

УДК 547.539.1+548.737

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА КРИСТАЛЛОВ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ГОМОФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ

© 2008 Т.В. Рыбалова, Ю.В. Гатилов*, Я.В. Зонов, В.М. Карпов

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

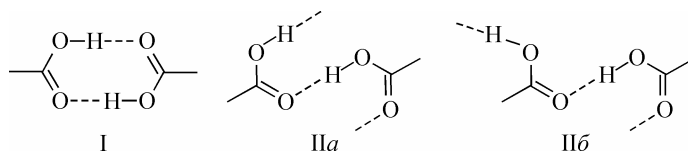
Статья поступила 5 декабря 2007 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование четырех фторсодержащих гомофталевых (2-карбоксиметилбензойных) кислот. В кристалле 2-карбоксиметил-3,4,5,6-тетрафторбензойной кислоты (**1**) образуются цепочки (1D архитектура) с обычным димерным $C(O)OH::O(HO)C$ синтоном. Карбоксильная группа, находящаяся у ароматического атома углерода, разупорядочена в соотношении 0,58:0,42 по двум положениям. В кристаллах 2-(карбоксидифторметил)-3,4,5,6-тетрафторбензойной (**2**) и 2-(1-карбокси-2,2,2-трифторэтил)-3,4,5,6-тетрафторбензойной кислот (**3**) наблюдаются слои (2D архитектура) с димерными и цепочечными $C(O)OH\cdots O(HO)C$ синтонами. В кристалле 2-[метоксикарбонил(дифторметил)]-3,4,5,6-тетрафторбензойной кислоты (**4**) образуются димеры (0D архитектура) с цепочечным синтоном, включающим сложноэфирную и карбоксильную группы. В кислотах **1** и **2** наблюдаются межмолекулярные взаимодействия $H-O\cdots\pi$, в соединении **4** — взаимодействия $C-F\cdots\pi$, а в кислоте **3** — те и другие.

Ключевые слова: полифторированные 2-(карбоксиметил)бензойные (гомофталевые) кислоты, кристаллическая структура, водородная связь, взаимодействия $C-F\cdots\pi$ и $H-O\cdots\pi$, супрамолекулярный синтон.

ВВЕДЕНИЕ

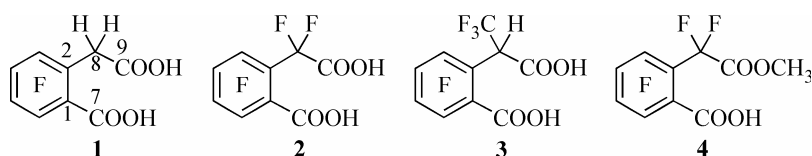
Водородные связи широко распространены в химии, биологии, инженерии кристаллов. При этом в кристаллах соединений представлен широкий спектр различных водородных связей, энергия которых лежит в интервале от 0,25 до 40 ккал/моль [1]. В работе Дезираджу для них был предложен более широкий термин "водородные мосты" [2]. Обычно ожидается, что одноосновные карбоновые кислоты, особенно кислоты, содержащие ароматические группы, кристаллизуются в виде димеров с супрамолекулярным синтоном I [3]. Реально этот синтон наблюдается примерно лишь в 30 % случаев [4], при этом часто реализуется второй, цепочечный, синтон II (IIa, IIб).



Известно, что замена атомов водорода на фтор может существенно менять свойства соединений, влиять на внутри- и межмолекулярные взаимодействия [5]. Целью данной работы является изучение кристаллической структуры и выявление супрамолекулярной архитектуры полифторгомофталевых кислот: 2-карбоксиметил-3,4,5,6-тетрафторбензойной (**1**), 2-(карбоксидифторметил)-3,4,5,6-тетрафторбензойной (**2**) и 2-(1-карбокси-2,2,2-трифторэтил)-3,4,5,6-тетра-

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

фторбензойной (**3**) кислот, а также монометилового эфира кислоты **2** — 2-[метоксикарбонил(дифторметил)]-3,4,5,6-тетрафторбензойной кислоты (**4**).



В Кембриджской базе структурных данных (КБСД) [6] содержится информация о кристаллической структуре гомофталевой кислоты и ее некоторых производных, однако отсутствуют данные о строении фторсодержащих гомофталевых кислот. При этом следует отметить, что в целом из более чем 10 000 имеющихся в КБСД кристаллических структур различных карбоновых кислот только около 500 относятся к фторированным кислотам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Неописанные ранее кислоты **1** и **3** получены в результате щелочного (K_2CO_3) и кислотного (HCl) гидролиза известного перфтор-4-метилизохромен-1-она [7] соответственно. Кристаллические образцы соединения **1** ($T_{пл} = 196\text{—}197\text{ }^\circ\text{C}$) и соединения **3** ($T_{пл} = 170\text{—}174\text{ }^\circ\text{C}$, с разложением) получены кристаллизацией из воды. Кристаллы кислоты **2**, синтезированной ранее [8], выращивали при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в вакуумированной (2 мм рт. ст.) запаянной ампуле. Соединение **4** синтезировано взаимодействием ангидрида кислоты **2** с метанолом. Кристаллический образец **4** ($T_{пл} = 104\text{—}106\text{ }^\circ\text{C}$, в запаянном капилляре) получен кристаллизацией из смеси гексан — CH_2Cl_2 .

Исследование монокристаллов провели на дифрактометре Bruker P4 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, комнатная температура). Ввели поправки на поглощение по псикривым (**1**) и по огранке кристалла (**2—4**). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропном (для атомов H) приближении по программам SHELX-97 [9]. Атомы водорода локализованы из разностных синтезов. В кристалле **1** при атомах O1 и O2 имелись разностные пики, которые трактовали как атомы водорода разупорядоченной группы COOH по двум положениям в соотношении 0,58(6):0,42(6). Для этих атомов H ввели ограничения на длину связи O—H. Кристаллографические характеристики и параметры уточнения представлены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Строение молекул исследованных кислот **1—4** представлено на рис. 1. Длины связей в молекулах близки к среднестатистическим [10]. Исключение составляет выравнивание длин связей карбоксильной группы в положении 1 молекулы **1**, что, видимо, связано с разупорядоченностью атома водорода. Такая разупорядоченность известна, например, в кристалле гидрата 3,5-дихлор-4-цианбензойной кислоты [11] с синтоном I. Другим примером может служить кристалл 3-(2-фторфенил)пропиновой кислоты [12] с синтоном Пб. В работе [13] проведены исследования температурной зависимости такой разупорядоченности в кристалле 2,4,6-триметилбензойной кислоты (занятость позиции 0,92:0,08 при 100 К и 0,65:0,35 при 290 К).

Бензольные кольца в молекулах **1—4** плоские в пределах $\pm 0,010\text{ \AA}$, при этом максимальное отклонение от плоскости бензольного кольца атома C7 $0,173(5)\text{ \AA}$ наблюдается в соединении **4**, а атома C8 $0,095(2)\text{ \AA}$ — в соединении **1**. Ориентация карбоксильной группы в положении 1 соединений **1—4** практически одинакова (торсионный угол C2—C1—C7=O2 лежит в интервале $38,0\text{—}54,2^\circ$, табл. 2) и близка к литературным данным для 4,6-диметокси- (**5**) ($29,6^\circ$) [14] и 4,5,6-триметоксигомофталевых (**6**) ($45,3^\circ$) [15] кислот. Однако в незамещенной гомофталевой кислоте (**7**) [16] карбоксильная группа лежит в плоскости цикла. В соединениях **1—7** наблюдается три положения карбоксиметильной группы — торсионный угол C1—C2—C8—C9 в **1**, **2**, **4**, **5**, **7** лежит в интервале $-75,0\text{—}-90,4$, а в **6** и **3** он равен $+51,4$ и $-139,2^\circ$ соответственно.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры уточнения структур 1—4

Параметр	1	2	3	4
Химическая формула	C ₉ H ₄ F ₄ O ₄	C ₉ H ₂ F ₆ O ₄	C ₁₀ H ₃ F ₇ O ₄	C ₁₀ H ₄ F ₆ O ₄
Молекулярный вес	252,12	288,11	320,12	302,13
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	5,1167(4)	11,581(2)	10,4861(7)	7,6308(4)
<i>b</i> , Å	8,2921(7)	5,6552(6)	6,6235(5)	8,8070(6)
<i>c</i> , Å	12,117(1)	16,272(2)	16,134(2)	9,7584(5)
α, град.	99,462(7)	90	90	64,215(4)
β, град.	98,447(7)	110,610(9)	101,076(8)	80,009(5)
γ, град.	106,841(7)	90	90	65,288(4)
<i>V</i> , Å ³	474,96(7)	997,5(2)	1099,7(2)	536,40(5)
<i>Z</i>	2	4	4	2
ρ(расч.), г/см ³	1,763	1,918	1,934	1,871
μ, мм ⁻¹	0,186	0,218	0,221	0,207
Размер кристалла, мм	0,86 × 0,44 × 0,28	0,50 × 0,14 × 0,12	0,80 × 0,40 × 0,25	0,50 × 0,20 × 0,08
Число отраж. изм./незав.	2314/2081	1862/1769	2517/2409	1980/1831
Число отраж. [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	1814	1212	1916	1536
Число уточн. параметров	176	180	202	197
<i>R</i> ₁ для [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0404	0,0537	0,0401	0,0681
<i>wR</i> ₂ для всех отражений	0,1219	0,1466	0,1157	0,2589
GOOF	1,075	1,038	1,041	1,172
Номер в КБСД	669409	669410	669411	669412

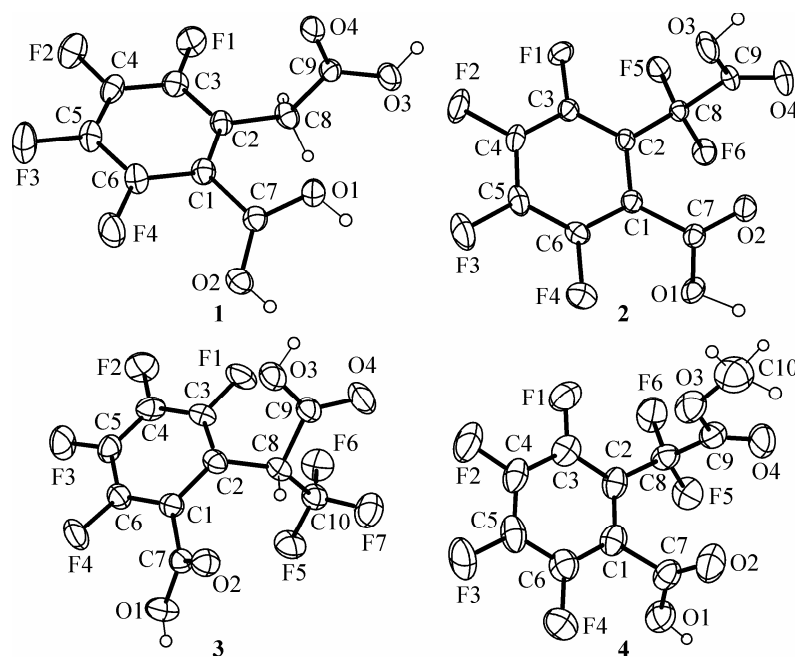


Рис. 1. Строение молекул соединений 1, 2 (вверху) и 3, 4 (внизу) в кристалле (представлены 30%-е тепловые эллипсоиды)

Избранные длины связей (Å), углы (град.), параметры водородных связей в соединениях 1—4

Параметр	1	2	3	4
C1—C7	1,494(2)	1,490(4)	1,500(2)	1,518(4)
C7—O1	1,262(2)	1,286(4)	1,313(2)	1,319(4)
C7—O2	1,254(2)	1,237(3)	1,210(2)	1,188(4)
C9—O3	1,299(2)	1,294(4)	1,293(2)	1,307(4)
C9—O4	1,213(2)	1,195(4)	1,220(2)	1,200(4)
O1...O2*	2,639(2)	2,664(3)	2,743(2)	2,730(4)**
O1—H1	0,84(4)/0,82(4)	1,07(6)	0,84(3)	0,84(4)
H1...O2*	1,80(4)/1,82(4)	1,60(6)	1,92(3)	1,93(5)**
O1—H1...O2*	173(4)/174(5)	175(5)	167(2)	158(6)**
O3...O4*	2,684(2)	2,658(3)	2,658(2)	—
O3—H3	0,86(3)	0,90(5)	0,86(3)	—
H3...O4*	1,82(3)	1,77(5)	1,80(3)	—
O3—H3...O4*	175(3)	169(4)	175(3)	—
C2C1C7O2	38,0(2)	47,0(4)	44,2(2)	54,3(4)
C1C2C8C9	-90,4(2)	-81,1(3)	-139,2(2)	-85,2(4)
C2C8C9O4	-15,6(2)	147,0(3)	-141,6(2)	141,2(4)

* Атом соседней молекулы.

** Параметры Н-связи O1—H1...O4*.

Судя по торсионному углу C2—C8—C9=O4, карбоксильная группа при C8 имеет цисоидную ориентацию в кристаллах **1**, **5**—**7** и трансоидную — в кристаллах **2**—**4**. Интересно отметить, что согласно газофазным расчетам (DFT PBE/TZ2P) молекулы **2**, торсионный угол C2—C8—C9=O4 в ней равен $-109,6^\circ$, что обусловлено образованием внутримолекулярной водородной связи (ВМВС). Близкая к экспериментальной расчетная конформация молекулы **2** (без ВМВС) на 2,7 ккал/моль менее стабильна.

В кристалле соединения **1** обе карбоксильные группы участвуют в реализации ожидаемого синтона I (рис. 2). В результате образуются centrosymmetричные димерные пары, связанные в цепочки вдоль направления $2a+b$. Аналогичные цепочки наблюдаются и в нефторированных соединениях **5**—**7**. Параметры водородных связей в кристаллах соединений **1**—**4** даны в табл. 2. Отметим также, что в кристалле кислоты **1** между цепочками имеется взаимодействие

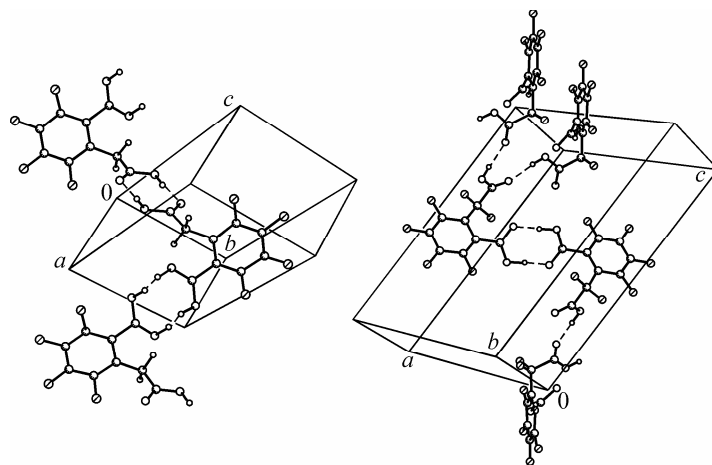
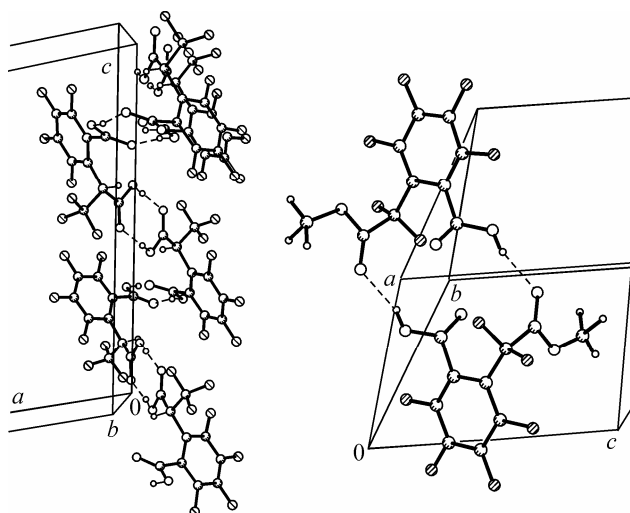


Рис. 2. Супрамолекулярный мотив в кристаллах соединений **1** и **2**

Рис. 3. Супрамолекулярный мотив в кристаллах соединений **3** и **4**



$\text{H—O}\dots\pi/\text{C}=\text{O}\dots\pi$ с расстояниями $\text{O2} \text{— центрoид (Cg) } 3,127$ и $\text{O2} \text{— плоскость цикла (Dpl) } 3,047 \text{ \AA}$.

При замене в кислоте **1** атомов водорода на атомы фтора (соединение **2**) супрамолекулярный мотив меняется. Так, если карбоксильная группа C7 по-прежнему участвует в образовании димеров (синтон I), то карбоксидифторметильная группа C9 занята в создании синтона IIa (цепочки вдоль оси b , см. рис. 2). В результате образуются слои молекул параллельно плоскости $b(a+c)$. В слоях наблюдаются взаимодействия $\text{H—O}\dots\pi$ с расстояниями $\text{O1} \text{— Cg } 3,429$ и $\text{Dpl } 3,102 \text{ \AA}$.

В случае замены в кислоте **1** одного атома водорода при C8 на трифторметильную группу (соединение **3**) роли карбоксильных групп меняются — синтон I образуется с помощью карбоксильной группы C9 , а синтон IIa — с помощью карбоксильной группы C7 (рис. 3). При этом в кислоте **3**, так же как и в кислоте **2**, наблюдаются слои молекул, но расположены они параллельно плоскости bc . Отметим внутрислоевые взаимодействия $\text{C}=\text{O}\dots\pi$ с расстояниями $\text{O2} \text{— Cg } 3,505$, $\text{Dpl } 3,306 \text{ \AA}$ и межслоевые взаимодействия $\text{C—F}\dots\pi$ с расстояниями $\text{F2} \text{— Cg } 3,127$, $\text{Dpl } 3,041 \text{ \AA}$.

Обращает на себя внимание тот факт, что при формировании супрамолекулярной архитектуры в кристаллах кислот **1—3** координация двух молекул происходит с участием либо ароматических $\text{C7}\dots\text{C7}$, либо алифатических $\text{C9}\dots\text{C9}$ карбоксильных групп. Аналогичная картина наблюдается для нефторированных кислот **5** и **7**, в то время как в случае кислоты **6** реализуется только смешанный тип координации карбоксильных групп $\text{C7}\dots\text{C9}$.

В соединении **4** гидроксильная группа у C9 отсутствует. В этом случае можно было бы ожидать образования димеров (синтон I) или цепочек (синтон II) с помощью только карбоксильной группы C7 . В действительности образуются димеры с одновременным участием карбоксильной и сложноэфирной групп (см. рис. 3). Интересно отметить, что по газофазным расчетам образование такого димера на $3,0$ ккал/моль менее выгодно, чем образование возможного димера с синтоном I. В кристалле между димерами имеются взаимодействия $\text{C—F}\dots\pi$ с расстояниями $\text{F5} \text{— Cg } 3,350$ и $\text{Dpl } 3,121 \text{ \AA}$.

Таким образом, супрамолекулярная 1D архитектура кристалла кислоты **1** базируется на синтоне I аналогично нефторированным соединениям **5—7**, 2D архитектура кристаллов кислот **2** и **3** основана на синтонах I и IIa одновременно, а 0D архитектура кристалла соединения **4** — на аналогичном IIa синтоне, в котором одна группа OH заменена на группу OCH_3 .

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Steiner T.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2002. – **41**. – P. 48 – 76.
2. *Desiraju G.R.* // *Acc. Chem. Res.* – 2002. – **35**. – P. 565 – 573.
3. *Desiraju G.R.* // *Chem. Commun.* – 1997. – P. 1475 – 1482.
4. *Allen F.H., Motherwell W.D.S., Raithby P.R. et al.* // *New J. Chem.* – 1999. – **23**, N 1. – P. 25 – 34.
5. *Reichenbacher K., Suss H.I., Hulliger J.* // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – **34**. – P. 22 – 30.
6. *Cambridge Structural Database. Version 5.28. University of Cambridge, UK.*
7. *Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1991. – С. 745 – 746.
8. *Карпов В.М., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г.* // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* – 1974. – Вып. 2. – С. 124 – 129.
9. *Sheldrick G.M.* SHELX-97, release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
10. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* – 1987. – N 12. – P. S1 – S19.
11. *Britton D.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 2006. – **62**. – P. o510.
12. *Das D., Desiraju G.R.* // *Chem. Asian J.* – 2006. – **1**. – P. 231 – 244.
13. *Wilson C.C., Goeta A.E.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2004. – **43**. – P. 2095 – 2099.
14. *Qadeer G., Rama N.H., Li Q.-S.* // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2006. – **62**. – P. o906 – o907.
15. *Khan G.S., Rama N.H., Noor A. et al.* // *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* – 2006. – **221**. – S. 153 – 154.
16. *Gupta M.P., Sahu M.* // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1971. – **27**. – P. 2469 – 2473.