

УДК 547.551.51:548.737

**СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОКРИСТАЛЛОВ  
18-КРАУН-6 И ПОЛИГАЛОГЕНО-МЕТА-ФЕНИЛЕНДИАМИНОВ****Т.А. Ваганова<sup>1</sup>, Ю.В. Гатилов<sup>1,2</sup>, В.И. Родионов<sup>1</sup>, Е.В. Малыхин<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Россия

E-mail: malykhin@nioch.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 4 августа 2015 г.

Мотивом супрамолекулярной архитектуры сокристаллов 18-краун-6 и полихлорполифтор-1,3-фенилендиаминов или частично фторированных 1,3-фенилендиаминов (стехиометрия 1:1) являются бесконечные 1D ансамбли из чередующихся компонентов. Взаимная координация молекул в ансамблях обусловлена водородной связью между атомами кислорода краун-эфира и водорода аминогрупп полифторарена. Параметры архитектуры сокристаллов определяются влиянием количества и расположения заместителей (атомы хлора и фтора) в полигалогенированном ароматическом кольце.

DOI: 10.15372/JSC20160624

**Ключевые слова:** молекулярные кристаллы, супрамолекулярная архитектура, рентгеноструктурный анализ, полифторированные соединения, ароматические диамины, 18-краун-6 эфир, функциональные материалы.

При смешении растворов 18-краун-6 и полифторароматических диаминов с бензольным, нафталиновым [1, 2] и пиридиновым остовами [3] образуются молекулярные сокристаллы постоянного состава 1:1 с узким температурным интервалом плавления 1–2 °С. Супрамолекулярная архитектура сокристаллов представляет собой параллельные 1D ансамбли (стержни) с альтернантным расположением компонентов. 18-Краун-6 и перфторированные 1,4-фенилен- и 2,6-нафтилендиамины (взаимное *para*- и псевдо-*para*-расположение аминогрупп соответственно) образуют "попарно параллельные" конструкции (рис. 1, *a*), тогда как полифторированные 1,3-фенилен- и 2,7-нафтилендиамины (взаимное *meta*- и псевдо-*meta*-расположение аминогрупп соответственно) — "зигзагообразные" (см. рис. 1, *b*). Элементарное звено стержня, как правило, состоит из четырех молекул, так как молекулы краун-эфира зачастую присутствуют в сокристаллах в двух конформациях 3(TGT,T-GT) и 2(TGT,TGT,GGT) (обозначение конформаций см. [4]).

Сокристаллы с попарно параллельным расположением компонентов обладают большей мольной теплотой плавления по сравнению с сокристаллами, содержащими зигзагообразно

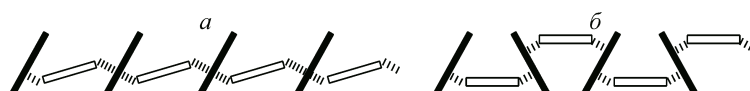


Рис. 1. Графическое изображение супрамолекулярных 1D мотивов: попарно-параллельный (*a*); зигзагообразный (*b*)

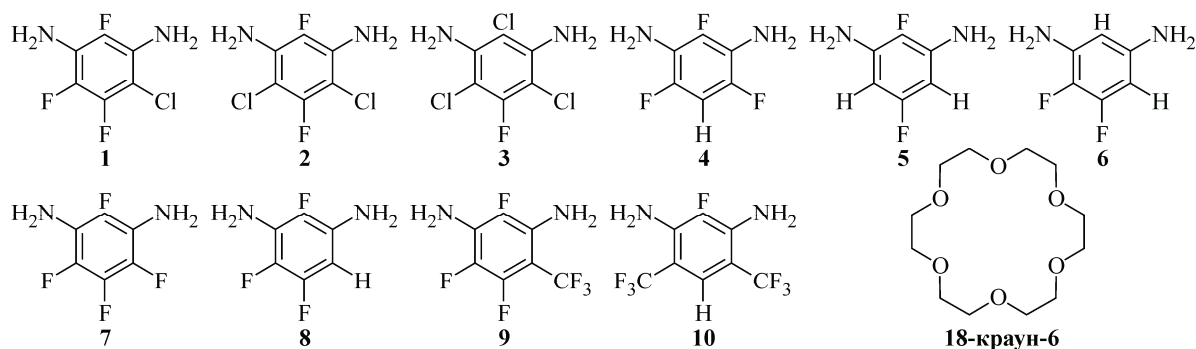


Рис. 2. Структуры полифторированных *мета*-фенилендиаминов

расположенные компоненты, а в ряду сокристаллов одинакового супрамолекулярного строения теплота плавления увеличивается при уменьшении размера ароматического остова [ 1, 2 ]. Для полифтораренов с взаимным *мета*-расположением аминогрупп — 1,3-фенилендиаминов,  $\alpha,\alpha'$ - и  $\alpha,\gamma$ -диаминопиридинов — найдена обратная линейная зависимость между мольной теплотой плавления сокристаллов и длиной элементарного звена стержня [ 3 ].

Помимо интереса к фундаментальным закономерностям супрамолекулярной архитектуры органических сокристаллов существенно их прикладное использование. Так, селективное образование сокристаллов с большей теплотой плавления из растворов смесей изомерных диаминов и недостатка краун-эфира нашло применение в методе высокой очистки полифторароматических диаминов [ 5 ], используемых в качестве мономеров для полифторированных полиимидов [ 6 ]. Эти полимеры являются модификаторами эпоксидных композиций [ 7 ], материалами для газоразделительных слоев [ 8 ], матрицами для электрооптических НЛО-материалов, прозрачными в ближнем ИК диапазоне [ 9 ].

Настоящая работа посвящена синтезу и рентгеноструктурному анализу сокристаллов 18-краун-6 и некоторых  $X_n$ -замещенных ( $X = \text{Cl}$  или  $\text{H}$ ;  $n = 1, 2, 3$ ) полифтор-*мета*-фенилендиаминов стехиометрии 1:1. Цель заключается в изучении влияния природы, количества и взаимного расположения заместителей в ароматическом остове на геометрические параметры 1D ансамблей и поиске закономерностей, связывающих химическую структуру фенилендиамина с супрамолекулярной архитектурой сокристаллов.

С использованием 18-краун-6 и 2,5,6-трифтор-4-хлор- (1), 2,5-дифтор-4,6-дихлор- (2), 5-фтор-2,4,6-трихлор- (3), 2,4,6-трифтор- (4), 2,5-дифтор- (5) и 4,5-дифтор- (6) -1,3-фенилендиаминов, структуры которых представлены на рис. 2, синтезированы ассоциаты **A-1—A-6** соответственно; их CIF-файлы депонированы в КБСД (табл. 1, предварительное сообщение см. [ 10 ]) и общедоступны на сайте [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Набор полифторароматических субстратов характеризуется монотонным увеличением количества отличных от F заместителей — атомов H или Cl. Для обсуждения результатов привлечены полученные нами ранее [ 1, 2 ] PCA данные для ассоциатов 2,4,5,6-тетрафтор- (7) и 2,4,5-трифтор- (8), 4-трифторметил-2,5,6-трифтор- (9) и 4,6-бис(трифторметил)-2,5-дифтор- (10) -1,3-фенилендиаминов (CCDC refcodes EPAQIW, IVIFID, IVIFOJ и IVIFUP соответственно).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  записаны на приборе Bruker AV-300, в качестве внутреннего стандарта использовали сигналы остаточных протонов растворителя ацетон- $d_6$  (2,04 м.д.) и  $\text{C}_6\text{F}_6$  (–163,5 м.д.) соответственно, константы  $J$  приведены в герцах. ИК спектры образцов записаны на приборе Vector-22 фирмы Bruker в режиме диффузного отражения. Температуры плавления образцов определены на приборе Темп-2 в автоматическом режиме. Точный молекулярный вес ионов определен на масс-спектрометре высокого разрешения Thermo Scientific DFS, энергия ионизации 70 эВ.

## Кристаллографические данные и параметры уточнения ассоциатов А-1—А-3

Параметр	А-1	А-2	А-3
Формула	$C_6H_4ClF_3N_2, C_{12}H_{24}O_6$	$C_6H_4Cl_2F_2N_2, C_{12}H_{24}O_6$	$C_6H_4Cl_3FN_2, C_{12}H_{24}O_6$
Мол. масса	460,87	477,32	493,77
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная
Пр. гр.; $Z$	$P-1; 2$	$P2_1/n; 4$	$P2_1/n; 4$
$a, \text{Å}$	7,8910(3)	7,5878(3)	7,4745(5)
$b, \text{Å}$	9,3201(4)	16,1393(6)	16,427(1)
$c, \text{Å}$	15,5551(7)	18,2435(7)	18,526(1)
$\alpha, \text{град.}$	81,968(2)		
$\beta, \text{град.}$	79,420(2)	99,228(1)	98,200(2)
$\gamma, \text{град.}$	77,344(2)		
$V, \text{Å}^3$	1091,31(8)	2205,2(1)	2251,4(3)
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,403	1,438	1,457
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0,237	0,348	0,452
$\theta_{\text{макс}}, \text{град.}; \text{полнота}$	28; 0,974	28; 0,996	28; 0,996
$I_{hkl}$ изм. / незав.	21963 / 5218	46101 / 5267	49745 / 5555
$R_{\text{int}} / I_{hkl} > 2\sigma(I)$	0,0243 / 4387	0,0342 / 4294	0,0288 / 4772
$N_{\text{пар}} / S$	288 / 1,075	288 / 1,097	287 / 1,131
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma)$	0,0344 / 0,0975	0,0289 / 0,0809	0,0266 / 0,0763
$R_1 / wR_2$	0,0434 / 0,1093	0,0414 / 0,0951	0,0339 / 0,0870
CCDC номер	1045926	1045927	1045928
Параметр	А-4	А-5	А-6
Формула	$C_6H_5F_3N_2, C_{12}H_{24}O_6$	$C_6H_6F_2N_2, C_{12}H_{24}O_6$	$C_6H_6F_2N_2, C_{12}H_{24}O_6$
Мол. масса	426,43	408,44	408,44
Сингония	Триклинная	Ромбическая	Моноклиная
Пр. гр.; $Z$	$P-1; 2$	$Pbca; 8$	$C2/c; 4$
$a, \text{Å}$	7,8488(4)	15,5320(7)	13,494(1)
$b, \text{Å}$	9,6918(5)	14,3304(7)	11,045(1)
$c, \text{Å}$	14,5703(6)	18,7192(8)	14,644(1)
$\alpha, \text{град.}$	104,752(2)		
$\beta, \text{град.}$	95,978(2)		109,579(3)
$\gamma, \text{град.}$	103,399(2)		
$V, \text{Å}^3$	1026,84(9)	4166,5(3)	2056,3(3)
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,379	1,302	1,319
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0,120	0,108	0,110
$\theta_{\text{макс}}, \text{град.}; \text{полнота}$	29; 0,950	26; 0,999	30; 0,992
$I_{hkl}$ изм. / незав.	16446 / 5327	32175 / 4069	30924 / 2995
$R_{\text{int}} / I_{hkl} > 2\sigma(I)$	0,0247 / 4205	0,0318 / 3158	0,0225 / 2733
$N_{\text{пар}} / S$	279 / 1,083	269 / 0,963	141 / 1,067
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma)$	0,0388 / 0,1089	0,0300 / 0,0824	0,0359 / 0,0974
$R_1 / wR_2$	0,0539 / 0,1267	0,0502 / 0,1046	0,0389 / 0,1001
CCDC номер	1415617	1045924	1045925

Для синтеза ассоциатов использованы фенилендиамины, полученные по методикам [11]: 2,5,6-трифтор-4-хлор-1,3-фенилендиамин (**1**),  $T_{пл}$  133—134 °С; 2,5-дифтор-4,6-дихлор-1,3-фенилендиамин (**2**),  $T_{пл}$  137,5—138,7 °С; 5-фтор-2,4,6-трихлор-1,3-фенилендиамин (**3**),  $T_{пл}$  155,2—155,5 °С; 2,5-дифтор-1,3-фенилендиамин (**5**),  $T_{пл}$  47—48 °С; 4,5-дифтор-1,3-фенилендиамин (**6**). 2,4,6-Трифтор-1,3-фенилендиамин (**4**), синтезированный по методике [12], имеет  $^1\text{H}$  ЯМР спектр идентичный опубликованному; спектр  $^{19}\text{F}$  ЯМР (ацетон- $d_6$ ),  $\delta$  (м.д.),  $J$  (Гц): —152,0 (дт, 1F, F(2),  $J_{\text{FF}} = 5$ ,  $J_{\text{HF}} = 2$ ), —147,8 (дд, 2F, F(4,6),  $J_{\text{FF}} = 5$ ,  $J_{\text{HF}} = 11$ ), МСВР: найдено 162,0401, рассчитано для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{F}_3$  162,0339,  $T_{пл}$  95—96 °С. 18-Краун-6 выделен из комплекса с ацетонитрилом (коммерческий продукт), растворители (метил-*t*-бутиловый эфир — МТБЭ, ацетон, гексан,  $\text{CCl}_4$ ) осушены и перегнаны перед использованием.

**Получение ассоциатов полифторфенилендиаминов 1—6 с 18-краун-6 (общая методика).** К раствору 10 ммоль полигалогенофенилендиамина в 10 мл МТБЭ (диамина **3** в гексане) прибавляют раствор 10,6 ммоль 18-краун-6 в 10 мл МТБЭ (при получении ассоциата **A-3** — в гексане), смесь выдерживают при комнатной температуре и перемешивании в течение ~1—2 ч. Сформировавшийся мелкокристаллический осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 5 мл МТБЭ (ассоциат **A-3** гексаном), высушивают в вакууме мембранного насоса (0,5 мм Нг).

Монокристаллы для РСА выращены из растворов ассоциатов **A-1**, **A-2** и **A-4** — в ацетоне, **A-3** — в гексане, **A-5** — в МТБЭ, **A-6** — в  $\text{CCl}_4$ .

Ассоциат 2,5,6-трифтор-4-хлор-1,3-фенилендиамина **1** с 18-краун-6, 1:1 (**A-1**),  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{F}_3\text{Cl}$ ,  $T_{пл}$  93—94 °С (из ацетона). Выход 86 % (МТБЭ). ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 3,56 (уш.с, 24Н,  $\text{CH}_2$ ), 4,95, 5,17 (два уш. с равной интенс., 2Н каждый,  $\text{NH}_2$ ). ЯМР  $^{19}\text{F}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): —172,0 (дд, 1F, F(4),  $J_{\text{FF}} = 2$ ,  $J_{\text{FF}} = 22$ ) —157,5 (дд, 1F, F(2),  $J_{\text{FF}} = 2$ ,  $J_{\text{FF}} = 8$ ), —147,8 (дд, 1F, F(5),  $J_{\text{FF}} = 8$ ,  $J_{\text{FF}} = 22$ ). ИК спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3429, 3387, 3350, 3246 ( $\text{NH}_2$ ); 2880 (уш.), 1497, 1473 ( $\text{C}_{\text{алиф.}}-\text{H}$ ); 1639 ( $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{C}_{\text{аром.}}$ ); 1352 ( $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{N}$ ); 1249 ( $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{Cl}$ ); 1109 ( $\text{C}_{\text{алиф.}}-\text{O}$ ).

Ассоциат 2,5-дифтор-4,6-дихлор-1,3-фенилендиамина **2** с 18-краун-6, 1:1 (**A-2**),  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ ,  $T_{пл}$  92—93 °С (из ацетона). Выход 64 % (МТБЭ). ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 3,58 (уш. с, 24Н,  $\text{CH}_2$ ), 5,09 (уш. с, 4Н,  $\text{NH}_2$ ). ЯМР  $^{19}\text{F}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): —156,9 (д, 1F, F(2),  $J_{\text{FF}} = 9$ ), —123,0 (д, 1F, F(5),  $J_{\text{FF}} = 9$ ). ИК спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3383, 3333, 3246 ( $\text{NH}_2$ ); 2878 (уш.), 1489, 1465 ( $\text{C}_{\text{алиф.}}-\text{H}$ ); 1641 ( $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{C}_{\text{аром.}}$ ); 1350 ( $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{N}$ ); 1249 ( $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{Cl}$ ); 1105 ( $\text{C}_{\text{алиф.}}-\text{O}$ ).

Ассоциат 5-фтор-2,4,6-трихлор-1,3-фенилендиамина **3** с 18-краун-6, 1:1 (**A-3**),  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{FCl}_3$ ,  $T_{пл}$  52—53 °С (из гексана). Выход 69 % (гексан). ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 3,57 (уш. с, 24Н,  $\text{CH}_2$ ), 5,35 (уш. с, 4Н,  $\text{NH}_2$ ). ЯМР  $^{19}\text{F}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): —117,3 (с, 1F, F(5)). ИК спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3375, 3325, 3251 ( $\text{NH}_2$ ); 2878 (уш.), 1450 ( $\text{C}_{\text{алиф.}}-\text{H}$ ); 1631 ( $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{C}_{\text{аром.}}$ ); 1350 ( $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{N}$ ); 1249 ( $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{Cl}$ ); 1103 ( $\text{C}_{\text{алиф.}}-\text{O}$ ).

Ассоциат 2,4,6-трифтор-1,3-фенилендиамина **4** с 18-краун-6, 1:1 (**A-4**),  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{F}_3$ ,  $T_{пл}$  80—82 °С (из ацетона). Выход 81,5 % (МТБЭ). ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 3,58 (уш. с, 24Н,  $\text{CH}_2$ ), 4,31 (уш. с, 4Н,  $\text{NH}_2$ ), 6,68 (дт, 1Н, Н(5),  $J_{\text{HF}} = 2$ , 11). ЯМР  $^{19}\text{F}$  идентичен спектру диамина **4**. ИК спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3423, 3391, 3345 ( $\text{NH}_2$ ); 2878 (уш.), 1492, 1512 ( $\text{C}_{\text{алиф.}}-\text{H}$ ); 1641, 1610 ( $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{C}_{\text{аром.}}$ ); 1350 ( $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{N}$ ); 1107 ( $\text{C}_{\text{алиф.}}-\text{O}$ ).

Ассоциат 2,5-дифтор-1,3-фенилендиамина **5** с 18-краун-6, 1:1 (**A-5**),  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{F}_2$ ,  $T_{пл}$  112,5—113,5 °С (из МТБЭ). Выход 89 % (МТБЭ). ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ +ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 3,57 (уш. с, 24Н,  $\text{CH}_2$ ), 4,80 (уш. с, 4Н,  $\text{NH}_2$ ), 5,82 (дд, 2Н, Н(4,6),  $J_{\text{HF}} = 6$ , 10). ЯМР  $^{19}\text{F}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): —165,2 (дт, 1F, F(2),  $J_{\text{FF}} = 13$ ,  $J_{\text{HF}} = 6$ ), —120,0 (дт, 1F, F(5),  $J_{\text{FF}} = 13$ ,  $J_{\text{HF}} = 10$ ). ИК спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3474, 3425, 3375, 3234 ( $\text{NH}_2$ ); 2880 (уш.), 1467 ( $\text{C}_{\text{алиф.}}-\text{H}$ ); 1633 ( $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{C}_{\text{аром.}}$ ); 1350 ( $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{N}$ ); 1107 ( $\text{C}_{\text{алиф.}}-\text{O}$ ).

Ассоциат 4,5-дифтор-1,3-фенилендиамина **6** с 18-краун-6, 1:1 (**A-6**),  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{F}_2$ ,  $T_{пл}$  100—101 °С (из  $\text{CCl}_4$ ). ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ +ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 3,58 (уш. с, 24Н,  $\text{CH}_2$ ), 4,45, 4,65 (два уш. с равной интенс., 2Н каждый,  $\text{NH}_2$ ), 5,78 (ддд, 1Н, Н(6),  $J_{\text{HH}} = 2$ ,  $J_{\text{HF}} = 6$ , 13), 5,91 (ддд, 1Н, Н(2),  $J_{\text{HH}} = 2$ ,  $J_{\text{HF}} = 2$ , 7). ЯМР  $^{19}\text{F}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): —176,7 (ддд, 1F, F(4),  $J_{\text{FF}} = 20$ ,  $J_{\text{HF}} = 6$ , 7),

–141,5 (ддд, 1F, F(5),  $J_{FF} = 20$ ,  $J_{HF} = 2$ , 13). ИК спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3437, 3334, 3213 ( $\text{NH}_2$ ); 2879 (уш.), 1466 ( $\text{C}_{\text{алиф.}}-\text{H}$ ); 1625 ( $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{C}_{\text{аром.}}$ ); 1350 ( $\text{C}_{\text{аром.}}-\text{N}$ ); 1108 ( $\text{C}_{\text{алиф.}}-\text{O}$ ).

**Рентгеноструктурное исследование ассоциатов А-1—А-6.** Рентгенодифракционный эксперимент монокристаллов ассоциатов проведен на дифрактометре Bruker Kappa APEX II ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор,  $\varphi, \omega$ -сканирование) при температуре 150 К. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропном приближении по программе SHELXL-97 [13]. Положения атомов водорода в фенилендиаминных и 18-краун-6 задано геометрически и уточнено в модели наездника. Положения атомов водорода аминогрупп взяты из разностного синтеза и уточнены в изотропном приближении. В кристалле А-6 наблюдается разупорядоченность атомов Н и F в положениях 4 и 6 фенилендиамина в соотношении 0,50:0,50, связанная с расположением молекулы на оси  $\text{C}_2$ . Геометрический анализ выполнен с использованием программы PLATON [14] и MERCURY [15].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ассоциаты 18-краун-6 и полифтораренов 1—6 получены из растворов эквимольных количеств компонентов в сухих апротонных растворителях. Молекулярные ассоциаты А-1—А-6 имеют стехиометрию 1:1, как и ассоциаты А-7—А-10 [1, 2]. Монокристаллы для РСА выращены из растворов А-1—А-6, воспроизведение при этом их состава подтверждают данные  $^1\text{H}$  ЯМР о соотношении интенсивностей сигналов протонов аминогрупп арена и метиленовых групп краун-эфира. ИК спектры сокристаллов, записанные в режиме диффузного отражения, содержат более двух полос в области поглощения ассоциированных аминогрупп водородосвязанных структур ( $3400\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ ) [16]. Сокристаллы имеют узкие интервалы температур плавления, отличные от температур плавления индивидуальных компонентов и воспроизводимые в цикле плавление—кристаллизация. Строение фрагментов ассоциатов представлено на рис. 3, 4.

Включение молекул полифторарилendiаминов в состав ассоциатов с краун-эфиром, как было показано в работах [1—3], существенно не изменяет длины связей и валентные углы. Во всех фенилендиаминных в составе ассоциатов длины связей  $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$ ,  $\text{C}_{\text{ар}}-\text{F}$ ,  $\text{C}_{\text{ар}}-\text{N}$ ,  $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C1}$  близки к средним значениям для ароматических соединений [17]. Аминогруппы во всех ассоциатах имеют пирамидальное строение, расстояние между атомами азота аминогрупп ( $\text{N}_{\text{амин}}\dots\text{N}_{\text{амин}}$ ) фенилендиаминов лишь незначительно зависит от объема *орто*-расположенных заместителей в положениях 4 и 6 (табл. 2, колонка 2). Так, при двух малообъемных *орто*-атомах Н, F или Cl (ван-дер-ваальсовы радиусы  $<2\text{ \AA}$  [18]) расстояние  $\text{N}_{\text{амин}}\dots\text{N}_{\text{амин}}$  составляет  $4,82\text{—}4,89\text{ \AA}$  (А-1—А-5, А-7, А-8). В фенилендиамине ассоциата А-6, в котором между амино-

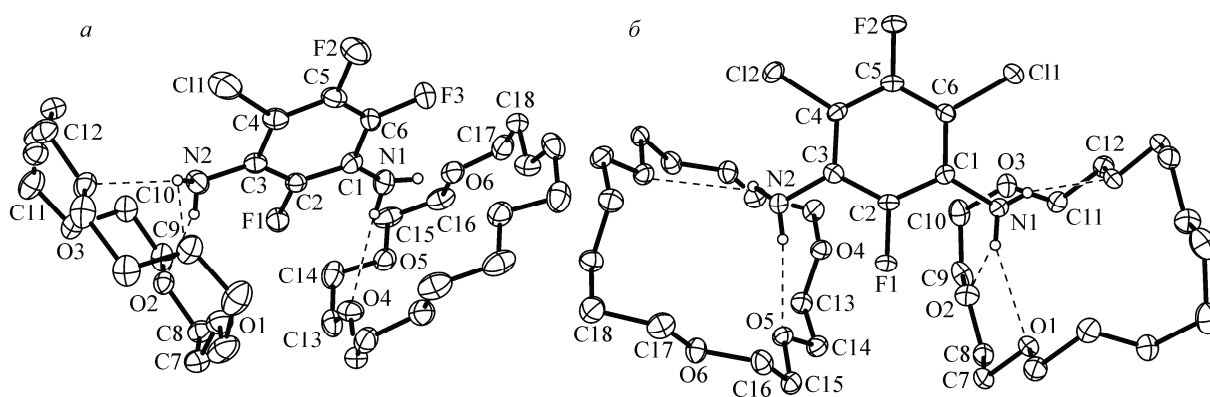


Рис. 3. Строение ассоциатов А-1 (а) и А-2 (б), нумерация приведена для кристаллографически независимых атомов фрагментов стержня. Ассоциат А-3 изоструктурен А-2, а структура ассоциата А-4 аналогична структуре А-1

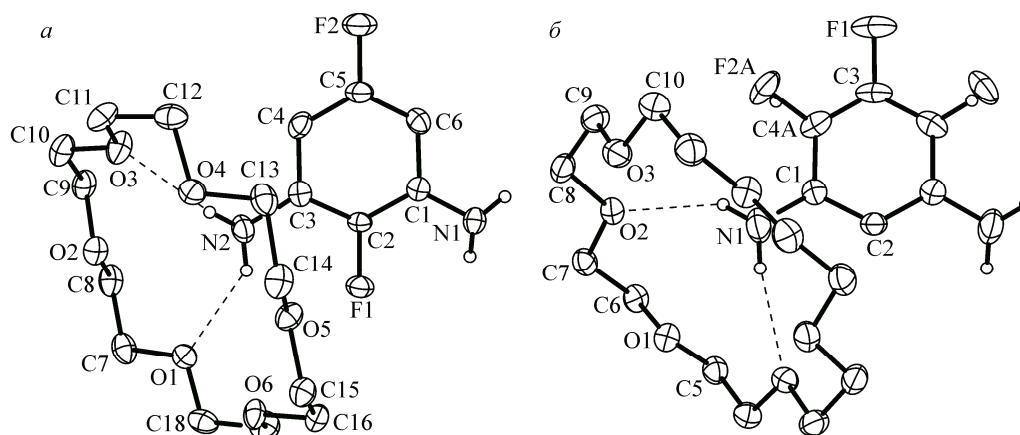


Рис. 4. Строение ассоциатов А-5 (а) и А-6 (б), нумерация приведена для кристаллографически независимых атомов фрагментов стержня

группами находится атом водорода, это расстояние равно 4,80 Å. Замена одного или двух атомов фтора трифторметильной группой (ван-дер-ваальсов радиус группы ~2,4 Å [19]) приводит к уменьшению расстояния  $N_{\text{амин}} \dots N_{\text{амин}}$  до 4,76 и 4,71 Å в ассоциатах А-9 и А-10 соответственно. Таким образом, объемная  $CF_3$ -группа в орто-положениях "подпирает" аминогруппу, незначительно уменьшая расстояние  $N_{\text{амин}} \dots N_{\text{амин}}$ .

Интересно конформационное состояние молекул 18-краун-6 в ассоциатах А-1—А-10. Конформация 2(TGT,TGT,GGT) реализуется в ассоциатах пергалогенированных соединений — тетрафтор-, дихлордифтор- и трихлорфторфенилендиаминов (А-7, А-2 и А-3 соответственно, см. рис. 3). Более стабильная на 13,4 кДж/моль [2] конформация корона 3(TGT,T-GT) наблю-

Т а б л и ц а 2

Супрамолекулярные параметры стержней в ассоциатах А-1—А-10

Ассоциат	Расстояние $N_{\text{амин}} \dots N_{\text{амин}}$ , Å	Направление оси стержня	Длина звена стержня / модуль крист. оси, Å	Наклон плоскости 18-краун-6 к оси стержня, град.	Двугранный угол между плоскостями 18-краун-6, град.	Наклон плоскости диамина к оси стержня, град.	Двугранный угол между плоскостями арилендиамина, град.	Сдвиг стержней относительно друг друга, % к $t_U$
А-1	4,82	c	15,56	42; 132	89	4	0	0
А-2	4,83	b	16,14	35; 145	109	2	0	0
А-3	4,86	b	16,43	33; 146	112	2	0	0
А-4	4,89	a+b+c	15,39	56; 125	34	24	0	15
А-5	4,82	a	15,53	67; 113	35	16	9	25
А-6	4,80	c	14,64	51; 129	67	23	0	25
А-7 <sup>a</sup>	4,86	b	16,10	37; 143	107	1	0	0
А-8 <sup>b</sup>	4,84	a	15,68	65; 115	40	17	4	25
А-9 <sup>b</sup>	4,76	c	15,50	49; 135	86	12	0	12
А-10 <sup>b</sup>	4,71	a+c	16,44	44; 132	93	16	0	15

<sup>a</sup> [1].

<sup>b</sup> [2].

дается в ассоциатах дифтор- и трифторфенилендиаминов (**A-5**, **A-6** и **A-8** соответственно, см. рис. 4). В остальных ассоциатах наблюдается чередование двух этих конформаций.

В сокристаллах имеют место контакты между атомами компонентов на расстояниях, меньших суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, классифицируемые как водородные связи. К ним относятся контакты между атомами водорода краун-эфира и атомами фтора ( $C_{\text{краун}}-H...F-C_{\text{арилен}}$ ) или атомами азота ( $C_{\text{краун}}-H...N_{\text{арилен}}$ ) арилендиамина, а также реализующийся исключительно между чередующимися молекулами фенилендиамина и краун-эфира контакт  $C_{\text{арилен}}-N-H...O-C_{\text{краун}}$ . Очевидно, что первые два межмолекулярных контакта не способны выполнять структурообразующую функцию, поскольку эти взаимодействия малоэнергетичны [20]. Напротив, взаимодействие  $C_{\text{арилен}}-N-H...O-C_{\text{краун}}$  достаточно энергоёмко [21] и способно быть синтоном, образующим водородносвязанный ассоциат. Геометрические параметры связи  $C_{\text{арилен}}-N-H...O-C_{\text{краун}}$  (табл. 3) в зависимости от структуры диамин варьируются в пределах:  $I_{N...O}$  3,065(2)—3,312(2) Å;  $I_{N-H}$  0,83(2)—0,93(2) Å;  $I_{H...O}$  2,23(2)—2,58(5) Å; угол  $N-H...O$  127(2)—178(2)°. Таким образом, супрамолекулярная архитектура сокристаллов **A-1—A-6**, как и сокристаллов **A-7—A-10**, имеет общий для них 1D мотив — стержни из чередующихся молекул фенилендиамина и краун-эфира. В качестве примеров на рис. 5 изображено строение стержня **A-2**, типичное для ассоциатов пергалогенированных фенилендиаминов, а на рис. 6 —

Т а б л и ц а 3

Параметры межмолекулярных водородных связей в ассоциатах **A-1—A-6**

Ассоциат	N—H...O	N—H, Å	H...O, Å	N...O, Å	∠N—H...O, град.
<b>A-1</b>	N1—H1B...O4	0,86(2)	2,47(2)	3,312(2)	165(2)
	N2—H2A...O2	0,85(2)	2,33(2)	3,144(2)	162(2)
	N2—H2B...O2	0,84(2)	2,29(2)	3,065(2)	153(2)
	N2—H2B...O3	0,84(2)	2,54(2)	3,118(2)	127(2)
<b>A-2</b>	N1—H1A...O1	0,85(2)	2,34(2)	3,116(1)	154(2)
	N1—H1A...O2	0,85(2)	2,58(2)	3,194(2)	131(1)
	N1—H1B...O1	0,86(2)	2,34(2)	3,173(2)	164(2)
	N2—H2A...O5	0,83(2)	2,28(2)	3,105(2)	174(2)
<b>A-3</b>	N2—H2B...O5	0,84(2)	2,53(2)	3,268(2)	147(2)
	N1—H1A...O1	0,86(2)	2,40(2)	3,220(1)	158(2)
	N1—H1B...O1	0,84(2)	2,35(2)	3,162(1)	163(2)
	N2—H2A...O5	0,87(2)	2,39(2)	3,248(1)	171(1)
<b>A-4</b>	C7—H7A...Cl1	0,99	2,81	3,521(1)	129
	N1—H1A...O1	0,88(2)	2,37(2)	3,252(2)	178(2)
	N1—H1B...O1	0,87(2)	2,26(2)	3,101(2)	163(2)
	N2—H2A...O4	0,87(2)	2,48(2)	3,204(2)	142(2)
	N2—H2B...O6	0,89(2)	2,23(2)	3,119(2)	177(2)
<b>A-5</b>	C5—H5...F3	0,95	2,41	3,239(2)	146
	C16—H16A...F1	0,99	2,47	3,252(2)	135
	C18—H18B...F2	0,99	2,45	3,298(2)	144
	N1—H1A...O6	0,86(1)	2,41(2)	3,239(2)	161(1)
	N2—H2A...O1	0,85(1)	2,51(1)	3,150(2)	133(1)
<b>A-6</b>	N2—H2B...O3	0,86(1)	2,30(1)	3,143(2)	169(1)
	C8—H8A...N1	0,99	2,60	3,577(2)	167
	C9—H9B...O4	0,99	2,55	3,464(2)	153
	N1—H1A...O3	0,93(2)	2,35(2)	3,255(1)	164(1)
	N1—H1B...O2	0,86(2)	2,36(2)	3,082(1)	141(2)

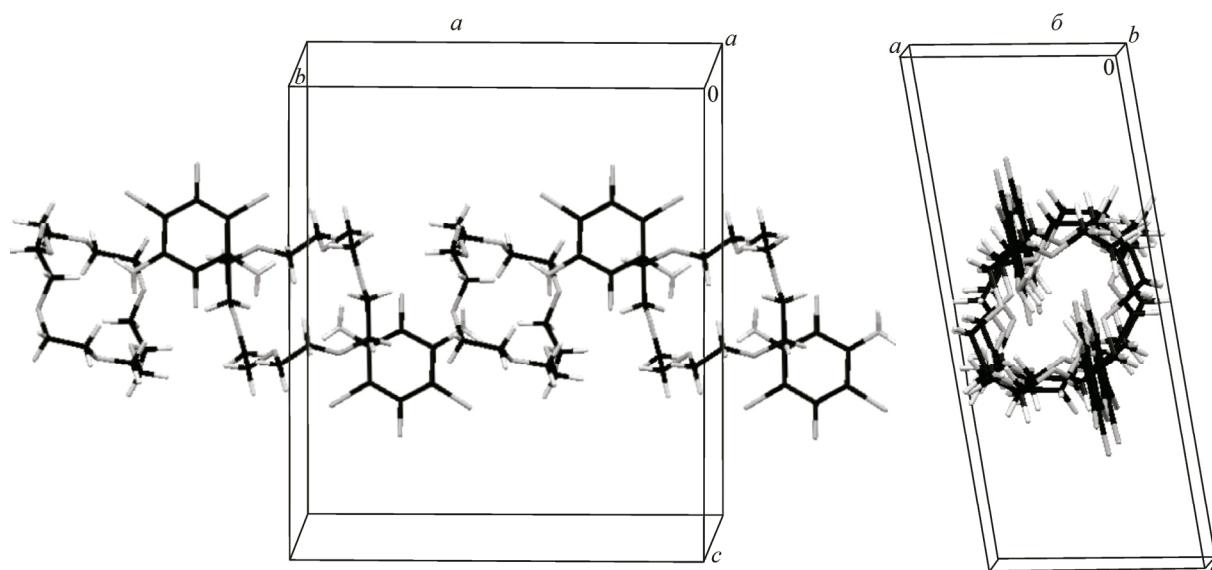


Рис. 5. Стержень ассоциата А-2: вид сбоку (а), с торца (б)

строение стержня А-5, характерное для ассоциатов частично фторированных фенилендиаминов.

Независимо от конформации краун-эфира, центры шести кислородных атомов лежат на прямой линии, которая, по сути, является осью стержня. Стержни параллельны одной из кристаллографических осей или их векторной сумме (см. табл. 2, колонка 3 и рис. 5, 6). Длина звена стержня ( $l_U$ ) равна модулю оси кристаллографической ячейки или модулю векторной суммы осей (см. табл. 2, колонка 4). Аминогруппы находятся вблизи оси, однако центры масс молекул диаминов смещены к периферии стержней. По отношению друг к другу соседние молекулы фенилендиамина расположены диаметрально противоположно, образуя зигзаг. Плоскости ароматических колец диаминов имеют небольшой (до  $24^\circ$ ) наклон к оси стержня (см. табл. 2, колонка 7) и практически всегда параллельны между собой (см. табл. 2, колонка 8). Плоскости соседних молекул краун-эфира наклонены к оси под углами  $\alpha \sim 33\text{--}67^\circ$  и дополнительными

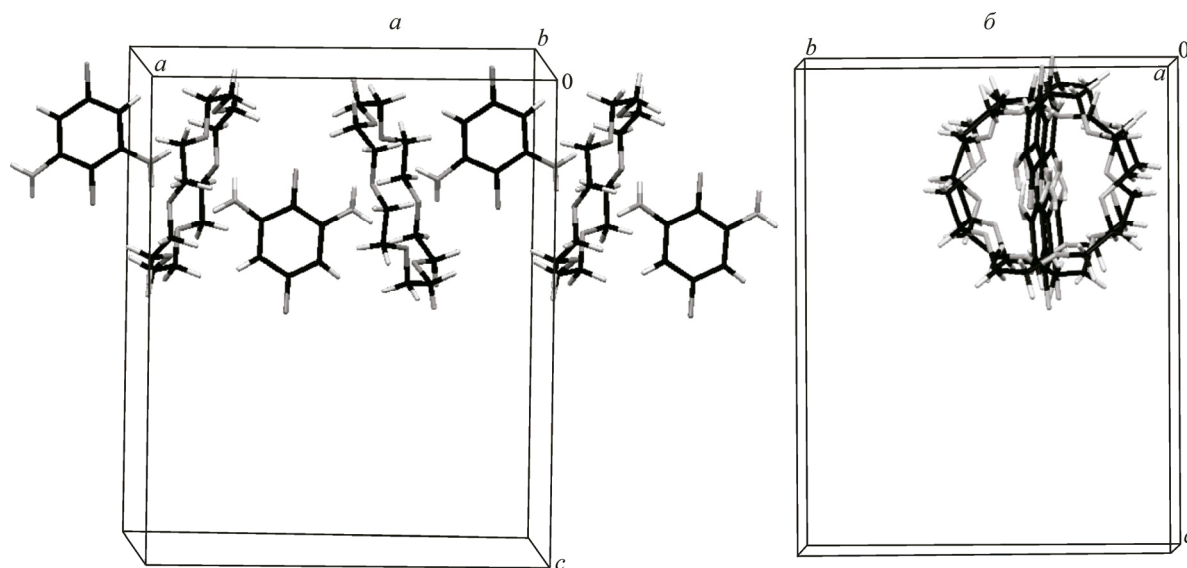


Рис. 6. Стержень ассоциата А-5: вид сбоку (а), с торца (б)



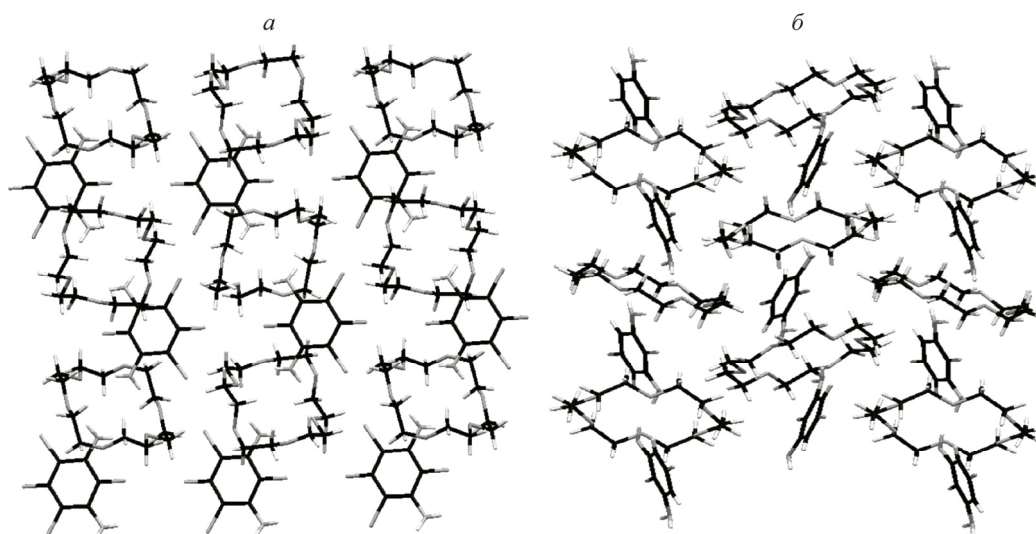


Рис. 7. Расположение стержней "выступ к впадине": без смещения, ассоциат А-2 (а); со смещением, ассоциат А-5 (б)

180 –  $\alpha$  (см. табл. 2, колонка 5), а между собой образуют двугранные углы 34—112° (см. табл. 2, колонка 6), также формируя зигзаг (см. рис. 1, б). В стержнях, содержащих молекулы краун-эфира в двух конформациях, имеет место небольшое различие в углах наклона плоскости центроидов атомов кислорода к оси.

В кристаллах ассоциатов А-1—А-6 стержни расположены по типу "выступ к впадине". В ассоциатах тетрагалогенированных фенилендиаминов А-1—А-3, так же как и в А-7, звенья соседних стержней расположены без смещения относительно друг друга (см. табл. 2, колонка 9, рис. 7, а); роль выступов играют молекулы фенилендиаминов, ароматическое кольцо которых выходит на ~30—40 % за периметр стержня, задаваемый кольцом краун-эфира. Не исключено, что такой способ расположения звеньев находится во взаимосвязи с практически параллельным оси стержня расположением плоскости ароматического кольца (угол наклона составляет 1—4°). В ассоциатах А-4—А-6 и А-8, содержащих частично фторированные фенилендиамины, так же как и в ассоциатах А-9 и А-10, содержащих помимо атомов фтора группу(ы) CF<sub>3</sub>, звенья в соседних стержнях смещены относительно друг друга на 16—25 % длины; при этом выступами являются молекулы краун-эфира (см. рис. 7, б). Отметим, что наклон ароматического кольца к оси в этом случае составляет уже 12—24°.

Строение ассоциатов X<sub>n</sub>-замещенных (X = Cl, n = 1, 2, 3; X = H, n = 1, 2) полифтор-*мета*-фенилендиаминов (А-1—А-6, А-8) подобно строению ассоциатов перфторированных соединений (А-7, А-9, А-10) [1, 2], а также галогенозамещенных  $\alpha,\alpha'$ - и  $\alpha,\gamma$ -диаминопиридинов [3]. Следовательно, геометрическая конфигурация 1D ансамбля задается исключительно *мета*-расположением аминогрупп в кольце ароматического компонента. Тем не менее архитектура сокристаллов, существенным признаком которой является параллельное расположение стержней, в деталях (длина звена, углы наклона краун-эфира и фенилендиамина к оси стержня, взаимное смещение звеньев в соседних стержнях и т.п.) испытывает влияние расположения и природы заместителей в ароматическом кольце.

Так, например, длина звена в 1D ансамблях симметричных фенилендиаминов, т.е. содержащих одинаковые заместители в положениях 4 и 6, больше, чем в ансамблях несимметричных фенилендиаминов, содержащих заместители различной природы (А-7 vs А-1, А-8 и А-9; А-2 vs А-1; А-10 vs А-9). Исключением является пара А-5 vs А-8. Влияние объема *орто*-заместителя по отношению к аминогруппе на длину звена проявляется по-разному в ассоциатах симметричных и несимметричных арилендиаминов. В ассоциатах симметричных фенилендиаминов при переходе А-5 → А-7 → А-2 → А-10 увеличение объемов обоих *орто*-заместителей (H, F, Cl,

CF<sub>3</sub> соответственно) монотонно увеличивает  $l_U$  на 0,9 Å. В ассоциатах несимметричных фенилендиаминов при переходе в ряду **A-8**, **A-1**, **A-9** диапазон изменения  $l_U$  существенно меньше (0,18 Å), и зависимость от объема заместителя, скорее, обратная. Следует подчеркнуть, что эти наблюдения относятся сугубо к геометрии фенилендиамина и не учитывают влияния электронной природы заместителей.

Нами показано [ 10 ], что длина звена 1D ансамблей фенилен- и пиридилендиаминов с *мета*-расположением аминогрупп коррелирует линейно с мольной теплотой плавления сокристаллов ( $\Delta H_U = 475 \pm 35 - (23 \pm 2)l_U$  кДж/моль, коэффициент корреляции  $R = 0,954$ ; стандартное отклонение  $SD = 5,7$ ; 13 объектов). Различие в теплотах плавления сокристаллов и, следовательно, в длинах звеньев стержней обусловлено, скорее всего, характеристиками водородной связи в синтоне C<sub>арилен</sub>—N—H...O—C<sub>краун</sub>, испытывающей влияние природы и расположения заместителей в ароматическом кольце по отношению к аминогруппам. Можно предположить, что накопление в *орто*-положениях к аминогруппам атомов фтора, обладающих сильным  $-I$ -эффектом, будет уменьшать электронную плотность на азоте и способствовать ослаблению связи в синтоне C<sub>арилен</sub>—N—H...O—C<sub>краун</sub> и, тем самым, увеличению длины звена. Действительно, в ансамблях полифторфенилендиаминов длина звена увеличивается в ряду **A-6** < **A-5** < **A-8** < **A-7**, т.е. с увеличением количества атомов фтора в *орто*-положениях к аминогруппам.

Следует отметить, что описанные выше закономерности не распространяются на ассоциат **A-4**, фенилендиамин которого в положении 5 содержит атом водорода, а не фтора, что отличает от остальных субстратов.

Практически одинаковая длина звеньев в ассоциатах **A-1**, **A-9** и **A-8** означает, что один атом Cl и одна группа CF<sub>3</sub> как заместители в *орто*-положении к аминогруппе оказывают влияние, формально сопоставимое с влиянием атома водорода и существенно меньшее, чем атом фтора в **A-7**. В то же время при переходе от **A-1** к **A-2** и далее к **A-3**, т.е. с увеличением количества атомов хлора в *орто*-положениях к аминогруппам, или от **A-9** к **A-10**, т.е. с удвоением количества групп CF<sub>3</sub>, длина звена ансамблей увеличивается. В связи с этим отметим, что в работе [ 12 ] предложена интерпретация эффекта галогенов (F, Cl, Br) в 2,4,6-тригалогензамещенных фенилмочевинах на баланс сил двух типов водородных связей фрагмента H—N: внутримолекулярной с *орто*-расположенными галогенами и межмолекулярной с растворителями (диметилсульфоксидом и трифенилфосфиноксидом). В цитируемой работе показано, что при переходе от атомов фтора к атомам хлора и брома межмолекулярная водородная связь ослабляется в большей степени, чем следовало ожидать, исходя из электроотрицательности галогенов. Этот эффект объяснен усилением конкурирующего внутримолекулярного взаимодействия при увеличении объема галогена. Следуя этому предположению, увеличение длины звена 1D ансамблей с накоплением атомов хлора и групп CF<sub>3</sub> в *орто*-положениях к аминогруппам следует связать с усилением внутримолекулярного взаимодействия атомов водорода аминогрупп с этими заместителями вследствие увеличения их объема по сравнению с атомами H и F и относительным ослаблением межмолекулярной водородной связи в синтоне C<sub>арилен</sub>—N—H...O—C<sub>краун</sub>. Судя по длинам звеньев в ассоциатах, баланс внутри- и межмолекулярного взаимодействий обеспечивает влияние двух атомов хлора, сопоставимое с влиянием двух атомов фтора (**A-2** vs **A-7**), а трех атомов хлора или двух CF<sub>3</sub>-групп — большее, чем трех атомов фтора (**A-3** и **A-10** vs **A-7**).

## ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе получена и изучена методом РСА новая группа объектов для инженерии кристаллов — ассоциаты 18-краун-6 с полифторхлорзамещенными и частично фторированными *мета*-фенилендиаминными, которые являются супрамолекулярными 1D ансамблями на основе синтона C<sub>краун</sub>—O...H—N. Установлено, что природа и расположение заместителей в ароматическом кольце влияют на геометрический параметр ансамбля — длину его звена; предложена интерпретация эффектов заместителей, учитывающая их электроотрицательность и геометрические размеры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-02729а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кусов С.З., Гатилов Ю.В., Багрянская И.Ю. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2010. – № 2. – С. 375 [Kusov S.Z., Gatilov Yu.V., Bagryanskaya I.Yu. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). – 2010. – 59. – P. 382].
2. Vaganova T.A., Kusov S.Z., Shundrina I.K. et al. // J. Mol. Struct. – 2011. – 995. – P. 109.
3. Vaganova T.A., Kusov S.Z., Shundrina I.K. et al. // J. Mol. Struct. – 2013. – 1033. – P. 27.
4. Цивадзе А.Ю. // Бутлеровские сообщ. – 2002. – 2. – С. 17.
5. Ваганова Т.А., Кусов С.З., Родионов В.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. – № 11. – С. 2163 [Vaganova T.A., Kusov S.Z., Rodionov V.I. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). – 2007. – 56. – P. 2239]; Vaganova T.A., Kusov S.Z., Rodionov V.I. et al. // J. Fluor. Chem. – 2008. – 129. – P. 253; Kusov S.Z., Rodionov V.I., Vaganova T.A. et al. // J. Fluor. Chem. – 2009. – 130. – P. 461.
6. Shundrina I.K., Vaganova T.A., Kusov S.Z. et al. // J. Fluor. Chem. – 2009. – 130. – P. 733; Shundrina I.K., Vaganova T.A., Kusov S.Z. et al. // J. Fluor. Chem. – 2011. – 132. – P. 207; Vaganova T.A., Shundrina I.K., Kusov S.Z. et al. // J. Fluor. Chem. – 2012. – 135. – P. 129; Vaganova T.A., Shundrina I.K., Kusov S.Z. et al. // J. Fluor. Chem. – 2013. – 149. – P. 57.
7. Vaganova T.A., Brusentseva T.A., Filippov A.A. et al. // J. Polym. Res. – 2014. – 21, N 11. – Art. 588.
8. Яковлева Е.Ю., Шундрин И.К., Ваганова Т.А. // Журн. аналит. химии. – 2013. – 68, № 12. – С. 1171 [Yakovleva E.Yu., Shundrina I.K., Vaganova T.A. // J. Anal. Chem. – 2013. – 68, N 12. – P. 1044]; Яковлева Е.Ю., Шундрин И.К., Герасимов Е.Ю. и др. // Журн. физ. химии. – 2014. – 88, № 3. – С. 508 [Yakovleva E.Yu., Shundrina I.K., Gerasimov E.Yu. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2014. – 88, N 3. – P. 521].
9. Малыхин Е.В., Ваганова Т.А., Плеханов А.И. и др. // Матер. X Всеросс. конф. "Химия фтора". – Томск, 2015. – С. 91.
10. Ваганова Т.А., Гатилов Ю.В., Малыхин Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – № 8. – С. 1766.
11. Rodionov V.I., Vaganova T.A., Malyykhin E.V. // J. Fluor. Chem. – 2015. – 180. – P. 98.
12. Giannicchi I., Jouvelet B., Isare B. et al. // Chem Comm. – 2014. – 50. – P. 611.
13. Sheldrick G.M. // SHELXL-97. Programs for Crystal Structure Analysis, Release 97-2, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1998.
14. Spek A.L. // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – 36. – P. 7.
15. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P. et al. // J. Appl. Cryst. – 2006. – 39. – P. 453.
16. Simic V., Bouteiller L., Jalabert M. // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – 125. – P. 13148.
17. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. – 1987. – S1.
18. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. – 1989. – 58. – С. 713.
19. Громилов С.А., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. – 2004. – 45. – С. 1076 [Gromilov S.A., Baydina I.A. // Russ. J. Struct. Chem. (Engl. Transl.). – 2004. – 45. – P. 1031].
20. Ebenezer S., Muthiah P.T. // J. Mol. Struct. – 2011. – 990. – P. 281; Robert F., Naik A.D., Hidara F. et al. // Eur. J. Org. Chem. – 2010. – P. 621.
21. Desiraju G.R. // Acc. Chem. Res. – 2002. – 35. – P. 565; Dunitz J.D., Gavezzotti A., Schweizer W.B. // Helv. Chem. Acta. – 2003. – 86. – P. 4073; Dunitz J.D., Taylor R. // Chem. Eur. J. – 1997. – 3. – P. 89.