ЖУРНАЛ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ

2012. Том 53, № 5 *Сентябрь – октябрь* *С. 1031 – 1034*

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.495.9:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 1-ФЕНИЛ-2-НИТРОГУАНИДИНА

А.М. Астахов[1], А.Д. Васильев[2], В.А. Ревенко[1]

[1]*Сибирский государственный технологический университет, Красноярск,* e-mail: alexastachov@mail.ru
[2]*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск*

Статья поступила 26 декабря 2011 г.

Молекулярная структура 1-фенил-2-нитрогуанидина не планарна, но содержит два практически плоских фрагмента — нитрогуанильную и фенильную группы. В отличие от ранее изученных нитрогуанидинов, в 1-фенил-2-нитрогуанидине нитрогруппа развернута в сторону вторичной аминогруппы. Несмотря на это структурные параметры нитрогуанильной группы мало отличаются от таковых для нитрогуанидина и его алкилпроизводных. В бензольном цикле не наблюдается симметрии в геометрических параметрах, что объясняется межмолекулярным взаимодействием с соседней молекулой.

Ключевые слова: нитримины, нитрогуанидин, рентгеноструктурный анализ, строение молекул.

К настоящему времени в литературе опубликованы структурные данные для нитрогуанидина и более чем десятка его производных [1]. Строение нитрогуанидина и его монозамещенных производных в целом сходно. Общими особенностями являются: близкая к планарной геометрия нитрогуанильного фрагмента, стабилизированная внутримолеклярной водородной связью, и делокализация π-электронной плотности по нитрогуанильному фрагменту, а в ряде случаев и по заместителю [2]. Вследствие перераспределения электронной плотности длины связей C—N, N—N и N—O имеют промежуточные значения между величинами, характерными для соответствующих одинарных и двойных связей, а формально двойная связь $C{=}NNO_2$ в действительности не является не только двойной, а, наоборот, оказывается наиболее длинной C—N связью [1, 3—5]. В связи с этим традиционные валентные формулы нитрогуанидина и его производных не отражают их строения, по крайней мере в кристаллическом состоянии [6]. Во всех нитрогуанидинах, для которых известны структурные данные, нитрогруппа ориентирована на первичную аминогруппу, в противоположную сторону от заместителя вторичной аминогруппы.

В настоящей работе рассматривается кристаллическая и молекулярная структура 1-фенил-2-нитрогуанидина (I), определенная рентгеновским методом.

Экспериментальная часть. Соединение I синтезировано по ранее описанному методу [7]. Прозрачные иглы, пригодные для рентгеноструктурного исследования, получены перекристаллизацией вещества из этанола.

Интенсивности 1313 отражений (1238 независимых) измерены на автодифрактометре KM-4 (KUMA-diffraction) при температуре 300(1) K (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор, переменное θ/2θ-сканирование). Модель структуры найдена прямыми методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении (изотропное для водородных атомов) по комплексу программ SHELX-97 [8]. Атомы водорода локализованы на разностном синтезе электронной плотности, и их положения уточнялись далее в условиях жесткой связи с основным атомом.

© Астахов А.М., Васильев А.Д., Ревенко В.А., 2012

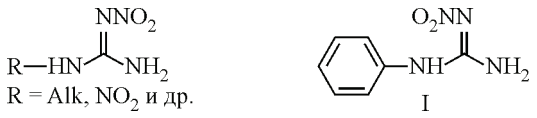
Таблица 1

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

Связь	*d*	Связь	*d*	Связь	*d*
N(1)—N(2)	1,336(2)	C(2)—C(3)	1,372(2)	C(6)—C(7)	1,380(3)
N(2)—C(1)	1,360(2)	C(3)—C(4)	1,392(3)	C(7)—C(2)	1,380(2)
C(1)—N(3)	1,323(2)	C(4)—C(5)	1,361(3)	N(1)—O(1)	1,250(2)
C(1)—N(4)	1,321(2)	C(5)—C(6)	1,364(3)	N(1)—O(2)	1,231(2)
N(3)—C(2)	1,430(2)				
Угол	**ω**	**Угол**	**ω**	**Угол**	**ω**
N(1)—N(2)—C(1)	119,9(1)	N(3)—C(2)—C(7)	120,8(2)	C(6)—C(7)—C(2)	119,4(2)
N(2)—C(1)—N(3)	126,4(1)	C(2)—C(3)—C(4)	118,9(2)	C(7)—C(2)—C(3)	120,4(2)
N(2)—C(1)—N(4)	112,9(1)	C(3)—C(4)—C(5)	120,8(2)	N(2)—N(1)—O(1)	123,8(1)
N(3)—C(1)—N(4)	120,7(1)	C(4)—C(5)—C(6)	120,0(2)	N(2)—N(1)—O(2)	115,6(1)
C(1)—N(3)—C(2)	125,3(1)	C(5)—C(6)—C(7)	120,5(2)	O(1)—N(1)—O(2)	120,6(1)
N(3)—C(2)—C(3)	118,7(2)				

Кристаллы соединения I моноклинные, пр. гр. $P2_1/n$, $a = 7{,}1079(8)$, $b = 10{,}225(2)$, $c = 11{,}945(2)$ Å, $\beta = 103{,}29(1)°$, $V = 844{,}89(5)$ Å^3, $Z = 4$, $d_{выч} = 1{,}416$ г/см^3, $\mu_{Cu} = 0{,}92$ мм$^{-1}$, $M = 180{,}17$. Результирующие значения: $wR2 = 10{,}33$; $S = 1{,}55$ по всем отражениям и $R1 = 0{,}037$ по 1033 отражениям с $|F| > 4\sigma_F$. Межатомные расстояния и валентные углы для неводородных атомов приведены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение. Общий вид молекулярной геометрии соединения I показан на рис. 1. Сразу обращает на себя внимание тот факт, что, в отличие от ранее изученных нитрогуанидинов, нитрогруппа в соединении **I** развернута на содержащую заместитель вторичную аминогруппу.



В целом молекула соединения I не планарна, но содержит два практически плоских фрагмента — нитрогуанильную и фенильную группы. Отклонение от плоскости, проходящей через атомы C(1), N(1)—N(4), O(1) и O(2), составляет 0,043(1) Å (среднеквадратичное) и 0,064(1) Å (максимальное).

Как и в других нитриминах [1], длины связей C—N, N—N и N—O в нитрогуанильном фрагменте соединения I имеют промежуточные значения между величинами, характерными для соответствующих одинарных и двойных связей (см. табл. 1), что свидетельствует о делокализации *p*-электронной плотности. Формально двойная связь C(1)—N(2) также является наиболее длинной связью C—N в нитрогуанильной группе.

Угол между плоскостями нитрогуанильной и фенильной группами составляет 64,30(5)°. Такая взаимная ориентация двух групп препятствует их сопряжению за счет перекрывания π-орбиталей, которое могло бы быть при общей планарной геометрии молекулы. Длина связи N(3)—C(2) между нитрогуанильной и фенильной группами составляет 1,430(2) Å, что под-

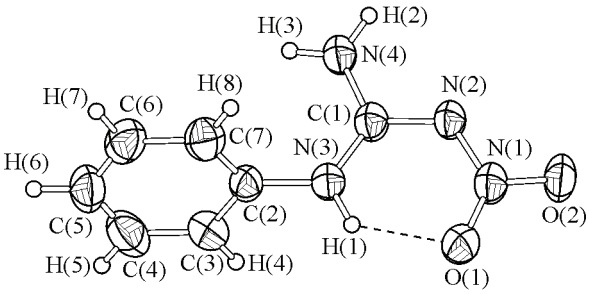


Рис. 1. Молекулярное строение соединения **I**

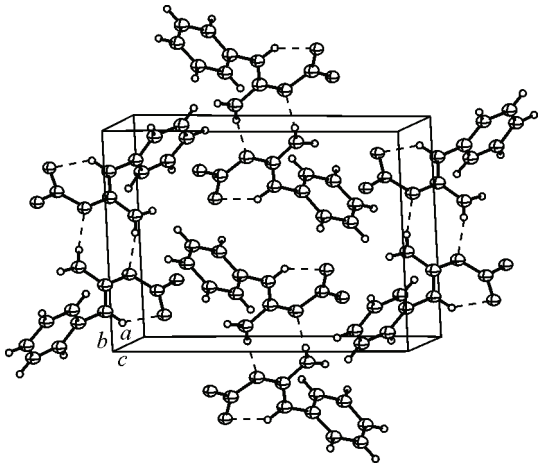


Рис. 2. Упаковка молекул в кристалле соединения **I**. Штриховыми линиями показаны внутри- и межмолекулярные водородные связи

тверждает отсутствие сквозного сопряжения в молекуле. В свою очередь, это объясняет отсутствие влияния взаимной ориентации нитрогруппы и заместителя у аминогруппы на значения геометрических параметров в нитрогуанильном фрагменте молекулы соединения **I**. Величина *ipso*-угла C(7)—C(2)—C(3), являющегося функцией электроотрицательности заместителя, составляет 120,4(2)° и находится в середине интервала 113—125°, наблюдаемого для молекул других ароматических соединений [9], что соответствует электроноакцепторным свойствам нитрогуанильной группы.

Среднее значение длины связи C—C в фенильной группе 1,375(3) Å, что несколько меньше, чем в других ароматических соединениях [1]; в нитробензоле, например, эта величина составляет 1,390 Å [10]. Сами значения длин связей C—C варьируются в довольно широком диапазоне: от 1,361(3) Å для связи C(4)—C(5) до 1,392(3) Å для связи C(3)—C(4). Обращает на себя внимание отсутствие симметрии в геометрических параметрах фенильной группы. Отсутствие попарной эквивалентности связей C(2)—C(3)/C(2)—C(7), C(3)—C(4)/C(6)—C(7) и C(4)—C(5)/C(5)—C(6) и соответствующих валентных углов, при наличии только одного заместителя в бензольном цикле, нельзя объяснить внутримолекулярными причинами. Причиной этого может быть только межмолекулярное взаимодействие. Анализ кристаллического строения соединения **I** (рис. 2) показал наличие межмолекулярных контактов O(2)…C(3) 3,116(3) Å и N(1)…C(3) 3,265(2) Å. Указанные межатомные расстояния находятся на границе допустимых интервалов (3,11 и 3,27 Å для контактов O…C и N…C соответственно), рекомендованных в работе [11] в качестве верхней границы ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Участие электронной плотности *p*-орбитали атома углерода C(3) в межмолекулярном контакте ослабляет ее участие в делокализации электронной плотности внутри бензольного цикла, что приводит к увеличению длины связи C(3)—C(4). В свою очередь это приводит к перераспределению электронной плотности по всему бензольному кольцу. Таким образом, межмолекулярное взаимодействие между нитро- и фенильной группами соседних молекул в кристалле соединения **I** позволяет объяснить наблюдаемую неэквивалентность в геометрических параметрах фенильной группы соединения **I**. Дополнительно в пользу этого свидетельствуют данные ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии [12]. В спектрах соединения **I** в растворе DMSO-d_6 описанное межмолекулярное взаимодействие отсутствует и наблюдается обычная для монозамещенных производных бензола попарная эквивалентность химических сдвигов сигналов от атомов C(3)/C(7), C(4)/C(6) и H(4)/H(8), H(5)/H(7).

Таблица 2

Геометрические характеристики межмолекулярных водородных связей NH…A *в кристаллической структуре соединения* **I** (*длины связей в* Å, *углы в* град.)

N—H	A	*d*(N—H)	*d*(H…A)	∠NHA	*d*(N…A)
N(3)—H(1)	O(1)	0,86	1,94	129	2,570(2)
N(4)—H(2)	N(2)*	0,86	2,13	174	2,989(2)

* N2: (–*x*, –*y*+1, –*z*).

Параметры внутримолекулярной водородной связи N(3)—H(1)…O(1) в соединении **I** (табл. 2) находятся на уровне значений, наблюдаемых для нитрогуанидина и его алкилпроизводных [3—5]. В кристалле молекулы соединения **I** связаны попарно двумя межмолекулярными водородными связями N(4)—H(2)…N(2). Такой тип межмолекулярного связывания также типичен для нитрогуанидинов [3—5].

Таким образом, в целом строение соединения **I** во многом соответствует строению нитрогуанидина и его алкилпроизводных, влияние арильного заместителя практически не сказывается на структурных параметрах нитрогуанильного фрагмента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Allen F.H.* // Acta Crystallogr. – 2002.– **B58**. – P. 380 – 388.
2. *Vasiliev A.D., Astachov A.M., Molokeev M.S. et al.* // Acta Crystallogr. – 2003. – **C59**. – P. o550 – o552.
3. *Bracuti A.J.* // J. Chem. Crystallogr. – 1999. – **29**. – P. 671 – 676.
4. *Nordenson S.* // Acta Crystallogr. – 1981. – **B37**. – P. 1543 – 1547.
5. *Vasiliev A.D., Astachov A.M., Molokeev M.S. et al.* // Acta Crystallogr. – 2003. – **E59**. – P. o193 – o194.
6. *Астахов А.М., Дюгаев К.П., Кузубов А.А., и др.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 2. – С. 216 – 226.
7. *Астахов А.М., Ревенко В.А., Бука Э.С.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2005. – **48**, вып. 8. – С. 39 – 41.
8. *Sheldrick G.M.* // SHELX-97 Release 97-2. University of Göttingen, Germany, 1998.
9. *Симонетта М., Гавезотти А., Кучицу К. и др.* Молекулярные структуры: прецизионные методы исследования. – М.: Мир, 1997. – С. 522 – 523.
10. *Boese R., Bläser D., Nussbaumer M., Krygowski T.M.* // Struct. Chem. – 1992. – **3**. – P. 363 – 368.
11. *Зефиров Ю.В., Зоркий П.М.* // Успехи химии. – 1989. – **58**. – С. 713 – 746.
12. *Астахов А.М., Ревенко В.А., Рубайло А.И. и др.* // Докл. I Всерос. конф. "Перспективы создания и применения конденсированных энергетических систем". – Бийск: Изд-во БТИ АлтГТУ, 2006. – С. 13 – 16.