

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:547.574

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 5-МЕТИЛ-N-ФЕНИЛ-1,3,4-ТИАДИАЗОЛ-2-АМИНА

© 2011 Ю.М. Чумаков¹, В.И. Цапков^{2*}, Б.Я. Антосяк¹, А.П. Гуля²,
С.А. Паломарес-Санчес³¹Институт прикладной физики АН Молдавии, Кишинев²Молдавский государственный университет, Кишинев³Автономный Университет Сан Луис Потоси, Мексика

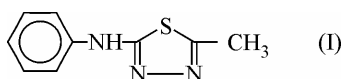
Статья поступила 29 сентября 2010 г.

Определена кристаллическая структура 5-метил-N-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-амина (I). Молекула соединения I является неплоской, среднеквадратичная плоскость ее фенильного цикла ориентирована относительно плоского тиадиазольного фрагмента под углом 22,8°. Исследуемое вещество в кристалле образует бесконечные цепочки за счет трансляции вдоль направления *a*, в которых молекулы связаны между собой связями типа N—H...N и C—H...N. В кристалле, помимо ван-дер-ваальсова взаимодействия, между цепочками осуществляется также X—H...Sg (π -кольцо) взаимодействие.

Ключевые слова: тиадиазол, тиосемикарбазон пировиноградной кислоты, биологическая активность.

Производные тиадиазола находят широкое применение в медицине в качестве лекарственных препаратов, химических средств защиты растений, в производстве красителей, ингибиторов коррозии металлов и лигандов в координационной химии [1]. Установлено, что во многих случаях полезные свойства таких веществ хорошо согласуется с их строением. В связи с этим синтез и изучение структурных особенностей новых производных тиадиазола представляет как научный, так и практический интерес.

Эксперимент показал, что при нагревании спиртового раствора, содержащего 4-фенилтиосемикарбазид и пировиноградную кислоту, взятых в молярном отношении 1:1, в реакционной смеси образуется вещество состава C₉H₉N₃S, являющееся 5-метил-N-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-амином (I).



По-видимому, в этих условиях реакция между исходными веществами не останавливается на стадии образования 4-фенилтиосемикарбазона пировиноградной кислоты, а продолжается до декарбоксилирования и гетероциклизации с участием атома серы и завершается образованием I.

Целью настоящей работы является установление структурных особенностей тиадиазола I.

Экспериментальная часть. Соединение I получено по следующей методике: к раствору, содержащему 10 ммоль 4-фенилтиосемикарбазид в 40 мл этанола, при перемешивании и нагревании на водяной бане (50—55 °С) прибавляют раствор, содержащий 10 ммоль пировиноградной кислоты в 10 мл этилового спирта. При этом образуется раствор светло-оранжевого

* E-mail: vtsapkov@gmail.com

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнение структуры I

Формула	$C_9H_9N_3S$
Мол. масса	191,25
Температура, К	293(2)
Излучение λ , Å	0,71069
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$
Z	4
a, b, c , Å	6,010(1), 7,370(2), 20,560(4)
β , град.	93,43(3)
V , Å ³	909,0(3)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,397
μ , мм ⁻¹	0,308
$F(000)$	400
Размеры кристалла, мм	0,23×0,20×0,15
Область сбора данных по θ , град.	2,94—27,79
Интервалы индексов отражений	$-7 \leq h \leq 7, -9 \leq k \leq 8, -26 \leq l \leq 22$
Измерено отражений	7248
Независимых отражений	2134 ($R_{\text{int}} = 0,0765$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	1240
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	123
GOOF (все отражения)	1,003
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	$R_1 = 0,0544$
wR_2 (по всему массиву)	$wR_2 = 0,1633$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	0,425 / -0,343

цвета, из которого при медленном выпаривании в течение суток выпадает мелкокристаллическое вещество белого цвета (выход 54 %), которое отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают небольшим количеством этанола и сушат на воздухе. Его состав установлен на основании данных элементного анализа. Найдено, % : С 56,40, Н 4,59, N 21,90, S 16,62. Для $C_9H_9N_3S$ вычислено, % : С 56,52, Н 4,74, N 21,97, S 16,76.

Соединение I хорошо растворимо в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, а при нагревании — в воде и спиртах. Его монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены перекристаллизацией исследуемого вещества из этанола.

Рентгендифракционный эксперимент проведен на дифрактометре Nonius Каппа CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, комнатная температура). Съемку проводили методом φ/ω -сканирования. Структура соединения I решена прямым методом и уточнена МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по программам SHELX-97 [2]. Атомы водорода включены в уточнение в геометрически рассчитанных позициях, а их температурные факторы U_H приняты в 1,2 раза большими, чем у связанных с ними атомов углерода и азота. Основные параметры эксперимента, решение и уточнение структур приведены в табл. 1, а некоторые межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2. Координаты базисных атомов исследованных структур депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 785085). Геометрические расчеты и рисунки выполнены с помощью программы PLATON [3], для представления упаковок структур оставлены только те атомы водорода, которые участвуют в водородных связях (рис. 1). Для анализа полученных структур использовались данные Кембриджского банка данных (версия 5.30) [4, 5].

Межатомные расстояния и валентные углы для соединения I

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
S(1)—C(8)	1,729(3)	N(3)—C(1)	1,353(3)	C(4)—C(5)	1,384(4)
S(1)—C(1)	1,741(2)	N(3)—C(2)	1,415(3)	C(5)—C(6)	1,371(4)
N(1)—C(1)	1,309(3)	C(2)—C(3)	1,373(3)	C(6)—C(7)	1,394(3)
N(1)—N(2)	1,388(3)	C(2)—C(7)	1,392(3)	C(8)—C(9)	1,499(4)
N(2)—C(8)	1,291(3)	C(3)—C(4)	1,380(3)		
Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
C(8)—S(1)—C(1)	87,5(1)	N(3)—C(1)—S(1)	120,5(2)	C(6)—C(5)—C(4)	119,2(2)
C(1)—N(1)—N(2)	111,8(2)	C(3)—C(2)—C(7)	119,1(2)	C(5)—C(6)—C(7)	121,0(2)
C(8)—N(2)—N(1)	114,0(2)	C(3)—C(2)—N(3)	117,8(2)	C(2)—C(7)—C(6)	119,5(2)
C(1)—N(3)—C(2)	128,0(2)	C(7)—C(2)—N(3)	123,1(2)	N(2)—C(8)—C(9)	124,8(2)
N(1)—C(1)—N(3)	126,1(2)	C(2)—C(3)—C(4)	121,2(2)	N(2)—C(8)—S(1)	113,3(2)
N(1)—C(1)—S(1)	113,4(2)	C(3)—C(4)—C(5)	120,1(2)	C(9)—C(8)—S(1)	121,9(2)

Обсуждение результатов. Молекула соединения I является неплоской, среднеквадратичная плоскость ее фенильного цикла $A(C(2)—C(7))$ ориентирована относительно плоского тиадиазольного фрагмента $B(S(1)N(1)N(2)C(1)C(8))$ под углом $22,8^\circ$, а отклонения атомов от определяемых ими вышеуказанных плоскостей не превышает $0,004$ и $0,008 \text{ Å}$ соответственно. При этом атомы азота N(3) и углерода C(9) лежат практически в плоскости тиадиазольного кольца, их отклонения от него составляют $0,008$ и $0,001 \text{ Å}$. Появление метильной группы в тиадиазольном фрагменте приводит к уменьшению длины связи S(1)—C(8) ($1,729(3)$) по сравнению с таковой в производных 1,3,4-тиадиазола [7] ($1,741(3)$) и [8] ($1,752(4)$) на $0,013$ и $0,023 \text{ Å}$ соответственно. Остальные межатомные расстояния в данном цикле согласуются с цитированными литературными данными.

Соединение I в кристалле образует бесконечные цепочки за счет трансляции вдоль направления a , в которых молекулы связаны между собой связями типа N—H...N и C—H...N. При этом в данном соединении наблюдается также внутримолекулярная водородная связь C(7)—H(7)...N(1) (рис. 2, табл. 3). В кристалле, помимо ван-дер-ваальсова взаимодействия, между цепочками осуществляется также X—H...Cg(π -кольцо) взаимодействие ($H\cdots Cg < 3,0 \text{ Å}$, $\gamma < 30,0^\circ$, где γ — угол между вектором HCg и нормалью к ароматическому циклу [3]). Так, для C(6)—H(6)...Cg(A) взаимодействия расстояние между атомом H(6) и центроидом A равно $2,83 \text{ Å}$, а значение угла γ составляет $9,0^\circ$.

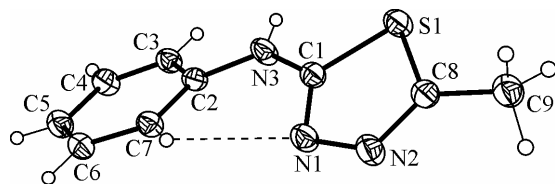


Рис. 1. Строение молекулы I

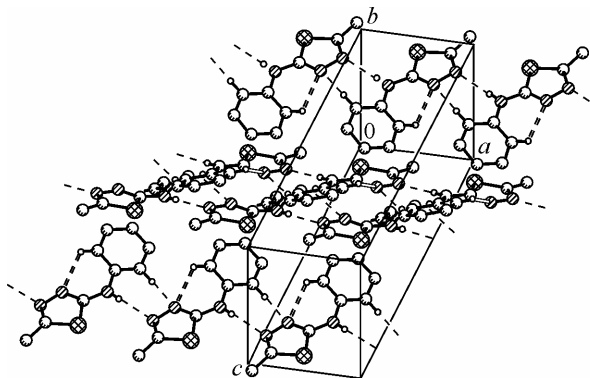


Рис. 2. Фрагмент структуры I

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры водородных связей для соединения I

Связь D—H...A	d, Å			Угол, град. D—H—A	Операция симметрии
	D—H	H...A	D...A		
N3—H1...N2	0,77	2,31	3,089	178	-1+x, y, z
C3—H3...N1	0,93	2,49	3,342	152	-1+x, y, z
C7—H7...N1	0,93	2,39	2,965	119	x, y, z

Таким образом, проведенное исследование показало, что реакция конденсации 4-фенилтиосемикарбазида с пировиноградной кислотой в горячем этаноле не завершается образованием 4-фенилтиосемикарбаза пировиноградной кислоты, а продолжается до декарбоксилирования и гетероциклизации с участием атома серы и завершается образованием 5-метил-N-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-амина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – Минск : Белоруссия, 1987. – 2. – С. 528.
2. Sheldrick G.M. SHELX-97. Program for the Refinement of Crystal Structure. – University of Gottingen, Germany, 1997.
3. Spek A.L. // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – 36. – P. 7.
4. Bruno I.J., Cole J.C., Edginton P.R. et al. // Acta Crystallogr. B. – 2002. – 58. – P. 389.
5. Allen F.H. // Acta Crystallogr. B. – 2002. – 58. – P. 380.
6. Addison A.W., Rao J., Reedijk J. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1984. – P. 1349.
7. Mrozek A., Karolak-Wojciechowska J., Amielb P., Barbe J. // J. Mol. Struct. – 2000. – 524. – P. 159 – 167.
8. Carvalho S.A., Lopes F.A.S., Salomão K. et al. // Bioorgan. & Med. Chem. – 2008. – 16. – P. 413 – 421.