом, результаты исследования методом ЯМР подтверждают идентичность веществ, полученных в работах [2, 3] и по модифицированной методике, представленной в настоящей работе.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла проведено на автоматическом дифрактометре Bruker Nonius DUO (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор) при $T = 150(2)$ К. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном (изотропном — для атомов водорода) приближении. Атомы водорода локализованы экспериментально и уточнены в приближении жесткого тела. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [5]. Кристаллоструктурные характеристики и результаты обработки эксперимента даны в таблице. Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC 1010575 [6] и могут быть получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры

Брутто формула	$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_5\text{NO}$
M	225,12
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/c$ (№ 15)
$a, b, c, \text{Å}$	18,2460(7), 10,5840(4), 9,4489(4)
β , град.	116,198(1)
$V, \text{Å}^3$	1637,28(11)
Z ; ρ (выч.), г/см 3	8; 1,827
μ , мм $^{-1}$	0,197
Размеры кристалла, мм	0,35×0,35×0,22
Область сканирования, θ , град.	2,29—27,62
N измер. / независ. отражений	6053 / 1882
R_{int}	0,0171
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	1667
Число уточняемых параметров	137
GOOF по F^2	1,003
R -фактор для $I > 2\sigma(I)$	0,0303
wR_2 для $I > 2\sigma(I)$	0,0834
R -фактор (по всем I_{hkl})	0,0342
wR_2	0,0865
Остаточная электронная плотность (max / min), $e/\text{Å}^3$	0,328 / -0,289

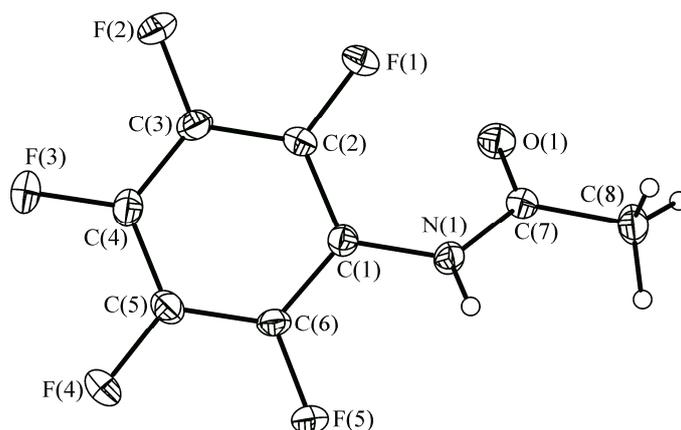


Рис. 1. Структура комплекса $C_6F_5N(H)C(O)CH_3$.
Показана нумерация атомов и эллипсоиды тепловых колебаний

Рентгенографическое исследование поликристаллов проведено на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр, схема Брэгга—Брентано, комнатная температура). Дифрактограмма полностью проиндексирована по данным исследования монокристалла, что подтверждает однофазность синтезированного продукта.

Структура соединения молекулярная, построена из изолированных молекул пентафторацетанилида, строение которого показано на рис. 1. Молекула пентафторацетанилида не плоская, угол разворота между плоскостью ароматического кольца и ацетамидным треугольником равен $51,9^\circ$. В ароматическом кольце значения расстояний C—C лежат в интервале $1,382$ — $1,397$ Å, а C—F $1,338$ — $1,341$ Å. Значения валентных углов C—C—C лежат в интервале $116,7$ — $121,9^\circ$. Среднее отклонение атомов пентафторфенильного кольца от среднеквадратичной плоскости составляет $0,03$ Å, а максимальное не превышает $0,09$ Å. Расстояния C(1)—N(1) $1,404$, N(1)—C(7) $1,373$, O(1)—C(7) $1,220$, C(7)—C(8) $1,504$ Å, валентные углы O(1)—C(7)—N(1) $121,7$, O(1)—C(7)—C(8) $123,5$, N(1)—C(7)—C(8) $114,8$, C(1)—N(1)—C(7) $121,8^\circ$.

Упаковка молекул в направлении оси Y показана на рис. 2. В структуре соединения присутствуют водородные связи типа O...H—N средней силы, расстояние O...N равно $2,846(1)$ Å. Крайчайшие расстояния F...F $2,870(1)$ Å не соответствуют специфическим контактам, превы-

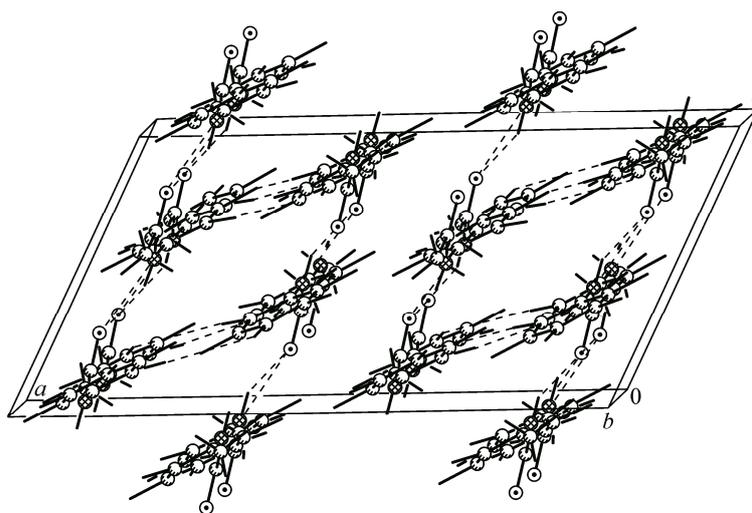


Рис. 2. Вид кристаллической структуры $C_6F_5N(H)C(O)CH_3$ в направлении оси Y. Атомы водорода и фтора показаны точками. Штриховыми линиями показаны межмолекулярные контакты: O...N, O...H, F...F

шая сумму ван-дер-ваальсовых радиусов. Водородные связи объединяют молекулы пентафторацетанилида в цепочки, протянувшиеся вдоль параметра *c*. При этом наблюдается упорядочение плоскостей ароматических колец соседних молекул в параллельном направлении с разворотом относительно направления водородносвязанной цепочки.

В настоящей работе методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯМР определено молекулярное строение пентафторацетанилида $C_6F_5N(H)C(O)CH_3$ в кристаллической фазе и в растворе. Охарактеризованное вещество перспективно для его использования в качестве лиганда в координационных соединениях с катионами металлов. Результаты экспериментальных исследований комплексов пентафторацетанилида с катионами РЗЭ будут представлены в ближайшем будущем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 14-03-00386а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Babailov S.P. // Prog. Nucl. Magn. Res. Spectr. – 2008. – **1**. – P. 1 – 32.
2. Приходько С.А., Адонин Н.Ю., Пармон В.Н. // Изв. АН, Сер. хим. – 2009. – **58**. – С. 2304 – 2310.
3. Laev S.S., Evtefeev V.U., Shteingarts V.D. // J. Fluorine Chem. – 2001. – **110**. – P. 43 – 46.
4. <http://base.garant.ru/12112176/>
5. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
6. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**, N 3-1. – P. 380 – 388.