

УДК 543.421/.424:548.73:547.42'233

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
1,2-БИС(2-АМИНОФЕНОКСИ)-ЭТАНА, 1,5-БИС(2-АМИНОФЕНОКСИ)-
3-ОКСАПЕНТАНА И 1,8-БИС(2-АМИНОФЕНОКСИ)-3,6-ДИОКСАОКТАНА****О.В. Корякова¹, М.Л. Исенов¹, Е.С. Филатова^{1,2}, О.В. Фёдорова^{1,2}**¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: fedorova@ios.uran.ru²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Статья поступила 24 апреля 2016 г.

С доработки — 8 июля 2016 г.

Изучены колебательные спектры и проведен рентгеноструктурный анализ 1,2-бис(2-аминофенокси)-этана, 1,5-бис(2-аминофенокси)-3-оксапентана и 1,8-бис(2-аминофенокси)-3,6-диоксаоктана — подандов, отличающихся длиной оксиэтиленового фрагмента. Показано, что прочность межмолекулярных водородных связей (ММВС) с участием NH-групп увеличивается с ростом длины оксиэтиленового спейсера. По данным РСА для 1,2-бис(2-аминофенокси)-этана характерны самые слабые водородные связи. Согласно ИК спектрам, существенные межмолекулярные водородные связи характерны для 1,8-бис(2-аминофенокси)-3,6-диоксаоктана, имеющего самый длинный оксиэтиленовый фрагмент.

DOI: 10.15372/JSC20170106

Ключевые слова: 1,2-бис(2-аминофенокси)-этан, 1,5-бис(2-аминофенокси)-3-оксапентан, 1,8-бис(2-аминофенокси)-3,6-диоксаоктан, ИК спектроскопия, РСА.**ВВЕДЕНИЕ**

Нециклические аналоги краун-эфиров (поданды) известны как синтетические аналоги ионофоров — соединений, осуществляющих транспорт катионов через клеточную мембрану [1, 2]. Симметричные поданды, имеющие amino-группы в бензольном кольце (рис. 1), описаны в литературе [3] и применяются в синтезе полимеров, лигандов, гетероциклсодержащих подандов, фосфорсодержащих подандов и макроциклов [4—7].

Известно, что конформационное поведение подандов обуславливает некоторые особенности их реакционной способности [8, 9], однако установлению структуры оптимальных конформаций этих соединений уделено недостаточное внимание [6, 10, 11] и потому остается актуальной задачей.

В данной работе методами ИК и КР спектроскопии, а также РСА установлена структура amino-подандов **1—3** (см. рис. 1), отличающихся длиной оксиэтиленового фрагмента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **1—3** получали по методике [3]. ИК спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и КР спектры регистрировали на спектрометре Nicolet

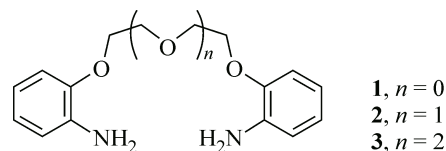


Рис. 1. Структуры рассматриваемых соединений

6700 с Raman модулем фирмы Intertech Corporation (США). ИК спектры растворов в хлороформе и толуоле регистрировали при концентрациях от 1 до 0,1 %. Кристаллы соединений **1**—**3** получали путем медленного упаривания из хлороформа (**1**) или толуола (**2**, **3**). Рентгеноструктурный анализ соединений проводили на автоматическом дифрактометре Xcalibur 3 CCD (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, $T = 295 \text{ K}$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов вначале в изотропном, а затем в анизотропном приближении по F^2 для всех неводородных атомов по программам SHELXS-97, SHELXL-97 [12]. Все атомы водорода объективно выявлены в разностном синтезе и включены в уточнение в изотропном приближении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При рассмотрении ИК спектров соединений **1**—**3** (рис. 2—4) в твердом виде видны различия между полосами поглощения, относящимися к колебаниям групп N—H.

В ИК спектрах соединений **1** ($n = 0$) и **2** ($n = 1$) (см. рис. 2, 3) полосы симметричных и асимметричных валентных колебаний групп N—H проявляются при достаточно высоких частотах (3446, 3429, 3361 cm^{-1} и 3467, 3377, 3355 cm^{-1} соответственно), что свидетельствует о слабых внутримолекулярной или межмолекулярной водородных связях (N—H...O или N—H...N) в этих соединениях [13]. В спектре соединения **3** ($n = 2$) (см. рис. 4) имеются три четко разрешенные полосы, максимумы которых лежат значительно ниже, чем в спектрах соединений **1** и **2** (3395, 3303, 3199 cm^{-1}), что свидетельствует о более сильной водородной связи. При этом, возможно, один атом водорода группы NH $_2$ располагается ближе к соответствующему кислороду, чем второй. О более сильной водородной связи в соединении **3** свидетельствует и частота деформационных колебаний NH $_2$ -групп — 1629 cm^{-1} , которая значительно выше, чем в соединениях **1** — 1607 cm^{-1} и **2** — 1611 cm^{-1} .

Обращает на себя внимание то, что для полос поглощения валентных колебаний связей C—N при удлинении оксиэтиленового фрагмента наблюдается изменение частот и количества полос, а также перераспределение их интенсивностей (см. рис. 2—4) согласно [14]. Это указы-

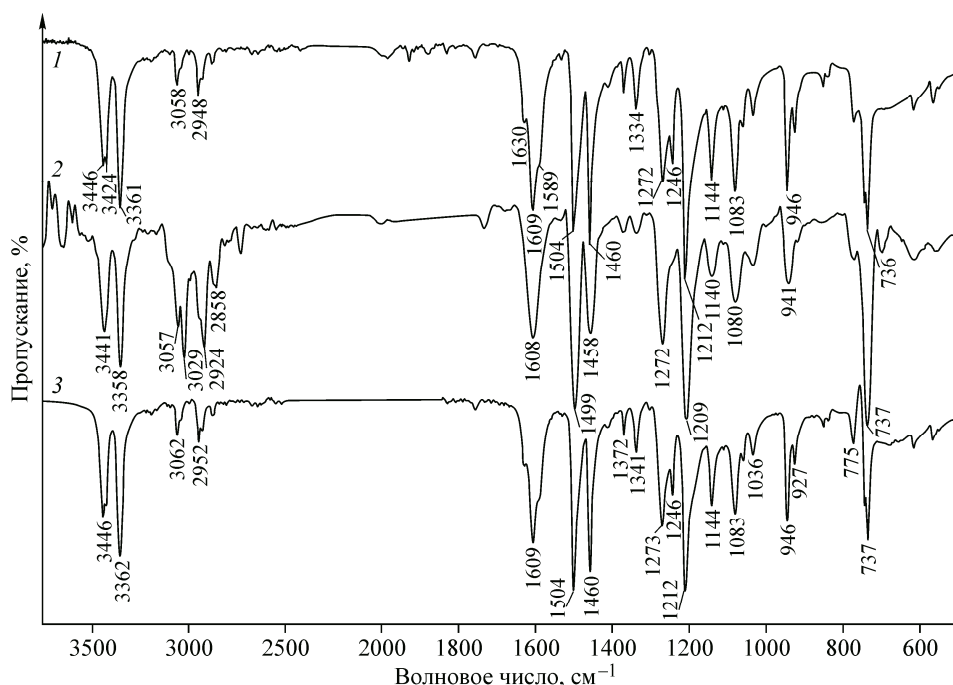


Рис. 2. ИК спектры соединения **1** ($n = 1$): спектр твердого образца (1), спектр образца, растворенного в толуоле (2), спектр образца, растворенного в хлороформе (3)

вает на конформационные различия (в строении молекул, плотности упаковки и, следовательно, длине этих связей) при увеличении числа оксиэтиленовых фрагментов в соединениях **1**—**3**. То же можно сказать и о колебаниях ароматических С—Н связей.

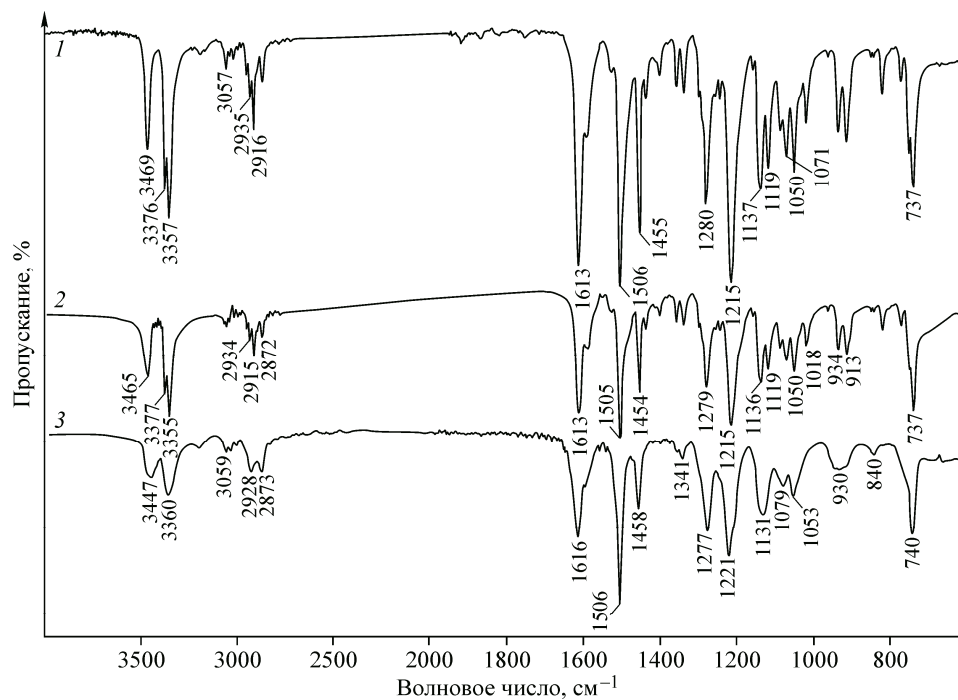


Рис. 3. ИК спектры соединения **2** ($n = 2$): спектр твердого образца (1), спектр образца, растворенного в толуоле (2), спектр образца, растворенного в хлороформе (3)

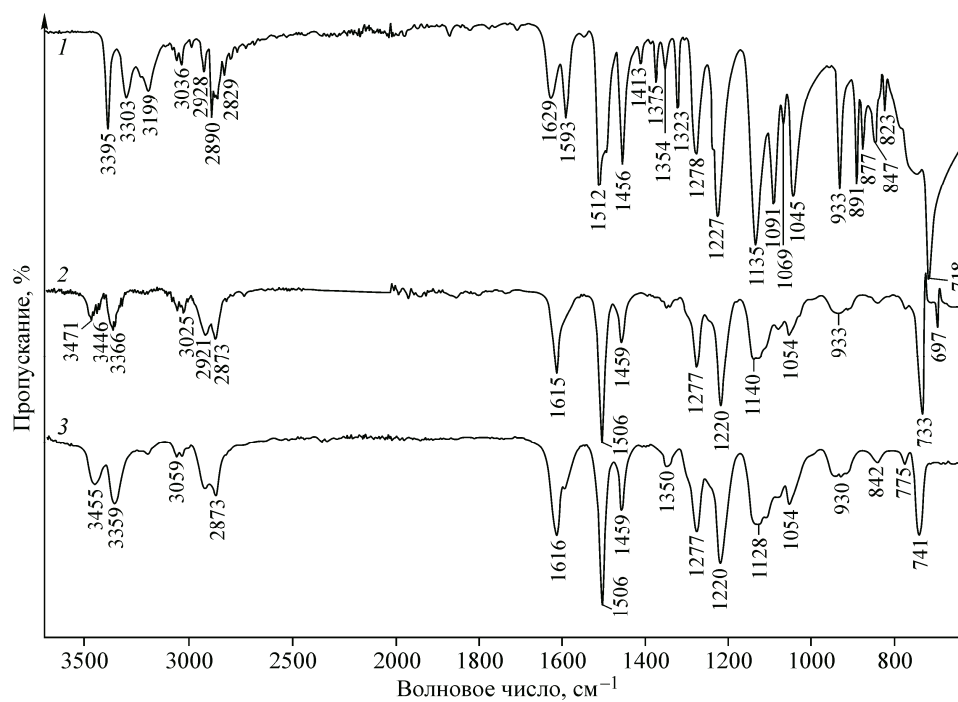


Рис. 4. ИК спектры соединения **3** ($n = 3$): спектр твердого образца (1), спектр образца, растворенного в толуоле (2), спектр образца, растворенного в хлороформе (3)

При увеличении числа оксиэтиленовых групп появляются значительные различия по количеству, форме и относительной интенсивности полос в области $1150\text{--}800\text{ см}^{-1}$, где проявляются колебания как $C_{\text{alk}}\text{--O--}C_{\text{alk}}$, так и колебания связей $C\text{--C}$ и $C\text{--N}$ полиэфирного фрагмента, что также указывает на конформационные различия исследуемых соединений [13]. Колебания связи $C_{\text{Ar}}\text{--O}$ почти не меняются по форме для всех трех соединений, хотя различаются по частоте (1212 , 1212 и 1231 см^{-1} для соединений **1**, **2** и **3** соответственно).

При растворении в толуоле или хлороформе (концентрация от 1 до 0,1 %) в ИК спектрах соединений **1** и **2** наблюдается (см. рис. 2, 3) небольшое смещение максимумов полос поглощения колебаний связей $N\text{--}N$ на несколько обратных сантиметров в сторону меньших частот и перераспределение интенсивностей полос. ИК спектр разбавленных растворов соединения **3** в области колебаний $N\text{--}N$ -связей по форме приближается к спектрам соединений **1** и **2**. Это свидетельствует о разрушении водородных связей при растворении и подтверждает предположение о межмолекулярном характере этих связей [13]. Смещение полосы деформационного колебания группы $N\text{--}N$ в спектре соединения **3** в сторону меньших частот (от 1629 к 1616 см^{-1}) в растворах по сравнению со спектром твердого образца также свидетельствует об этом. В области валентных колебаний как $C_{\text{alk}}\text{--O}$, так и $C_{\text{Ar}}\text{--O}$ наблюдается небольшое уширение полос, а в соединениях **2** и **3** и их вырождение, что может являться следствием изменения конформации и повышения симметрии этих группировок. Почти полное совпадение ИК спектров соединений **1**—**3** в хлороформе и толуоле, отличающихся по своей полярности [15], также свидетельствует о существовании только ММВС, не зависящих от полярности растворителя.

Спектры комбинационного рассеяния света (рис. 5) также указывают на значительные конформационные различия исследуемых соединений. Особенно выделяется спектр соединения **2**. Он имеет хорошо разрешенную полосу деформационных колебаний аминогрупп 1610 см^{-1} и наибольшее число линий в области $800\text{--}1300\text{ см}^{-1}$. Что касается валентных колебаний связей $N\text{--}N$ и группировок $C_{\text{alk}}\text{--O--}C_{\text{alk}}$ и $C_{\text{Ar}}\text{--O}$, то они практически не проявляются в спектрах КР всех трех соединений. Наибольшую интенсивность имеет линия 782 см^{-1} , которую, вероятно, следует отнести к внеплоскостным колебаниям связей $C\text{--}N$ бензольных колец.

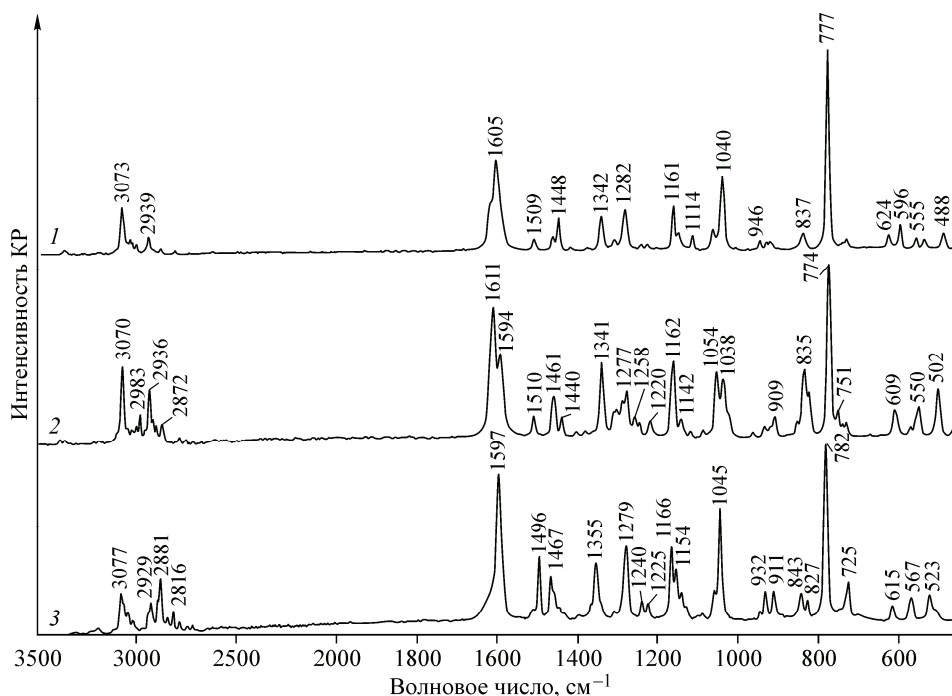


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света соединений **1** (1), **2** (2) и **3** (3)

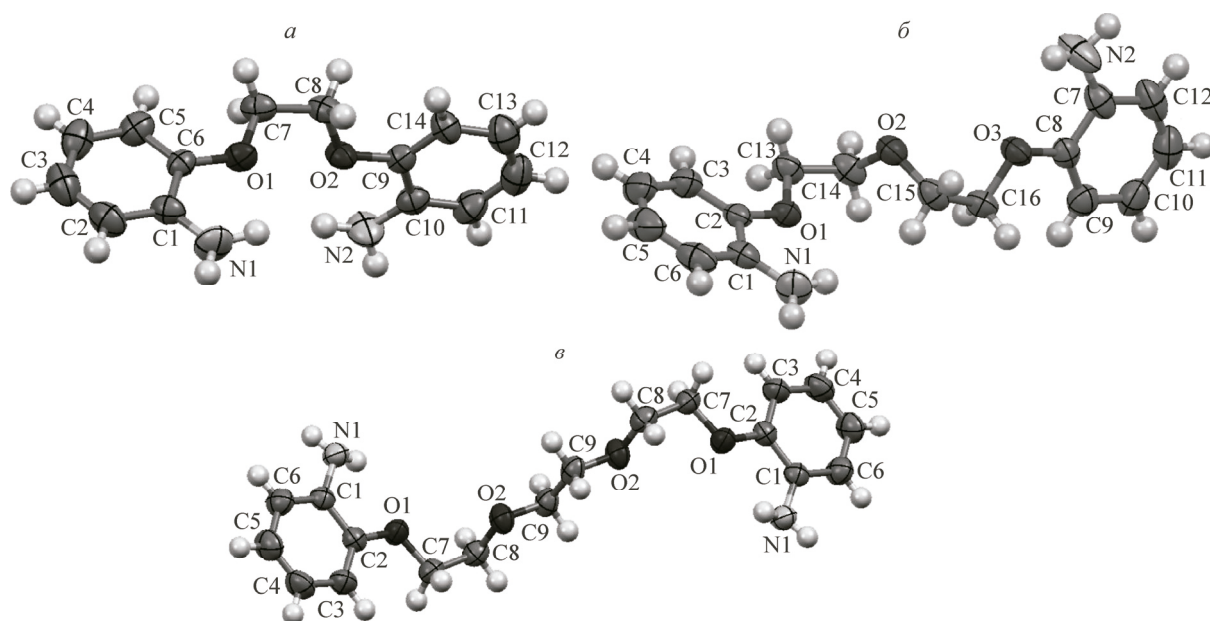


Рис. 6. Структура соединения 1 (а), 2 (б), 3 (в) по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50%-й вероятности

По данным РСА (рис. 6), кристаллы соединений относятся к пространственной группе $Pna2_1$ ромбической сингонии для соединения 1, $P2_1/c$ для соединения 2 и пространственной группе $C2/c$ моноклинной сингонии для соединения 3. Найденные значения длин связей и валентных углов весьма близки к стандартным; различия между соответствующими длинами связей и валентными углами двух соединений не превышают погрешностей измерений (табл. 1) [16].

Основные различия между молекулами связаны с длиной эфирной цепочки и касаются конформаций и особенностей кристаллической упаковки. В соединении 1 атомы кислорода оксиэтиленовых фрагментов находятся относительно связи C(7)—C(8) в энергетически невыгодной *gash*-конформации (торсионный угол O(1)C(7)C(8)O(2) $75,42^\circ$), которая стабилизируется наличием двух ММВС: O(1)...H(1C)—N(1) ($x+1/2, -y+1/2, z$) и O(2)...H(2C)—N(2) ($x-1/2, -y+1/2, z$). Двугранный угол между плоскостями фенильных колец в молекуле соединения 2 составляет $85,26^\circ$ (торсионные углы C(5)C(6)O(1)C(7) и C(14)C(9)O(2)C(8) составляют $4,31$ и $7,89^\circ$ соответственно).

Атомы кислорода оксиэтиленовой цепочки соединения 2 принимают только *gash*-конформацию относительно связей C_{alk}—C_{alk} (торсионные углы O(1)C(13)C(14)O(2) $66,90^\circ$, O(2)C(15)C(16)O(3) $64,49^\circ$). Плоскости фенильных колец располагаются относительно друг друга под углом $69,97^\circ$. Протоны аминогрупп участвуют в образовании ММВС по типу: N(1)—H(1B)...O(2) ($x-1, y, z$), N(1)—H(1B)...O(3) ($x-1, y, z$) и N(2)—H(2A)...O(2) ($-x, 1-y, 2-z$). В кристаллах соединения 2 молекулы располагаются таким образом, что агрегация между аминогруппами соседних молекул отсутствует.

В элементарной ячейке соединения 2 молекула поданда расположена в частной позиции на центре инверсии, находящемся на связи C(9)—C(9) оксиэтиленового участка. Атомы кислорода

Т а б л и ц а 1

Основные длины связей соединений 1—3

Связь	Длина связи, Å			Связь	Длина связи, Å			Связь	Длина связи, Å		
	1	2	3		1	2	3		1	2	3
C _{Ar} —NH ₂	1,395	1,375	1,392	C _{Ar} —O	1,385	1,368	1,374	O—C _{sp³}	1,417	1,417	1,415

Геометрические параметры водородных связей в соединениях **1—3**

D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град.	Координаты атома A
	D—H	H...A	D...A		
1					
N(1)—H(1B)...N(2)	0,994	2,706	3,474	134,32	1+x, y, z
N(1)—H(1C)...O(1)	0,885	2,431	3,278	160,46	x+1/2, -y+1/2, z
N(2)—H(2B)...N(1)	0,972	2,580	3,475	153,05	x-1/2, -y+1/2, z
N(2)—H(2C)...O(2)	0,941	2,304	3,196	157,80	x-1/2, -y+1/2, z
2					
N(1)—H(1B)...O(2)	0,819	2,309	3,072	155,23	x-1, y, z
N(2)—H(2A)...O(2)	0,865	2,534	3,265	142,70	-x, -y+1, 2-z
3					
N(1)—H(1A)...N(1)	0,827	2,352	3,151	162,62	1/2-x, y-1/2, 1/2-z
N(1)—H(1B)...O(2)	0,916	2,375	3,227	154,77	x, y-1, z

в оксиэтиленовом мостике относительно связи C(7)—C(8) принимают *gash*-конформацию (торсионный угол O(1)C(7)C(8)O(2) составляет 71,01°), в то время как фрагмент O(2)(x, y, z)—C(9)(x, y, z)—C(9)(1/2-x, 1,5-y, -z)—O(2)(1/2-x, 1,5-y, -z) находится в *транс*-конформации. Фенильные кольца располагаются в параллельных плоскостях. В кристалле соединения **2** все атомы оксиэтиленовых фрагментов одной молекулы за исключением концевых атомов O1 располагаются практически в одной среднеквадратичной плоскости (с максимальным отклонением в 0,081 Å), проходящей через C(7)C(8)O(2)C(9). Между соседними молекулами есть ММВС вида N(1)—H(1A)...N(1) (1/2-x, y-1/2, 1/2-z) и N(1)—H(1B)...O(2) (x, y-1, z).

В кристаллах соединений **1—3** присутствуют системы только слабых ММВС (данные приведены в табл. 2), что, вероятно, вызвано отталкиванием между фенильными кольцами и аминогруппами (укороченные контакты H(1C)...C(6) 2,659 и H2C...C(9) 2,663 Å для соединения **1**; H(2B)...C(2) 2,634 Å для соединения **2**; H1A...C(1) 2,869 Å для соединения **3**).

Из табл. 2 видно, что возникающие контакты для соединений **2** и **3** значительно прочнее, что обусловлено как меньшим расстоянием между атомами (для соединения **1** их длина достигает 3,47 Å, а для соединений **2** и **3** порядка 3,0—3,2 Å), так и величиной углов между связями (у соединения **1** они более острые, что нетипично для прочных водородных связей). Конформационная подвижность для соединения **1** ограничена, в результате полноценных водородных связей не возникает. Тогда как конформационная подвижность соединений **2** и **3** позволяет оптимизировать геометрию их молекул (их молекулярные упаковки) так, что образуются полноценные водородные связи. Таким образом увеличение длины оксиэтиленового фрагмента в ряду соединений **1** < **2** < **3** приводит к более прочным межмолекулярным контактам (см. табл. 2) и повышает склонность молекул к агрегации, что соответствует данным ИК спектроскопии.

Рентгеноструктурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1450428 (**1**), CCDC 1450429 (**2**), CCDC 1450430 (**3**)). Копии данных могут быть получены в свободном доступе: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [fax: (+44)-1223/336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным ИК и КР спектроскопии, а также РСА аминок-поданды, отличающиеся длиной оксиэтиленового фрагмента, имеют различную конформацию. С увеличением длины оксиэтиленового фрагмента наблюдается повышение склонности молекул подандов к агрегации, что связано с усилением прочности ММВС. Однако, по данным ИК спектроскопии, в растворах эти различия между аминок-подандами нивелируются.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-29-10757_офи_м), Президиума УрО РАН (проект 15-21-3-7), а также в рамках Государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ 8922.2016.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников Ю.А., Иванов В.Т., Шкроб А.М. Мембрано-активные комплексоны. – М.: Наука, 1974.
2. Овчинникова И.Г., Федорова О.В., Русинов Г.Л., Корякова О.В. // Журн. общей химии. – 1996. – **66**, № 8. – С. 1384.
3. Dutasta J.P., Declercq J.P., Calderon C.E., Tinant B. // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – **111**, N 18. – P. 7136.
4. Tirkes S., Onal A.M. // J. Appl. Electrochem. – 2010. – **40**, N 4. – P. 865.
5. Yıldız M., Kılıç Z., Hökelek T. // J. Mol. Structure. – 1998. – **441**, N 1. – P. 1.
6. Радионова Е.С., Титова Ю.А., Исенов М.Л., Федорова О.В. и др. // Химия гетероцикл. соед. – 2014. – **50**, № 7. – С. 1083. [Radionova E.S., Titova Yu.A., Isenov M.L., Fedorova O.V. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. – 2014. – **50**, N 7. – P. 998].
7. Yıldız M., Kılıç Z., Hökelek T. // J. Mol. Struct. – 1999. – **510**. – P. 227.
8. Овчинникова И.Г., Валова М.С., Маточкина Е.Г. и др. // Изв. АН. Сер. Хим. – 2014. – № 7. – С. 1552. [Ovchinnikova I.G., Valova M.S., Matochkina E.G. et al. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2014. – **63**, N 7. – P. 1552].
9. Валова М.С., Корякова О.В., Ганебных И.Н. и др. // Журн. орган. химии. – 2014. – **50**, № 10. – С. 1430.
10. Федорова О.В., Овчинникова И.Г., Кравченко М.А. и др. // Химия гетероцикл. соед. – 2014. – **50**, № 7. – С. 1027. [Fedorova O.V., Ovchinnikova I.G., Kravchenko M.A. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. – 2014. – **50**, N 7. – P. 946].
11. Первова И.Г., Зайдман А.В., Липунов И.Н., Слепухин П.А. // Кристаллография. – 2010. – **55**, № 2. – С. 267.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallography, Sec. A: Found. Crystallogr. – 2008. – **64**. – P. 112.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во Иностран. лит., 1963.
14. Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. – М.: Наука, 1991.
15. Отто М. Современные методы аналитической химии. – М.: Техносфера, 2003.
16. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1987. – N 12. – P. S1 – S19.