

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.73; 547.7

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
ТРИС-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АММОНИЙ 4-ХЛОРФЕНОКСИАЦЕТАТА

© 2012 г. С. В. Логинов, А. М. Абрамкин, В. Б. Рыбаков*, В. Д. Шелудяков, П. А. Стороженко

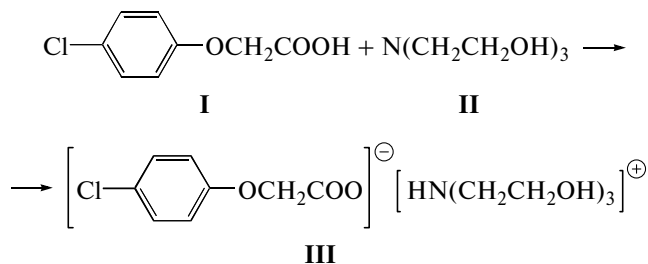
Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва
E-mail: vdsh2004@yandex.ru*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: Rybakov@struct.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 26.01.2012 г.

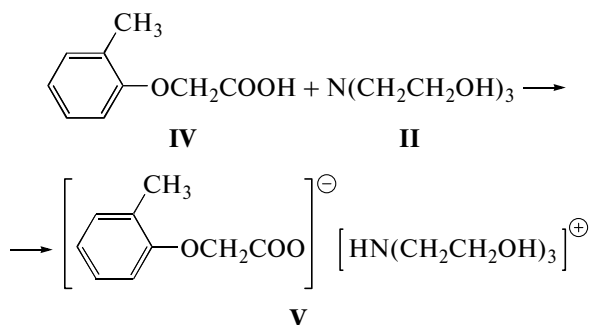
Проведен синтез трис-(2-гидроксиэтил)аммоний 4-хлорфеноксиацетата. Соединение охарактеризовано спектрами ^1H ЯМР. Методом РСА монокристаллов установлена его молекулярная структура ($a = 7.5298(23)$, $b = 22.8112(46)$, $c = 10.0921(16)$ Å, $\beta = 111.42(2)^\circ$, $V = 1613.7(7)$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$, $d_{\text{выч}} = 1.382$ г/см³. В катионе атом водорода при атоме азота образует три внутримолекулярных Н-связи с атомами О гидроксильных групп [Н–О = 2.29(3)–2.31(3)Å]. В то же время все три гидроксильные группы катиона участвуют в образовании трех межмолекулярных Н-связей с атомами кислорода карбоксильной группы аниона [Н–О = 1.81(5)–2.06(4) Å].

ВВЕДЕНИЕ

Аммониевые соли триэтанолamina и феноксиуксусных кислот обладают определенной физиологической активностью и потенциально пригодны в качестве адаптогенов для профилактики от воздействия электромагнитного излучения СВЧ-диапазона [1]. Для оценки потенциала воздействия представляет интерес информация о взаимосвязи молекулярной и кристаллической структур в ряду аммониевых солей триэтанолamina с различными замещенными феноксиуксусными кислотами $\text{X}\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Me}$ и т.д.). В связи с этим получена соль на основе 4-хлор-феноксиуксусной кислоты в виде мелкокристаллического порошка:



Структуры некоторых солей типа (III) исследованы ранее [2, 3]:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения 4-хлорфеноксиацетат триэтанолamina к 5.0 г (27 ммоль) 4-хлорфеноксиуксусной кислоты добавили 13 мл изопропанола и 8 мл гексана. Нагрели реакционную массу до 40°C и при постоянном перемешивании прибавили 4.0 г (27 ммоль) триэтанолamina. Температура реакционной массы возросла с 40 до 52°C. Выдержали реакционную массу при температуре 50–52°C и перемешивании в течение 30 мин, затем реакционную массу охладили до 20°C. Выпал осадок, после фильтрации и сушки которого получили 5.3 г продукта, выход 56.7%. После перекристаллизации из этанола продукт имеет температуру плавления 82–84°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. ($\text{DMSO}-d_6$): 2.64 (т., 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.54 (т., 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.59 (с., 2H, OCH_2COO), 6.91 (д., 2H, H^2 , H^6), 7.30 (д., 2H, H^3 , H^5). Спектр ^1H ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AM-360 с рабочей частотой 360.13 МГц. Спектр записывали при комнатной температуре в CDCl_3 . Химические сдвиги в спектре ЯМР приведены в δ -шкале.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла проводили на дифрактометре CAD-4 (Enraf-Nonius) [4]. Параметры эксперимента приведены в табл. 1. Первичная обработка дифракционных данных проводилась с использованием программы XCAD4 [5]. Структура решена и уточнена по программному комплексу SHELX97 [6]. Атомы водорода, участвующие в образовании Н-связей, определены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены изотропно. Остальные атомы водорода рассчитаны из геометрических

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры монокристалла молекуле 4-хлорфеноксиацетата триэтанол-аммония ($C_{14}H_{22}ClNO_6$)

Молекулярная масса	335.78
T , К	295
Сингония	Моноклинная
Пр. гр., Z	$P2_1/c$, 4
a , b , c , Å	7.5298(23), 22.8112(46), 10.0921(16)
β , град	111.42(2)
V , Å ³	1613.7(7)
λ , Å	0.56085
D_x , г/см ³	1.382
μ , см ⁻¹	0.144
$F(000)$	712
θ_{\max} , град	20.97
Учет поглощения	Empirical (SHELXA)
Число измеренных отражений	3804
Число независимых отражений	3509 [$R_{int} = 0.0601$]
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2854
Количество уточняемых параметров	3509/0/215
R_1/wR_2 [$I > 2(I)$]	0.0353/0.0382
R_1/wR_2 [все рефлексы]	0.2387/0.0726
GOF	0.971
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, э.Å ⁻³	0.139/-0.134

соображений и уточнены в рамках модели “атома-наездника”. Введена поправка на поглощение по Валкеру и Стюарту[7]. Отдельные параметры уточнения структуры систематизированы в табл. 1. Графическое представление молекулы (рисунок) получено с использованием программы ORTEP-3 [8]. CIF-файл для депонирования в Кембриджской базе структурных данных [9] получен с использованием программного комплекса WinGX [10]. Номер депозита CCDC 865600. Геометрические характеристики (межатомные расстояния и валентные углы) исследованного комплекса систематизированы в табл. 2.

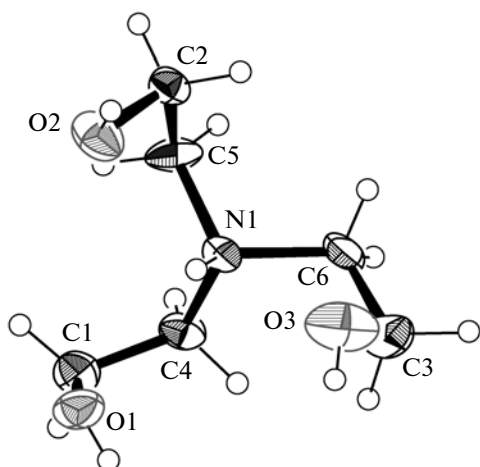
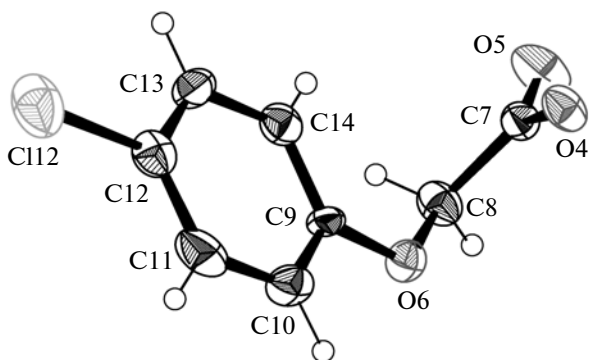
Таблица 2. Длины связей d (Å) и валентные углы ω (град) в молекуле 4-хлорфеноксиацетата триэтанол-аммония

Связь	d	Связь	d
N1–C4	1.489(4)	C7–O4	1.243(4)
N1–C6	1.490(4)	C7–O5	1.255(4)
N1–C5	1.499(4)	C7–C8	1.503(5)
N1–H1N	0.95(3)	C8–O6	1.418(4)
O1–C1	1.423(5)	C9–O6	1.356(4)
O1–H10	0.82(4)	C9–C10	1.363(5)
C1–C4	1.501(4)	C9–C14	1.388(5)
O2–C2	1.404(4)	C10–C11	1.387(5)
O2–H20	0.69(4)	C11–C12	1.369(5)
C2–C5	1.501(4)	C12–C13	1.380(5)
O3–C3	1.408(5)	C12–Cl12	1.749(4)
O3–H30	0.85(5)	C13–C14	1.392(5)
C3–C6	1.492(4)		
Угол	ω	Угол	ω
C4–N1–C6	112.2(3)	O4–C7–O5	125.3(4)
C4–N1–C5	112.7(3)	O4–C7–C8	121.1(4)
C6–N1–C5	112.5(3)	O5–C7–C8	113.5(4)
C4–N1–H1N	107.8(17)	O6–C8–C7	115.6(3)
C6–N1–H1N	105.7(17)	C9–O6–C8	118.3(3)
C5–N1–H1N	105.3(17)	O6–C9–C10	116.3(4)
O1–C1–C4	111.8(3)	O6–C9–C14	124.4(4)
N1–C4–C1	110.7(3)	C10–C9–C14	119.4(4)
Угол	ω	Угол	ω
O2–C2–C5	104.3(3)	C9–C10–C11	121.6(4)
N1–C5–C2	112.6(3)	C12–C11–C10	118.3(4)
O3–C3–C6	107.7(4)	C11–C12–C13	121.9(4)
N1–C6–C3	111.0(3)	C11–C12–Cl12	119.9(4)
C13–C12–Cl12	118.2(4)	C9–C14–C13	120.2(4)
C12–C13–C14	118.6(4)		

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ

Структура III представляет собой органическую соль, катионом которой служит триэтанол-аммоний, а анионом – 4-хлорфеноксиацетат. Геометрические параметры в исследованном соединении совпадают с аналогичными параметрами, опубликованными в [2, 3], с точностью до 3σ .

В катионе атом водорода при атоме азота образует три внутримолекулярных Н-связи с атомами О гидроксильных групп N1–H1N...O3: N1–H1N = 0.95(3) Å, H1N...O3 = 2.29(3) Å, N1...O3 = 2.785(5) Å и угол N1–H1N...O3 = 112.0(19)°; N1–H1N...O1: N1–H1N = 0.95(3) Å, H1N...O1 = 2.31(3) Å, N1...O1 = 2.823(4) Å и угол N1–H1N...O1 = 113(2)°; N1–H1N...O2: N1–H1N =



Молекулярное строение исследованного комплекса и нумерация атомов в нем. Анизотропные параметры смещений атомов приведены с вероятностью 50%. Атомы водорода представлены кругами произвольного радиуса.

$= 0.95(3) \text{ \AA}$, $\text{H1N}\cdots\text{O2} = 2.31(3) \text{ \AA}$, $\text{N1}\cdots\text{O2} = 2.793(5) \text{ \AA}$ и угол $\text{N1}-\text{H1N}\cdots\text{O2} = 111(2)^\circ$. В то же время все три гидроксильные группы катиона участвуют в образовании трех межмолекулярных Н-связей с атомами кислорода карбоксильной группы аниона $\text{O1}-\text{H1O}\cdots\text{O4}^i$: $\text{O1}-\text{H1O} = 0.82(4) \text{ \AA}$,

$\text{H1O}\cdots\text{O4}^i = 1.93(4) \text{ \AA}$, $\text{O1}\cdots\text{O4}^i = 2.722(4) \text{ \AA}$ и угол $\text{O1}-\text{H1O}\cdots\text{O4}^i = 163(5)^\circ$; $\text{O2}-\text{H2O}\cdots\text{O4}^{ii}$: $\text{O2}-\text{H2O} = 0.69(4) \text{ \AA}$, $\text{H2O}\cdots\text{O4}^{ii} = 2.06(4) \text{ \AA}$, $\text{O2}\cdots\text{O4}^{ii} = 2.689(5) \text{ \AA}$, и угол $\text{O2}-\text{H2O}\cdots\text{O4}^{ii} = 153(5)^\circ$; $\text{O3}-\text{H3O}\cdots\text{O5}^i$: $\text{O3}-\text{H3O} = 0.85(5) \text{ \AA}$, $\text{H3O}\cdots\text{O5}^i = 1.81(5) \text{ \AA}$, $\text{O3}\cdots\text{O5}^i = 2.655(5) \text{ \AA}$ и угол $\text{O3}-\text{H3O}\cdots\text{O5}^i = 171(5)^\circ$. Еще одной особенностью кристаллической структуры является образование слабого межмолекулярного взаимодействия $\text{C112}\cdots\text{H8V}^{iii} = 2.853 \text{ \AA}$. Симметрические преобразования: (i) $-x, y - 1/2, -z + 3/2$; (ii) $-x, -y + 1, -z + 1$; (iii) $x, y, z - 1$. Все вышесказанное приводит к образованию трехмерной сети катионов и анионов.

Как показало настоящее исследование, данные спектра ЯМР полностью соответствуют молекулярной структуре соединения трис-(2-гидроксиэтил)аммоний 4-хлорфеноксиацетата и в перспективе могут служить надежным эталоном при массовом его производстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г., Барышок В.П. // Вестн. РАН. 2010. Т. 80. № 11. С. 985.
2. Старова Г.Л., Франк-Каменецкая О.В., Фундаментский В.С. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 4. С. 888.
3. Логинов С.В., Шелудяков В.Д., Абрамкин А.М. и др. // Хим. пром-сть сегодня. 2011. № 4. С. 25.
4. Enraf-Nonius. CAD4 Software. 1994. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
5. Harms K., Wokadlo S. XCAD4. University of Marburg, Germany, 1995.
6. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
7. Walker N., Stuart D. // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. P. 158.
8. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1997. V. 30. P. 565.
9. Allen F.R. // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. P. 380.
10. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837.