

УДК 547.89:547.565

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
БЕНЗОАЗА-12-КРАУН-4 ГИДРОХЛОРИДА****В.Н. Глушко¹, Н.Ю. Садовская¹, Л.И. Блохина¹, И.В. Ананьев²**¹Научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ,
Москва, Россия

E-mail: tetrazoli@yandex.ru

²Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: i.ananyev@gmail.com

Статья поступила 21 января 2014 г.

С доработки — 13 февраля 2014 г.

Впервые проведен рентгеноструктурный анализ кристаллов бензоаза-12-краун-4 гидрохлорида: пространственная группа $P1$, $a = 7,7497(4)$, $b = 9,2224(5)$, $c = 10,2395(5)$ Å, $\alpha = 99,3965(10)$, $\beta = 101,8387(11)$, $\gamma = 112,6470(10)^\circ$, $V = 636,81(6)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1,355$ г/см³. Определена конформация 12-членного цикла молекулы.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, краун-эфиры, бензоаза-12-краун-4.

В основе многочисленных сфер применения краун-эфиров лежит их уникальное свойство — способность избирательно захватывать строго определенные ионы в соответствии с размером нанополости краун-кольца. На основе этого свойства краун-соединений созданы и продолжают создаваться принципиально новые методы анализа и селективной экстракции различных неорганических ионов [1—3]; разделения изотопов радиоактивных элементов [4—8]; получения специальных мономеров [9], полимеров [10] и мембран [11].

В последнее время велик поток работ по применению производных бензоазакраун-эфиров для создания фото- и хемосенсоров на катионы металлов для фотометрического и флуоресцентного анализа, фотоуправляемой экстракции [12, 13]. Частичная замена в цикле краун-эфира атомов кислорода на атомы азота приводит к заметным изменениям практически всех параметров этих веществ, что связано прежде всего с тем, что азот не только является превосходным донором электронов, но и вследствие своей трехвалентности и химической реакционной способности позволяет осуществить дальнейшие превращения и модификации соединения, в состав которых этот атом входит. Так, бензоазакраун-соединения обладают сродством к "мягким" катионам, таким как ионы переходных металлов, образуют комплексы с никелем, медью, железом, платиной, редкоземельными элементами.

В настоящее время описано несколько методик синтеза бензоаза-12-краун-4 [14, 15], которые являются нетехнологичными, дорогостоящими и сопровождаются низким выходом целевого продукта. Стоит особо отметить, что данное соединение не было выделено в кристаллическом виде и не было охарактеризовано методом РСА.

Из описанных структур родственных соединений найдено только формильное производное бензоаза-12-краун-4, описанное методом РСА [16].

В лаборатории перспективных органических реактивов ФГУП "ИРЕА" (г. Москва) синтезирован бензоаза-12-краун-4 (рис. 1) реакцией конденсации *o*-аминофенола с дихлоридом триэтиленгликоля в присутствии гидроокиси натрия в среде изопропилового спирта.

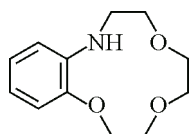


Рис. 1. Бензоаза-12-краун-4

Целью данной работы является определение кристаллической и молекулярной структуры бензоаза-12-краун-4 гидрохлорида. Получение сведений о строении данного соединения представляет интерес в связи с возможностью его использования в качестве комплексообразователя ионов переходных и редкоземельных элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез бензоаза-12-краун-4 гидрохлорида. В основе синтеза бензоаза-12-краун-4 лежит процесс конденсации *o*-аминофенола с дихлоридом триэтиленгликоля в присутствии гидроокиси натрия в среде изопропилового спирта. В колбу загружают 17,4 г *o*-аминофенола (0,16 моля) и 12,6 г гидроокиси натрия в 200 мл изопропилового спирта, перемешивают с помощью механической мешалки, выдерживают при температуре 60 °С в течение 60 мин. По окончании выдержки прикапывают 25 мл (0,16 моля) дихлорида триэтиленгликоля. Реакционную смесь выдерживают при кипении в течение 20 ч. По окончании выдержки смесь охлаждают, подкисляют соляной кислотой до pH 3—4, отфильтровывают от неорганических примесей, подщелачивают 25%-м гидроксидом аммония до pH 8—9 и упаривают на роторном испарителе. Полученный технический продукт перегоняют в вакууме и отделяют высококипящую фракцию при температуре 150 °С и давлении 6 мм рт. ст. Фракцию помещают в герметичный сосуд и выдерживают при комнатной температуре до перехода вещества в кристаллическое состояние. После кристаллизации кристаллы отделяют, промывают ацетоном и сушат на воздухе. Выход продукта составляет 49 %.

Масс-спектр, m/z : 223,04 [M]⁺. Найдено, %: С 55,504, Н 7,160, N 5,358. Для C₁₂H₁₈NO₃Cl вычислено, %: С 55,448, Н 6,962, N 5,342.

ИК спектр (KBr, ν , см⁻¹): 3433,77, 3125,41 сл, 3091,84 сл, 3027,02 сл, 2963,50 ср, 2922,63 ср, 2877,56 сл, 2672,20 сл, 2612,20 сл, 2563,08 ср, 2529,49 сл, 2485,40 сл, 2429,78 ср, 2365,47 ср, 2318,72 ср, 2291,99 ср, 2065,21 сл, 1615,13 ср, 1564,42 ср, 1501,90 с, 1470,72 ср, 1448,06 с, 1405,28 сл, 1381,50 ср, 1347,98 ср, 1296,16 с, 1271,49 с, 1249,81 ср, 1149,72 ср, 1101,30 с, 1069,81 с, 1047,78 сл, 1025,37 ср, 951,43 сл, 913,17 ср, 823,13 ср, 769,22 с, 612,54 ср.

Спектр ЯМР ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): 3,45—3,53 (м, 2H, CH₂), 3,69—3,75 (м, 2H, CH₂), 3,75—3,81 (м, 2H, CH₂), 3,81—3,87 (м, 2H, CH₂), 4,03—4,10 (м, 2H, CH₂), 4,17—4,24 (м, 2H, CH₂), 7,09 (дд, $J = 1,2$, $J = 7,9$, 1H, Ar), 7,15 (тд, $J = 1,5$, $J = 7,9$, 1H, Ar), 7,36 (тд, $J = 1,5$, $J = 7,9$, 1H, Ar), 7,79 (дд, $J = 1,5$, $J = 7,9$, 1H, Ar) ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): 53,05, 66,81, 70,07, 71,36, 71,62, 72,81, 118,80, 124,57, 124,64, 127,36, 130,94, 152,09.

Элементный анализ проводили на CHNS-анализаторе Eurovector "EuroEA 3000".

ИК спектры поглощения регистрировали на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 в диапазоне волновых чисел от 600 до 3800 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ для образцов в виде таблеток с матрицей KBr.

Спектры ЯМР на протонах и ядре ¹³C регистрировали на приборе Bruker AVANCE III NanoBaу с рабочими частотами 300,28 и 75,50 МГц соответственно, в дейтерохлороформе при 25 °С. Химические сдвиги ¹H и ¹³C калибровали по сигналам остаточных протонов (7,24 м.д.) и атомов углерода (77,23 м.д.) дейтерохлороформа.

Масс-спектры получены на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 с масс-спектрометрическим детектором Thermo ISQ.

РСА. Кристаллы бензо-12-краун-4 (**Ia**) получены при кристаллизации **I** из высокотемпературной фракции при комнатной температуре.

Для бесцветных пластинчатых кристаллов C₁₂H₁₈NO₃·HCl (**Ia**) экспериментальный набор отражений получен на дифрактометре Bruker APEX II CCD при 120 К (λ MoK $_{\alpha}$ -излучение) с монокристалла размером 0,28×0,21×0,16 мм. Поглощение ($\mu = 0,107$ мм⁻¹) не учитывалось, коэффициенты трансмиссии T_{\max} и T_{\min} , определенные с помощью программы SADABS [17], равны 0,922 и 0,954 соответственно. Структура решена прямым методом, все неводородные

Т а б л и ц а 1

Основные длины связей d , Å и валентные углы, град. в молекуле **Ia**

Связь	d	Связь	d	Угол	ω
Бензольное кольцо		Краун-кольцо			
C(1)—C(2)	1,390(2)	O(1)—C(1)	1,361(1)	C(11)—O(3)—C(10)	113,7(1)
C(2)—C(3)	1,399(2)	O(1)—C(7)	1,438(1)	C(9)—O(2)—C(8)	114,2(1)
C(3)—C(4)	1,385(2)	O(2)—C(8)	1,434(2)	C(1)—O(1)—C(7)	119,8(1)
O(4)—C(5)	1,3933(2)	O(2)—C(9)	1,429(2)	C(6)—N(1)—C(12)	114,1(1)
C(5)—C(6)	1,387(2)	O(3)—C(10)	1,437(2)	C(5)—C(6)—N(1)	121,1(1)
C(6)—C(1)	1,399(2)	O(3)—C(11)	1,424(2)	C(1)—C(6)—N(1)	117,3(1)
		C(7)—C(8)	1,510(2)	N(1)—C(12)—C(11)	108,6(1)
		C(9)—C(10)	1,508(2)	O(1)—C(1)—C(2)	126,8(1)
Угол	ω	C(11)—C(12)	1,520(2)	O(1)—C(1)—C(6)	113,7(1)
C(1)—C(2)—C(3)	118,5(1)	N(1)—C(6)	1,460(2)	O(1)—C(7)—C(8)	105,8(1)
C(5)—C(6)—C(1)	121,6(1)	N(1)—C(12)	1,501(2)	O(3)—C(11)—C(12)	111,3(1)
C(2)—C(1)—C(6)	119,5(1)			O(3)—C(10)—C(9)	108,7(1)
C(4)—C(3)—C(2)	122,0(1)			O(2)—C(9)—C(10)	113,7(1)
C(6)—C(5)—C(4)	119,1(1)			O(2)—C(8)—C(7)	109,5(1)
C(3)—C(4)—C(5)	119,5(1)				

Примечание. Углы C—C—C бензольного кольца находятся в интервале от 119,0 до 120,80°.

атомы локализованы в разностных синтетах электронной плотности и уточнены по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении; атомы водорода (кроме атомов водорода H(N)) помещены в геометрически рассчитанные позиции, атомы H(N) локализованы в разностном синтезе электронной плотности. Все атомы водорода учтены в изотропном приближении, атомы H(C) в модели наездника с $U(H) = 1,2U(C)$, где $U(C)$ — эквивалентный температурный фактор атома углерода, с которым связан соответствующий атом H.

Расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL [18].

Кристаллы $C_{12}H_{18}NO_3HCl$ моноклинные, $M = 259,72$ г/моль, пр. гр. $P1$, $a = 7,7497(4)$, $b = 9,2224(5)$, $c = 10,2395(5)$ Å, $\alpha = 99,3965(10)$, $\beta = 101,8387(11)$, $\gamma = 112,6470(10)^\circ$, $V = 636,81(6)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1,355$ г/см³, $\mu = 0,297$ мм⁻¹, $R_{\text{int}} = 0,0173$, $F(000) = 276$, $GOOF = 1,026$, $R_1 (I > 2,0\sigma(I)) = 0,0330$, $wR_2 (I > 2,0\sigma(I)) = 0,0823$, R_1 (все данные) = 0,0366, wR_2 (все данные) = 0,0867.

Избранные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 1. Координаты атомов, длины связей и валентные углы, температурные параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 976857) и могут быть получены бесплатно через www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (или от CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; fax: +44 1223 335 033; или deposit@ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе впервые описана молекулярная структура бензоаза-12-краун-4 (**I**) в кристалле **I**·HCl (**Ia**).

Молекулярная структура **Ia** определена по результатам комплекса физико-химических методов исследования: хроматомасс-спектрометрии, СНН-анализа и ¹³C ЯМР спектроскопии. В масс-спектре исследуемого соединения наблюдается пик, принадлежащий молекулярному иону 223,04, что действительно соответствует молекулярной массе бензоаза-12-краун-4.

Кристаллизация бензо-12-краун-4 из высокотемпературной фракции происходит в виде гидрохлорида, что также видно из данных РСА.

Общий вид структуры бензоаза-12-краун-4 гидрохлорида представлен на рис. 2.

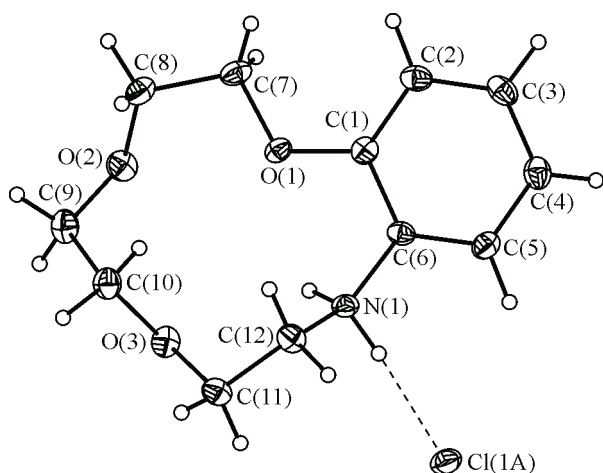
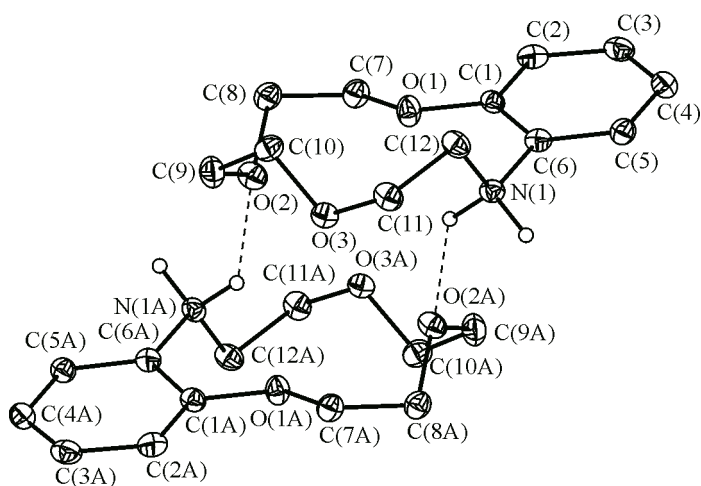


Рис. 2. Строение молекулы **I** в структуре **Ia**, тепловые эллипсоиды атомов представлены с вероятностью 50 %

связей С—С краун-кольца и составляет $1,520(1) \text{ \AA}$, что однозначно связано с наличием заместителя другой природы — атома азота N(1).

В структуре краун-кольца молекулы бензоаза-12-краун-4 гидрохлорида содержится шесть связей С—О, средняя длина пяти из них, а именно O(3)—C(11), O(3)—C(10), O(2)—C(9), O(2)—C(8), O(2)—C(7) равна $1,4326 \text{ \AA}$, что характерно для кислородсодержащих макрогетероциклов [22, 23]. Сопряженная с бензольным кольцом связь O(1)—C(1), длина которой составляет $1,361(1) \text{ \AA}$, ожидаемо короче, чем остальные связи С—О краун-кольца, и чуть меньше среднестатистической для фрагментов С—CH₂—O—C_{Ar} длины $1,370 \text{ \AA}$ [19].

Поскольку полученное нами соединение является простейшим азапроизводным бензокраун-эфиров, представляется важным рассмотреть связи, образованные с участием атома азота N(1). Отметим, что структура соединения **1a** в кристалле отвечает контактной ионной паре, в которой кватернизованный атом N(1) катионного макрогетероцикла является донором протона для водородной связи с хлорид-анионом (N...Cl $3,011(1) \text{ \AA}$, угол NHCl $176(2)^\circ$). Анализ разностной карты Фурье электронной плотности, в ходе которого были выявлены атомы водорода аммонийной группы, показывает, что расстояние N(1) — пик электронной плотности, отвечающий атому H(1B), меньше, чем расстояние N(1) — пик электронной плотности, отвечающий атому H(1A). Это согласуется со сдвигом атома водорода H(1A) вдоль потенциала водородной связи N(1)—H(1A)...Cl(1). С другой стороны, атом H(1B) также вовлечен в формирование достаточно слабой Н-связи с атомом O(2) соседней молекулы крауна (N...O $2,841(1) \text{ \AA}$, NHO $137,9(2)^\circ$) с образованием centrosимметричных димеров (рис. 3). Кватернизация атома N(1) в **1a** приводит к существенному увеличению длин связей N—X по сравнению с известным N-метил замещенным аналогом, кристаллизующимся в нейтральной форме [16]. Так, связи N—C_{Ar} и N—C_{sp³} в последнем существенно короче, чем C(6)—N(1) и N(1)—C(12) в **1a** ($1,389$ и $1,474 \text{ \AA}$ против



$1,460(2)$ и $1,501(2) \text{ \AA}$ соответственно), причем эффекты сопряжения бензольного кольца в обоих случаях логично приводят к меньшей длине связи N—C_{Ar} по сравнению с N—C_{sp³}. Отметим также, что по сравнению с формильным производным бензоаза-18-краун-6 [16], содержащим незамещенную NH-группу, связи N—C_{Ar}

Рис. 3. Centrosимметричные водородно-связанные димеры молекул **Ia** в кристалле. Водородные связи показаны штриховыми линиями, атомы водорода CH₂ групп не показаны

Т а б л и ц а 2

Торсионные углы, град., в молекуле **1a**

Угол	ω	Угол	ω
C(12)—N(1)—C(6)—C(5)	94,44(13)	C(10)—O(3)—C(11)—C(12)	-78,14(12)
C(12)—N(1)—C(6)—C(1)	-85,30(13)	N(1)—C(12)—C(11)—O(3)	-58,51(13)
C(6)—N(1)—C(12)—C(11)	161,01(10)	C(1)—C(2)—C(3)—C(4)	-0,32(18)
C(7)—O(1)—C(1)—C(2)	17,63(17)	C(1)—C(6)—C(5)—C(4)	-2,37(18)
C(7)—O(1)—C(1)—C(6)	-164,03(10)	N(1)—C(6)—C(5)—C(4)	177,89(11)
C(3)—C(2)—C(1)—O(1)	175,53(11)	C(2)—C(3)—C(4)—C(5)	2,07(19)
C(3)—C(2)—C(1)—C(6)	-2,72(17)	C(6)—C(5)—C(4)—C(3)	-0,72(18)
C(5)—C(6)—C(1)—O(1)	-174,33(11)	C(11)—O(3)—C(10)—C(9)	172,34(10)
N(1)—C(6)—C(1)—O(1)	5,41(15)	C(8)—O(2)—C(9)—C(10)	-77,97(13)
C(5)—C(6)—C(1)—C(2)	4,14(18)	O(3)—C(10)—C(9)—O(2)	-69,59(13)
N(1)—C(6)—C(1)—C(2)	-176,12(10)	C(9)—O(2)—C(8)—C(7)	135,32(11)
C(1)—O(1)—C(7)—C(8)	-170,49(10)	O(1)—C(7)—C(8)—O(2)	-57,05(13)

и N—C_{sp³} (1,351(2) и 1,452(2) соответственно), также существенно короче, чем в описываемом нами бензоаза-12-краун-4.

Конформация 12-членного цикла молекулы **1a** не является строго коронобразной и характеризуется торсионными углами, приведенными в табл. 2.

Известно, что краун-соединения в свободном состоянии в координационном отношении дезорганизованы [20, 22, 24], часто конформация свободной, некоординированной молекулы краун-эфира не имеет форму короны, т.е. донорные атомы кислорода располагаются случайным образом. В случае **1a** относительное расположение гетероатомов по всей видимости обусловлено особенностями кристаллической упаковки. Так, упомянутые выше межмолекулярные Н-связи N—H...O и дополнительно образующийся между молекулами в димере C(7)—H...O(3) контакт приводят к одинаковому направлению выхода атомов O(2), O(3) и N(1) (0,85, 0,73 и 0,75 Å) из среднеквадратической плоскости атомов углерода, составляющих макрогетероцикл. С другой стороны, атом O(1) не участвует в сколь бы то ни было прочных межмолекулярных взаимодействиях и выходит из упомянутой плоскости в другую сторону, тем самым дезорганизуя конформацию крауна (см. рис. 3).

Дальнейший анализ кристаллической упаковки на основании геометрических критериев показывает, что указанные димеры связываются в цепи за счет стеклинг-взаимодействий бензольных колец (3,39 Å), которые в свою очередь объединены в трехмерную структуру посредством Н-связей N—H...Cl (рис. 4).

С точки зрения потенциального применения бензоазакраунов типа **1a** представлялось также важным оценить размер полости, реализующийся у кольца простейшего краун-эфира этого ряда

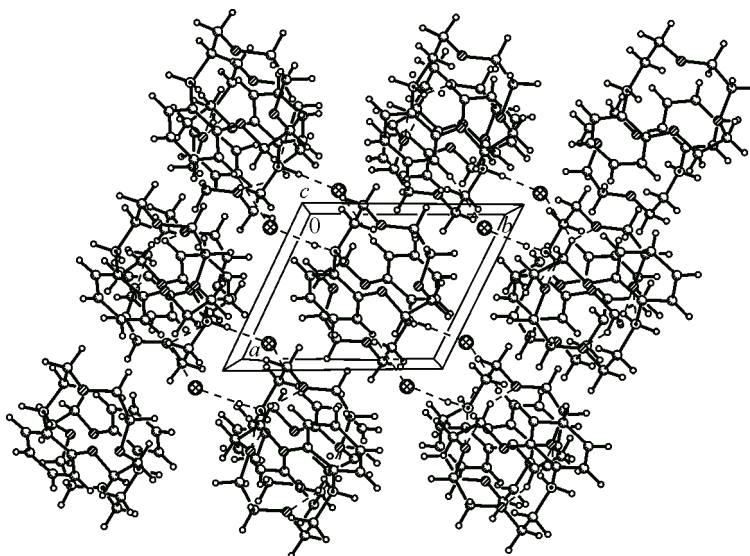


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки **1a** с представлением цепей, состоящих из centrosимметричных димеров и объединенных вдоль плоскости *ab* за счет N—H...Cl Н-связей

в кристалле. Так, расстояние между гетероатомами в макроцикле варьируется от 2,62 для пары O(1) и N(1) до 4,27 Å для пары N(1) и O(2), что позволяет предположить возможность образования прочных комплексов с катионами металла (например, редкоземельных элементов). Необходимо, однако, помнить, что подобные оценки не могут являться однозначными в силу возможных низкобарьерных конформационных превращений в растворах краун-эфиров (см. [19]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якишин В.В., Вилкова О.М., Тананаев И.Г. и др. // Докл. АН. Физ. химия. – 2008. – **422**, № 5. – С. 641 – 644.
2. Yakshin V.V., Vilkova O.M., Tsivadze A.Yu. et al. // Dokl. Phys. Chem. – 2008. – **422**, N 2. – P. 271 – 274.
3. Shamsipur M., Davarkhah R., Khanchi A.R. // Separ. Purificat. Technol. – 2010. – **71**, N 1. – P. 63 – 69.
4. Sistkova N., Kolarova M., Lucanikova M. et al. // Separ. Sci. Technol. – 2011. – **46**, N 14. – P. 2174 – 2182.
5. Makrlík E., Toman P., Vaňura P. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2011. – **289**, N 3. – P. 667 – 670.
6. Пат. РФ № 2318258 // Оpubл. 2008.
7. Mohapatra P.K., Lakshmi D.S., Bhattacharyya A., Manchanda V.K. // J. Hazardous Materials. – 2009. – **169**, N 1-3. – P. 472 – 479.
8. Ying D., Chen W.J., Qin S.Y. // Chin. Chem. Lett. – 2004. – **15**, N 10. – P. 1219 – 1222.
9. Савицкий Н.В., Веселовский Д.Р., Веселовский Р.А. // Строительство. Материаловедение. Машиностроение: Сб. научн. тр. Днепропетровск: ПГАСА. – 2005. – Вып. 35, ч. 1. – С. 105 – 108.
10. Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н. // Структура и динамика молекулярных систем. – 2003. – Вып. X, Ч. 1. – С. 221 – 223.
11. Gherrou A., Kerdjoudj H., Molinari R. et al. // Separ. Sci. Technol. – 2002. – **37**, N 10. – P. 2317 – 2336.
12. Gromov S.P., Dmitrieva S.N., Churakova M.V. // Russ. Chem. Rev. – 2005. – **74**, N 5. – P. 261 – 288.
13. Zhao Q., Lia F., Huanga C. // Chem. Soc. Rev. – 2010. – **39**. – P. 3007 – 3030.
14. Lockhard J.C., Robson A.C., Thompson M.E. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1973. – P. 577 – 581.
15. Omar-Amrani R., Schneider R., Fort Y. // Lett. Org. Chem. – 2007. – **4**. – P. 322 – 324.
16. Gromov S.P., Dmitrieva S.N., Vedernikov A.I. et al. // Eur. J. Org. Chem. – 2003. – P. 3189 – 3199.
17. Bruker, Programs APEX II, version 2.0-1; SAINT, version 7.23A; SADABS, version 2004/1; XPREP, version 2005/2; SHELXTL, version 6.1. Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2005.
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112.
19. Allen F., Kennard O., Watson D. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1987. – P. S1 – S19.
20. Чехлов А.Н. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 5. – С. 993 – 997.
21. Van Eerden J., Harkema S., Feil D. // Acta Crystallogr. – 1990. – **B46**, N 2. – P. 222 – 229.
22. Атамась Л.И., Котляр С.А., Григорав П.Я. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**. – P. S12 – S18.
23. Buchanan G.W., Driega A.B., Moghimi A. et al. // Canad. J. Chem. – 1993. – **71**. – P. 1983 – 1989.
24. Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. – М.: Наука, 1991.