

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.495.9:548.737

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА S,S'-ДИМЕТИЛ-N-НИТРОИМИДОДИТИОКАРБОНАТА

А.М. Астахов<sup>1</sup>, А.Д. Васильев<sup>2</sup>, Д.В. Антишин<sup>1</sup>, Э.С. Бука<sup>1</sup><sup>1</sup>Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, Россия

E-mail: alexastachov@mail.ru

<sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

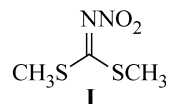
Статья поступила 5 апреля 2014 г.

Молекула S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната имеет плоскую геометрию (за исключением атомов водорода метильных групп), стабилизированную укороченным контактом S...O. Значения длин связей в нитриминном фрагменте >C=N—NO<sub>2</sub>, в отличие от производных нитрогуанидина, позволяют рассматривать молекулярное строение соединения в рамках традиционной валентной формулы. Особенностью кристаллической структуры соединения является низкая энергия кристаллической решетки.

DOI: 10.15372/JSC201504031

**Ключевые слова:** нитримины, производные нитрогуанидина, рентгеноструктурный анализ, строение молекул.

В молекуле S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната (**I**) нитриминная группа связана с двумя относительно легко уходящими при нуклеофильном замещении метилтиогруппами.



Это позволяет получать из соединения **I**, при его реакции с аминами, производные нитрогуанидина с различными заместителями, что используется при синтезе биологически активных и энергоемких веществ [1—3].

В настоящем сообщении рассматривается кристаллическое и молекулярное строение соединения **I**, определенное методами рентгеноструктурного анализа.

**Экспериментальная часть.** Соединение **I** синтезировано по методу [4]. Прозрачные кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного исследования, получены перекристаллизацией вещества из этанола.

Интенсивности 5666 отражений (1774 независимых) измерены на автодифрактометре Bruker Smart Apex II при температуре 296(1) К (MoK<sub>α</sub>-излучение, CCD детектор). Модель структуры найдена прямыми методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении (изотропное для водородных атомов) с помощью комплекса программ SHELX-97 [5]. Атомы водорода локализованы на разностном синтезе электронной плотности, и их положения уточнялись далее в условиях жесткой связи с атомами углерода.

Кристаллы соединения **I**, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, моноклинные, пр. гр. P2<sub>1</sub>/c, a = 7,394(7), b = 13,413(13), c = 7,722(8) Å, β = 114,47(1)°, V = 697(1) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>выч</sub> = 1,584 г/см<sup>3</sup>, μ<sub>Мо</sub> = 0,69 мм<sup>-1</sup>,

Длины связей  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град.) в структуре соединения **I**

Связь	$d$	Связь	$d$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
N(1)—N(2)	1,395(3)	S(1)—C(2)	1,792(3)	N(1)—N(2)—C(1)	117,3(2)	C(1)—S(2)—C(3)	102,9(1)
N(2)—C(1)	1,312(3)	S(2)—C(3)	1,790(3)	N(2)—C(1)—S(1)	128,5(2)	N(2)—N(1)—O(1)	122,1(2)
C(1)—S(1)	1,734(3)	N(1)—O(1)	1,222(2)	N(2)—C(1)—S(2)	115,9(2)	N(2)—N(1)—O(2)	114,0(2)
C(1)—S(2)	1,729(3)	N(1)—O(2)	1,218(2)	S(1)—C(1)—S(2)	115,6(1)	O(1)—N(1)—O(2)	123,8(2)
				C(1)—S(1)—C(2)	103,3(1)		

$M = 166,22$ . Результирующие значения:  $wR2 = 8,35$ ,  $S = 1,04$ ,  $R1 = 0,066$  по всем 1774 отражениям ( $2\theta_{\max} = 57,35^\circ$ ) и  $R1 = 0,033$  по 1079 отражениям с  $|F| > 4\sigma_F$ . Межатомные расстояния и валентные углы для неводородных атомов приведены в таблице.

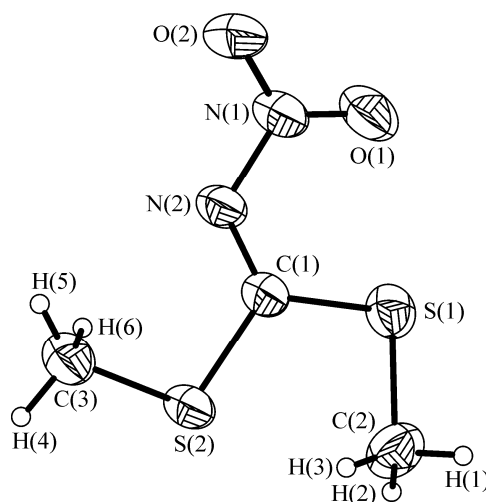
CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 992497, откуда может быть свободно получен по запросу на интернет-сайте [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Результаты и их обсуждение.** Общий вид молекулярной геометрии соединения **I** показан на рисунке.

Молекула имеет плоскую геометрию (за исключением атомов водорода метильных групп), сумма валентных углов атомов C(1) и N(1) составляет  $360^\circ$ .

Обращает на себя внимание укороченное расстояние между атомами S(1)...O(1) 2,586(2) Å, что существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов (3,13 Å) и свидетельствует о наличии специфического взаимодействия между атомами серы и кислорода (электростатическое притяжение разноименных зарядов атомов серы и кислорода) [ 6 ].

Аналогичное взаимодействие ранее наблюдалось для схожей по строению и реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения 1-нитро-2-метилизотиомочевина (**II**), расстояние S(1)...O(1) 2,572(7)/2,572(9) Å [ 7 ], а также для других соединений, у которых нитринная группа  $>C=NNO_2$  непосредственно связана с атомом серы [ 8, 9 ]. При этом в соединении **II** потенциально имелся альтернативный конформационный выбор, ориентация нитрогруппы не на атом серы, а на имеющуюся в молекуле аминогруппу, с образованием водородной связи между одним из атомов кислорода нитрогруппы и водородом аминогруппы. Такая конформация типична для производных нитрогуанидина и способствует сохранению ими планарной геометрии. Однако специфическое взаимодействие с атомом серы, вопреки данным квантово-химических расчетов для отдельной молекулы соединения **II**, оказалось в кристалле более предпочтительным, чем образование внутримолекулярной водородной связи [ 7 ]. В соединении **I**, имеющем две метилтиогруппы, конформационной альтернативы специфическому взаимодействию S...O нет. При этом, несмотря на наличие такого взаимодействия для одной из метилтиогрупп, длины обеих связей CH<sub>3</sub>—C(1) в молекуле имеют близкие значения (1,734(3) и 1,729(3) Å). Такое нивелирование в длинах связи можно объяснить наличием сопряжения между атомами в молекулярном остове соединения **I**, приводящего к перераспределению и выравниванию электронной плотности. О наличии сопряжения, собственно, свидетельствуют сами значения длин связей C(1)—S и C(1)—N(2). Для сравнения, длины связей S—CH<sub>3</sub>, в которых такое сопряжение отсутствует (1,790(3) и 1,792(3) Å), заметно

Молекулярное строение соединения **I**

больше и находятся на уровне типичных значений длины одинарной связи C—S в сероорганических соединениях [10].

Длина связи C(1)—N(2) 1,312(3) Å значительно меньше, чем длина аналогичной связи в производных нитрогуанидина (например, для нитрогуанидина 1,372(2) Å [11]), а также меньше, чем в соединении II (1,339(5)/1,343(3) Å) [7]. В то же время значение длины связи N(1)—N(2) 1,395(3) Å, типичное для одинарной связи N—N [10], значительно больше, чем в производных нитрогуанидина (для нитрогуанидина 1,334(2) Å [11]) и соединении II (1,347(4)/1,351(3) Å) [7].

Таким образом, в отличие от производных нитрогуанидина, для которых валентные формулы не отражают действительного строения молекул в кристалле [12], строение молекул соединения I не выходит за рамки традиционных валентных формул, согласно которым связь в нитриминной группе между атомами углерода и азота является двойной, а между атомами азота — одинарной >C=N—NO<sub>2</sub>. В свою очередь, это свидетельствует об отсутствии, характерном для производных нитрогуанидина, значительной делокализации π-электронной плотности в нитриминном фрагменте. Большая обособленность нитрогруппы в соединении I по сравнению с производными нитрогуанидина сказывается на наблюдаемых значениях длин связей N—O. В соединении I длина этих связей 1,218(2) и 1,222(2) Å (большее значение наблюдается для связи, в которой атом кислорода дополнительно вовлечен в ранее упомянутое внутримолекулярное взаимодействие с атомом серы), тогда как, например, для нитрогуанидина, в котором нитрогруппа вовлечена в сопряжение с гуанидиновым фрагментом молекулы, длина аналогичных связей составляет 1,238(2) и 1,247(2) Å (большее значение имеет связь, в которой атом кислорода дополнительно участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи). В условиях отсутствия сквозного сопряжения между нитрогруппой и имидодитиокарбонатным молекулярным фрагментом в соединении I причиной высокой планарности молекулы является внутримолекулярное специфическое взаимодействие S...O, препятствующее вращению нитрогруппы.

Что касается упаковки молекул соединения I в кристалле, то каких-либо значительных межмолекулярных взаимодействий при анализе расстояний между атомами различных молекул в кристаллической ячейке выявлено не было. Об отсутствии таких взаимодействий свидетельствуют и свойства самого вещества, в частности, относительно низкая температура плавления (65 °C) — признак невысокой энергии кристаллической решетки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fisher D., Klapötke T.M., Stierstorfer J. // Proc. 15th Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials". Part I. April 18—20, 2012, Pardubice, Czech Republic. — P. 117 – 129.
2. Astachov A.M., Kozlov A.G., Brovchenko P.V. et al. // Proc. 15th Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials". Part II. April 18—20, 2012, Pardubice, Czech Republic. — P. 426 – 430.
3. Ковганко Н.В., Каишкан Ж.Н. // Журн. орган. химии. — 2004. — **40**, № 12. — С. 1759 – 1775.
4. Kojima S., Funaboro M., Kawabara Y. // US Pat. № 5453529, Sep. 26, 1995.
5. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. — 2008. — **A64**, N 1. — P. 112 – 122.
6. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. — 1989. — **58**. — С. 713 – 746.
7. Васильев А.Д., Астахов А.М., Гелемурзина И.В., Степанов Р.С. // Докл. АН. — 2001. — **379**, № 6. — С. 781 – 784.
8. Zaleski J., Spaleniak G., Kyzioł J.B. // Acta Crystallogr. — 2004. — **C60**. — P. o627 – 629.
9. Kyzioł J., Daszkiewicz Z., Zaleski J. // Acta Crystallogr. — 2000. — **C56**. — P. 1401 – 1403.
10. Allen F.H. // Acta Crystallogr. — 2002. — **B58**. — P. 380 – 388.
11. Bracuti A.J. // J. Chem. Cryst. — 1999. — **29**. — P. 671 – 676.
12. Астахов А.М., Дюгаев К.П., Кузубов А.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, № 2. — С. 216 – 226.