

УДК 548.737

## ОКСАТРАН – РОДОНАЧАЛЬНИК НОВОГО СЕМЕЙСТВА АТРАНОВ. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА N-ОКСИДА ТРИЭТАНОЛАМИНА

© 2014 г. Академик М. Г. Воронков, Э. А. Зельбст, А. Д. Васильев,  
М. С. Молокеев, Г. А. Кузнецова

Поступило 27.03.2014 г.

DOI: 10.7868/S0869565214270139

N-Оксиды третичных аминов, отвечающие общей формуле  $\bar{O}-\overset{+}{N}R_3$  (ранее  $O=NR_3$  или  $O \rightarrow NR_3$ ), продолжают привлекать интерес специалистов в области синтетической, теоретической и прикладной химии. Они уже находят применение в косметике, в качестве биомедицинских препаратов, а также как оксиданты в ряде органических реакций (каталитическое эпоксилирование и дигидроксилирование алкенов, каталитическое окисление спиртов и др.) [1, 2]. Наиболее общим методом их синтеза является реакция окисления третичных аминов пероксидом водорода, пероксидами, диоксиранами и оксазапиридинами [1].

К числу N-оксидов триалкиламинов относят и N-оксид триэтанолamina (ТЭА), которому приписана формула  $\bar{O}-\overset{+}{N}(CH_2CH_2OH)_3$ , полученный окислением триэтанолamina пероксидом водорода [3]. Очевидно, авторам [3] было неизвестно, что ТЭА и его соли  $X^-[NH(CH_2CH_2OH)_3]^+$  – протатраны [4] – в отличие от триалкиламинов и солей триалкиламмония обладают *эндо*-структурой. В соединениях из ряда атранов атом азота смещен из плоскости окружающих его атомов углерода внутрь и обрамлен тремя группами  $CH_2CH_2OH$  [4–6]. Согласно квантово-химическим расчетам и данным рентгеноструктурных исследований, ТЭА обладает *эндо*-конформацией, которая наиболее стабильна независимо от протонирования атома азота и кристаллической упаковки [7]. Такое строение молекул ТЭА и протатранов объяс-

нено внутримолекулярным индуктивным взаимодействием атомов азота и кислорода через пространство [5, 8].

В последние годы возрос особый интерес к N-оксидам третичных аминов. По аналогии к ним был причислен и N-оксид ТЭА, которому было приписано строение  $O=N(CH_2CH_2OH)_3$  [3], однако его молекулярная структура не была установлена. Поэтому мы решили определить ее методом рентгеновской дифракции, предполагая, что оксидный атом кислорода в этой молекуле связан с атомом азота и окружен тремя группами  $CH_2CH_2OH$ , как атом водорода в протатранах [4]. Полученные нами данные оказались неожиданными и, тем не менее, позволили по аналогии с протатранами N-оксид ТЭА назвать оксатраном (ОА), рис. 1.

Недавно опубликована структура комплекса ОА с ТЭА (ОАТЭА) [9]. Амино-оксидный атом кислорода в нем занимает *экзо*-позицию относительно групп  $CH_2CH_2OH$  и соединен водородны-

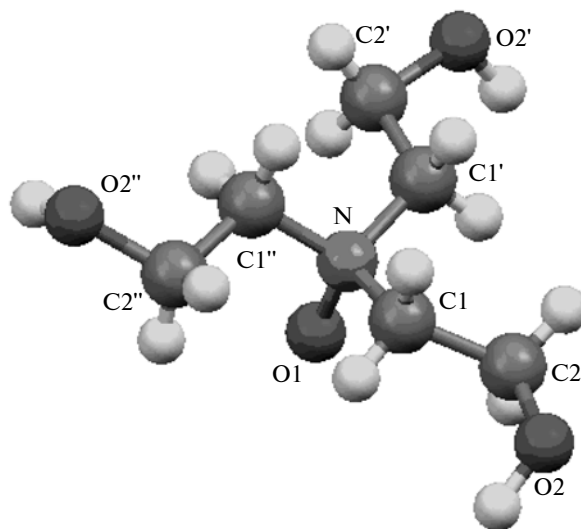


Рис. 1. Молекула оксатрана.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского  
Сибирского отделения Российской Академии наук  
Восточно-Сибирская государственная академия  
образования, Иркутск

Институт физики им. Л.В. Киренского  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Красноярск

Сибирский федеральный университет, Красноярск

**Таблица 1.** Экспериментальные данные и параметры уточнения структуры ОА

Формула	$C_6H_{15}NO_4$
Температура, К	300(2)
Пространственная группа, $Z$	$P\bar{3}, 2$
$a, b, c, \text{Å}$	8.24015(11), 8.24015(11), 6.75661(10)
$\alpha, \beta, \gamma$ , град	90, 90, 120
$V, \text{Å}^3$	397.31(1)
$d, \text{г/см}^3$	1.3808
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0.976
$2\theta_{\text{max}}$ , град	140
Величина шага, град	0.0160352
Число точек профиля	8419
Число рефлексов	507
Число уточняемых параметров	16
$R_{\text{wp}}$ , %	6.159
$R_{\text{exp}}$ , %	1.806
$R_p$ , %	4.843
$R_B$ , %	0.71

ми связями с гидроксильными атомами водорода лиганда – ТЭА.

N-Оксид ТЭА получен нами взаимодействием ТЭА с пероксидом водорода. Выход 90%, т. пл. 104–105°C.

Брутто-формула  $C_6H_{15}NO_4$ .

Найдено, %: C 43.38, H 9.12, N 8.76.

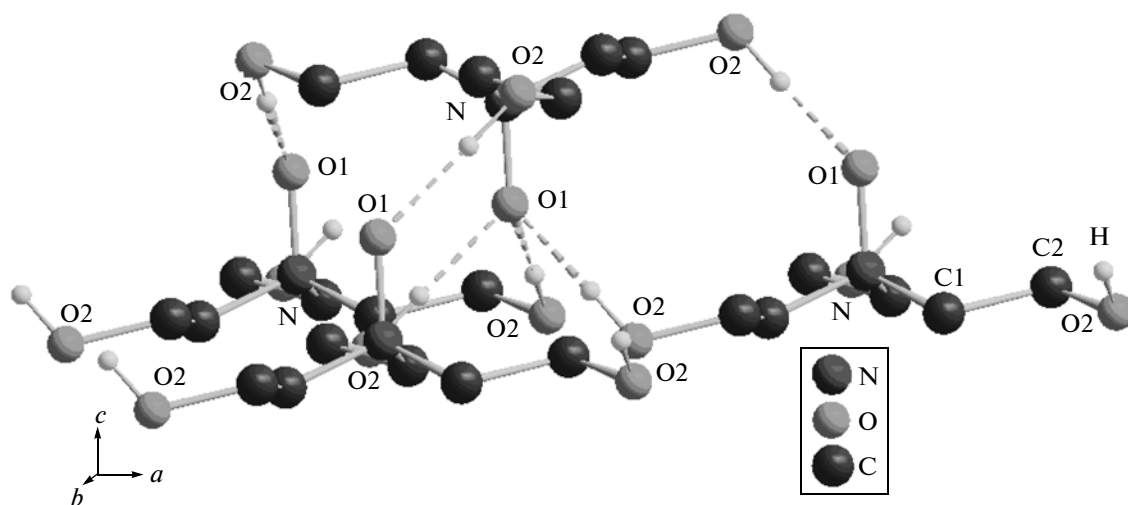
Вычислено, %: C 43.63, H 9.15, N 8.48.

После перекристаллизации из ацетонитрила прозрачные монокристаллы ОА не гигроскопичны и имеют блестящие, ярко выраженные грани.

Наше рентгеноструктурное исследование ОА выполнено на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS),  $CuK_{\alpha}$ -излучение, линейный детектор VANTEC. В эксперименте использовали методику переменной скорости сканирования (VCT) и переменной шага (VSS) [10–12]. Время экспозиции увеличивали с ростом угла  $2\theta$ , что приводило к значительному улучшению качества рентгенограмм. Как правило, на полуширине пика (FWHM) должны укладываться 5–8 экспериментальных точек, однако пики значительно уширились с увеличением угла  $2\theta$ , поэтому для уменьшения времени эксперимента в высокоугловых областях шаг был увеличен [13].

Модель структуры найдена методом моделирования молекулы в прямом пространстве, сопровождаемого фазовым отжигом [14]. Кристаллы ОА обладают тригональной симметрией. Неводородные атомы уточнили в изотропном приближении тепловых колебаний методом Ритвельда. Гидроксильные атомы водорода поместили в положения, отвечающие наиболее вероятной водородной связи  $O-H\cdots O$ ; остальные атомы водорода расставили в соответствии с геометрией. Экспериментальные данные и параметры уточнения структуры ОА приведены в табл. 1. Информацию об исследованной структуре депонирована в CCDC под номером 984100 ([www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

Каждая молекула ОА расположена в кристалле на оси симметрии 3-го порядка, проходящей вдоль связи  $N-O1$  (рис. 1). Оксидный атом кислорода  $O1$  соединен водородными связями с гидроксильными атомами  $O2$  трех ближайших идентичных молекул ( $O1\cdots O2 = 2.738(6) \text{ Å}$ , угол  $O1\cdots H-O2 = 178.33(1)^\circ$  близок к линейному), рис. 2. Эти значения близки



**Рис. 2.** Водородные связи  $O1\cdots H-O2$  в оксатране (атомы водорода в  $CH_2$  не показаны).

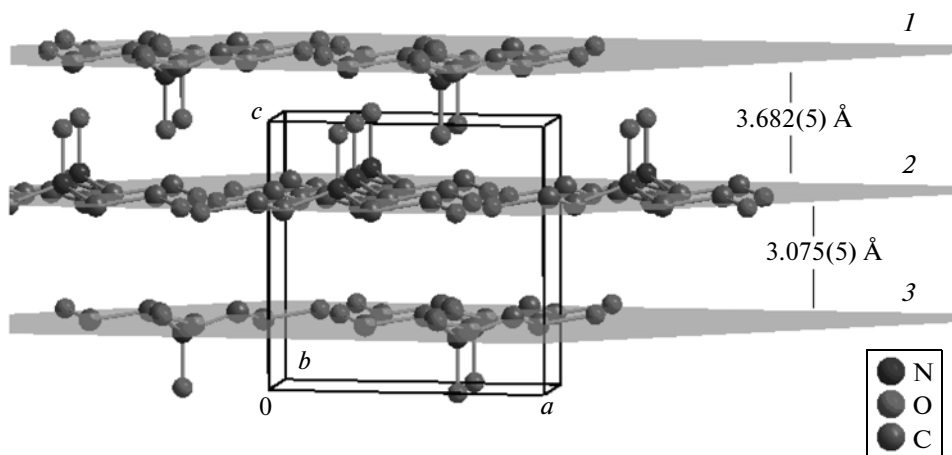


Рис. 3. Послойная упаковка молекул ОА в кристалле (атомы водорода удалены для упрощения картины).

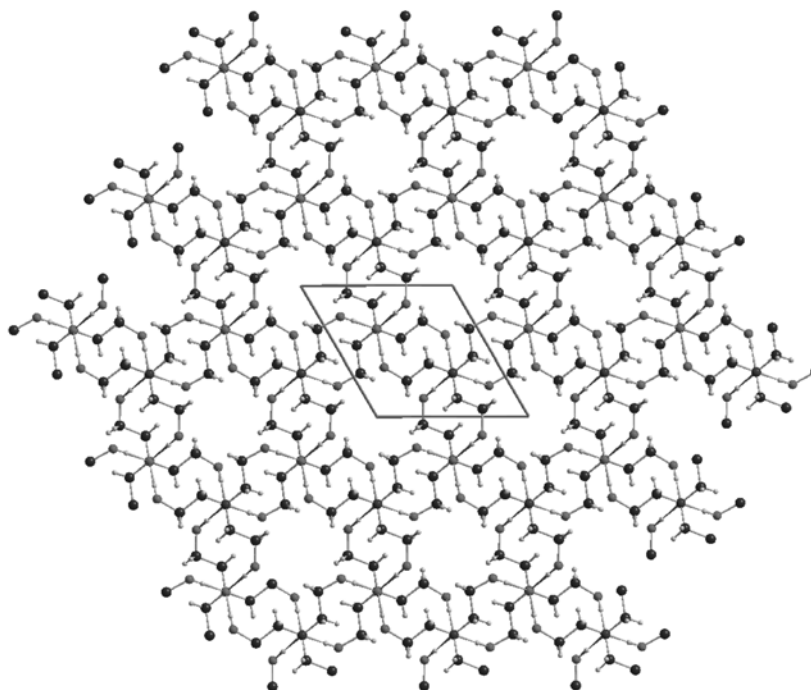


Рис. 4. Упаковка молекул оксатрана в кристалле в проекции на плоскость  $ab$ .

к значениям водородных связей в комплексе ОАТЭА [9] –  $2.705(7) \text{ \AA}$  – и в димере ТЭА –  $O1 \cdots O2 - 2.696(7) \text{ \AA}$  [15].

Из-за сильных межмолекулярных водородных связей  $O1 \cdots H-O2'$  атомы  $O2$  развернуты от центра молекулы (связи  $N-O1$ ) и оказываются на уровне атомов  $C1$ , т.е. практически находятся в одной с ними плоскости (рис. 1). Плоскости  $C1C1'C1''$  и  $O2O2'O2''$  отстоят друг от друга лишь на  $0.02 \text{ \AA}$ . Внутримолекулярное расстояние  $N \cdots O2$  ( $3.779(6) \text{ \AA}$ ) значительно больше этого расстояния в ТЭА ( $2.991(5) \text{ \AA}$ ). Каждая из трех водородных связей  $O2-H \cdots O1$  соединяет “внутренние” атомы кисло-

рода  $O1$  с гидроксильными группами  $O2H$  ближайших молекул. В то же время три гидроксильные группы каждой молекулы ОА связаны водородными связями с атомами кислорода  $O1$  трех ближайших молекул. Из-за прочного межмолекулярного взаимодействия и тригональной симметрии кристаллического пространства молекулы образуют слои, параллельные грани  $ab$  элементарной ячейки, в отличие от комплекса ОАТЭА [9], упаковку молекул в котором сравнивают со шляпкой гриба (“cap”), и самого ТЭА [15], образующего димеры за счет водородных связей ближайших молекул.

Эти слои попарно связаны водородными связями, в то время как между парами связи только ван-дер-ваальсовы (рис. 3). Расстояния между слоями в паре (слои 1 и 2) и между парами слоев (слои 2 и 3) показаны на рис. 3.

Упаковка молекул ОА в кристалле и конформация молекулы имеют существенные особенности, несвойственные кристаллам протатранов, которые сохраняют эндо-конфигурацию с повернутыми в одном направлении 2-гидроксиэтильными группами, напоминающими “абажур” или “фонарик” приближенной симметрии  $C_3$ , внутри которого заключены атом водорода или неподеленная электронная пара атома азота [5].

В проекции на плоскость  $ab$  вдоль оси  $c$  элементарной ячейки прослеживаются не заполненные атомами “колонки” небольшого диаметра (рис. 4).

Судя по межатомным расстояниям, ионность связи N—O в молекуле ОА (1.387(5) Å) ниже, чем в комплексе ОАТЭА (1.423(6) Å) [9], и соответствует ионности в N-оксиде триметиламина  $(CH_3)_3N-O$  (1.388(5) Å) и N-оксиде триэтиламина  $(CH_2CH_3)_3N-O$  (1.396(6) Å). Это позволяет нам описывать связь N—O как ионную  $\bar{O}-\overset{+}{N}$ .

Длины связей N—C в молекуле ОА такие же, как в комплексе ОАТЭА (1.49(1) Å), связи C—C тоже близки между собой (1.52(1)–1.53(1) Å, как в силатранах), а межатомные расстояния C—O (1.453(8) и 1.425(6) Å в ОА и ОАТЭА соответственно) различаются на 0.02 Å. Это указывает на повышенную основность группы OH в ОА. Валентные углы CNC, NCC и CCO обычны для цепи  $NCH_2CH_2OH$ .

Работа выполнена при поддержке Совета при Президенте РФ по грантам и государственной

поддержке ведущих научных школ РФ (грант НШ-3649.2014.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Limnios D., Kokotos C.J.* // *Europ. J. Chem.* 2014. V. 20. P. 559–563.
2. *Albini A.* // *Synthesis.* 1993. № 3. P. 263–277.
3. *Colladon M., Scarso A., Strukul G.* // *Green Chem.* 2008. V. 10. P. 793–798.
4. *Воронков М.Г., Барышок В.П.* // *Вестн. РАН.* 2010. Т. 80. № 11. С. 985–992.
5. *Шкловер В.Е., Гридунова Г.В., Стручков Ю.Т., Воронков М.Г.* // *ДАН.* 1983. Т. 269. № 2. С. 387–390.
6. *Pestunovich V.A., Kirpichenko S.V., Voronkov M.G.* In: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds.* N.Y.: Wiley, 1998. V. 2. Pt 2. P. 1447–1537.
7. *Parkanyi L., Hencsel P., Nyulaszi L.* // *J. Mol. Struct.* 1996. V. 377. P. 27–33.
8. *Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Беляева В.В.* // *ДАН.* 2014. Т. 455. № 2. С. 167–170.
9. *Kemmit T., Gainsford G.J., Steel P.J.* // *Acta cryst. Sect. E.* 2002. V. 58. P. o851.
10. *Madsen I.C., Hill R.J.* // *Adv. X-ray Anal.* 1992. № 35. P. 39.
11. *Madsen I.C., Hill R.J.* // *J. Appl. Cryst.* 1994. № 27. P. 385.
12. *David W.I.F.* In: *Accuracy in Powder Diffraction: Optimization of Data Collection Strategies.* Abstr. P2.6. NIST Spec. Publ. № 846. Gaithersburg, 1992. P. 210.
13. *Bruker Diffrac-Plus Basic XRD Wizard.* Karlsruhe: Bruker AXS, 2002/2007.
14. *Bruker. TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data.* User's Manual. Karlsruhe: Bruker AXS, 2008.
15. *Mootz D., Brodalla D., Wiebcke M.* // *Acta cryst. Sect. C.* 1989. V. 45. P. 754–757.