

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.874

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КАЛИЕВОЙ СОЛИ  
2,4-ДИ-ИЗО-ПРОПОКСИ-6-ДИНИТРОМЕТИЛ-1,3,5-ТРИАЗИНА© 2007 В.В. Бахарев<sup>1\*</sup>, А.А. Гидаспов<sup>1</sup>, И.А. Литвинов<sup>2</sup>, Е.В. Миронова<sup>2</sup><sup>1</sup>Самарский государственный технический университет<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

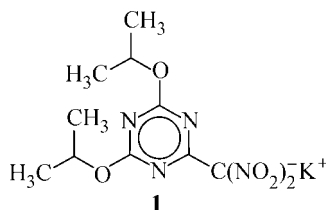
Статья поступила 30 ноября 2006 г.

С доработки — 20 апреля 2007 г.

Выполнено рентгеноструктурное исследование калиевой соли 2,4-ди-изо-пропокси-6-динитрометил-1,3,5-триазина. Кристаллы моноклинные:  $C_{10}H_{14}N_5O_6 \cdot K^+$ ;  $M = 339,36$ ;  $a = 9,645(2)$ ,  $b = 8,803(2)$ ,  $c = 17,686(3)$  Å;  $\beta = 92,50(2)^\circ$ ;  $V = 1500,2(5)$  Å<sup>3</sup>,  $d_c = 1,50$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , пространственная группа  $P2_1/a$ . Анион 2,4-ди-изо-пропокси-6-динитрометил-1,3,5-триазина неплоский. 1,3,5-Триазиновый гетероцикл плоский, угол между ним и динитрометильным фрагментом составляет  $87,9(5)^\circ$ . Катион калия находится в общем положении, имеет координационное число 7 и связан с четырьмя молекулами 2,4-ди-изо-пропокси-6-динитрометил-1,3,5-триазина. За счет координационных связей в кристалле образуются бесконечные слои.

**Ключевые слова:** органическая химия, структура кристаллов, калиевая соль 2,4-ди-изо-пропокси-6-динитрометил-1,3,5-триазина.

В настоящем сообщении приведены результаты рентгеноструктурного исследования калиевой соли 2,4-ди-изо-пропокси-6-динитрометил-1,3,5-триазина (**1**), продолжающего работы по изучению структур солей динитрометильных производных 1,3,5-триазина, содержащих в цикле различные алкоксильные и аминные заместители [ 1, 2 ].



**Экспериментальная часть.** Соединение **1** синтезировано по реакции денитрования 2,4-ди-изо-пропокси-6-тринитрометил-1,3,5-триазина иодидом калия в метаноле [ 3 ]. 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 четырехкрупном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 ( $CuK_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,54184$  Å, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Падения интенсивностей трех контрольных отражений за время съемки эксперимента не наблюдалось. Структура расшифрована прямым методом по программе SIR [ 4 ] и уточнена вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении по программе SHELX-97 [ 5 ]. Координаты атомов водорода рассчитаны на основе стереохимических критериев и уточнены по модели "наездника". Все расчеты проведены с использованием

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

Т а б л и ц а 1

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

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>экв</sub>	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>экв</sub>
K1	0,1627(1)	-0,1039(1)	0,04860(6)	0,0354(4)	N9	0,5965(4)	-0,0391(5)	0,0978(2)	0,029(1)
O10	0,4602(4)	0,3302(4)	0,0971(2)	0,043(1)	C1	0,2399(5)	0,0208(6)	0,2297(2)	0,026(2)
O11	0,6077(4)	0,2394(5)	0,0193(2)	0,047(1)	C3	0,4086(5)	0,1105(6)	0,3079(2)	0,026(2)
O12	0,6643(4)	-0,0523(4)	0,0392(2)	0,043(1)	C5	0,4455(5)	0,0866(5)	0,1846(2)	0,022(1)
O13	0,5779(4)	-0,1512(4)	0,1400(2)	0,042(1)	C7	0,5377(5)	0,0949(6)	0,1201(2)	0,023(2)
O14	0,4456(3)	0,1462(5)	0,3790(2)	0,037(1)	C15	0,5889(5)	0,1886(6)	0,3990(3)	0,034(2)
O18	0,1151(3)	-0,0350(4)	0,2124(2)	0,034(1)	C16	0,5828(7)	0,3002(9)	0,4628(4)	0,072(3)
N2	0,2792(4)	0,0561(5)	0,3003(2)	0,029(1)	C17	0,6684(7)	0,0489(8)	0,4196(4)	0,070(3)
N4	0,4972(4)	0,1271(5)	0,2527(2)	0,028(1)	C19	0,0147(5)	-0,0535(6)	0,2709(3)	0,033(2)
N6	0,3180(4)	0,0351(5)	0,1690(2)	0,030(1)	C20	-0,1245(6)	-0,0653(8)	0,2284(4)	0,060(3)
N8	0,5377(4)	0,2238(5)	0,0761(2)	0,028(1)	C21	0,0501(7)	-0,1929(7)	0,3176(3)	0,056(2)

комплекса программ WinGX [ 6 ]. Параметры ячейки и экспериментальные данные были получены с использованием программы MolEN [ 7 ] на ЭВМ DEC Alpha Station 200. Все рисунки и анализ межмолекулярных взаимодействий выполнены с помощью программы PLATON [ 8 ].

Кристаллы соединения **1** бесцветные прозрачные призматические моноклинные;  $C_{10}H_{14}N_5O_6 \cdot K^+$ ;  $M = 339,36$ ;  $a = 9,645(2)$ ,  $b = 8,803(2)$ ,  $c = 17,686(3)$  Å;  $\beta = 92,50(2)^\circ$ ;  $V = 1500,2(5)$  Å<sup>3</sup>,  $d_c = 1,50$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , пространственная группа  $P2_1/a$ . Угол сканирования  $2,50 < \theta < 74,22^\circ$ . Измерено 3037 независимых отражений, 1473 из которых с  $I > 2\sigma(I)$ . Проведен эмпирический учет поглощения  $\mu(CuK\alpha) = 34,7$  см<sup>-1</sup>. Окончательные значения факторов расходимости  $R = 0,059$  и  $R_w = 0,125$  по 1473 рефлексам с  $F^2 \geq 4\sigma(I^2)$ . Структура депонирована в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (CCDC 621726). 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.** Анионная часть соединения **1** непланарна. Угол между динитрометильным фрагментом и 1,3,5-триазиновым циклом больше, чем в анионах 2,4-диамино-6-динитрометил-1,3,5-триазина [ 1 ] и 2-диметиламино-4-метокси-6-динитрометил-1,3,5-триазина [ 2 ] и составляет  $87,9(5)^\circ$ . Геометрические параметры динитрометильного аниона молекулы **1** лежат в пределах, определенных на основе данных PCA для динитрометильных анионов различных соединений [ 1, 2, 9, 10 ]. Две нитрогруппы немного развернуты относительно друг друга на угол  $10,0(3)^\circ$ , но в целом динитро-фрагмент плоский в пределах  $0,073(4)$  Å, атом C7 отклонен от этой плоскости на  $0,144(4)$  Å (см. рис. 1).

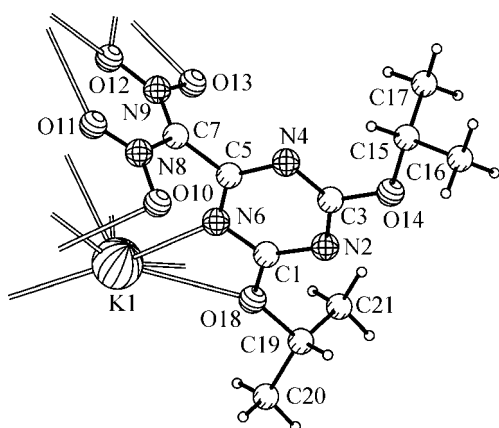
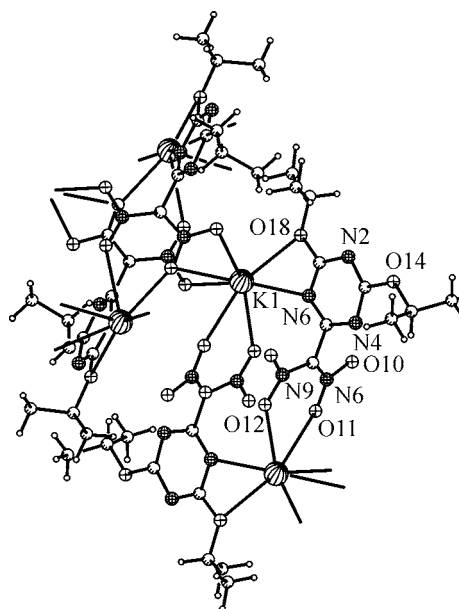
1,3,5-Триазиновый гетероцикл плоский (в пределах  $0,011(4)$  Å), практически неискаженный шестиугольник: различие в длинах связей C—N в цикле очень незначительно (менее  $0,02$  Å); углы при атомах азота ( $114 \pm 0,35^\circ$ ) и углерода ( $126 \pm 0,4^\circ$ ) также достаточно близки. По-видимому, это обусловлено практически одинаковым электронным влиянием сильно сопряженной с циклом *изо*-пропокси-группы и несопряженной динитрометильной группы. Сильное сопряжение неподеленных электронных пар атомов кислорода *изо*-пропокси-групп приводит к значительному уменьшению длины связей C1—O18 и C3—O14, которые по величине становятся сравнимы с длинами связей C—N цикла 1,3,5-триазина (см. табл. 2).

Соединение **1** кристаллизуется в виде соли, в которой катион калия находится в общем положении и является семикоординированным (рис. 2).

Каждый катион калия связан с четырьмя молекулами 2-динитрометил-4,6-диизопропокси-1,3,5-триазина. При этом две связи образуются с участием атома кислорода O18 одной из *изо*-пропокси-групп и атома азота N6 триазинового цикла первой молекулы, еще две — с участием

Длины связей  $d$ , Å и валентные углы  $\omega$ , град. в кристалле соединения **1**

Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
K1—O18	3,015(3)	O10—N8	1,264(6)	O18—C19	1,456(6)	N8—C7	1,376(6)
K1—N6	2,828(4)	O11—N8	1,242(5)	N2—C1	1,326(5)	N9—C7	1,374(7)
K1—O10 <sup>a</sup>	2,849(4)	O12—N9	1,255(5)	N2—C3	1,338(6)	C5—C7	1,478(6)
K1—O11 <sup>c</sup>	2,829(4)	O13—N9	1,254(5)	N4—C3	1,333(6)	C15—C16	1,499(9)
K1—O12 <sup>c</sup>	2,704(4)	O14—C3	1,330(5)	N4—C5	1,332(5)	C15—C17	1,486(9)
K1—O12 <sup>d</sup>	3,031(4)	O14—C15	1,460(6)	N6—C1	1,344(5)	C19—C20	1,513(8)
K1—O13 <sup>d</sup>	2,836(4)	O18—C1	1,323(6)	N6—C5	1,328(6)	C19—C21	1,510(8)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
O18—K1—N6	44,5(1)	C3—N4—C5	114,0(4)	N2—C1—N6	125,7(4)		
O11 <sup>a</sup> —K1—O12 <sup>a</sup>	57,1(1)	K1—N6—C1	105,3(3)	O14—C3—N2	113,0(4)		
O12 <sup>b</sup> —K1—O13 <sup>b</sup>	43,5(1)	K1—N6—C5	139,4(3)	O14—C3—N4	120,8(4)		
C3—O14—C15	120,1(4)	C1—N6—C5	114,3(4)	N2—C3—N4	126,2(4)		
C16—C15—C17	113,2(5)	O10—N8—O11	120,3(4)	N4—C5—N6	125,9(4)		
O18—C19—C20	104,9(4)	O10—N8—C7	115,5(4)	N4—C5—C7	118,1(4)		
O18—C19—C21	109,7(4)	O11—N8—C7	124,2(4)	N6—C5—C7	116,1(3)		
C20—C19—C21	113,0(5)	O12—N9—O13	120,8(4)	N8—C7—N9	122,4(4)		
K1—O18—C1	97,0(2)	O12—N9—C7	123,6(4)	N8—C7—C5	119,5(4)		
K1—O18—C19	142,5(3)	O13—N9—C7	115,7(4)	N9—C7—C5	116,7(4)		
C1—O18—C19	120,3(3)	O18—C1—N2	121,6(4)	O14—C15—C16	106,4(4)		
C1—N2—C3	113,9(4)	O18—C1—N6	112,7(3)	O14—C15—C17	108,7(5)		

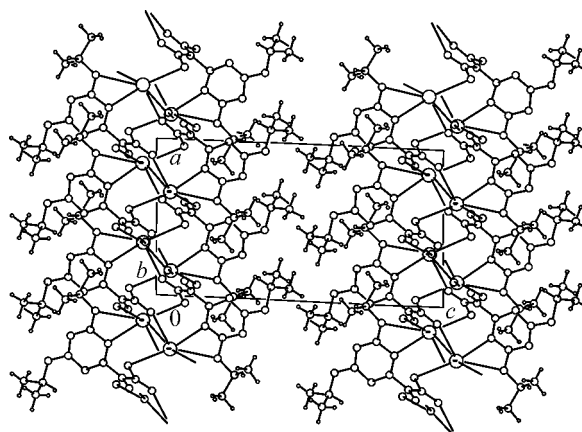
Примечание. Симметрические преобразования: <sup>a</sup>  $1-x, -y, -z$ ; <sup>b</sup>  $-1/2+x, -1/2-y, z$ .Рис. 1. Геометрия молекулы соединения **1** в кристалле. Независимая часть кристаллической ячейкиРис. 2. Координация атома калия в кристалле соединения **1**

Т а б л и ц а 3

Параметры коротких контактов в кристалле соединения 1

D—H...A	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	DHA, град.	Операции симметрии
Межмолекулярные короткие контакты					
C15—H15...N2	0,98	2,540	3,427(7)	150,6	$1/2+x, 1/2-y, z$
C20—H202...O10	0,96	2,465	3,242(8)	138,0	$-1/2+x, 1/2-y, z$
Внутримолекулярные короткие контакты					
C15—H15...N4	0,98	2,385	2,751(6)	101,4	—
C21—H213...N2	0,96	2,608	3,137(8)	115,0	—

Рис. 3. Слои молекул соединения 1 в кристалле, образованные за счет координационных связей. Вид вдоль кристаллографической оси  $0y$



двух атомов кислорода O12 и O13 одной нитрогруппы второй молекулы, две другие — за счет двух атомов кислорода O11 и O12 разных нитрогрупп третьей молекулы. Наконец, последняя координационная связь образуется с участием атома кислорода O10 одной из нитрогрупп четвертой молекулы (см. рис. 2). Таким образом, конфигурацию катиона калия

можно описать как искаженный *одношпичный октаэдр* [11]. За счет такой координации образуются слои соответствующих молекул, состоящие из чередующихся четырех- (KOCN и  $\text{KO}_2\text{N}$ ) и шестичленных ( $\text{KO}_2\text{N}_2\text{C}$ ) циклов и располагающиеся параллельно плоскости  $ab$  кристалла (рис. 3). Четырехчленные циклы являются плоскими (в пределах 0,049(5) и 0,077(5) Å соответственно), а шестичленный цикл имеет конформацию *конверт* (фрагмент  $\text{O}_2\text{N}_2\text{C}$  является плоским в пределах 0,054(5) Å, атом калия отклонен от этой плоскости на расстояние 0,927(5) Å).

В кристалле соединения 1 обнаружены межмолекулярные короткие контакты C—H...N- и C—H...O-типов (табл. 3), наличие которых не приводит к связыванию друг с другом слоев молекул, образующихся за счет координации, а лишь стабилизирует структуру слоя. Можно также отметить, что имеются внутримолекулярные короткие контакты C—H...N-типа (см. табл. 3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахарев В.В., Гидаснов А.А., Литвинов И.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2006. — 47, № 4. — С. 788 — 792.
2. Бахарев В.В., Гидаснов А.А., Литвинов И.А. и др. // Там же. — 2008. — 49, № 1.
3. Бахарев В.В., Гидаснов А.А., Екимова Е.В. и др. // Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции "Современные проблемы технической химии". — 2004. КГТУ. Казань. — С. 273 — 278.
4. Altomare A., Casciarano G., Giacovazzo S., Viterbo D. // Acta Crystallogr. Sec. A. — 1991. — 47. — P. 744.
5. Sheldrick G.M. SHELXL-97 a computer program for crystal structure determination. University of Göttingen, Germany, 1997.
6. Farrugia L.J. // J. Appl. Crystallogr. — 1999. — 32. — P. 837.
7. Straver L.H., Schierbeek A.J. MolEN. Structure Determination System. Nonius B.V. Delft. Netherlands. — 1994. 1, 2.
8. Spek A.L. // Acta Crystallogr. Sec. A. — 1990. — 46. — P. 34.
9. Новиков С.С., Швехгеймер Г.А., Севостьянова В.В., Шляпочников В.А. Химия алифатических и алициклических нитросоединений. — М.: Химия, 1974.
10. Целинский И.В., Шугалей И.В., Щербинин М.Б. Физическая химия нитросоединений. — Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1985.
11. Киперт Д. Неорганическая стереохимия: Пер. с англ. — М.: Мир, 1985.