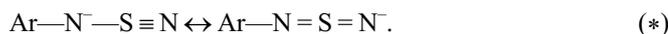


УДК 548.737

И. Ю. Багрянская, Ю. В. Гатиллов, А. В. Зибарев

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
1,3-БИС(2,6-ДИГАЛОГЕНФЕНИЛ)-1,3-ДИАЗА-2-ТИААЛЛЕНОВ,
(2,6-Hal₂C₆H₃-N=)₂S В КРИСТАЛЛЕ (Hal=F, Cl)**

По данным PCA [1] анионы [ArNSN]⁻ (Ar=2-FC₆H₄, 2,6-F₂C₆H₃), моделирующие интермедиаты инициируемой фторид-ионом внутримолекулярной нуклеофильной орто-циклизации соединений Ar_F-N=S=N-SiMe₃ [2—4], имеют строение скорее тиазидов (с тройной терминальной и одинарной интернальной связями SN), чем тиодиимидов (с двумя двойными SN-связями) (сх. *). Для более точной оценки структурной реорганизации азатиенового фрагмента полезно сравнение реальных геометрий аниона [ArNSN]⁻ и исходного вещества Ar-N=S=N-SiMe₃ с одним и тем же заместителем Ar. Поскольку соединения Ar-N=S=N-SiMe₃ являются жидкостями, основанное на PCA сравнение возможно лишь для [ArNSN]⁻ и симметричных азатиенов (Ar-N=)₂S. В настоящей работе методом PCA изучена молекулярная структура соединения (2,6-F₂C₆H₃-N=)₂S (1) (а также его 2,2',6,6'-тетрахлораналога 2) и дано ее сравнение со структурой [1] аниона соли [(Me₂N)₃S]⁺ Z-[2,6-F₂C₆H₃-NSN]⁻ (3)



Экспериментальная часть. 1,3-Бис(2,6-дифторфенил)-1,3-диаза-2-тиааллен (1) и 1,3-бис(2,6-дихлорфенил)-1,3-диаза-2-тиааллен (2) получены методом [5] и перекристаллизованы из гексана.

Рентгеноструктурный эксперимент (табл. 1) выполнен на дифрактометре Synchrotron P21 с использованием CuK_α-излучения с графитовым монохроматором. Вводили поправки на поглощение с учетом реальной формы кристалла. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELX-86 и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропно-изотропно (для атомов H) приближении по программе SHELXL-93. Координаты и эквивалентные тепловые факторы неводородных атомов приведены в табл. 2 и 3.

Т а б л и ц а 1

Рентгеноструктурные данные для соединений 1 и 2

Параметр	Соединение 1	Соединение 2
1	2	3
Формула	C ₁₆ H ₆ F ₄ N ₂ S	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ N ₂ S
Мол. масса	286,25	352,05
Сингония	Моноклиная	Моноклиная
Простр. группа	C 2/c	P 2 ₁ /c
a, Å	12,699(2)	7,298(2)
b, Å	12,262(4)	19,833(4)
c, Å	7,544(1)	10,266(3)
β, град	91,21(1)	107,52(2)
V, Å ³	1174,5(3)	1417,0(6)
Z	4	4
d _{выч} , г · см ⁻³	1,619	1,650

О к о н ч а н и е т а б л . 1

1	2	3
μ , мм ⁻¹	2,858	8,852
Размер кристалла, мм	0,70 × 0,50 × 0,30	0,55 × 0,35 × 0,35
Метод сканирования	0—20	0—20
Интервал θ , град	20 < 140	20 < 140
Независимые отражения	1120	2615
Наблюдаемые отражения [$I > 2\sigma(I)$]	977	2056
$F(000)$	576	704
Окончательные wR_2 (R)	0,1170 (0,0395)	0,1480 (0,0491)
Трансмиссия	0,23—0,61	0,05—0,21
S	1,057	1,032

Т а б л и ц а 2

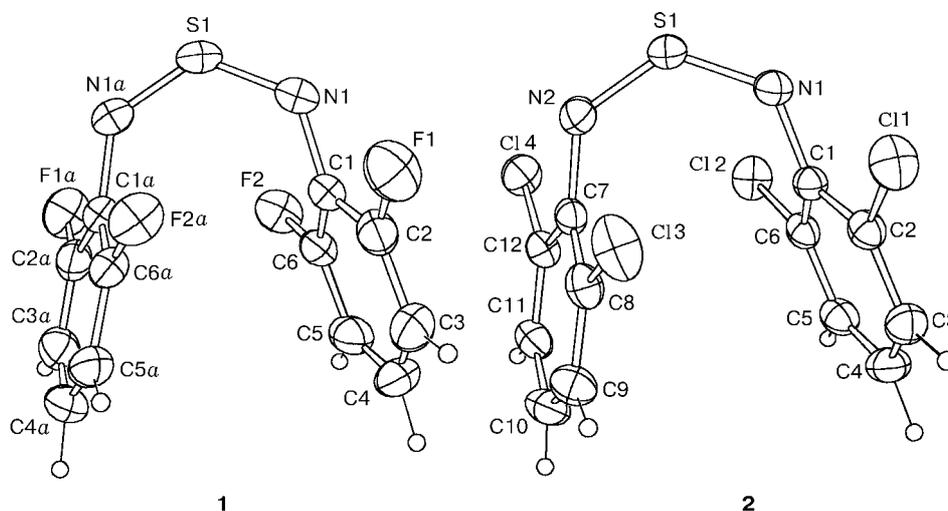
Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные тепловые факторы ($\times 10^3$, Å²) неводородных атомов соединения 1

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{эКВ}}$
S(1)	0	9760(1)	2500	64(1)
N(1)	988(2)	9189(1)	1864(3)	63(1)
C(1)	1152(2)	8068(2)	1585(3)	53(1)
C(2)	2022(2)	7558(2)	2357(3)	64(1)
C(3)	2245(2)	6492(2)	2103(4)	81(1)
C(4)	1608(3)	5891(2)	1000(5)	91(1)
C(5)	741(3)	6360(2)	151(4)	77(1)
C(6)	528(2)	7438(2)	467(3)	57(1)
F(1)	2651(1)	8174(1)	3422(2)	89(1)
F(2)	-304(1)	7934(1)	-339(2)	77(1)

Т а б л и ц а 3

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные тепловые факторы ($\times 10^3$, Å²) неводородных атомов соединения 2

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{эКВ}}$	Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{эКВ}}$
S(1)	3138(1)	5961(1)	3254(1)	52(1)	C(8)	6683(6)	7088(2)	3328(4)	51(1)
N(1)	3357(4)	5672(2)	1935(3)	49(1)	C(9)	8504(7)	7316(2)	3383(5)	66(1)
N(2)	4618(4)	6384(2)	4296(3)	55(1)	C(10)	10088(6)	7089(2)	4404(5)	64(1)
C(1)	4915(5)	5706(2)	1404(3)	40(1)	C(11)	9876(5)	6643(2)	5366(4)	56(1)
C(2)	4706(5)	6007(2)	150(4)	45(1)	C(12)	8058(5)	6423(2)	5311(4)	48(1)
C(3)	6188(6)	6041(2)	-414(4)	56(1)	Cl(1)	2489(2)	6342(1)	-740(1)	63(1)
C(4)	7936(6)	5755(2)	269(5)	60(1)	Cl(2)	6971(2)	4947(1)	3532(1)	63(1)
C(5)	8182(5)	5422(2)	1477(4)	54(1)	Cl(3)	4704(2)	7397(1)	2092(1)	77(1)
C(6)	6686(5)	5395(2)	2038(4)	45(1)	Cl(4)	7806(2)	5886(1)	6572(1)	64(1)
C(7)	6424(5)	6623(2)	4270(3)	44(1)					



Кристаллическая структура соединений 1 и 2 по данным рентгеноструктурного анализа (молекула 1 дополнена до полной соответствующим преобразованием симметрии)

Результаты и их обсуждение. По данным РСА молекулы 1 и 2 в кристалле имеют типичную *Z,Z*-конфигурацию (см. рисунок) — наряду с *Z,E*, для соединений $(\text{Ar}-\text{N}=\text{S})_2$ [6—10] (обзор см. в [11]). Поскольку молекулы 1 при этом расположены на поворотной оси второго порядка, их симметрия — строго C_2 , что облегчает сравнение с анионом соли 3. Из других особенностей упаковки стоит отметить, что в кристалле 1 π -стэкинг приводит к образованию стопок молекул с межплоскостным расстоянием 3,491 Å. В кристалле 2 можно выделить centrosymmetric димеры, связанные π -стэкингом, с расстоянием между плоскостями Ar 3,507 Å.

В обеих молекулах 1 и 2 фрагмент $\text{CN}=\text{S}=\text{NC}$ плоский в пределах 0,109(3) и 0,044(4) Å соответственно. Длины связей и величины валентных углов в нем практически одинаковы для 1 и 2 (табл. 4). Диэдральные углы между плоскостью $\text{CN}=\text{S}=\text{NC}$ и арильными кольцами равны 61,14(6) и 65,4(1)°, а между самими кольцами 28,1(2) и 29,4(1)° для 1 и 2 соответственно. Это укладывается в диапазон

Т а б л и ц а 4

Избранные длины связей (Å) и величины валентных углов (град)
в соединениях 1 и 2

	Связь		Угол	
1	S1—N1	1,523(2)	N1a—S1—N1	125,2(1)
	N1—C1	1,407(3)	S1—N1—C1	128,5(2)
	C—F _{ср}	1,352		
	C—C _{ср}	1,373		
2	S1—N1	1,523(3)	N1—S1—N2	126,1(2)
	S1—N2	1,523(3)	S1—N1—C1	130,0(2)
	N1—C1	1,403(4)	S1—N2—C7	129,9(3)
	N2—C7	1,409(5)		
	C—Cl _{ср}	1,729		
	C—C _{ср}	1,383		

изменений диэдральных углов у ранее исследованных $Z,Z-(Ar-N=)_2S$: $56,5-69,3^\circ$ для угла между плоскостями $CN=S=NC$ и Ar ; $26,7-36,3^\circ$ для угла между плоскостями двух Ar [8—10].

Сопоставление геометрии 1, 2 и других $Z,Z-(Ar-N=)_2S$ [8—10] показывает, что длина связи $S=N$ варьируется в диапазоне $1,492(9)-1,547(7)$ Å, а связи $N-C$ — $1,403(3)-1,423(3)$ Å. Величины валентных углов $N=S=N$ и $S=N-C$ изменяются в пределах $123,2(3)-133,7(6)^\circ$.

В 1 атомы F отклонены от плоскостей Ar в сторону, противоположную атому S, в среднем на $0,028(3)$ Å; аналогичные отклонения атомов Cl в молекуле 2 заметно больше — в среднем $0,096(5)$ Å.

Таким образом, и в 1, и в анионе соли 3 [1] заместители $Ar=2,6-F_2C_6H_3$ находятся в Z-положении. Сравнение геометрий показывает, что переход от 1 к 3 сопровождается значительным сокращением одной сероазотной связи от $1,523$ до $1,442$ Å (терминальная связь SN в 3; для сравнения: в тиазилах $R-S=N$ длина связи SN равна $1,446$ ($R=F$) [12], $1,450$ ($R=Cl$) [13], $1,423$ Å ($R=(CF_3)_2NO$) [14]) при столь же значительном удлинении другой сероазотной связи от $1,523$ до $1,589$ Å (интернальная связь SN в 3). Связь $N-C$ при этом остается неизменной ($1,407$ Å), но угол SNC заметно уменьшается (от $128,5$ до $119,0^\circ$). Угол NSN изменяется незначительно (от $125,2$ до $122,3^\circ$). Диэдральный угол между плоскостями NSN и Ar увеличивается от $61,1$ до $77,7^\circ$. Все эти изменения согласуются с описанием анионов $[ArNSN]^-$ как тиазилов, но не как тиодиимидов.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку их работы (проект 96-03-33276) и возможность пользоваться Кембриджским банком структурных данных (проект 96-07-89187).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zibarev A.V., Lork E., Mews R. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1998. – N 9. – P. 991 – 992.
2. Zibarev A.V., Miller A.O. // J. Fluorine Chem. – 1990. – 50. – P. 359 – 363.
3. Zibarev A.V., Gatilov Yu.V., Miller A.O. // Polyhedron. – 1992. – 11. – P. 1137 – 1141.
4. Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Miller A.O. et al. // Heteroatom Chem. – 1994. – 5. – P. 561 – 565.
5. Zibarev A.V., Miller A.O., Gatilov Yu.V., Furin G.G. // Ibid. – 1990. – 1. – P. 443 – 453.
6. Leandri G., Busetti V., Valle G., Mammi M. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1970. – P. 413 – 414.
7. Busetti V. // Acta Crystallogr., B. – 1982. – 38. – P. 665 – 667.
8. Busetti V., Cevasco G., Leandri G. // Z. Kristallogr. – 1991. – 197. – P. 41 – 50.
9. Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Shakirov M.M., Zibarev A.V. // Mendeleev Commun. – 1994. – P. 136 – 137.
10. Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Shakirov M.M., Zibarev A.V. // Ibid. – 1994. – P. 167 – 169.
11. Багрянская И.Ю., Гатилов Ю.В., Зибарев А.В. // Журн. структур. химии. – 1997. – 38, № 5. – С. 988 – 1006.
12. Cook R.L., Kirchoff W.H. // J. Chem. Phys. – 1967. – 47. – P. 4521 – 4527.
13. Emken W.C., Hedberg K. // Ibid. – 1973. – 58. – P. 2195 – 2196.
14. Hartmann G., Mews R., Sheldrick G.M. et al. // J. Fluorine Chem. – 1986. – 34. – P. 46 – 58.