

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.874

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ЦВИТТЕР-ИОННОЙ СОЛИ
2-ПИПЕРИДИНО-4-ДИНИТРОМЕТИЛ-1,3,5-ТРИАЗИН(1Н, 5Н)-6-ОНА

© 2007 В.В. Бахарев*, А.А. Гидаспов, Е.А. Косарева

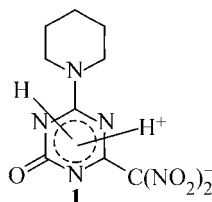
Самарский государственный технический университет

Статья поступила 14 марта 2006 г.

Выполнено рентгеноструктурное исследование цвиттер-ионной соли 2-пиперидино-4-динитрометил-1,3,5-триазин(1Н,5Н)-6-она. Кристаллы моноклинные: $a = 11,526(1)$, $b = 9,211(1)$, $c = 12,182(1)$ Å; $\beta = 110,69(1)^\circ$, $V = 1209,9(2)$ Å³, пространственная группа $P2_1/n$; $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1,560$ г/см³. Обнаружено изменение конформации динитрометильного фрагмента, сопряжение одной нитрогруппы с циклом 1,3,5-триазина и внутримолекулярная водородная связь. Цикл 1,3,5-триазина сильно деформирован вследствие лактим-лактамной таутомерии.

Ключевые слова: органическая химия, структура молекулы, цвиттер-ионная соль 2-пиперидино-4-динитрометил-1,3,5-триазин(1Н,5Н)-6-она.

Установление структуры цвиттер-ионных динитрометильных производных 1,3,5-триазина, образующихся при протонизации солей динитрометил-1,3,5-триазинов, содержащих аминные и гидроксильные заместители, представляет значительный интерес. Это обусловлено наличием в таких молекулах нескольких центров, способных подвергаться протонизации (три атома азота цикла 1,3,5-триазина, атом углерода динитрометильной группы, атомы кислорода нитрогрупп, экзоциклический атом азота аминогруппы), кроме того в таких цвиттер-ионных солях существует возможность таутомерных превращений (лактим-лактамного и амин-иминного). Спектральные данные (ИК, ЯМР) позволяют установить отдельные элементы структуры (наличие в ИК спектре полосы поглощения карбонильной группы; в ПМР-спектре сигналы протонов NH), однако их недостаточно для полной интерпретации структур такого типа. Окрашенность цвиттер-ионных солей, представляющих собой кристаллические вещества желто-зеленого цвета [1], позволяет предположить, что динитрометильная группа несет отрицательный заряд. Данные рентгеноструктурных исследований цвиттер-ионных динитрометильных производных 1,3,5-триазина, которые могли бы оказать помощь в интерпретации структур, отсутствуют. Для восполнения этого пробела исследована молекулярная структура цвиттер-ионной соли **1**:



Экспериментальная часть. Соединение **1** получено замещением метоксильной группы на гидроксильную при действии водного раствора гидроксида калия на калиевую соль 2-пиперидино-4-метокси-6-динитрометил-1,3,5-триазина [1] (5 молей гидроксида калия на 1 моль ка-

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

Т а б л и ц а 1

Относительные координаты и тепловые параметры атомов соединения 1

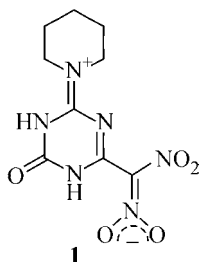
Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{экв}	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{экв}
O20	0,06843(3)	0,63270(4)	0,96022(4)	0,0579(2)	N17	0,41642(4)	0,66556(5)	0,80146(4)	0,0428(2)
O19	0,35654(3)	0,76948(4)	0,82195(4)	0,0572(2)	C3	0,31115(4)	0,48480(5)	0,88580(4)	0,0320(2)
O18	0,49308(4)	0,68380(4)	0,75182(4)	0,0651(2)	C13	0,39636(4)	0,52825(5)	0,83391(4)	0,0357(2)
O16	0,43369(4)	0,34075(5)	0,72778(4)	0,0828(3)	C1	0,23412(4)	0,30791(5)	0,97160(4)	0,0350(2)
O15	0,58131(4)	0,40643(5)	0,87905(4)	0,0721(3)	C8	0,31644(5)	0,06217(6)	0,98579(5)	0,0576(3)
N6	0,14883(3)	0,40502(4)	0,98395(4)	0,0406(2)	C5	0,14242(4)	0,54595(5)	0,94715(4)	0,0389(3)
N2	0,31660(3)	0,34940(4)	0,92324(3)	0,0363(2)	C12	0,15194(5)	0,11543(6)	1,06563(6)	0,0692(4)
N4	0,22556(3)	0,58192(4)	0,89516(3)	0,0378(2)	C9	0,38706(5)	-0,01946(6)	1,09510(6)	0,0595(3)
N14	0,47605(4)	0,41717(4)	0,81259(4)	0,0390(2)	C11	0,22239(7)	0,03522(7)	1,17448(7)	0,0906(5)
N7	0,23543(4)	0,17357(4)	1,00875(4)	0,0453(2)	C10	0,30361(6)	-0,08021(7)	1,15517(6)	0,0676(4)

левой соли) с последующим подкислением реакционной массы, содержащей дикалиевую соль 2-пиперидино-4-гидрокси-6-динитрометил-1,3,5-триазина, соляной кислотой до pH 3—4 и отфильтровыванием цвиттер-ионной соли **1**. ИК спектр (KBr, ν , см^{-1}): 1730 (C=O); ^1H ЯМР спектр (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 7,32 (1H, с, NH), 11,34 (1H, с, NH). Кристаллы **1** ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_5$; $M = 284,23$) выращены из смеси метанол—вода (1:1), моноклинные: $a = 11,526(1)$, $b = 9,211(1)$, $c = 12,182(1)$ Å; $\beta = 110,69^\circ$, $V = 1209,9(2)$ Å³, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/n$, вычисленная плотность 1,560 г/см³.

Дифракционное исследование проводили при температуре 293 К с использованием дифрактометра Enraf-Nonius "Каппа CCD" (MoK $_{\alpha}$ -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\text{max}} = 26,43^\circ$). Структуру расшифровывали прямым методом по программе SIR-92 [2] и уточняли сначала в изотропном, а затем в анизотропном приближении по программе SHELX-97 [3]. Окончательные значения факторов расхожимости $R = 0,059$ и $R_w = 0,069$ по 2041 независимому отражению с $I > 3\sigma(I)$.

Все атомы водорода помещены в вычисленные положения и уточнены по схеме "наездника". Все расчеты проводили по комплексу программ MAXUS [4]. Относительные координаты и тепловые параметры атомов в соединении **1** приведены в табл. 1, значения длин связей и валентные углы — в табл. 2, торсионные углы — в табл. 3. Молекулярное строение соединения **1** показано на рисунке.

Результаты и их обсуждение. Данные PCA свидетельствуют о том, что соединение **1** имеет строение цвиттер-ионной соли 2-пиперидино-4-динитрометил-1,3,5-триазин(1H,5H)-6-она:



Анализ данных PCA соединения **1** выявил целый ряд интересных особенностей. Молекула в целом непланарна и состоит из пиперидинового фрагмента, имеющего конформацию кресла, плоского 1,3,5-триазинового цикла, с которым связана некопланарная динитрометильная группа. В ней одна нитрогруппа сопряжена с циклом и лежит в плоскости цикла 1,3,5-триазина, вторая развернута относительно плоскости цикла на угол 80° . Протонизация атомов азота N4 и N6 цикла 1,3,5-триазина, а также лактим-лактамина таутомерная перегруппировка приводят к тому, что длины связей C1—N6, N6—C5, C5—N4 и N4—C3 примерно на 0,03—0,04 Å длин-

Т а б л и ц а 2

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

Связь	d	Связь	d	Связь	d
O20—C5	1,2195(5)	N2—C1	1,3388(5)	C3—C13	1,4011(6)
O19—N17	1,2556(5)	N4—C3	1,3630(5)	C8—C9	1,4949(8)
O18—N17	1,2460(5)	N4—C5	1,3631(5)	C12—C11	1,4841(9)
O16—N14	1,2020(5)	N14—C13	1,4583(6)	C9—C10	1,5071(8)
O15—N14	1,2012(5)	N7—C1	1,3158(6)	C11—C10	1,4892(8)
N6—C1	1,3762(5)	N7—C8	1,4790(6)	N6—H6	0,926
N6—C5	1,3668(6)	N7—C12	1,4712(6)	N4—H4	0,939
N2—C3	1,3218(6)	N17—C13	1,3689(6)		
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
C1—N6—C5	122,64(4)	O19—N17—C13	119,09(4)	N2—C1—N7	119,75(4)
C3—N2—C1	117,82(4)	O18—N17—C13	119,07(4)	N7—C8—C9	111,22(4)
C3—N4—C5	121,78(4)	N2—C3—N4	122,46(4)	O20—C5—N6	122,60(4)
O16—N14—O15	122,53(4)	N2—C3—C13	118,02(4)	O20—C5—N4	122,70(4)
O16—N14—C13	118,28(4)	N4—C3—C13	119,51(4)	N6—C5—N4	114,70(4)
O15—N14—C13	119,18(4)	N14—C13—N17	114,55(4)	N7—C12—C11	111,07(5)
C1—N7—C8	121,24(4)	N14—C13—C3	117,77(4)	C8—C9—C10	112,28(4)
C1—N7—C12	125,06(4)	N17—C13—C3	127,66(4)	C12—C11—C10	112,98(6)
C8—N7—C12	113,47(4)	N6—C1—N2	120,55(4)	C9—C10—C11	110,87(5)
O19—N17—O18	121,84(4)	N6—C1—N7	119,70(4)		

Т а б л и ц а 3

Торсионные углы φ , град. в молекуле соединения **1**

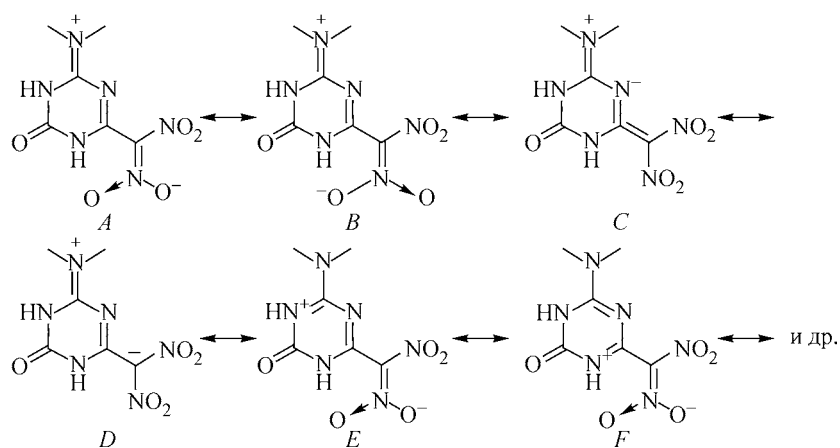
Угол	φ	Угол	φ	Угол	φ
C1—N6—C5—O20	-178,51(7)	O16—N14—C13—N17	-101,14(6)	O19—N17—C13—N14	-176,41(6)
C5—N6—C1—N2	0,79(4)	O16—N14—C13—C3	79,89(5)	O19—N17—C13—C3	2,45(4)
C1—N6—C5—N4	1,23(4)	O15—N14—C13—N17	77,98(5)	O18—N17—C13—N14	4,00(4)
C5—N6—C1—N7	-179,93(7)	O15—N14—C13—C3	-100,99(6)	O18—N17—C13—C3	-177,15(7)
C3—N2—C1—N6	-1,51(4)	C8—N7—C1—N6	173,42(7)	N2—C3—C13—N14	6,80(4)
C1—N2—C3—N4	0,19(4)	C8—N7—C1—N2	-7,29(4)	N2—C3—C13—N17	-172,02(7)
C3—N2—C1—N7	179,21(6)	C1—N7—C8—C9	131,50(6)	N4—C3—C13—N14	-172,68(6)
C1—N2—C3—C13	-179,28(6)	C12—N7—C1—N6	-0,71(4)	N4—C3—C13—N17	8,49(4)
C3—N4—C5—O20	177,19(7)	C12—N7—C1—N2	178,57(7)	N7—C8—C9—C10	52,49(5)
C3—N4—C5—N6	-2,55(4)	C1—N7—C12—C11	-131,40(7)	N7—C12—C11—C10	-53,82(6)
C5—N4—C3—N2	1,97(4)	C12—N7—C8—C9	-53,74(5)	C8—C9—C10—C11	-52,34(6)
C5—N4—C3—C13	-178,57(6)	C8—N7—C12—C11	54,06(5)	C12—C11—C10—C9	53,13(6)

нее связей C—N в гетероароматическом цикле 1,3,5-триазина [5, 6]. Таким образом, фрагмент C1—N6—C5(O20)—N4—C3 по своим параметрам сходен с циануровой кислотой [7], имеющей строение циклического амида. Оставшаяся часть цикла 1,3,5-триазина C1—N2—C3 сопряжена с экзоциклической связью C1—N7 цикла пиперидина, а также через экзоциклическую связь C3—C13 с нитрогруппой O18—N17—O19 динитрометильного фрагмента. Это приводит к тому, что длины связей C1—N7, N2—C3, C3—C13, C13—N17, N17—O18, N17—O19, участвующих в сопряжении, в большей или меньшей степени отличаются от целочисленных двойных и одинарных связей.

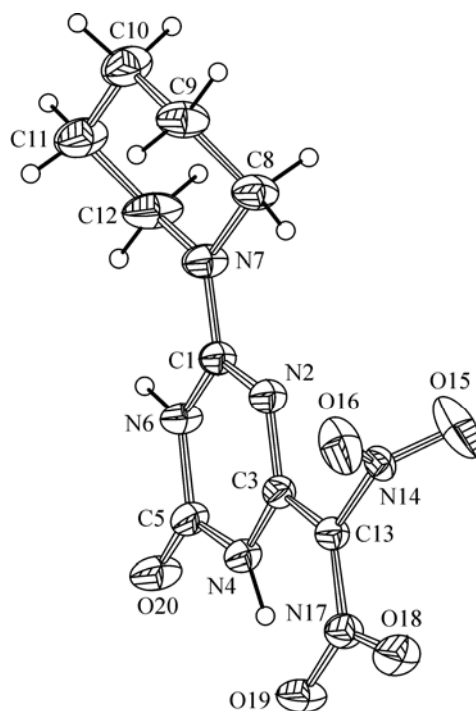
Молекулярная структура соединения **1**

Еще одной интересной особенностью является строение динитрометильного фрагмента. При протонизации дикалиевой соли 2-пиперидино-4-гидрокси-6-динитрометил-1,3,5-триазина происходит изменение конформации и сопряжения в динитрометильном фрагменте. Например, в дикалиевой соли 5-динитрометилтетразоло[1,5- α]-1,3,5-триазин-7-она [8] (это единственные на настоящий момент данные РСА соли динитрометильного производного 1,3,5-триазина) динитрометильный анион плоский и развернут относительно плоскости цикла 1,3,5-триазина на угол 76° . В молекуле соединения **1** из двух нитрогрупп в динитрометильном фрагменте одна нитрогруппа (O18—N17—O19) сопряжена с циклом 1,3,5-триазина и образует внутримолекулярную водородную связь N4—H4...O19 (параметры водородной связи: N4—H4 0,939 Å, H4...O19 1,966 Å, N4...O19 2,648 Å, \angle N4—H4...O19 $127,86^\circ$). В нитрогруппе, сопряженной с циклом 1,3,5-триазина, длины связей N—O близки к аналогичным в анионах нитро- и гем-динитросоединений [9, 10], в то время как в несопряженной нитрогруппе (O15—N14—O16) связи N—O короче на 0,04—0,05 Å и соответствуют длинам связей нитрогруппы, не участвующей в делокализации отрицательного заряда [9, 10]. Подобное нарушение копланарности нитрогрупп в динитрометильном анионе описано для калиевой соли N-метил- α,α -динитроацетамида [11].

Реальную делокализацию положительного и отрицательного зарядов в цвиттер-ионной соли **1** можно представить только набором резонансных структур, из которых, очевидно, структуры *A* и *B* вносят наиболее существенный вклад:



Таким образом, обнаружен ряд особенностей в строении молекулы **1**: сильная деформация цикла 1,3,5-триазина, вызванная, с одной стороны, лактим-лактаным таутомерным превращением, с другой стороны, сильным сопряжением экзоциклического атома азота пиперидинового цикла и одной нитрогруппы динитрометильного фрагмента; изменение конформации динитрометильной группы за счет сопряжения одной нитрогруппы с циклом 1,3,5-триазина и образования внутримолекулярной водородной связи между атомом кислорода нитрогруппы и атомом водорода, соединенным с атомом азота цикла 1,3,5-триазина.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахарев В.В., Гидаспов А.А., Екимова Е.В. и др. // Материалы докл. Междунар. научно-технич. и методич. конф. "Современные проблемы технической химии", КГТУ, Казань, 2004. – С. 273 – 278.
2. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo S., Viterbo D. // Acta Crystallogr. Sec. A. – 1991. – **47** – P. 744.
3. Sheldrick G.M. SHELXL-97. – University of Gottingen, Germany, 1997.
4. Mackay S., Gilmore C.J., Edwards C., Stewart N., Shakland K. MaXus . Computer Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. – Nonius, Netherlands, MacScience, Japan and University of Glasgow. 1999.
5. Khan A.A., Wismach C., Jones P.G., Streubel R. // Acta Crystallogr. – 2003. – **E59**. – P. 1757 – 1758.
6. Гидаспов А.А., Бахарев В.В., Качановская Е.В. и др. // Хим.-фарм. журн. – 2004. – **38**, № 8. – С. 9 – 15.
7. Verschoor G.C., Keulen E. // Acta Crystallogr. – 1971. – **B27**. – P. 134 – 145.
8. Федоров Б.С., Фадеев М.А., Гидаспов А.А. и др. // Химия гетероцикл. соед. – 2005. – № 2. – С. 259 – 266.
9. Новиков С.С., Швехгеймер Г.А., Севостьянова В.В., Шляпочников В.А. Химия алифатических и алициклических нитросоединений. – М.: Химия, 1974. – С. 328 – 332.
10. Целинский И.В., Шугалей И.В., Щербинин М.Б. Физическая химия нитросоединений. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1985. – С. 34 – 38.
11. Григорьева Н.В., Марголис Н.В., Целинский И.В. и др. // Журн. структур. химии. – 1971. – **12**, № 4. – С. 739 – 741.