

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.874

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 2-МЕТОКСИ-4-ПИРРОЛИДИНИЛ-6-ТРИНИТРОМЕТИЛ-1,3,5-ТРИАЗИНА

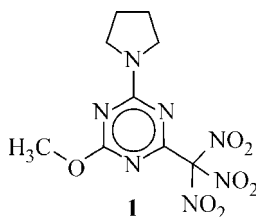
© 2008 В. В. Бахарев^{1*}, А. А. Гидаспов¹, И. А. Литвинов²,
Е. В. Миронова²¹Самарский государственный технический университет²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

Статья поступила 25 апреля 2007 г.

Выполнено рентгеноструктурное исследование 2-метокси-4-пирролидинил-6-тринитрометил-1,3,5-триазина. Кристаллы триклинные; $C_9H_{11}N_7O_7$; $M = 329,25$; $a = 8,536(1)$, $b = 9,378(2)$, $c = 9,7401(8)$ Å; $\alpha = 79,13(1)$, $\beta = 73,974(8)$; $\gamma = 72,76(1)^\circ$; $V = 710,8(2)$ Å³, $d_c = 1,54$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа $P\bar{1}$. Молекула в целом планарна за исключением пирролидинового цикла, имеющего конформацию "twist". В кристалле не обнаружено значимых π — π -взаимодействий и водородных связей типа C—H...N или C—H...O, так что упаковка молекул в кристалле стабилизируется лишь за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

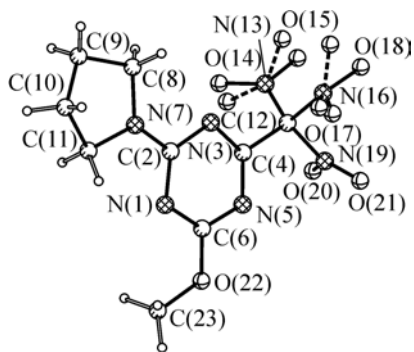
Ключевые слова: органическая химия, структура кристаллов, 2-метокси-4-пирролидинил-6-тринитрометил-1,3,5-триазин.

Продолжая изучение структуры полинитрометильных производных 1,3,5-триазина методом РСА, нами было исследовано строение 2-метокси-4-пирролидинил-6-тринитрометил-1,3,5-триазина (**1**). До настоящего момента все рентгеноструктурные исследования тринитрометильных производных 1,3,5-триазина были проведены для бис-тринитрометильных соединений, содержащих в качестве третьего заместителя гидрокси- [1], *трет*-бутиламино- [2] и метокси-группу [3]. Таким образом, строение монотринитрометильных производных 1,3,5-триазина до настоящего времени методом РСА не изучалось.



Экспериментальная часть. Соединение **1** синтезировано взаимодействием 2-пирролидинил-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина с метанолом в присутствии карбоната калия [4]. Кристаллический образец получен кристаллизацией из дихлорэтана. Рентгеноструктурный анализ кристаллов **1** проведен при 20 °С на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (λMoK_α -излучение ($\lambda = 0,71073$ Å), графитовый монохроматор). Падения интенсивностей трех контрольных отражений за время съемки эксперимента не наблюдалось. Определение параметров элементарной ячейки и предварительная обработка экспериментальных данных выполнены с использованием программы MolEN [5] на ЭВМ DEC Alpha Station 200. Структура расшифрована прямым методом с помощью программы SIR [6]

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



Пространственное строение молекулы соединения **1** в кристалле (в разупорядоченных нитрогруппах положения с меньшей заселенностью показаны штрихами)

и уточнена вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении с использованием программы SHELX-97 [7] из комплекса программ WinGX [8]. Координаты атомов водорода при атомах углерода рассчитаны на основе стереохимических критериев и уточнены по модели "наездника". Все рисунки и анализ межмолекулярных взаимодействий выполнены с помощью программы PLATON [9].

Кристаллы **1** бесцветные прозрачные призматические, триклинные; $C_9H_{11}N_7O_7$; $M = 329,25$; $a = 8,536(1)$, $b = 9,378(2)$, $c = 9,7401(8)$ Å; $\alpha = 79,13(1)$, $\beta = 73,974(8)$, $\gamma = 72,76(1)^\circ$; $V = 710,8(2)$ Å³, $d_c = 1,54$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа $P\bar{1}$, $\omega/2\theta$ -сканирование. Угол сканирования $2,19^\circ < \theta < 26,29^\circ$. Измерено 2832 независимых отражения, 1745 из которых с $I \geq 2\sigma$. Учет поглощения не проводился ($\mu(\text{Mo}) = 1,3$ см⁻¹). Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,047$ и $R_w = 0,127$ по 1745 рефлексам с $F > 2\sigma(F^2)$. Координаты атомов и структурные параметры **1** депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (CCDC 639125). Исследование монокристалла **1** проведено в Отделении рентгеноструктурных исследований Центра коллективного пользования САЦ на базе Лаборатории дифракционных методов исследования ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Результаты и обсуждение. В асимметрической части элементарной ячейки кристалла содержится одна молекула 2-метокси-4-пирролидинил-6-тринитрометил-1,3,5-триазины **1** (см. рисунок).

В молекуле **1** найдена разупорядоченность двух нитрогрупп N(13)O(14)O(15) и N(16)O(17)O(18) по двум положениям с относительной заселенностью 0,74 и 0,26 для первой группы и 0,59 и 0,41 для второй. Некоторые необходимые для обсуждения структуры геометрические параметры молекулы соединения **1** (в том числе для разупорядоченных нитрогрупп) приведены в таблице.

Триазиновый цикл молекулы **1** плоский в пределах $0,012(2)$ Å. Величина угла разворота метоксигруппы относительно цикла 1,3,5-триазины невелика и составляет $3,4(4)^\circ$, поэтому в целом можно считать весь фрагмент N(1)—C(2)—N(3)—C(4)—N(5)—C(6)—O(22)—C(23) плоским (согласно расчетам программы PLATON этот фрагмент плоский в пределах $0,029(x)$ Å). В состав этого фрагмента также можно включить атом азота N(7) пирролидинового цикла и атом C(12) тринитрометильной группы, которые отклонены от этой плоскости на незначительные величины: $-0,041(2)$ и $-0,044(2)$ Å соответственно. Тринитрометильный фрагмент имеет конформацию *пропеллера* как для нитрогрупп с большей, так и с меньшей заселенностью. Длины связей N—O всех нитрогрупп находятся в пределах $1,18$ — $1,22$ Å (за исключением N(16)—O(18) и N(16)—O(18A)*, длины которых составляют $1,250(7)$ Å и $1,25(1)$ Å соответственно, однако и эта величина согласуется с данными [1—3]). По своим параметрам (длины связей, валентные углы) фрагмент N(3)C(4)C(12)N(5) соединения **1** аналогичен такому же фрагменту цикла 1,3,5-триазины, соединенному с тринитрометильными группами в бис-тринитрометильных производных [1—3], фрагмент N(3)C(2)N(7)N(1) аналогичен фрагменту цикла, соединенному с экзоциклическим *трет*-бутиламинным заместителем в 2-*трет*-бутиламино-4,6-бис(тринитро-метил)-1,3,5-триазине [2], фрагмент N(5)C(6)O(22)N(1) аналогичен фрагменту цикла, соединенному с метоксигруппой в 2-метокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазине [3]. Таким образом, в молекуле **1** цикл 1,3,5-триазины с экзоциклическими связями C(4)—C(12), C(2)—N(7), C(6)—O(22) как бы "собирается" из трех фрагментов, очень близких по параметрам к аналогичным фрагментам в описанных бис-тринитрометил-1,3,5-триазинах [1—3].

* Длины связей в разупорядоченных нитрогруппах молекулы обозначены буквой А.

Избранные длины связей (\AA), валентные и торсионные углы (град.) в молекуле **1**

Длина связи			
N(1)—C(2)	1,360(3)	N(16)—C(12)	1,513(4)
N(1)—C(6)	1,312(3)	N(19)—C(12)	1,534(4)
N(3)—C(4)	1,307(3)	O(14)—N(13)	1,18(1)
N(3)—C(2)	1,360(3)	O(14A)—N(13)	1,18(3)
N(5)—C(6)	1,349(3)	O(15)—N(13)	1,209(5)
N(5)—C(4)	1,310(3)	O(15A)—N(13)	1,20(4)
N(7)—C(2)	1,320(3)	O(17)—N(16)	1,22(2)
C(4)—C(12)	1,523(3)	O(17A)—N(16)	1,15(3)
O(22)—C(6)	1,324(3)	O(18)—N(16)	1,250(7)
N(13)—C(12)	1,529(3)	O(18A)—N(16)	1,25(1)
Валентный угол			
C(2)N(1)C(6)	114,5(2)	N(5)C(4)C(12)	114,7(2)
C(2)N(3)C(4)	112,4(2)	O(22)C(6)N(5)	112,5(2)
N(1)C(6)N(5)	127,2(2)	O(22)C(6)N(1)	120,3(2)
C(4)N(5)C(6)	111,1(2)	N(13)C(12)N(16)	110,1(2)
N(1)C(2)N(3)	124,0(2)	N(13)C(12)N(19)	106,9(2)
N(3)C(4)N(5)	130,9(2)	N(13)C(12)C(4)	111,1(2)
N(1)C(2)N(7)	117,7(2)	N(16)C(12)N(19)	105,7(2)
N(3)C(2)N(7)	118,4(2)	N(16)C(12)C(4)	111,8(2)
N(3)C(4)C(12)	114,5(2)	N(19)C(12)C(4)	111,0(2)
Торсионный угол			
C(23)O(22)C(6)N(1)	3,4(3)	N(3)C(4)C(12)N(13)	63,5(3)
C(23)O(22)C(6)N(5)	-176,5(2)	N(5)C(4)C(12)N(19)	3,0(3)
C(2)N(3)C(4)C(12)	177,85(19)	N(3)C(4)C(12)N(16)	60,0(3)
C(6)N(5)C(4)C(12)	-179,5(2)	N(3)C(4)C(12)N(19)	177,7(2)
C(8)N(7)C(2)N(1)	-175,1(2)	N(5)C(4)C(12)N(13)	115,8(2)
C(8)N(7)C(2)N(3)	4,8(3)	N(5)C(4)C(12)N(16)	120,7(2)

Пирролидиновый цикл имеет конформацию *твист*, атомы C(9) и C(10) отклонены от плоскости N(7)C(8)C(11) в противоположные стороны на расстояния $-0,129(4)$ и $0,398(4)$ \AA соответственно.

Необходимо отметить, что в кристалле соединения **1** не обнаружено значимых π — π -взаимодействий и водородных связей типа C—H \cdots N или C—H \cdots O. Таким образом, упаковка молекул в кристалле данного соединения стабилизируется лишь за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Фонду содействия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shastin A.V., Godovikova T.I., Golova S.P. et al. // Mendeleev Commun. – 1995. – N 1. – P. 17 – 18.
2. Шастин А.В., Годовикова Т.И., Голова С.П. и др. // Химия гетероцикл. соед. – 1995. – № 5. – С. 679–688.
3. Гудаснов А.А., Кукушкин И.К., Калинов Б.А. // Вест. СамГТУ. Техн. науки. – 2006. – **46**. – С. 159 – 161.
4. Бахарев В.В., Гудаснов А.А. // Изв. Самарского НЦ РАН. Спецвыпуск "Химия и химическая технология". – Самара: СНЦ РАН, 2004. – С. 190 – 196.
5. Straver L.H., Schierbeek A.J., MolEN. Structure Determination System. Nonius B.V. Delft. Netherlands. – 1994. 1, 2.
6. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Viterbo D. // Acta Crystallogr. Sec. A. – 1991. – **47**. – P. 744 – 748.
7. Sheldrick G.M. SHELXL-97 a computer program for crystal structure determination. University of Göttingen, Germany, 1997.
8. Farrugia L.J. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 837 – 838.
9. Spek A.L. // Acta Crystallogr. Sec. A. – 1990. – **46**. – P. 34 – 41.