

УДК 548.737

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
ИОДПРОТАТРАНА — ИОДИДА ТРИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АММОНИЯ****М.Г. Воронков¹, А.А. Корлюков², Э.А. Зельбст⁴, В.С. Фундаменский¹, Х. Боррманн³,
Д.Е. Архипов², Я.В. Агапова¹, Т.А. Кочина¹**¹Институт химии силикатов им. А.В. Гребенщикова РАН, С.-Петербург²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва³Институт химической физики им. М. Планка, Дрезден⁴Восточносибирская государственная академия образования, Иркутск

E-mail: zelbst@rambler.ru

Статья поступила 20 декабря 2011 г.

С доработки — 30 ноября 2012 г.

Методом рентгеновской дифракции установлена кристаллическая и молекулярная структура иодпротатрана — иодида *трис*(2-гидроксиэтил)аммония — $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+$ (ИП) при 120 К и 293 К. Катион ИП, как и во всех протатранах, имеет эндоконформацию. Связь N—H находится в обрамлении трех групп $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Устойчивость такой конфигурации объясняется внутримолекулярным трифуркационным индуктивным взаимодействием через пространство атома азота с тремя атомами кислорода. В упаковке кристалла ИП каждый анион иода объединен тремя сильными водородными связями $\text{OH}\cdots\text{I}$ (2,63 Å) и тремя слабыми $\text{I}\cdots\text{H}$ (3,13 Å) с шестью катионами из группы CH_2N . Это указывает на большую нуклеофильность атома иода.

Ключевые слова: соли *трис*(2-гидроксиэтил)аммония, иодпротатран, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Протатраны — соли *трис*(2-гидроксиэтил)аммония (ТЭА), отвечающие общей формуле $\text{X}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+$, представляют значительный практический интерес [1]. Соли ТЭА с органическими и неорганическими кислотами привлекли внимание исследователей-технологов, косметологов и медиков еще в 30—50-е годы прошлого века. Они нашли широкое применение в различных отраслях промышленности и косметике в качестве поверхностно-активных веществ, эмульгаторов, солюбилизаторов (переводящих труднорастворимые кислотные соединения в водорастворимые), пламязащитных пропиток и т.д. [2]. Способность ТЭА легко образовывать протатраны обеспечила его применение для очистки промышленных абгазов от оксидов углерода, HCl и H_2S . Наконец, в те же годы соли ТЭА с биологически активными кислотами были запатентованы как средства, представляющие терапевтический интерес [2]. Эти данные вскоре оказались забытыми, но в дальнейшем были теоретически обоснованы нами и привели к созданию новых лекарственных препаратов и средств химизации сельского хозяйства [3].

Долгое время молекулярная структура протатранов не была очевидной. И только использование метода рентгеновской дифракции (РД) позволило установить их кристаллическое и молекулярное строение, а также объяснить специфическую реакционную способность и биологическую активность. Пионерские рентгеноструктурные исследования протатранов $\text{X}[\text{HN}\times(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]$ были проведены на примере комплексов ТЭА с биологически активными кислотами 2- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ (крезацин, трекрезан [4]) и 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{COOH}$ [5]. Позднее

методом РД была установлена кристаллическая и молекулярная структура протатранов $X[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]$ с $X = \text{Cl}$ [6], Br [7], SH [6], ClO_4 [8] и др. В продолжение этих исследований мы изучили методом РД молекулярную структуру иодпротатрана — $\text{I}[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]$ (ИП) при 120 и 293 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИП был получен двумя методами — взаимодействием ТЭА с иодидом аммония [1] и с 2-иодэтанолом (рис. 1). Последняя реакция протекает по схеме:



В обоих случаях ИП имел одинаковые температуру плавления $T = 277$ °С, элементный состав и ИК спектр.

При комнатной температуре кристаллы образуют призматические или цилиндрические формы, удлиненные по оси третьего порядка. При попытке их разрезать выделяется некоторое количество жидкости (маточного раствора), из которого они были выращены. На электронно-микроскопическом снимке (рис. 2) хорошо видна трубчатая полость, которая проходит сквозь все тело кристалла.

Измерение интенсивности дифракционных максимумов проведено при двух температурах — 120 и 293 К (табл. 1). Поправка на поглощения введена полуэмпирически с использованием интенсивностей эквивалентных отражений. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода метиленовых групп для низкотемпературного эксперимента рассчитаны из геометрических соображений и уточнены с наложением ограничений на их эквивалентные тепловые параметры $U_{\text{eq}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$. Выявление атомов водорода гидроксильных групп и аммониевой группы в низкотемпературном эксперименте проведено с помощью разностных Фурье-синтезов. В дальнейшем расстояния $\text{O}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{H}$ были нормализованы на 0,85 и 0,89 Å и фиксированы при уточнении. В эксперименте при комнатной температуре положение всех водородных атомов определено из разностных синтезов Фурье и уточнено в приближении жесткого тела. Все расчеты для низкотемпературного эксперимента проведены с помощью программного ком-

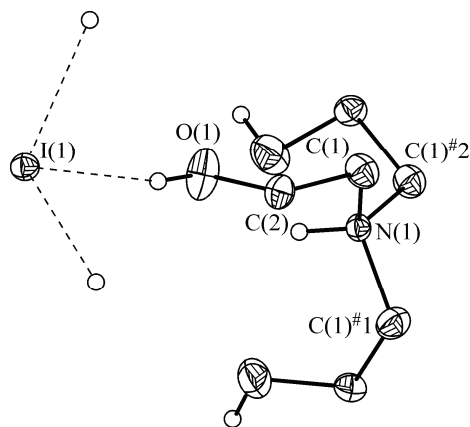


Рис. 1 (слева). Иодпротатран

Рис. 2 (справа). Электронно-микроскопический снимок кристалла ИП при 293 К



Т а б л и ц а 1

Экспериментальные данные и параметры уточнения структуры ИП при комнатной и низкой температурах

Дифрактометр	Bruker Smart 1000	Rigaku Rapid II
Программы расчета	SHELXTL ver.5.1	SIR2008
Температура, К	120(2)	293(1)
Брутто-формула	C ₆ H ₁₆ INO ₃	C ₆ H ₁₆ INO ₃
Пространств. группа, Z	R3, 9	R3, 9
2θ _{max} , град.	60,0	64,0
a, b, c, Å	8,6369(10), 8,6369(10), 23,695(3)	8,7337(8), 8,7337(8), 23,904(3)
α, β, γ, град.	90, 90, 120	90, 90, 120
V, Å ³	1530,8(3)	1579,05(6)
d, г/см ⁻³	1,804	1,749
μ, мм ⁻¹	3,107	3,01
Всего измерено отражений	5345	3063
Независимых отражений	995	960
Число отражений	809 I > 2σ(I)	507 F > 3σ(F)
Пределы по h, k, l	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 11, -33 ≤ l ≤ 33	0 ≤ h ≤ 12, -6 ≤ k ≤ 0, -32 ≤ l ≤ 31
<i>Результаты уточнения</i>		
Весовое уточнение по F ²	$w = [\sigma^2 F_0^2 + (0,0246P)^2 + 3,6403P]^{-1}$, где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/\sigma^2$
Число уточняемых параметров	35	34
R ₁ [F ₀ > 4σ(F ₀)] / по всем	0,0183 / 0,0486	0,025 / 0,049
wR ₂	0,0452	0,027
GOOF	1,060	0,97
Регистр. № в CCDC	825959	819950

плекса APXH II [15], а для эксперимента при 293 К — SIR2008 [16]. Длины связей в ИП приведены в табл. 2, нумерация атомов указана на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Катион HN(CH₂CH₂OH)₃ в ИП, как и во всех протатранах, имеет эндоконформацию — атом азота смещен из плоскости трех окружающих его атомов углерода внутрь "клетки", ограниченной тремя 2-гидроксиэтильными группами. В ней же находится и атом Н, связанный с атомом N [5, 9].

Координационный полиэдр атома азота, занимающего в элементарной ячейке позицию на оси вращения третьего порядка (связь N—H совпадает с тройной осью), — тетраэдр с валентными углами CNC (111,6°), близкими к идеальному — 109,3°. Тетраэдрическими также являются все атомы углерода в группировках CH₂CH₂OH, угол CCO несколько меньше тетраэдрического 106—108°.

Т а б л и ц а 2

Длины связей (Å) в молекулах галогенида протатрана R(HOCH₂CH₂)₃NH (одноименные длины связей в трех фрагментах NCCOH равны)

R	Длина связи, Å			Простр. группа	№ в CCDC, REFCOD
	N—C	C—C	O—C		
I ₁₂₀	1,517(3)	1,514(4)	1,422(4)	R3c	825959
I ₂₉₃	1,518(6)	1,513(8)	1,410(8)	R3c	819950
—	1,467(4)	1,520(1)	1,430(9)	R3c	BAFTAD
Cl	1,505 (2)	1,511(3)	1,420(2)	R3c	VENZIR
Br	1,508(4)	1,498(8)	1,416(8)	R3c	PIKTIM

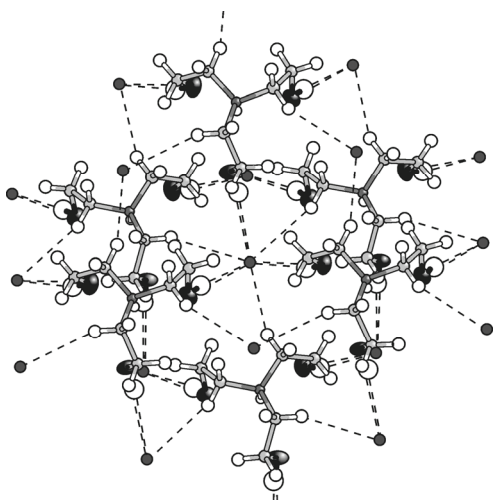


Рис. 3. Элемент упаковки ИП в кристаллической решетке. В центре рисунка пунктиром указаны сокращенные межмолекулярные контакты аниона иода с шестью катионами протатрана

Геометрия катиона ИП, исследованная при 120 К и 293 К, практически не различается: длины связей N—C одинаковы 1,517—1,518 Å (см. табл. 2). Длина этой связи больше (на 0,05 Å), чем в самом триэтаноламине (ТЭА), и на 0,02 Å — чем в его хлор- и бромзамещенных аналогах: $X[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]$ с $X = \text{Cl}, \text{Br}$, а связи C—C и C—O при всех указанных в табл. 2 анионах X одинаковы — 1,51 и 1,42 Å соответственно. Примечательно, что в галогенпротатранах с $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ и ТЭА, а также в силатранах XSa ($X = \text{гидрокарбил}, \text{Sa} = \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$) 1,47—1,52 Å [10] длина эндо-

циклической связи C—C меньше, чем в алифатических углеводородах 1,54 Å. Это указывает на ее повышенный порядок вследствие индуктивного взаимодействия и сопряжения между атомами N—C—C—O.

Значение торсионных углов вокруг связи C—C в катионе ИП ($-56,6^\circ$) попадает в интервал известных значений для ТЭА и его производных (от $-46,8$ до $-67,5^\circ$) [5, 11] и соответствует *транс-гош*-конформации. Атом азота смещен из плоскости трех связанных с ним атомов углерода на 0,45 Å, как и в других ТЭА и протатранах (0,43—0,46 Å). Устойчивость такой конфигурации в катионах протатранов мы объясняем внутримолекулярным трифуркационным взаимодействием положительно заряженного атома азота с электроотрицательными атомами кислорода. Это соответствует индукционному переносу электронной плотности с атома азота на атомы кислорода через пространство [12, 13]. При этом межатомное расстояние N...O (2,77 Å) несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов (2,90 Å [14]). Внутрикатионные расстояния $\text{H}_\text{N} \dots \text{O}$ в ИП близки (2,29 Å при 120 К и 2,31 Å при 293 К) и меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов — 2,45 Å [14].

При 293 К невалентный угол N...OH равен $174,9^\circ$, а угол OH...I — $160,4^\circ$. В то же время при 120 К эти углы соответственно равны $154,6$ и $168,2^\circ$. Наряду с этим при таком изменении температуры валентный угол COH понижается от $112,1$ до $103,1^\circ$, следовательно, водородная связь O—H...I при понижении температуры становится более прочной.

Три равноценные гидроксильные группы катиона ИП объединяются водородными связями с тремя различными анионами I. Межионное расстояние OH...I (2,65 Å) существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов H и I (3,25 Å [14]).

При этом три катиона ИП прочно связаны с одним анионом иода I. Три связи OH...I практически ортогональны, угол между ними составляет 94° . Кроме того, каждый анион имеет еще три сокращенных межмолекулярных контакта I...H с одним из атомов водорода группы CH_2 трех других катионов. Таким образом, в упаковке кристалла каждый анион иода I объединен водородными связями с шестью катионами, что указывает на его огромную нуклеофильность (рис. 3).

Интересно отметить, что в катионе ИП плоскость, в которой расположены три атома кислорода, параллельна двум плоскостям, проведенным через атомы углерода CH_2 -групп соответственно, в C_α - и C_β -позициях по отношению к атому азота. Эти плоскости, в свою очередь, параллельны грани элементарной ячейки (001).

Авторы благодарят Е. Россею (Max-Planck-Institute for Chemische Physik, Dresden) за электронно-микроскопические снимки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г., Албанов А.И., Аксаментова Т.Н. и др. // Журн. общ. химии. – 2009. – **79**, № 11. – С. 1817 – 1823.
2. Fisher E.J. Triathanolamin und andere Alkanolamine. – Heidelberg: Chemie und Technik, 1953.
3. Воронков М.Г., Барышок В.П. // Вестн. РАН. – 2010. – **80**, № 11. – С. 985 – 991.
4. Старова Г.Л., Франк-Каменецкая О.В., Фундаменский В.С., Семенова Н.В., Воронков М.Г. // Докл. АН СССР. – 1981. – **260**, № 4. – С. 888 – 892.
5. Шкловер В.Е., Гридунова Г.В., Стручков Ю.Т., Воронков М.Г. // Докл. АН СССР. – 1983. – **269**, № 12. – С. 387 – 390.
6. Mootz D., Brodalla D., Wiebcke M. // Acta. Crystallogr., C. – 1990. – **46**. – P. 797 – 799.
7. Parkanyi L., Hencsei P., Nyulaszi L. // J. Mol. Struct. – 1996. – **377**. – P. 27.
8. Naini A.H., Pinkas J., Plass W., Virkade J.G. // Inorg. Chem. – 1994. – **33**. – P. 2137.
9. Mootz D., Brodalla D., Wiebcke M. // Acta. Crystallogr., C. – 1989. – **45**. – P. 754.
10. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Кашаев А.А. и др. // Докл. АН. – 2007. – **414**, № 1. – С. 49 – 53.
11. Voegele J.C., Fischer J., Weiss R. // Acta. Crystallogr. – 1974. – **30**, № 1. – P. 62, 66, 70.
12. Верецагин А.Н. Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа. – М.: Наука, 1988.
13. Фешин В.П. Электронные эффекты в органических и элементоорганических молекулах. – Екатеринбург, 1997.
14. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. – 1976. – **17**, № 6. – С. 994.
15. Burla M.C., Caliendo R., Carrozzini B. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2007. – **40**. – P. 609 – 613.
16. Bruker 2005. APEX2 software package, Bruker AXS Inc., 5465, East Cheryl Parkway, Madison, WI 5317.