

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.022+548.312.5

СТРУКТУРА 4-МЕТИЛ-N-{2-[2-АЛКИЛАМИНО-5-
НИТРОФЕНИЛИМИНОМЕТИЛ]ФЕНИЛ}БЕНЗОЛСУЛЬФОАМИДОВ© 2013 г. С. А. Николаевский, М. А. Кискин*, Ю. В. Кощненко, А. С. Бурлов,
А. Г. Стариков**, И. Л. Еременко*Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону

E-mail: sanikoil@ipoc.sfedu.ru

* Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

** Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону

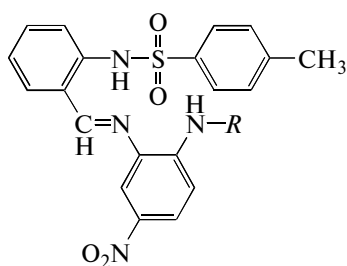
Поступила в редакцию 18.06.2012 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлена структура оснований Шиффа, полученных конденсацией 2-тозиламинобензальдегида с 2-алкиламино-5-нитроанилинами. В молекулах реализуются внутримолекулярные водородные связи N–H…N, приводящие к замыканию шестичленных Н-циклов с плоским и неплоским строением в зависимости от заместителя. Согласно результатам квантово-химических расчетов, наблюдаемое искажение водородно-связанного цикла обусловлено характером упаковки молекул в кристалле.

DOI: 10.7868/S0023476113030168

ВВЕДЕНИЕ

Рентгеноструктурные исследования оснований Шиффа представлены достаточно широким кругом работ, например [1–10]. Интерес к исследованиям их молекулярной структуры обусловлен тем, что эти соединения, являясь таутомерными системами [11], образуют различные типы внутри- и межмолекулярных водородных связей, прочность которых в значительной степени определяет строение координационных соединений, получаемых на основе азометиновых лигандных систем [12].

1: R = C₂H₅2: R = C₃H₇

В [13, 14] были синтезированы и спектрально охарактеризованы основания Шиффа **1**, **2** и биядерные координационные соединения меди(II) на их основе, проявляющие ферромагнитное обменное взаимодействие. В настоящей работе представлены результаты рентгеноструктурных исследований соединений **1** и **2**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза, данные элементного анализа, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии **1** и **2** опубликованы в [13, 14]. Монокристаллы, пригодные для РСА, выращены при медленном упаривании растворов **1** и **2** в смеси растворителей хлороформ–метанол (1 : 2).

Кристаллографические параметры **1** и **2**, данные экспериментов и детали уточнения структур приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в вычисленные позиции и уточнены в модели наездника. Полный набор рентгеноструктурных данных соединений **1** и **2** депонирован в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 882533 и 882534 соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы синтезированных оснований Шиффа выращены при медленной кристаллизации из системы хлороформ–метанол, но молекулы растворителей в структуру не входят.

Несмотря на то что **1** и **2** являются однотипными соединениями и различаются лишь длиной алкильного заместителя (*Et* и *Pr* соответственно) при атоме N1, геометрия этих молекул заметно различается (рис. 1).

Атом S1 в тозилном фрагменте **1** и **2** характеризуется искаженным тетраэдрическим окружением, состоящим из двух атомов O, атома N4 вто-

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур $C_{22}H_{22}N_4O_4S$ (**1**) и $C_{23}H_{24}N_4O_4S$ (**2**)

Структура	1	2
<i>M</i>	438.50	452.52
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, $P2_1/c$, 4	Моноклинная, $P2_1/n$, 4
<i>a, b, c</i> , Å	18.278(8), 11.904(5), 9.884(4)	7.643(13), 18.47(3), 16.60(3)
β , град	101.861(8)	103.11(3)
<i>V</i> , Å ³	2104.7(15)	2283(7)
<i>D_x</i> , г/см ³	1.384	1.317
Излучение; λ , Å		MoK α , 0.71073
μ , см ⁻¹	1.91	1.79
<i>T</i> , К	296(2)	296(2)
Размер образца, мм	0.10 × 0.30 × 0.30	0.10 × 0.15 × 0.30
Дифрактометр		Bruker SMART APEX II [15]
Тип сканирования	ω	ω
Учет поглощения; <i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>		Multiscan; 0.9483, 0.9823
θ_{max} , град	26.37	26.37
Пределы <i>h, k, l</i>	$-22 \leq h \leq 21, -11 \leq k \leq 14, -12 \leq l \leq 12$	$-9 \leq h \leq 9, -23 \leq k \leq 20, -20 \leq l \leq 29$
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N₁</i>), <i>R_{int}</i> /с $I > 2\sigma(I)$ (<i>N₂</i>)	12483/4298, 0.0484/2221	13213/4639, 0.1164/1840
Метод уточнения		МНК по <i>F</i> ²
Число параметров	280	290
<i>R1/wR2</i> по <i>N₁</i>	0.0972/0.1209	0.1994/0.2189
<i>R1/wR2</i> по <i>N₂</i>	0.0415/0.0847	0.0825/0.1678
<i>S</i>	1.080	1.007
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, э/Å ³	-0.218/0.251	-0.336/0.342
Программы	SHELX97 [16]	SHELX97 [16], SADABS [17]

ричной аминогруппы и атома *C n*-толуидинового заместителя. Углы O4–S1–N4, O3–S1–C и C–S1–N4 близки к тетраэдрическим и составляют 110.19(12)°, 109.05(12)° и 106.84(13)° для **1** и 108.9(2)°, 107.4(2)° и 107.9(2)° для **2** соответственно. Более существенно отклоняется от идеального для тетраэдра значения угол O3–S1–O4 (119.47(13)° для **1** и 120.9(2)° для **2**), что характерно для азометиновых производных 2-тозиламинобензальдегида [18].

Длины связей в молекулах **1** и **2** близки к межатомным расстояниям в аналогичных потенциально тридентатных азометиновых лигандных системах с N.N.N-донорными центрами [6–10]. Расстояния N3–C9 1.275(3) Å в **1** и N3–C10 1.281(5) Å в **2** характерны для азометиновой связи C=N [1–3, 19]. Связи S–O (1.4294(19) и 1.4278(19) Å в **1**, 1.442(4) и 1.443(4) Å в **2**) близки по длине. Связь C1–N1 в **1** несколько укорочена (1.443(3) Å), а в **2** удлинена (1.492(6) Å) по сравнению со стандартной связью C–N во вторичных аминах 1.472 Å [19], в то время как связи C3–N1 1.352(3) Å в **1** и C4–N1 1.358(6) Å в **2** характеризуются

стандартной для фрагмента C_{Ar}–NH–C_{Alk} длиной [20].

Плоскости нитрогрупп и связанных с ними фенильных колец практически копланарны (угол между плоскостями 4.5(2)° в **1** и 2.7(4)° в **2**). Выход атомов для N2, O1 и O2 NO₂-группы из плоскости фенильных колец незначителен и составляет 0.047(4), 0.246(4) и 0.344(5) Å в **1** и 0.110(8), 0.208(8) и 0.105(9) Å в **2**. Атомы N1 лежат в плоскости связанных с ними фенильных колец. Выход атома N3 из этой плоскости составляет 0.338(2) Å в **1** и 0.091(4) Å в **2**.

Углы между плоскостями фенильных колец в **1** C3–C8 и C10–C15, C3–C8 и C16–C22 составляют 21.2(1)° и 78.5(1)° соответственно. Аналогичные фенильные кольца в **2** C4–C9 и C11–C16, C4–C9 и C17–C23 находятся под углами 5.1(1)° и 110.6(1)° соответственно. Эти различия сказываются на геометрии образованной внутримолекулярной водородной связи N–H…N (**1**: N4…N3 2.73, N4–H 0.86, H…N3 2.17 Å, угол N4–H–N3 122.4°; **2**: N4…N3 2.70, N4–H 0.86, H…N3 1.95 Å, угол N4–H–N3 144.7°). В **1** атом водорода при N4 выходит из плоскости, образуемой пятью атома-

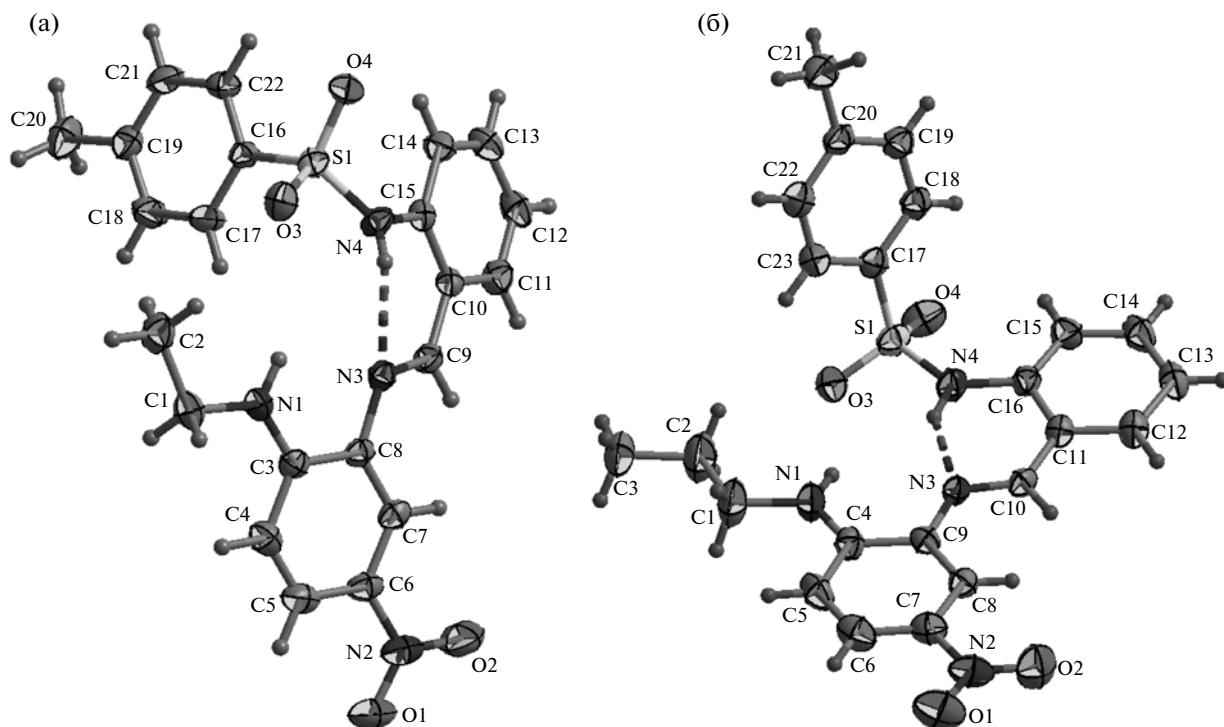


Рис. 1. Молекулярные структуры соединений **1** (а) и **2** (б) (тепловые эллипсоиды с вероятностью 30%).

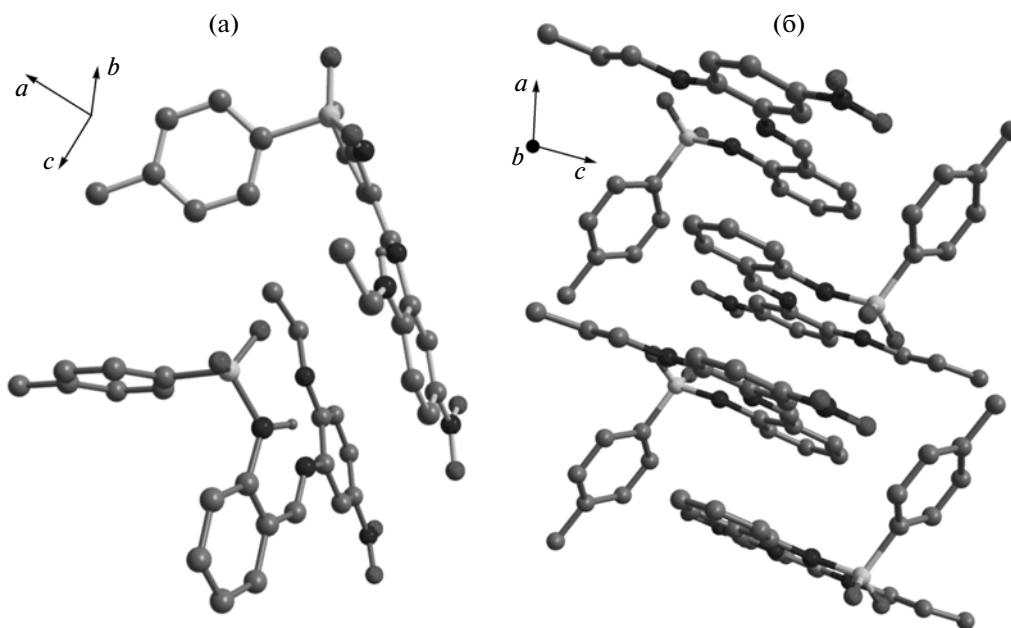


Рис. 2. Фрагмент упаковки молекул **1** (а) и **2** (б) (атомы водорода не показаны).

ми N3C9C10C15N4, на 0.46 Å, в то же время атом Н при N4 в **2** лежит в аналогичной плоскости (выход из плоскости N3C10C11C16N4 составляет 0.01 Å). Плоский шестичленный Н-цикл, аналогичный найденному в **2**, наблюдался ранее в структурах N-(2-тозиламинобензилиден)анилина [1], N-(2-тозиламинобензилиден)-*трет*-бу-

тиламина [3] и N,N'-бис(2-тозиламинобензилиден)бензол-1,2-диамина [7].

Отметим, что величины углов между плоскостями фенильных колец в альдегидном фрагменте молекул **1** и **2** увеличены по сравнению с известным значением для молекулы 2-тозиламинобензальдегида (81.85(6)°) [18]: угол между

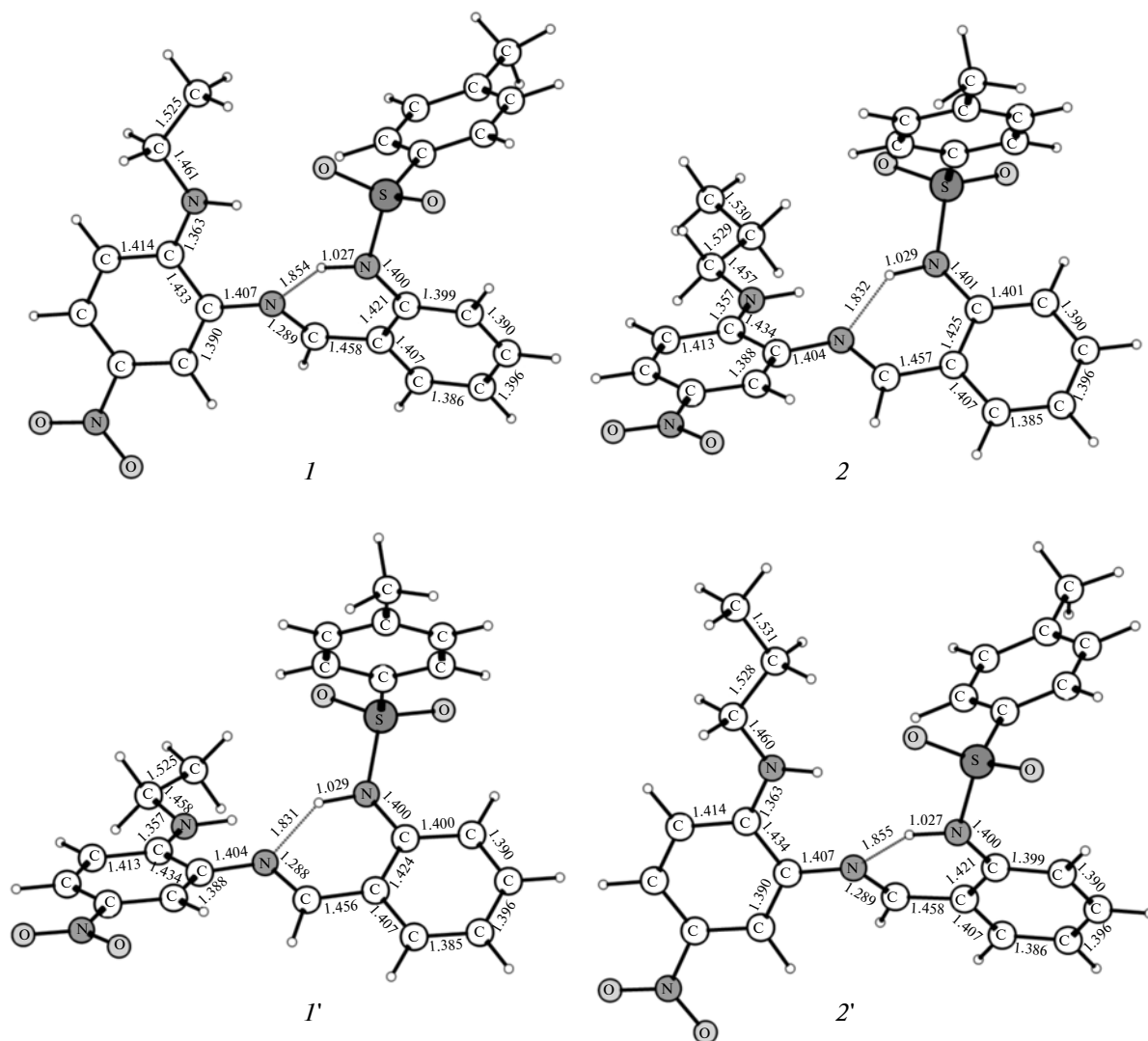


Рис. 3. Геометрические характеристики структур **1**, **1'**, **2** и **2'**, вычисленные методом DFT B3LYP/6-311++G(d, p).

кольцами C10–C15 и C16–C22 в **1** равен $95.4(1)^\circ$, угол между C11–C16 и C17–C23 в **2** – $110.6(1)^\circ$. Величина торсионного угла C15–N4–S1–C16 для **1** составляет $59.0(2)^\circ$, что совпадает с аналогичным углом в 2-тозиламинобензальдегиде ($58.97(5)^\circ$) [18]. Для **2** величина аналогичного угла (C16–N4–S1–C17) значительно больше и составляет $85.5(5)^\circ$.

Анализ кристаллической упаковки показал, что в **1** кратчайшие межмолекулярные контакты составляют 3.963(4), 4.618(4) и 4.709(4) Å для C8–C5A, C18–C17A и C9–C4A соответственно (рис. 2a). В **2** между фрагментами Ph–NH–CH–Ph (C4–N3–C16) двух соседних молекул существуют межмолекулярные стекинг-взаимодействия с двумя соседними молекулами (кратчайшие расстояния C9–C14A 3.445(9), C11–C11A 3.554(8) и C10–C16A 3.588(9), C9–C16B 3.589(8) Å) (рис. 2б), что приводит к образованию стопочной супрамо-

лекулярной структуры вдоль оси *a*. Фрагменты Ph–NH–CH–Ph в кристалле **2** параллельны (угол между средними плоскостями C4–N3–C16 и C4A–N3A–C16A или C4B–N3B–C16B равен 0°), тогда как в **1** угол между аналогичными средними плоскостями C3–N3–C15 и C3A–N3A–C15A составляет $3.3(2)^\circ$.

С целью установления факторов, оказывающих влияние на характеристики внутримолекулярных водородных связей в рассматриваемых соединениях, выполнены квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (DFT B3LYP/6-311++G(d,p)) при помощи программы Gaussian 03 [21].

Оптимизация геометрии изолированной молекулы **1** показала хорошее согласие вычисленных длин связей с экспериментальными значениями (рис. 3). Так, расстояние N...N в стабилизированном водородной связью шестичленном цикле

Таблица 2. Полная энергия ($E_{\text{п}}$), относительная энергия (ΔE), полная энергия ($\Delta E_{\text{п,ZPE}}$) с учетом энергии нулевых гармонических колебаний, относительная энергия (ΔE_{ZPE}) с учетом энергии нулевых гармонических колебаний в структурах **1**, **2**, рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(d, p)

Структура	$E_{\text{п}}$, ат. ед.	ΔE , ккал/моль	$E_{\text{п,ZPE}}$, ат. ед.	$\Delta E_{\text{п,ZPE}}$, ккал/моль
1	-1769.93674	1.2	-1769.52390	1.5
1'	-1769.93867	0.0	-1769.52623	0.0
2	-1809.26311	0.0	-1808.82245	0.0
2'	-1809.26113	1.2	-1808.82017	1.4

составляет 2.729 Å, что полностью соответствует данным РСА (2.730 Å). Однако связь N—H (1.027 Å) в отличие от экспериментальных данных располагается в плоскости цикла. Аналогичная конформация цикла предсказана для **2**. Следовательно, наблюдаемое искажение водородно-связанного цикла в **1** обусловлено не особенностями его электронного строения, а упаковкой молекул в кристалле (рис. 2).

Другим различием строения молекул **1** и **2** является ориентация тозильного фрагмента (рис. 1). Для установления предпочтительной конформации изолированных молекул были рассчитаны структуры **1'** и **2'**, являющиеся конформерами соответствующих соединений с положением тозильного фрагмента, противоположным экспериментально установленному методом РСА. Как следует из данных табл. 2, разница энергий структур **1** и **1'**, как и **2** и **2'**, не превышает 2 ккал/моль, причем в обоих соединениях выгоднее форма, которая включает тозильную группу в положении, обеспечивающем наименьшие стерические затруднения для замыкания водородно-связанного цикла. Так, в более устойчивых структурах **1'** и **2**, согласно расчетам, расстояние N...H составляет 1.83 Å, в то время как в структурах **1** и **2'** — 1.85 Å. Несмотря на фиксируемые различия вычисленных геометрий изомеров соединений **1** и **2**, близкие значения их полных энергий допускают стабилизацию в кристаллическом состоянии любой из структур.

Таким образом, в ходе исследования были установлены структуры соединений **1** и **2**. Посредством квантово-химических расчетов показано, что экспериментально найденные различия в геометрии молекул рассмотренных соединений связаны с их стереохимической жесткостью, благоприятствующей стабилизации в кристаллическом

состоянии различных конформеров и неплоского водородно-связанного цикла в **1**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 10-03-90713-моб_ст, 11-03-90727-моб_ст, 12-03-90831-мол_рф_нр) и Президиума Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ободовская А.Е., Старикова З.А., Трунов В.К., Болотин Б.М. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. С. 104.
2. Ободовская А.Е., Старикова З.А., Трунов В.К., Болотин Б.М. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. С. 109.
3. Бурлов А.С., Мистрюков А.Э., Гарновский А.Д., Сергеенко В.С. // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. С. 544.
4. Kabak M., Elmali A., Elerman Y. // J. Mol. Struct. 1999. V. 477. P. 151.
5. Анцышкина А.С., Садиков Г.Г., Бурлов А.С. и др. // Координац. химия. 2000. Т. 26. С. 779.
6. Mahia J., Maestro M.A., Vazquez M. et al. // Acta Cryst. C. 2000. V. 56. P. 347.
7. Mahia J., Maestro M.A., Vazquez M. et al. // Acta Cryst. C. 2000. V. 56. P. 492.
8. Vazquez M., Bermejo M.R., Sanmartin J. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2002. P. 870.
9. Bermejo M.R., Sanmartin J., Garcia-Deibe A.M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2003. V. 347. P. 53.
10. Garnovskii D.A., Guedes da Silva M.F.C., Kopylovich M.N. et al. // Polyhedron. 2003. V. 22. P. 1335.
11. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 211.
12. Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I. // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 126. P. 1.
13. Бурлов А.С., Икорский В.Н., Ураев А.И. и др. // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. С. 1337.
14. Бурлов А.С., Икорский В.Н., Николаевский С.А. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. С. 1677.
15. Bruker APEX2 Software Package, Bruker AXS, Madison, 2005.
16. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
17. Sheldrick G.M. SADABS. University of Göttingen, Germany, Göttingen, 2004.
18. Mahia J., Maestro M., Vazquez M. et al. // Acta Cryst. C. 1999. V. 55. P. 2158.
19. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 544 с.
20. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1987. P. S1.
21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03. Revision E.01. Wallingford: Gaussian, 2004.