

УДК 548.737:632.954

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА N-(О-ХЛОРБЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛ)- N'-(4-МЕТОКСИ- 6-ИЗОПРОПИЛ-1,3,5-ТРИАЗИН-2-ИЛ) МОЧЕВИНЫ — МОДЕЛИ ПЕСТИЦИДА ИЗ КЛАССА СУЛЬФОНИЛМОЧЕВИН

Д. С. ЮФИТ, Ю. Т. СТРУЧКОВ, А. Н. КОРНИЛОВ,
М. А. АМАНОВА, В. И. СОРОКИН, В. Н. КНЯЗЕВ,
В. Н. ДРОЗД

(Кафедра органической химии)

Проведено рентгеноструктурное исследование N-(о-хлорбензолсульфонил)-N'-(4-метокси-6-изопропил-1,3,5-триазин-2-ил) мочевины. Показано, что стерическое влияние изопропильной группы не приводит к изменению конформации молекулы в кристалле по сравнению с молекулой хлорсульфурана. Обсуждается система водородных связей в кристалле изучаемого соединения.

Производные арилсульфонилгетерилмочевин (АСГМ) в последнее время привлекают особое внимание в связи с их гербицидными свойствами и рострегулирующей активностью [2]. В продолжение изучения молекулярного строения АСГМ и систем водородных связей в их структурах нами проведено рентгеноструктурное исследование соединения (I) (схема 1).

Ранее [1, 3] нами было описано строение производных АСГМ (II) и (III), первое из которых известно как гербицидный препарат хлорсульфурон. Эти соединения в кристаллической форме характеризуются сложной системой внутри- и межмолекулярных водородных связей, которая значительно варьирует в зависимости от деталей строения соединений. При использовании ме-

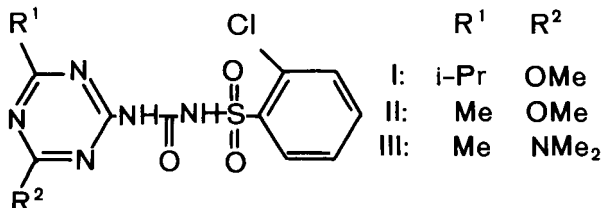


Схема 1.

тогда ПМР было установлено [4], что хлорсульфурон (II) в растворах существует в виде двух конформа-

ций (IIa) и (IIб), стабилизированных внутримолекулярной водородной связью (схема 2).

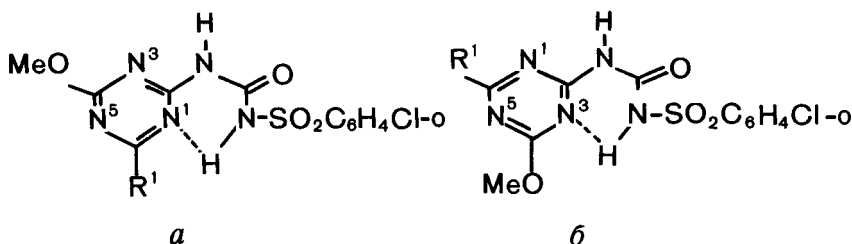


Схема 2.

Авторы полагают, что взаимное превращение этих конформаций осуществляется путем поворота триазинового кольца, вследствие чего водородная связь «переключается» с атома азота N (1) на атом N (3) и наоборот, причем ΔG^\ddagger и ΔH^\ddagger равны ~ 55 и 44 кДж/моль.

Вполне возможно, что неодинаковая биологическая активность АСГМ в зависимости от строения в значительной степени может определяться различными прочностью и конфигурацией водородных связей конкретного соединения с рецепторами ферментов.

Как показало рентгеноструктурное исследование хлорсульфурона (II), кристаллы которого были выращены из ацетонитрила, молекула этого соединения имеет конформацию (IIa) [3], а в кристалле молекулы объединены межмолекулярными водородными связями в centrosymmetric димеры. Попытки вырастить полиморфную кристаллическую модификацию, в которой бы реализовывалась конформация (IIб), оказались безуспешными.

Можно было предположить, что, заменяя метильную группу в триазиновом кольце более объемистыми

алкильными радикалами за счет стерического отталкивания заместителей, удастся дестабилизировать конформацию (a) в кристалле. Нами из смеси циклогексан — хлористый метилен (1:1) был выращен кристалл аналога хлорсульфурона, в котором метильная группа заменена изопропильной (I), однако сделанное предположение не подтвердилось, и в данном случае в кристалле реализовалась конформация (a).

Общий вид молекулы (I) показан на рис. 1, длины связей и валентные углы в ней приведены в табл. 1 и 2.

Строение исследованной молекулы оказалось весьма сходным с найденным для соединений (II) и (III). Длины связей и валентные углы в арилсульфонилмочевинных фрагментах молекул (I) — (III) совпадают в пределах погрешностей, а конформация этих частей молекул, описываемая в молекуле (I) торсионными углами N(1)SC(9)C(10) — $75,1^\circ$ и C(1)N(1)SC(9) — $69,0^\circ$, отличается незначительно и хорошо совпадает с обычной геометрией арилсульфонамидов, подробно проанализированной в [5]. В молекуле (I), как и в изученных нами ра-

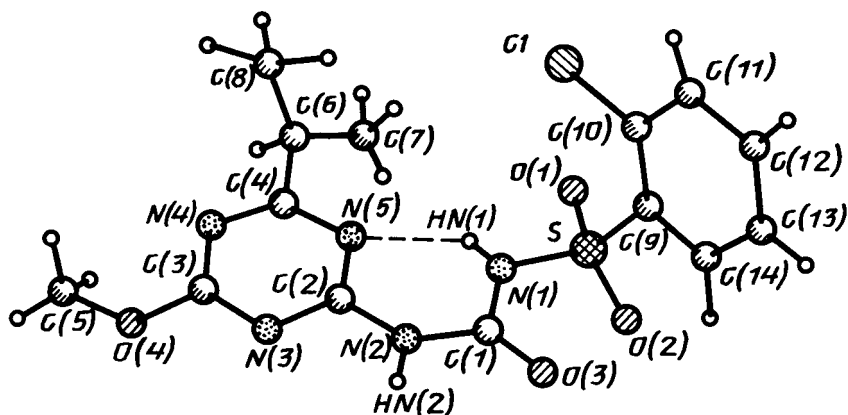


Рис. 1. Общий вид и нумерация атомов в молекуле (I).

нее структурах (II) и (III), сохраняется внутримолекулярная Н-связь N(1)—H(N1)...N(5), геометрические параметры которой (N...N 2,644(6), N—H 0,76(4), N...H 2,06(4) Å, угол N—H...N 134(1)°) близки к найденным в молекулах (II) и (III). Эта Н-связь замыкает плоский 6-членный цикл, характерный для изученных нами производных АСГМ. Отметим, что в молекуле (I), как и в (II), во внутримо-

лекулярной Н-связи участвует атом N(5), противоположный в триазиновом цикле наиболее электронодонорному метокси-заместителю и несущий частичный отрицательный заряд. Меньшее различие электронодонорных свойств заместителей в молекуле (I) (MeO < Me₂N, i—Pr > Me) приводит и к уменьшению различия в длинах связей в триазиновом цикле, величины которых в молекулах (I)—(III) варьируют

Таблица I

Длины связей d (Å) в молекуле (I)

Связь	d	Связь	d
S—N(1)	1,634(5)	N(5)—C(4)	1,346(5)
S—O(1)	1,417(3)	O(3)—C(1)	1,200(5)
S—O(2)	1,420(4)	O(4)—C(3)	1,322(7)
S—O(9)	1,757(5)	O(4)—C(5)	1,453(7)
Cl—C(10)	1,730(5)	C(4)—C(6)	1,506(7)
N(1)—C(1)	1,372(6)	C(6)—C(7)	1,495(16)
N(2)—C(1)	1,387(7)	C(6)—C(8)	1,467(14)
N(2)—C(2)	1,379(5)	C(9)—C(10)	1,383(8)
N(3)—C(2)	1,322(7)	C(9)—C(14)	1,399(6)
N(3)—C(3)	1,337(5)	C(10)—C(11)	1,408(10)
N(4)—C(3)	1,327(6)	C(11)—C(12)	1,382(8)
N(4)—C(4)	1,325(7)	C(12)—C(13)	1,351(10)
N(5)—C(2)	1,335(6)	C(13)—C(14)	1,384(8)

Валентные углы ω (градусы) в молекуле (I)

Угол	ω	Угол	ω
N(1)—S—O(1)	105,1(2)	N(3)—C(3)—O(4)	113,5(4)
N(1)—S—O(2)	109,3(3)	N(4)—C(3)—O(4)	119,9(4)
O(1)—S—O(2)	118,6(2)	N(4)—C(4)—N(5)	124,3(4)
N(1)—S—C(9)	104,1(2)	N(4)—C(4)—C(6)	117,8(4)
O(1)—S—C(9)	111,4(2)	N(5)—C(4)—C(6)	117,9(5)
O(2)—S—C(9)	107,3(2)	C(4)—C(6)—C(7)	114,1(5)
S—N(1)—C(1)	123,4(3)	C(4)—C(6)—C(8)	109,8(6)
C(1)—N(2)—C(2)	130,9(4)	C(7)—C(6)—C(8)	116,2(9)
C(2)—N(3)—C(3)	113,3(4)	S—C(9)—C(10)	124,1(3)
C(3)—N(4)—C(4)	114,9(4)	S—C(9)—C(14)	117,1(4)
C(2)—N(5)—C(4)	114,7(4)	C(10)—C(9)—C(14)	118,8(5)
C(3)—O(4)—C(5)	117,7(5)	Cl—C(10)—C(9)	122,1(4)
N(1)—C(1)—N(2)	115,5(4)	Cl—C(10)—C(11)	118,2(4)
N(1)—C(1)—O(3)	123,7(5)	C(9)—C(10)—C(11)	119,7(4)
N(2)—C(1)—O(3)	120,8(5)	C(10)—C(11)—C(12)	119,9(7)
N(2)—C(2)—N(3)	114,8(4)	C(11)—C(12)—C(13)	120,5(7)
N(2)—C(2)—N(5)	118,9(5)	C(12)—C(13)—C(14)	120,5(5)
N(3)—C(2)—N(5)	126,2(4)	C(9)—C(14)—C(13)	120,6(5)
N(3)—C(3)—N(4)	126,5(5)		

соответственно в интервалах 1,322—1,346, 1,30—1,42 и 1,321—1,363 Å. В то же время связи N(3)—C(2) и N(4)—C(4) остаются самыми короткими в гетероцикле, отражая вклад хиноидной структуры с частичным разделением зарядов [1]. Изопропильная группа в молекуле (I) расположена несимметрично по отношению к плоскости гетероцикла: торсионные углы N(5)C(4)C(6)C(7) и N(5)C(4)C(6)C(8) равны соответственно 24,2 и —108,5°.

Если молекулярная геометрия соединений (I)—(III) достаточно близка, то упаковка молекул в кристалле (I) значительно отличается от найденной в изученных нами ранее структурах (II) и (III). В кристалле (II) акцептором в межмолекулярной Н-связи с аминным атомом N(2) является атом О карбонильной группы, в (III) — один из атомов азота триазинового цикла, а молекулы в обоих случаях образуют Н-связанные димеры. В структуре

(I) реализуется еще один вариант образования межмолекулярной Н-связи: акцептором в ней выступает атом О(2) сульфонильной группы, а молекулы объединены этими Н-связями (N(2)...O(2') 2,947(5), N(2)—H 0,81(5), H...O(2'), 2,14(5) Å, угол N(2)—H...O(2') 174,5°) в бесконечные цепи, направленные вдоль оси b. На рис. 2 показана проекция фрагмента такой цепи на плоскость ХУО.

Экспериментальная часть

Кристаллы (I) (C₁₄H₁₆ClN₅O₄) моноклинные, при 20 °С $a = 28,731(6)$, $b = 9,106(2)$, $c = 14,659(3)$ Å, $\beta = 112,28(3)^\circ$, $Z = 8$, пространственная группа C2/C. Параметры ячейки и интенсивности 2694 независимых отражений, 1888 из которых с $I > 4\sigma(I)$ использовали при расшифровке и уточнении структуры, измерены на дифрактометре «Siemens R3m/V»

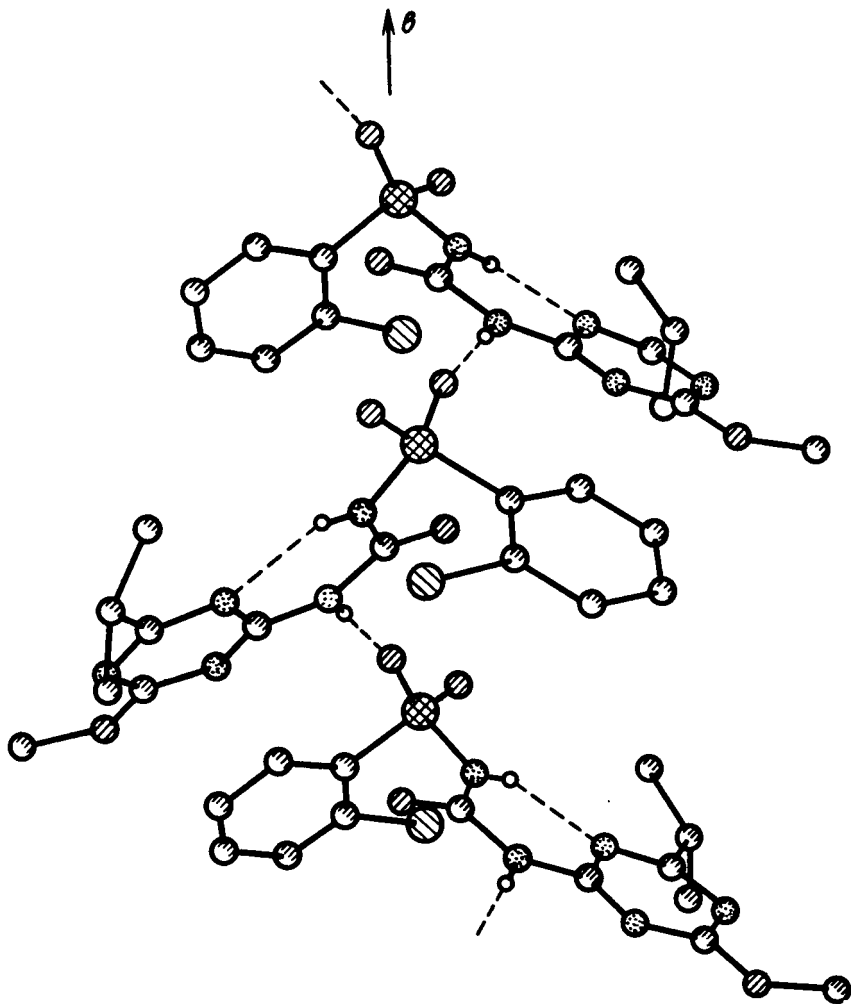


Рис. 2. Проекция фрагмента Н-связанной цепи молекул (I) на плоскость XYO.

(λ MoK α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ — сканирование, $\theta < 30^\circ$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводород-

ных атомов. Атомы Н, помещенные в рассчитанные положения, уточнены изотропно. Окончательные значения факторов расхождимости $R=0,050$, $R_w=0,076$, все расчеты проведены на ЭВМ типа IBM PC AT

Таблица 3

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные температурные факторы В (Å^2)
неводородных атомов в структуре (I)

Атом	X	Y	Z	B
S	3530(1)	307(1)	2428(1)	44(1)
Cl	4385(1)	-2096(2)	2434(1)	89(1)
N(1)	3395(2)	-851(5)	3143(3)	48(2)
N(2)	2875(2)	-2364(5)	3629(3)	51(2)
N(3)	3029(1)	-3572(4)	5074(3)	48(2)
N(4)	3857(2)	-3616(5)	6306(3)	51(2)
N(5)	3697(1)	-2369(4)	4804(3)	46(2)
O(1)	4031(1)	756(4)	2975(3)	57(1)
O(2)	3149(1)	1397(4)	2096(2)	55(1)
O(3)	2574(1)	-1195(5)	2166(2)	67(2)
O(4)	3178(1)	-4657(4)	6516(2)	61(2)
C(1)	2925(2)	-1438(6)	2920(3)	48(2)
C(2)	3219(2)	-2786(5)	4538(3)	42(2)
C(3)	3369(2)	-3923(5)	5962(3)	47(2)
C(4)	4004(2)	-2826(6)	5705(3)	49(2)
C(5)	3502(3)	-4922(9)	7538(5)	69(3)
C(6)	4553(2)	-2423(7)	6050(5)	66(2)
C(7)	4656(3)	-1087(14)	5563(11)	123(6)
C(8)	4851(3)	-3732(14)	6051(11)	145(6)
C(9)	3491(2)	-749(5)	1398(3)	44(2)
C(10)	3850(2)	-1761(6)	1397(4)	57(2)
C(11)	3779(3)	-2571(8)	537(5)	74(3)
C(12)	3347(3)	-2374(8)	-295(5)	72(3)
C(13)	2992(2)	-1408(7)	-290(4)	65(2)
C(14)	3059(2)	-580(6)	542(3)	52(2)

Таблица 4

Координаты ($\times 10^3$) и изотропные температурные факторы атомов водорода в
структуре (I)

Атом	X	Y	Z	B
H(1N)	362(2)	-104(6)	362(4)	57(16)
H(2N)	259(2)	-267(5)	346(4)	38(14)
H(5.1)	369(3)	-404(8)	779(4)	90(21)
H(5.2)	375(3)	-557(8)	755(5)	96(25)
H(5.3)	332(2)	-540(7)	781(4)	74(20)
H(6)	462(2)	-213(7)	668(5)	113(19)
H(7.1)	502(3)	-78(8)	589(5)	114(22)
H(7.2)	448(4)	-28(9)	549(7)	126(36)
H(7.3)	459(3)	-179(8)	489(5)	231(28)
H(8.1)	472(2)	-369(5)	516(4)	64(14)
H(8.2)	490(9)	-474(26)	650(17)	539(130)
H(8.3)	525(4)	-347(11)	645(7)	150(33)
H(11)	404(2)	-321(6)	68(4)	52(15)
H(12)	329(3)	-301(9)	-81(5)	111(27)
H(13)	270(2)	-130(6)	-86(5)	79(18)
H(14)	278(2)	7(6)	55(4)	67(15)

по программам SZELX PLUS. Координаты неводородных атомов представлены в табл. 3, координаты атомов Н — в табл. 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вязгин А. С., Юфит Д. С., Стручков Ю. Т. и др. Кристаллическая и молекулярная структура N-(o-хлорбензолсульфонил)-N'-(4-метил-6-диметиламино-1,3,5-триазин-2-ил) мочевины — модели пестицида из класса сульфонилмочевин.— Изв. ТСХА, 1988, вып. 3, с. 180.— 2. Промонен-

ков В. К., Сорокин В. И., Нестерова Л. М. и др. Сульфонилмочевины.— М.: НИИТЭХИМ, 1985.— 3. Юфит Д. С., Вязгин А. С., Акимова Н. П. и др. Рентгеноструктурное исследование строения перспективного гербицида хлорсульфурина.— Изв. ТСХА, 1986, вып. 5, с. 170.— 4. Camillieri P., Odell B., Rzepa H. S., Sheppard R. N.— J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1988, p. 1132.— 5. Kalman A., Czugler M., Argay G.— Acta Crystallogr., 1981, vol. B37, N4, p. 868.

Статья поступила 20 февраля 1990 г.

SUMMARY

The X-ray crystal structure investigation of N-(o-chlorobenzenesulfonyl)-N-(4-methoxy-6-isopropyl-1, 3, 5-triazin-2-yl) urea was performed. The steric influence of isopropyl group does not change preferable conformation of the molecule in crystal as compared with chlorsulfuron^R investigated before. The system of hydrogen bonds in crystal of investigated compound is discussed.