

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.272:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
(4-ХЛОРФЕНИЛСУЛЬФОНИЛ)АЦЕТАТА N-МЕТИЛ-БИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АММОНИЯМ.Г. Воронков¹, В.С. Фундаменский², С.Н. Адамович¹, Э.А. Зельбст³,
А.А. Кашаев¹, В.А. Брусков², Р.Г. Мирсков¹, А.Н. Мирскова¹¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН²Санкт-Петербургский технологический университет³Восточносибирская государственная академия образования, Иркутск

E-mail: zelbst@rambler.ru

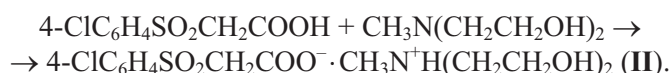
Статья поступила 9 февраля 2012 г.

Методом рентгеновской дифракции изучена кристаллическая и молекулярная структура 4-хлорфенилсульфонилацетата N-метил-бис(2-гидроксиэтил)аммония — $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \cdot \text{CH}_3\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, синтезированного взаимодействием 4-хлорфенилсульфонилуксусной кислоты с N-метил-бис(2-гидроксиэтил)амином.

Ключевые слова: 4-хлорфенилсульфонилуксусная кислота, N-метил-бис(2-гидроксиэтил)амин, ионная жидкость, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

В процессе исследования биологически активных производных арилгетероуксусных кислот $\text{ArYCH}_2\text{COOH}$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{SO}_2$) [1—9] была установлена кристаллическая и молекулярная структура 4-хлорфенилсульфанилацетата трис(2-гидроксиэтил)аммония — $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{COO}^- \cdot \text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (I), имеющего строение протатрана [10]. Развивая эти исследования, мы синтезировали его аналог — 4-хлорфенилсульфонилацетат N-метил-бис(2-гидроксиэтил)аммоний — квазипротатран (II) и методом рентгеновской дифракции (РД) установили его кристаллическую и молекулярную структуру.

Экспериментальная часть. II получен взаимодействием 4-хлорфенилсульфонил-уксусной кислоты с N-метил-бис(2-гидроксиэтил)амином с выходом 98 %:



Соединение II (бесцветный порошок с $T_{\text{пл}} 76^\circ\text{C}$) состоит из протонированного катиона амина и аниона кислоты, что характерно для строения типичных ионных жидкостей. В настоящее время к ионным жидкостям относят и твердые вещества с $T_{\text{пл}} \leq 100^\circ\text{C}$) [11]. ИК (ν , cm^{-1}): 1360, 1585 (COO^-), 1139, 1315 (SO_2), 3160 (ОН). ЯМР ^1H (δ , м.д., CD_3OD , ГМДС): 7,94—7,58 (к, 4H, C_6H_4), 3,85 (т, 4H, OCH_2), 3,30 (т, 4H, NCH_2), 2,95 (с, 3H, NCH_3); ЯМР ^{13}C : 168,06 ($\text{C}=\text{O}$), 140,99—130,24 (C_6H_4), 64,10 (SO_2CH_2), 58,96 (OCH_2), 56,68 (NCH_2), 41,82 (NCH_3); ЯМР ^{15}N (отн. CH_3NO_2): -340,43. Исходный N-метил-бис(2-гидроксиэтил)амин: -354,00, $\Delta\delta = 14$ м.д. Слабопольное смещение химического сдвига ^{15}N свидетельствует о протонировании атома азота: N^+H [12].

Перекристаллизацией II из метанола (20°C) получены монокристаллы. Пригодные для дифрактометрического эксперимента образцы были отобраны фотометодом. Монокристаллы соединения II исследовались при температуре 296 К на автоматическом дифрактометре Bruker

Основные кристаллографические характеристики соединения II
и детали структурного решения и уточнения

Валовая формула	$C_{13}H_{20}O_6N_1Cl_1S_1$
Молекулярный вес	353,85
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P-1$
$a, b, c, \text{Å}$	7,422(4), 7,616(4), 14,567(8)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	85,44(4), 83,52(4), 89,07(4)
$V, \text{Å}^3$	815,6(8)
Z	2
Плотность, г/см^3	1,441
$F(000)$	372
$\vartheta_{\text{max}}/\text{гр.}$	40,0
Кол-во измер. / независ. рефлексов	4002 / 1331 ($F > 3\sigma_F$)
R_1, wR_2, GOOF	0,0469, 0,0437, 1,114

АПЕХ-II с CCD (50 кВ, 35 мА, излучение MoK_{α} , графитовый монохроматор, мультислойная оптика). Структура II решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов на программном комплексе SIR-2008. Позиции водородных атомов, которые можно было определить расчетным путем, уточнялись в изотропном приближении, используя модель жесткого тела. Позиции остальных водородных атомов определены из разностного Фурье-синтеза и в дальнейшем не уточнялись. CIF-файлы, содержащие полную информацию о структуре II, депонированы в CCDC, № 863881 (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). В таблице приведены кристаллографические характеристики и детали структурного решения и уточнения.

Обсуждение результатов. В независимой части элементарной ячейки квазипротатрана II находятся 2 аниона $4-ClC_6H_4SO_2CH_2COO^-$ (A и A') и 2 катиона $CH_3N^+(CH_2CH_2OH)_2$ (K и K'), рис. 1. В анионах A и A' длины связей Cl—C (1,741(9) и 1,738(6) Å) одинаковы и хорошо совпадают со средней длиной связи Cl—C(арил) (1,737(4) Å) [13]. Это межатомное расстояние практически такое же, как в анионе протатрана I — 1,746(5) Å [10]. Атом хлора находится в плоскости бензольного цикла в обоих независимых анионах. В анионе A атом серы выходит из этой плоскости на 0,16 Å, а в A' — лишь на 0,063 Å. Длина связи C(арил)—S в обоих анионах одинакова 1,770(9) Å.

Координационный полиэдр атома серы — несколько искаженный тетраэдр, с характерными для него валентными углами (103—112°) и длинами связей S—CH₂ (1,72 Å) и S—O (1,42 Å). Длины связей S—O в обоих анионах одинаковы, а углы OSO различны — 117,7 и 121,0°, очевидно из-за особенностей упаковки.

Геометрия групп COO⁻ обоих анионов идентична. Длины связей C—O в A и A' одинаковы — C17—O8 1,24(2), C17—O10 1,235(10) Å в A и C15—O11 1,242(20), C15—O12 1,237(15) Å в A', а углы O=C—O близки — 126,5 и 128,8°. Аналогичные соотношения этих параметров наблюдали в анионе протатрана I, что свидетельствует о делокализации отрицательного заряда в группе COO⁻ [10].

Строение катионов K и K' в II идентично. В отличие от протатрана I, в катионе II один из двух гидро-

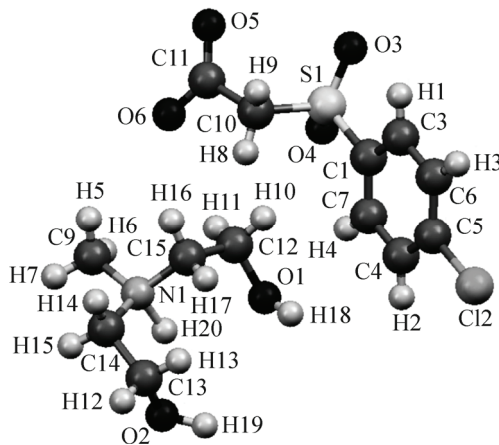


Рис. 1. Анион A и катион K соединения II

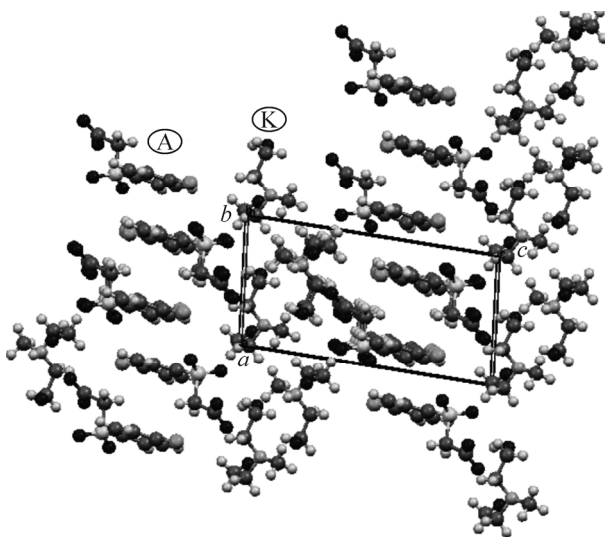


Рис. 2. Упаковка анионов А и катионов К в кристалле II, направление (010)

ксиэтильных фрагментов $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ заменен группой CH_3 . Координационными полиэдрами атомов N1 и N2 в катионах является тетраэдр с вершинами C14, C26, C28 и НЭП атома азота для N1, и в катионе К' вершины координационного тетраэдра занимают 3 атома углерода (C13, C25, C27) и 1 атом водорода Н37, проявившийся на карте разностного синтеза электронной плотности. От атома O1, принадлежащего катиону К', атом N1 находится на расстоянии 2,809 Å, которое несколько короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов [14].

Геометрия катионов К и К' в II не имеет существенных различий: длины связей N—C близки (1,490—1,494 Å), C—C (1,49—1,52 Å), C—O (1,41—1,42 Å); валентные углы атомов N и C тетраэдрические. Близкие к II геометрические характеристики имеет катион в I [10], а также нейтральная молекула триэтанолamina [15]. Так же, как и в молекуле триэтанолamina в свободной и протонированной формах, в катионах К и К' две оксиэтильные группы повернуты в одном направлении.

В катионах К и К' атомы азота выходят из плоскостей, проведенных через атомы принадлежащих им атомов углерода на одинаковую величину ΔN (0,40 и 0,46 Å соответственно). Эти плоскости в кристалле почти параллельны, угол между ними составляет 3,5°. Такое же или близкое значение ΔN имеют все известные протатраны, в I $\Delta N = 0,44$ Å.

Низкая симметрия (пр. гр. P1) позволяет описать упаковку молекул в кристалле II как бесконечные ленты чередующихся анионов (А и А') и катионов (К и К'). Водородные связи между группами ОН катиона и СОО аниона объединяют в ионные пары катион—анион, которыми заполнено кристаллическое пространство (рис. 2). Такая структура стабилизирована электростатическим взаимодействием между электроотрицательными атомами кислорода и положительно заряженным атомом азота N1 соседнего катиона.

Внутримолекулярные Н...О в катионе К' равны или больше нормального ван-дер-ваальсова значения 2,45 Å, как и невалентные Н...О несколько больше или равны сумме их радиусов 2,78 Å [14], их значения 3,096 и 2,940 Å в катионе К и 2,77 и 2,89 Å — в К'. Возможно, замена одной из гидроксипропильных групп на метильную делает геометрию катионов более "рыхлой", а межкатионные водородные связи в кристалле II упрочняют упаковку (см. рис. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г., Барышник В.П. // Вестник РАН. — 2010. — **80**, вып. 11. — С. 985.
2. Мирскова А.Н., Левковская Г.Г., Мирсков Р.Г. и др. // Журн. орган. химии. — 2008. — **44**, № 10. — С. 1501.
3. Мирскова А.Н., Левковская Г.Г., Колесникова О.П. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. — 2010. — № 12. — С. 2181. (Mirskova A.N., Levkovskaya G.G., Kolesnikova O.P. et al. // Russ. Chem. Bull. International Ed. (Engl. Transl.). — 2010. — **59**, N 12. — P. 2236.
4. Колесникова О.П., Мирскова А.Н., Адамович С.Н. и др. // Докл. РАН. — 2009. — **425**, № 4. — С. 556. (Kolesnikova O.P., Mirskova A.N., Adamovich S.N. et al. // Russ. J. Dokl. Biol. Sci. (Engl. Transl.). — 2009. — **425**. — P. 107.)
5. Воронков М.Г., Сафронов Г.А., Старченко Д.А., Адамович С.Н. и др. // Докл. РАН. — 2009. — **428**, № 1. — С. 125. (Voronkov M.G., Sofronov G.A., Starchenko D.A., Adamovich S.N. et al. // Russ. J. Dokl. Biol. Sci. (Engl. Transl.) — 2009. — **428**. — P. 398.

6. Мирскова А.Н., Адамович С.Н., Мирсков Р.Г. и др. // Докл. РАН. – 2010. – **433**, № 5. – С. 710. (Mirskova A.N., Adamovich S.N., Mirskov R.G. et al. // Russ. J. Dokl. Biol. Sci. (Engl. Transl.). – 2010. – **433**. – P. 244.
7. Мирскова А.Н., Мирсков Р.Г., Адамович С.Н. и др. // Докл. РАН. – 2010. – **435**, № 4. – С. 561. (Mirskova A.N., Mirskov R.G., Adamovich S.N. et al. // Russ. J. Dokl. Biol. Sci. (Engl. Transl.). – 2010. – **435**. – P. 390.
8. Колесникова О.П., Мирскова А.Н., Адамович С.Н. и др. // Бюлл. СО РАМН. – 2010. – **6**. – С. 12.
9. Мирскова А.Н., Мирсков Р.Г., Адамович С.Н. и др. // Химия в интересах устойчив. развития. – 2011. – **19**. – С. 467.
10. Шкловер В.Е., Гридунова Г.В., Стручков Ю.Т. и др. // Докл. РАН. – 1983. – **269**, № 2. – С. 387.
11. Petkovic M., Seddon K.R., Rebelo et al. // Chem. Soc. Rev. – 2011. – **40**. – P. 1383.
12. Duthaler R.O., Roberts J.D. // J. Amer. Chem. Soc. – 1978. – **100**. – P. 3889.
13. Palenik G.J., Donohue J., Trueblood K.N. // Acta. Crystallogr. – 1968. – **B24**, № 6. – P. 1139.
14. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. – 1976. – **17**, № 6. – С. 994.
15. Mootz D., Brodalla D., Wiebske M. // Acta Crystallogr. C. – 1989. – **45**. – P. 754.