

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.874

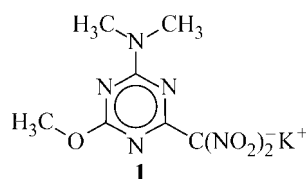
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КАЛИЕВОЙ СОЛИ
2-МЕТОКСИ-4-ДИМЕТИЛАМИНО-6-ДИНИТРОМЕТИЛ-1,3,5-ТРИАЗИНА© 2007 В.В. Бахарев^{1*}, А.А. Гидаспов¹, Д.Б. Криволапов²,
Е.В. Миронова², И.А. Литвинов²¹Самарский государственный технический университет²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

Статья поступила 14 марта 2006 г.

Выполнено рентгеноструктурное исследование калиевой соли 2-метокси-4-диметиламино-6-динитрометил-1,3,5-триазина. Кристаллы триклинные; $C_7H_9N_6O_5^- \cdot K^+ \cdot 2H_2O$; $a = 7,645(7)$, $b = 8,230(7)$, $c = 12,435(9)$ Å; $\alpha = 99,99(8)$, $\beta = 91,52(7)$, $\gamma = 113,86(8)^\circ$; $V = 701(1)$ Å³, $\rho_{\text{выч}} = 1,58$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа $P-1$. Соединение кристаллизуется в виде кристаллогидрата с двумя молекулами воды. Анион состоит из двух плоских фрагментов: динитрометильного и 2-метокси-4-диметиламино-1,3,5-триазинового, геометрические параметры которых проанализированы. Обнаружена координация катионов калия и множественные водородные связи, приводящие к образованию сложного трехмерного каркаса.

Ключевые слова: органическая химия, структура кристаллов, соль 2-метокси-4-диметиламино-6-динитрометил-1,3,5-триазина.

Настоящее сообщение посвящено исследованию молекулярной и кристаллической структуры калиевой соли 2-метокси-4-диметиламино-6-динитрометил-1,3,5-триазина (**1**), используемой в качестве исходного соединения для синтеза целого ряда биологически активных производных 1,3,5-триазина [1—4]:



Экспериментальная часть. Соединение **1** синтезировано взаимодействием калиевой соли 2,4-диметокси-6-динитрометил-1,3,5-триазина с водным раствором диметиламина (1,2 моль диметиламина на 1 моль калиевой соли). Кристаллический образец получен кристаллизацией из смеси метанол—вода (1:1). Рентгеноструктурный анализ кристаллов соединения **1** проведен при 20 °С ($T = 293(2)$ К) на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1,54184$ Å, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Падения интенсивности трех контрольных отражений за время съемки эксперимента не наблюдалось. Структура расшифрована прямым методом по программе SIR [5] и уточнена вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении по программе SHELX-97 [6]. Координаты атомов водорода при атомах углерода рассчитаны на основе стереохимических критериев и уточнены по модели "наездника". Все расчеты проведены с использованием комплекса программ

* E-mail: knil@sstu.smr.ru

Т а б л и ц а 1

Относительные координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры неводородных атомов в кристалле соединения **1**

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{экв}	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{экв}
K(1)	1,4893(1)	-0,2337(1)	0,0834(1)	0,067(1)	N(9)	1,3489(3)	0,3829(3)	0,1743(2)	0,052(1)
O(14)	0,7015(2)	-0,1200(3)	0,3139(2)	0,062(1)	N(8)	1,3826(3)	0,1116(3)	0,1926(2)	0,056(1)
O(13)	1,2491(3)	0,4717(3)	0,1943(2)	0,067(1)	C(3)	0,8663(3)	0,0253(3)	0,3452(2)	0,053(1)
O(12)	1,4899(3)	0,4369(3)	0,1204(2)	0,066(1)	C(5)	1,1547(3)	0,1957(3)	0,2990(2)	0,049(1)
O(11)	1,4939(3)	0,1218(3)	0,1204(2)	0,073(1)	C(1)	1,0694(3)	0,2668(3)	0,4676(2)	0,050(1)
N(2)	0,8973(3)	0,1245(3)	0,4455(2)	0,053(1)	O(20)	1,8910(4)	-0,1429(5)	0,0506(2)	0,115(1)
N(6)	1,2060(3)	0,3072(3)	0,3958(2)	0,053(1)	C(7)	1,2978(3)	0,2300(3)	0,2172(2)	0,051(1)
O(10)	1,3392(3)	-0,0143(3)	0,2452(2)	0,077(1)	C(18)	1,2903(4)	0,5372(4)	0,5957(2)	0,068(1)
N(4)	0,9860(3)	0,0540(3)	0,2669(2)	0,055(1)	C(15)	0,5637(3)	-0,1626(4)	0,3936(2)	0,062(1)
N(16)	1,1118(3)	0,3766(3)	0,5669(2)	0,056(1)	O(19)	1,1194(7)	-0,3261(9)	-0,0134(4)	0,151(2)
					C(17)	0,9789(4)	0,3401(4)	0,6508(2)	0,067(1)

WinGX [7]. Параметры ячейки и экспериментальные данные были получены с использованием программы MolEN [8] на ЭВМ DEC Alpha Station 200. Все рисунки и анализ межмолекулярных взаимодействий выполнены с помощью программы PLATON [9]. Соединение **1**: желтые прозрачные кристаллы призматической формы, триклинные; $C_7H_9N_6O_5 \cdot K^+ \cdot 2H_2O$; $M = 332,33$; $a = 7,645(7)$, $b = 8,230(7)$, $c = 12,435(9)$ Å; $\alpha = 99,99(8)$, $\beta = 91,52(7)$, $\gamma = 113,86(8)^\circ$; $V = 701(1)$ Å³, $\rho_{\text{выч}} = 1,58$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа *P*-1. Угол сканирования $6,36^\circ < \theta < 74,36^\circ$. Измерено 2601 независимое отражение, 2189 из которых с $I \geq 2\sigma$. Проведен эмпирический учет поглощения $\mu(\text{Cu}) = 37,70$ см⁻¹. Атомы водорода молекул воды (при атомах O19 и O20) выявлены из разностных рядов электронной плотности, и их вклад в структурные амплитуды учитывался с фиксированными позиционными и температурными параметрами в заключительной стадии уточнения. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,0764$ и $R_w = 0,1985$ по 2189 рефлексам с $F > 2\sigma(F^2)$. Структура депонирована в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (CCDC 297198).

Координаты и тепловые параметры атомов в соединении **1** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы — в табл. 2. Молекулярное строение соединения **1** показано на рис. 1.

Результаты и их обсуждение. В целом молекула непланарна и представляет собой сочетание двух практически плоских фрагментов: динитрометильного и 2-метокси-4-диметиламино-1,3,5-триазинового, развернутых относительно друг друга по связи C(5)—C(7) на угол $67,1^\circ$. Неводородные атомы метокси- и диметиламинной групп полностью лежат в плоскости 1,3,5-триазинового цикла (отклонение не превышает $0,051(3)$ Å). Геометрические параметры динитрометильного аниона молекулы **1** лежат в пределах, определенных на основе данных PCA для динитрометильных анионов различных соединений [10, 11]. Судя по торсионным углам (O12—N9—C7—N8 = $-8,5(4)^\circ$; O11—N8—C7—N9 = $-8,9(4)^\circ$; O13—N9—C7—N8 = $173,4(3)^\circ$; O10—N8—C7—N9 = $172,8(3)^\circ$) динитрометильный фрагмент неплоский, однако углы поворота нитрогрупп относительно плоскости N9—C7—N8 не превышают значений, приведенных в [11], для солей различных гем-динитросоединений. Длины экзоциклических связей C3—O14 и C1—N16 близки между собой и значительно короче одинарных, что указывает на сильное сопряжение неподеленной пары электронов экзоциклического атома азота диметиламиногруппы и кислорода метоксигруппы с π -системой 1,3,5-триазинового цикла.

Цикл 1,3,5-триазина представляет собой искаженный шестигранник, в котором длины пяти связей C—N имеют близкие значения ($1,321(3)$ — $1,342(3)$ Å), длина связи C1—N6 несколько больше, валентные углы имеют значения: C—N—C в пределах $113,6(2)$ — $114,6(2)^\circ$, N—C—N в пределах $124,4(2)$ — $127,0(2)^\circ$. Такая геометрия цикла обусловлена, по-видимому, тем, что

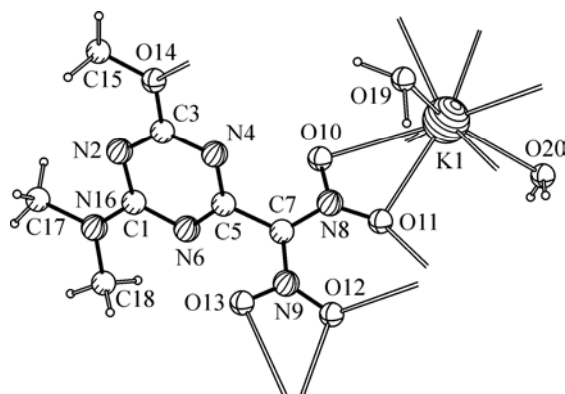
Длины связей d , Å и валентные углы ω , град. в кристалле соединения **1**

Связь	d	Связь	d	Связь	d
K(1)—O(19)	2,790(5)	O(14)—C(3)	1,328(3)	N(6)—C(5)	1,321(3)
K(1)—O(12) ^a	2,830(3)	O(14)—K(1) ^c	3,053(4)	N(6)—C(1)	1,367(3)
K(1)—O(12) ^b	2,830(3)	O(13)—N(9)	1,255(3)	O(10)—N(8)	1,257(3)
K(1)—O(11) ^b	2,831(3)	O(14)—C(15)	1,446(3)	N(4)—C(5)	1,334(3)
K(1)—O(11)	2,867(3)	O(13)—K(1) ^f	2,974(4)	N(4)—C(3)	1,339(3)
K(1)—O(20)	2,910(4)	O(12)—N(9)	1,250(3)	N(16)—C(1)	1,343(3)
K(1)—O(13) ^a	2,974(4)	O(12)—K(1) ^f	2,830(3)	N(16)—C(18)	1,445(4)
K(1)—O(10)	3,028(3)	O(12)—K(1) ^b	2,830(3)	N(16)—C(17)	1,459(3)
K(1)—O(14) ^c	3,053(4)	O(11)—N(8)	1,243(3)	N(9)—C(7)	1,367(4)
K(1)—N(9) ^a	3,309(4)	O(11)—K(1) ^b	2,831(3)	N(9)—K(1) ^f	3,309(4)
K(1)—N(8)	3,344(4)	N(2)—C(3)	1,324(3)	N(8)—C(7)	1,371(3)
K(1)—K(1) ^d	4,581(4)	N(2)—C(1)	1,342(3)	C(5)—C(7)	1,490(3)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
C(3)—O(14)—C(15)	117,2(2)	O(12)—N(9)—C(7)	122,9(2)	N(6)—C(5)—N(4)	126,2(2)
C(3)—N(2)—C(1)	114,1(2)	O(13)—N(9)—C(7)	116,4(2)	N(6)—C(5)—C(7)	117,5(2)
C(5)—N(6)—C(1)	114,6(2)	O(11)—N(8)—O(10)	120,0(2)	N(4)—C(5)—C(7)	116,3(2)
C(5)—N(4)—C(3)	113,6(2)	O(11)—N(8)—C(7)	123,2(2)	N(2)—C(1)—N(16)	118,1(2)
C(1)—N(16)—C(18)	121,7(2)	O(10)—N(8)—C(7)	116,7(2)	N(2)—C(1)—N(6)	124,4(2)
C(1)—N(16)—C(17)	121,5(2)	N(2)—C(3)—O(14)	119,7(2)	N(16)—C(1)—N(6)	117,5(2)
C(18)—N(16)—C(17)	116,8(2)	N(2)—C(3)—N(4)	127,0(2)	N(9)—C(7)—N(8)	122,1(2)
O(12)—N(9)—O(13)	120,7(2)	O(14)—C(3)—N(4)	113,3(2)	N(9)—C(7)—C(5)	119,3(2)
				N(8)—C(7)—C(5)	118,4(2)

Примечания: ^a $x, y - 1, z$; ^b $-x + 3, -y, -z$; ^c $x + 1, y, z$; ^d $-x + 3, -y - 1, -z$; ^e $x - 1, y, z$; ^f $x, y + 1, z$.

вклад всех трех заместителей в цикле 1,3,5-триазина молекулы **1** в распределение электронной плотности примерно одинаков.

Катион калия находится в общем положении и имеет девять координационных связей (см. рис. 1). Катионы калия координируются атомами кислорода нитрогрупп трех соседних анионов и атомом кислорода метоксигруппы, а также двумя молекулами воды. При этом обе нитрогруппы являются мостиковыми, и каждый анион молекулы 2-диметиламино-4-метокси-6-динитрометил-1,3,5-триазина координирует три соседних иона калия. Таким образом, в кристалле соединения **1** образуются полимерные цепочки (ленты) вдоль оси $0x$, состоящие из чередующихся четырехчленных (K_2O_2) и шестичленных циклов (KO_2N_2C) (рис. 2).



Четырехчленные циклы K_2O_2 являются плоскими, а шестичленный цикл KO_2N_2C имеет конформацию *конверт*: фрагмент $O_{11}N_8C_7N_9O_{12}$ плоский в пределах $0,079(2)$ Å, атом калия отклонен от плоскости на $-0,5901(7)$ Å. Четырехчленные циклы $O_{10}N_8O_{11}K_1$ и $O_{12}N_9O_{13}K_1$, образованные за счет координации атома калия двумя атомами кислорода нитрогруппы, являются плоскими в пределах $0,100(2)$ и $0,106(2)$ Å соответственно.

Рис. 1. Молекулярная структура соединения **1**

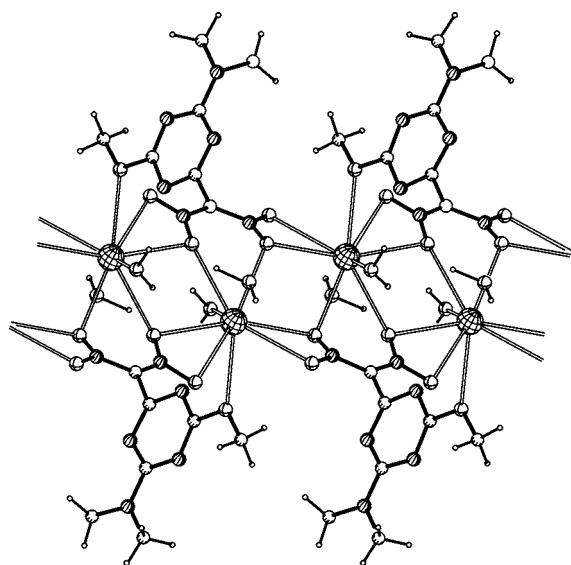


Рис. 2. Геометрия соединения **1** в кристалле.
Вид вдоль кристаллографической оси 0x

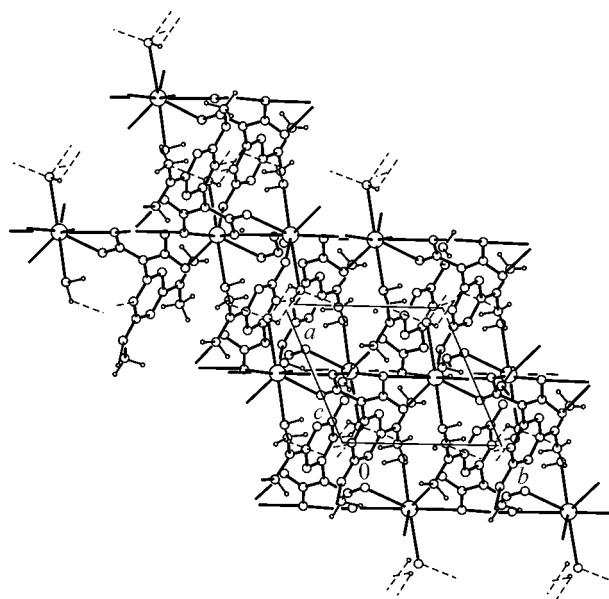


Рис. 3. Система водородных связей в кристалле **1**.
Проекция на плоскость ab

Т а б л и ц а 3

Параметры водородных связей в кристалле соединения **1**

D—H...A	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	DHA, град.	Операции симметрии
O ¹⁹ —H ¹⁹¹ ...O ²⁰	1,10	2,050	2,783(8)	121,0	$-1+x, y, z$
O ²⁰ —H ²⁰¹ ...N ⁴	0,82	2,070	2,796(4)	148,0	$1+x, y, z$
O ²⁰ —H ²⁰² ...O ^{20r}	0,85	2,260	2,804(6)	121,0	$2-x, -y, -z$

Соединение **1** является кристаллогидратом с двумя молекулами воды и стабилизируется системой водородных связей (параметры водородных связей см. в табл. 3).

В кристаллах соединения **1** обнаружены межмолекулярные водородные связи между молекулой 2-диметиламино-4-метокси-6-динитрометил-1,3,5-триамина и сольватными молекулами воды, посредством которых молекулы соединения образуют двумерную сетку — слои, параллельные плоскости ab кристалла (рис. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гидаспов А.А., Бахарев В.В., Булычев Ю.Н. // Хим.-фарм. журн. — 2000. — **34**, № 7. — С. 6 — 12.
2. Гидаспов А.А., Бахарев В.В., Качановская Е.В. и др. // Там же. — 2002. — **36**, № 7. — С. 26 — 32.
3. Гидаспов А.А., Бахарев В.В., Граник В.Г. и др. // Там же. — 2003. — **37**, № 9. — С. 12 — 16.
4. Гидаспов А.А., Бахарев В.В., Качановская Е.В. и др. // Там же. — 2004. — **38**, № 8. — С. 9 — 15.
5. Altomare A., Casciaro G., Giacovazzo S., Viterbo D. // Acta Crystallogr. Sec. A. — 1991. — **47**. — P. 744.
6. Sheldrick G.M. SHELXL-97. — University of Gottingen, Germany, 1997.
7. Farrugia L.J. // J. Appl. Crystallogr. — 1999. — **32**. — P. 837.
8. Straver L.H., Schierbeek A.J. MolEN. Structure Determination System. Nonius B.V. Delft. Netherlands, 1994. 1, 2.
9. Spek A.L. // Acta Crystallogr. Sec. A. — 1990. — **46**. — P. 34.
10. Новиков С.С., Швехгеймер Г.А., Севостьянова В.В., Шляпочников В.А. Химия алифатических и алициклических нитросоединений. — М.: Химия, 1974. — С. 328 — 332.
11. Целинский И.В., Шугалей И.В., Щербинин М.Б. Физическая химия нитросоединений. — Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1985.