

УДК 548.737

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА
1,3,5-ТРИС-м-ХЛОРФЕНИЛИЗОЦИАНУРАТА С ϵ -КАПРОЛАКТОНОМ**© 2007 А.А. Ярцева^{1*}, Л.Ш. Колдров¹, С.С. Галибеев¹, В.П. Архиреев¹, Н.И. Наумкина²,
И.А. Литвинов³, А.Т. Губайдуллин³¹Казанский государственный технологический университет²ФГУП "Центральный государственный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых"³Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

Статья поступила 7 марта 2007 г.

С доработки — 22 июня 2007 г.

Молекулярные комплексы 1,3,5-трис-м-хлорфенилизоцианурата и ϵ -капролактона получены при взаимодействии последнего с 3-хлорфенилизоцианатом в присутствии триэтиламина. Выращены монокристаллы и изучена молекулярная и кристаллическая структура синтезированных комплексов.

Ключевые слова: молекулярный комплекс, 3-хлорфенилизоцианат, ϵ -капролактон, триэтиламин, триизоцианурат, рентгеноструктурный анализ, порошковая дифрактография.

ВВЕДЕНИЕ

Закономерности реакции циклизации моноизоцианатов описаны в значительном числе литературных источников в течение 40 лет [1, 2]. Было изучено влияние различных химически активных соединений на характер протекания их тримеризации [3–8]. Описаны различные пути протекания реакций образования циклических тримеров моноизоцианатов в присутствии каталитических количеств индивидуальных соединений [3–5] и многокомпонентных каталитических систем [6, 7]. Так, считается, что при использовании третичных аминов в качестве катализатора тримеризации изоцианатов ряд гетероциклических соединений, введенных в каталитических количествах, может выступать в качестве активаторов данного процесса [8]. В присутствии ряда органических растворителей (ацетона, диметилформамида, бензола) арил-изоцианураты образуют молекулярные комплексы состава 1:1 [9]. Однако до сих пор не рассматривалось влияние на структуру образующихся соединений гетероциклов, введенных в реакционную смесь в процессе тримеризации моноизоцианатов в количествах, превышающих 1 мол. %.

Таким образом, представляло интерес изучить молекулярную и кристаллическую структуру соединений, образующихся при содержании в реакционной массе лактона (от 10 мол. %), 3-хлорфенилизоцианата (ХФИ) и каталитических количеств триэтиламина. Следует отметить, что в Кембриджском банке кристаллоструктурных данных имеется информация о ряде кристаллических структур молекулярных комплексов триизоцианурата с лактамами, в то время как данных о кристаллах молекулярных комплексов триизоцианурата с лактонами не найдено.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Молекулярный комплекс триизоцианурата и ϵ -капролактона (КЛН). 4,52 мл (50 мол. %) 3-хлорфенилизоцианата и 3,9 мл (50 мол. %) ϵ -капролактона перемешивали и нагревали до

* E-mail: pulexa@mail.ru

70 °С, добавляли 0,006 мл (0,1 мол.%) триэтиламина и поддерживали температуру в течение 6 ч (до полного отвердевания реакционной массы). Полученный твердый осадок очищали от непрореагировавших веществ растворением в ацетоне и переосаждением гексаном. Белый непрозрачный порошок, выход составил 7,8 г (78 %), $T_{пл}$ 118—122 °С. При различных соотношениях исходных реагентов загружалось соответствующее количество ХФИ и КЛН.

ИК спектры регистрировали на Фурье-спектрометре РС-16 с разрешением 1 см^{-1} .

Химическую структуру продуктов взаимодействия изоцианата и лактона изучали с помощью ЯМР ^1H спектроскопии на приборе "Tesla-100" с рабочей частотой 100 МГц. В качестве растворителя вещества применялся ацетон- d_6 .

Элементный анализ проводили на анализаторе CHN-3.

Форма и тип монокристаллов определены на поляризационном микроскопе "Leitz Orthoplan Pol" с нагревательным столиком "Mettler FP-84".

Температуру плавления молекулярных комплексов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследования проводили на дифференциально-сканирующем калориметре марки ДСК-Д при скорости нагревания 2 мин до температуры 300 °С.

Рентгенографический дифракционный анализ веществ проводили в аналитико-технологическом сертификационном испытательном центре ФГУП "ЦНИИ Геолнеруд" (аттестат аккредитации Госстандарта № РОСС RU.0001.510445) на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE. Условия съемки: геометрия Брега—Брентано, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, напряжение на трубке 40 кВ, сила тока 30 мА, графитовый монохроматор, интервал съемки от 3 до $35^\circ 2\theta$, шаг дискретного сканирования $0,02^\circ 2\theta$, время экспозиции в точке 3 с, щелевая система — фиксированная 1 мм изменяемая V20. Препарат предварительно прессовали и снимали в виде тонкой таблетки (2—4 мм) на стеклянной подложке.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы молекулярного комплекса триизоцианурата и ЛКН получали при медленном испарении смеси растворителей (ацетон, гексан) из раствора полученного соединения, очищенного от непрореагировавших веществ. Исследование монокристаллов соединения проведено в Отделении рентгеноструктурных исследований Центра коллективного пользования ЦКП САЦ на базе Лаборатории дифракционных методов исследования ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Эксперимент выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре "Enraf-Nonius CAD-4". Некоторые геометрические параметры молекул приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Длины связей d , Å, валентные ω , град. и торсионные τ , град. углы в структуре молекулярного комплекса триизоцианурата с ϵ -капролактоном

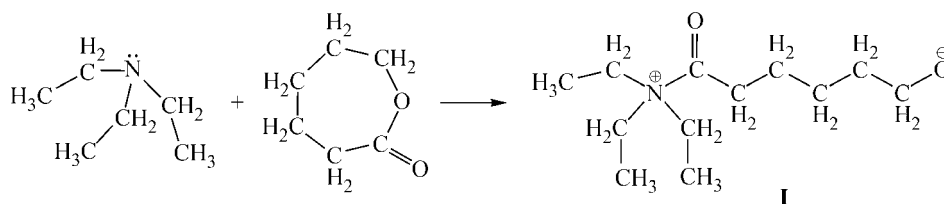
Связь	d	Связь	d	Связь	d
C19—C9	1,731(5)	N3—C13	1,444(6)	N5—C6	1,383(6)
C115—C15	1,708(7)	N5—C4	1,378(6)	N5—C19	1,446(5)
C121—C21	1,741(5)	N1—C2	1,375(6)	N1—C6	1,385(5)
O2—C2	1,203(5)	N1—C7	1,434(6)	N3—C2	1,403(6)
O6—C6	1,215(6)	N3—C4	1,386(5)		
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
C2—N1—C6	124,6(4)	C4—N5—C19	118,1(4)	N1—C2—N3	114,8(4)
C6—N1—C7	117,5(4)	C6—N5—C19	118,2(4)	N3—C4—N5	116,0(4)
C2—N3—C13	117,2(3)	N3—C13—C18	117,9(5)	N1—C6—N5	116,3(4)
C2—N3—C4	124,2(4)	N5—C19—C24	120,2(5)	C4—N5—C6	123,7(4)
C4—N3—C13	118,6(4)	N1—C7—C12	119,4(4)		
Угол	τ	Угол	τ	Угол	τ
C4—N3—C13—C14	-79,7(6)	C6—N5—C19—C20	55,6(6)	C6—N1—C7—C8	78,1(6)
C2—N1—C7—C8	-96,2(5)	C2—N3—C13—C14	98,9(5)	C4—N5—C19—C20	-123,5(5)

Кристаллы C₂₁H₁₂Cl₃N₃O₃, 2(C₆H₁₀O₂), моноклинные. При 20 °С $a = 10,630(2)$, $b = 10,929(2)$, $c = 14,530(2)$ Å, $\beta = 95,36(2)^\circ$, $V = 1681(1)$ Å³, $MM = 689,0$, $d(\text{выч}) = 1,36$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа $P2_1$. Параметры ячейки и интенсивности 3768 отражений, 2173 из которых с $I \geq 3\sigma$, измерены при температуре 20 °С (графитовый монохроматор, $\lambda\text{CuK}\alpha$, ω -сканирование, $\theta \leq 74,22^\circ$). Падения интенсивностей трех контрольных отражений за время съемки эксперимента не наблюдалось, проведен учет поглощения ($\mu\text{CuK} 28,98$ см⁻¹). Структура расшифрована прямым методом по программе SIR [10] и уточнена вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении. Координаты атомов водорода рассчитаны на основе стереохимических критериев, и их вклад в структурные амплитуды учитывали с фиксированными позиционными и температурными параметрами. Окончательные значения факторов расходимости R 0,047, R_w 0,055 по 2173 отражениям с $F^2 \geq 3\sigma$. Все расчеты проведены по программам комплекса MolEN [11], рисунки молекул выполнены с помощью программы PLATON [12]. Координаты атомов структуры и их температурные параметры депонированы в Кембриджскую базу кристаллоструктурных данных под номером CCDC 635358.

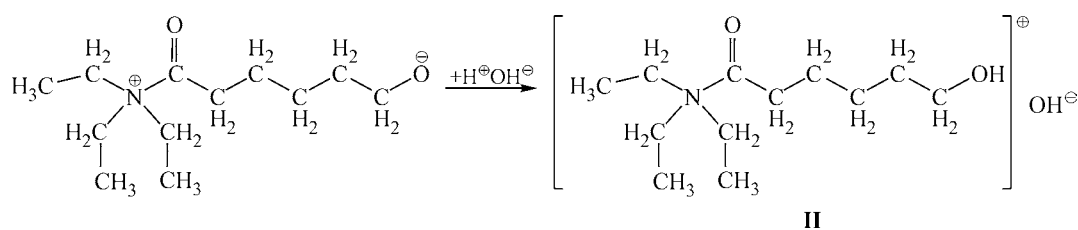
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии триэтиламина с ϵ -капролактоном при эквимольном соотношении исходных выход продукта достигал 5 % после проведения реакции в течение 72 ч. В ИК спектрах полученного соединения появлялись новые полосы поглощения в области 3600—3400 и 900—880 см⁻¹ (валентные и деформационные колебания —ОН).

Образование гидроксильных групп может быть обусловлено раскрытием цикла сложного эфира под действием триэтиламина с образованием цвиттер-иона **I** следующей структуры:



и дальнейшим его взаимодействием с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, в частности, влагой воздуха, по следующей схеме:



Образование соединения **II** подтвердили данные ЯМР ¹H-спектроскопии, где в спектре присутствуют сигналы при 6,2 м.д. (—ОН), триплет в области 3,5 м.д. (—CH₂— раскрытого цикла ЛКН) и 2,2 м.д. (—CO—CH₂—), сигнал при 2,9 м.д. (—(CH₂)₃N—).

Обсчет интегральной интенсивности соответствующих сигналов показал, что образуется лишь индивидуальное соединение. Отсутствие четко выраженных сигналов бетаиновой структуры связано, очевидно, с реакцией ее обмена с молекулами воды, присутствующими в дейтерированном ацетоне. Об этом свидетельствует размытый сигнал в области 4,5—3,7 м.д. При этом не наблюдалось гомополимеризации КЛН в присутствии триэтиламина в случае, когда последний применялся в каталитических количествах, что связано с малой активностью образующегося оксаниона.

Выход продукта взаимодействия триэтиламина с 3-хлорфенилизотиоцианатом, взятых в эквимольном соотношении, через 90 мин после начала реакции достигал 78 %. В ЯМР ¹H спектре

полученного соединения, в отличие от спектра исходного изоцианата, увеличивалась интенсивность сигнала при 7,4—7,6 м.д. (протоны водорода бензольного кольца), что свидетельствует об образовании циклического тримера 3-хлорфенилизотиоцианата. Триизоциануратная структура образовывалась и в случае введения триэтиламина в каталитических количествах.

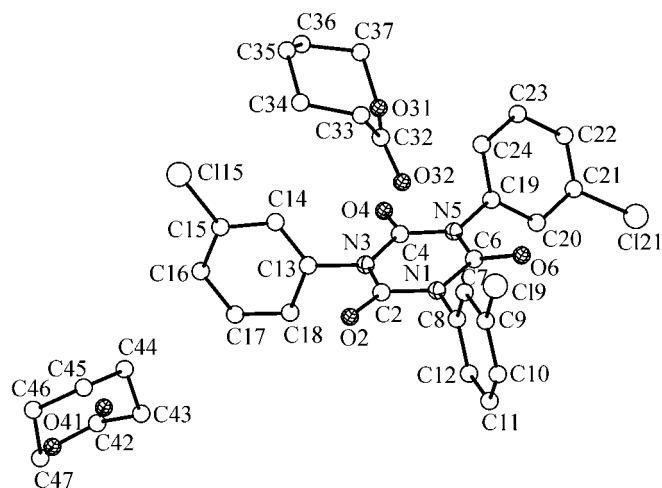
Конечный выход продуктов реакции варьировал от 3 до 79 мас.% и достигал наибольших значений при мольном соотношении лактон:моноизоцианат 40:60. В случае их эквимольного соотношения выход молекулярного комплекса триизоцианурата и ϵ -капролактона составил 7 % через 10 минут от начала реакции, к 30 минутам достиг 45 %, далее монотонно возрастал и на 360 минуте проведения реакции составил 78 мас.%.

Изучение полученного соединения методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) свидетельствует о его кристаллической структуре. Причем характер плавления в значительной степени определяется мольным соотношением исходных. Так, для системы ϵ -капролактон:3-хлорфенилизотиоцианат с уменьшением содержания лактона в исходной смеси наблюдается уширение пика плавления при 120 °С. При его содержании в исходной реакционной смеси 30—10 мол.% на ДСК-кривых появляется второй пик плавления в области 225 °С, соответствующий плавлению трихлорфенилизотиоцианурата. Следовательно, эндотермические эффекты, наблюдаемые в области 120 °С, свидетельствуют о плавлении молекулярного комплекса 1,3,5-трис-*m*-хлорфенилизотиоцианурата и ϵ -капролактона (комплекса 1).

Методом поляризационной микроскопии наблюдали кристаллизацию комплекса 1 из расплава. На первой ее стадии наблюдалось формирование кристаллов ромбической формы.

Высокая степень кристалличности, кристаллизация полученных продуктов из расплава с образованием на начальных ее стадиях монокристаллов — все это позволяет предположить образование молекулярных комплексов триизоцианурата с ϵ -капролактоном. Для подтверждения этого предположения выращенные кристаллы соединения, полученного на основе ХФИ и КЛН при эквимольном соотношении реагентов, были изучены методом РСА. Было показано, что в кристалле на одну молекулу триизоцианурата приходится две молекулы циклического сложного эфира (рис. 1).

Следует отметить, что данный молекулярный комплекс кристаллизуется в нецентросимметричной полярной пространственной группе, хотя в составе молекул и не имеется хиральных центров. В данном случае хиральность кристаллов связана с направлением условного вращения лопастей (плоскости *meta*-хлорфенильных заместителей C(7)...C(12), C(13)...C(18), C(19)...C(24) составляют диэдральные углы с плоскостью центрального триизоциануратного цикла, равные 81,3(2), 78,9(3) и 56,0(2)° соответственно), причем один из фенильных заместителей развернут так, что атом C(21) направлен в противоположную от других сторону относительно триизоциануратного цикла (торсионные углы C(4)—N(3)—C(13)—C(14), C(2)—N(1)—C(7)—C(8), C(6)—N(5)—C(19)—C(20) равны -79,7(6), -96,2(5), 55,6(6)° соответственно). При этом две молекулы КЛН имеют различную геометрию, с помощью программы PLATON [12] было показано,



но, что в пределах экспериментальных погрешностей одна из них совпадает со второй, но только инвертированной.

Межмолекулярные взаимодействия в кристалле обусловлены в основном взаимодействиями C—H...O типа с участием фенильных заместителей, параметры взаимодействий приведены в табл. 2.

С точки зрения реализации межмолекулярных взаимодействий три атома кислорода O(2), O(4) и O(6) трихлорфенил-

Рис. 1. Геометрия молекул комплекса триизоцианурата и КЛН в кристалле

Т а б л и ц а 2

Параметры межмолекулярных взаимодействий в структуре молекулярного комплекса триизоцианурата с ϵ -капролактоном (расстояния в Å, углы в град.)

Взаимодействие	$d(\text{O}\cdots\text{H})$	$d(\text{O}\cdots\text{C})$	$\angle(\text{O}\cdots\text{H}-\text{C})$	Операция симметрии
O(2)...H(10)'—C(10)'	2,52	3,430(6)	158	$1-x, -1/2+y, 1-z$
O(2)...H(22)''—C(22)''	2,50	3,125(6)	123	$-1+x, y, z$
O(2)...H(23)'''—C(23)'''	2,59	3,165(6)	118	$-1+x, y, z$
O(4)...H(432)*—C(43)*	2,59	3,496(8)	157	$1+x, -1+y, 1+z$
O(4)...H(471)*—C(47)*	2,51	3,438(9)	164	$1+x, -1+y, 1+z$
O(6)...H(331)'''—C(33)'''	2,43	3,450(6)	166	$1+x, y, z$
O(6)...H(372)'''—C(37)'''	2,57	3,486(7)	167	$1+x, y, z$

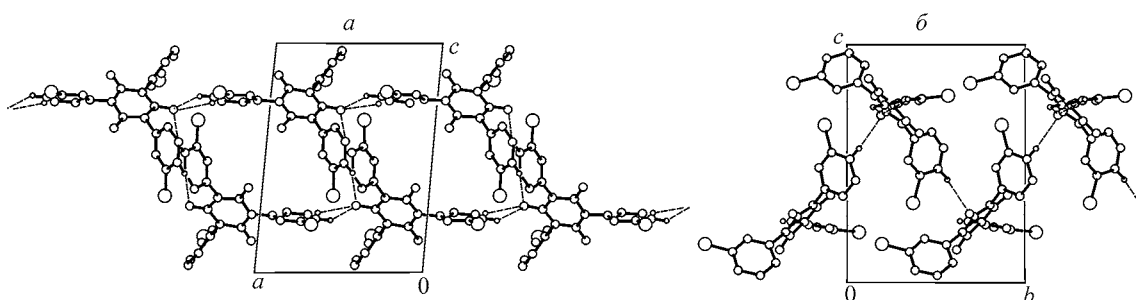


Рис. 2. Две проекции Н-связанного бислоя молекул трихлорфенилизотианурата в кристалле. Показаны только атомы водорода, участвующие во взаимодействиях С—Н...О (пунктирные линии). Молекулы ϵ -капролактона не показаны. Вид вдоль кристаллографической оси: (а) $0b$, (б) $0a$

изоциануратного фрагмента оказываются в неэквивалентном положении. Так, участие атома O(2) в трифуркатном взаимодействии С—Н...О связывает молекулы трихлорфенилизотиануратного фрагмента в бесконечные бислои, параллельные кристаллографической плоскости $0ab$, при этом конформация молекулы трихлорфенилизотианурата оказывается благоприятной для формирования в бислое цилиндрических пустот вдоль направления $0b$ (рис. 2).

Атомы кислорода O(4) и O(6) трихлорфенилизотианурата связаны бифуркатными взаимодействиями такого же типа с соответствующими независимыми молекулами ϵ -капролактона. При этом в образующихся цилиндрических полостях располагается одна из независимых молекул ϵ -капролактона, а на внешних сторонах этого бислоя расположена вторая из двух независимых молекул ϵ -капролактона (рис. 3). Подобные бислои расположены параллельно, причем между ними не обнаружено существенных межмолекулярных взаимодействий.

Таким образом, особенности конформации молекулы трихлорфенилизотианурата и наличие в кристалле взаимодействий С—Н...О между молекулами соединения в совокупности приводят

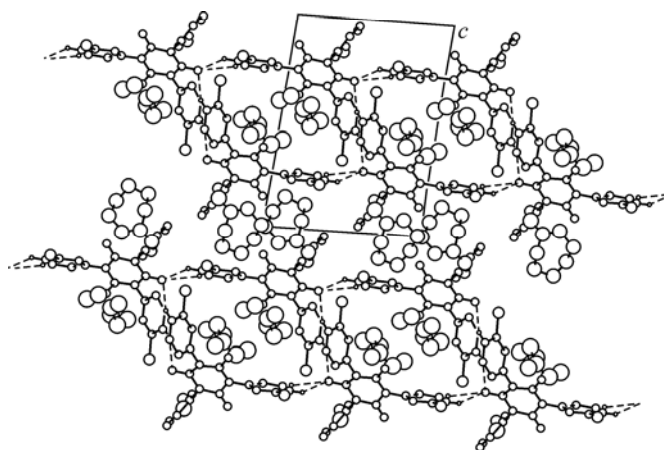


Рис. 3. Бислоевая супрамолекулярная структура в кристалле соединения. Вид вдоль оси $0b$. Показаны только атомы водорода, участвующие во взаимодействиях С—Н...О (пунктирные линии). Неводородные атомы двух независимых молекул ϵ -капролактона показаны крупными сферами различного диаметра

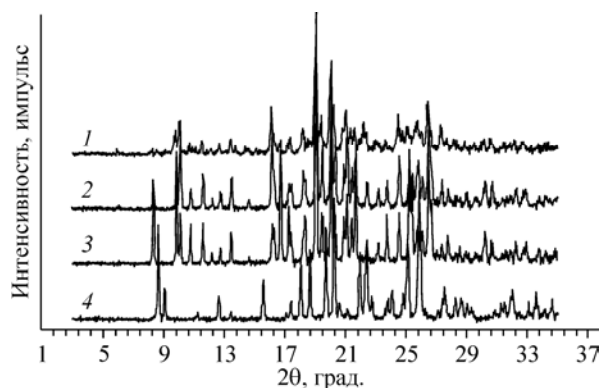


Рис. 4. Дифрактограммы ХФИ (100 мол.%) — 1 и соединений, синтезированных на основе КЛН и ХФИ при мольном соотношении исходных 70:30 — 2; 50:50 — 3; 30:70 — 4

включения или комплексам включения, и может образовывать клатратные структуры и с другими типами молекул без существенного изменения кристаллической упаковки.

Полученные соединения были изучены методом порошковой дифрактографии. Следует отметить совпадение всех кристаллических рефлексов дифрактограмм, снятых с продуктов взаимодействия лактона с изоцианатом при соотношении 70:30 и 50:50 мол.% соответственно (рис. 4, кривая 2 и 3). По данным РСА комплекса 1 для него была построена теоретическая дифракционная кривая. Положение и интенсивности кристаллических рефлексов теоретической и экспериментальной дифрактограмм совпадают. Получены дифрактограммы триизоцианурата, синтезированного в присутствии триэтиламина (см. рис. 4, кривая 1), и реакционной смеси, очищенной от непрореагировавших соединений, полученной в результате взаимодействия 30 мол.% лактона и 70 мол.% 3-хлорфенилизотиоцианата. Последняя является суперпозицией дифракционных кривых триизоцианурата и комплекса 1.

Анализ полученных дифракционных кривых свидетельствует об образовании одного продукта — комплекса 1 в случае содержания в исходной реакционной смеси 50—70 мол.% лактона (возможно и при его содержании более 70 мол.%); двух продуктов — комплекса 1 и триизоцианурата при увеличении содержания моноизоцианата.

Изучение комплекса 1, синтезированного на основе ϵ -капролактона и 3-хлорфенилизотиоцианата, методом ЯМР ^1H спектроскопии согласуется

Т а б л и ц а 3

Содержание молекул КЛН (мол.%) в структуре молекулярного комплекса при различном содержании КЛН (мол.%) в исходной реакционной смеси*

Содержание КЛН в исходной реакционной смеси	Содержание молекул КЛН в полученном соединении
90	39
80	37
70	36
60	39
50	36
40	36
30	27
20	9
10	2

* Рассчитано по данным элементного анализа на содержание азота.

с результатами РСА. На спектре присутствуют сигналы, соответствующие тримеру ХФИ, при 7,4—7,6 м.д. (протоны бензольного кольца), сигналы лактона при 1,2 м.д. (CH_3 —), 2,5—2,6 м.д. ($-\text{COCH}_2-$), 4,2 м.д. ($-\text{CH}_2\text{O}-$).

На основании данных элементного анализа установлено содержание лактона в структуре полученных кристаллов. Оно варьировало от 2 до 39 мол.% и определялось его содержанием в исходной реакционной смеси (табл. 3). Такой характер изменения сложноэфирной составляющей подтверждает образование молекулярного комплекса при 40—90 мол.% ϵ -капролактона в исходной реакционной смеси. Вместе с тем, сопоставляя результаты исследования реакционной смеси, очищенной от непрореагировавших соединений, методами рентгенографического дифракционного и элементного анализов установлено, что содержание в исходной мономерной смеси 30 мол.% лактона приводит к образованию смеси комплекса 1 и 1,3,5-трис-м-хлорфенилизотиоциануровой кислоты. По данным элементного анализа содержание молекулярного комплекса в составе полученной смеси составило 73 мас.%

(69 мол.%) при содержании лактона в исходной реакционной смеси 30,27 мас.% (23 мол.%) при 9,6 мас.% (5 мол.%) при 10 мол.% лактона в исходной смеси реагентов, при дальнейшем уменьшении содержания лактона молекулярный комплекс 1 в конечной реакционной смеси не идентифицируется.

Таким образом, рассмотрев систему лактон—3-хлорфенилизоцианат—триэтиламин, можно утверждать, что в случае содержания 90—40 мол.% лактона в ходе реакции образуется индивидуальное соединение — молекулярный комплекс лактона с 1,3,5-трис-м-хлорфенилизоциануровой кислотой, при 30—10 мол.% ε-капролактона образуется смесь молекулярного комплекса и тримера ХФИ, в присутствии менее 10 мол.% лактона продуктом реакции является лишь циклический тример изоцианата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shashova V.E., Swently W., Tietz R.F.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – **82**. – P. 866 – 873.
2. *Arnold R.G., Nelson I.A., Verbane I.I.* // Chem. Rev. – 1957. – P. 47 – 76.
3. *Царфин М.Я., Жарков В.В., Житинкина А.К., Палюткин Г.М.* // Пласт. массы. – 1987. – № 4. – С. 8 – 11.
4. *Царфин М.Я., Жарков В.В., Житинкина А.К.* // Кинет. катал. – 1988. – **29**, № 5. – С. 1238 – 1242.
5. *Malčovsky E., Střešinka J.* // Petrohemía. – 1988. – **28**, N 4. – P. 91 – 104.
6. *Френкель Ц.М., Шворак А.Е., Панкратов А.В и др.* // Изв. АН. Сер. хим. – 1996. – № 6. – С. 1662 – 1668.
7. *Kricheldorf H.R.* // J. Polymer Sci. — Polymer Chem. Edition. – 2003. – **17**, N 1. – P. 97 – 109.
8. *Culbins K., Natann K.* // Chem. Ber. – 1961. – **B94**. – P. 3287 – 3292.
9. *Тугер Р.П., Сарынина Л.И., Энтелис С.Г.* // Успехи химии. – 1972. – **XLI**, № 9. – С. 1672 – 1693.
10. *Altomare A., Cascarano G., Giacobazzo C.* // Acta Crystallogr. A. – 1991. – **47**, N 4. – P. 744.
11. *Straver L.H., Schierbeek A.J.* MOLEN. Structure Determination System. Vol. 1. Program Description. Nionius B.V., 1994.
12. *Spek A.L.* // Acta Crystallogr. A. – 1990. – **46**, N 1. – P. 34.