

УДК 548.737:632.954

КОНФОРМАЦИЯ АНИОННОЙ ФОРМЫ ХЛОРСУЛЬFUРОНА В КОМПЛЕКСЕ С 1,4-ДИАЗАБИЦИКЛО [2.2.2]ОКТАНОМ

С. Н. ГОЛОСОВ, Д. С. ЮФИТ, Ю. Т. СТРУЧКОВ,
В. И. СОРОКИН, В. Н. КНЯЗЕВ, В. Н. ДРОЗД

(Кафедра органической химии)

Синтезирован комплекс гербицида хлорсульфурана [N-(о-хлорбензолсульфонил)-N'-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)мочевины] с 1,4-диазабицикло [2.2.2]октаном и проведено его рентгеноструктурное исследование.

Ранее [1, 4, 5] нами был проведен рентгеноструктурный анализ некоторых производных арилсульфонилгетерилмочевин, представляющих интерес в связи с их гербицидной и рострегулирующей активностью. Для молекулярной структуры изученных соединений характерна плоская конформация гетерилмочевинного фрагмента, стабилизированная внутримолекулярной водородной связью между атомом азота сульфамидной группы и одним из атомов азота триазинового цикла. Предполагается, однако, что биологически активной является депротонированная анионная форма арилсульфонилгетерилмочевин [2], причем в первую очередь отщепляется кислотный атом водорода сульфамидной группы, что должно приводить к исчезновению упомянутой выше водородной связи и, по-видимому, к существенному изменению конформации молекулы. С целью определения конформации депротонированной формы арилсульфонил-

гетерилмочевин нами проведено рентгеноструктурное исследование молекулярного комплекса (I) одного из наиболее широко используемых гербицидов класса арилсульфонилгетерилмочевин — хлорсульфурана с 1,4-диазабицикло [2.2.2]октаном (ДАБЦО), в котором, согласно спектральным данным, наблюдается перенос протона сульфаниламидной группы хлорсульфурана к аминному атому азота ДАБЦО.

Результаты рентгеноструктурного исследования однозначно подтвердили тот факт, что в молекуле (I) происходит перенос протона сульфаниламидной группы хлорсульфурана к аминному атому азота ДАБЦО. Отсюда следует, что кристалл (I) построен из анионов хлорсульфурана и катионов монопротонированного ДАБЦО, соединенных водородными связями. Длины связей и валентные углы представлены в табл. 1 и 2, общий вид ионной пары в структуре (I) — на рис. 1. Депротонирование атома N (1) приводит к

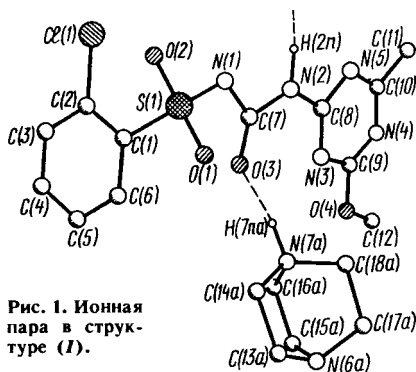


Рис. 1. Ионная пара в структуре (I).

значительному изменению конформации образующегося аниона (I) по сравнению с таковой нейтральной молекулы хлорсульфурона [4]. Триазинилмочевинная цепь аниона имеет конформацию плоского s-транс-зигзага, которая отличается от найденной в структуре нейтрального хлорсульфурона [4] разворотом на 180° относительно связей C(7)—N(2) и N(2)—C(8). Это подтверждает сделанные нами ранее [1, 4, 5] предположения об определяющем влиянии внутримолекулярной водородной связи, отсутствующей в анионе (I), на конформацию нейтральных молекул арилсульфонилгетерилмочевин и о связи

электронодонорных свойств заместителей в триазинином цикле с его ориентацией (акцептором водорода во внутримолекулярной водородной связи обычно является атом азота гетероцикла, противоположный по отношению к наиболее электронодонорному заместителю). Необходимо отметить, что в анионе (I) сохраняется обычная для арилсульфониламидов конформация в (I) торсионными углами C(1)S(1)N(1)C(7) — $62,9^\circ$ и N(1)S(1)C(1)C(2) — $70,5^\circ$, а также плоская конфигурация триазинилмочевинного фрагмента. К сожалению, из-за сильных тепловых колебаний атомов достигнутая точность определения геометрических параметров недостаточна для детального обсуждения изменений длин связей и валентных углов в анионе (I) по сравнению с нейтральной молекулой хлорсульфурона. Можно, однако, отметить уменьшение длин связей S(1)—N(1) до $1,539(6)$ и N(1)—C(7) до $1,333(9)$ Å (в ранее изученных производных арилсульфонилгетерилмочевин длины этих связей варьируют соответственно в пределах $1,631 \div 1,638$ и $1,364 \div 1,384$ Å) и валентного угла S(1)N(1)C(7) до $117,9(5)^\circ$ (в хлорсульфуроне

Длины связей d (Å) в структуре (I)

Таблица 1

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Cl(1)—C(2)	1,718(8)	N(3)—C(8)	1,319(8)	N(7)—C(18)	1,48(1)
S(1)—O(1)	1,430(7)	N(3)—C(9)	1,352(9)	C(1)—C(2)	1,39(1)
S(1)—O(2)	1,447(7)	N(4)—C(9)	1,330(9)	C(1)—C(6)	1,38(1)
S(1)—N(1)	1,599(6)	N(4)—C(10)	1,325(9)	C(2)—C(3)	1,38(1)
S(1)—C(1)	1,787(8)	N(5)—C(8)	1,357(9)	C(3)—C(4)	1,36(2)
O(3)—C(7)	1,226(8)	N(5)—C(10)	1,337(9)	C(4)—C(5)	1,36(2)
O(4)—C(9)	1,337(8)	N(6)—C(13)	1,42(1)	C(5)—C(6)	1,37(1)
O(4)—C(12)	1,446(9)	N(6)—C(15)	1,44(1)	C(10)—C(11)	1,48(1)
N(1)—C(7)	1,333(9)	N(6)—C(17)	1,45(1)	C(13)—C(14)	1,54(1)
N(2)—C(7)	1,416(9)	N(7)—C(14)	1,48(1)	C(15)—C(16)	1,52(1)
N(2)—C(8)	1,364(9)	N(7)—C(16)	1,48(1)	C(17)—C(18)	1,55(1)

123,9°). По-видимому, эти различия связаны как с изменением гибридизации азота N(1), так и, возможно, с делокализацией отрицательного заряда аниона по фрагменту $O_2SNC=O$.

В кристалле (I) катионы и анионы соединены водородными связями N(7)—H...O(3) [N...O 2,685(9); N—H 1,02(3); H...O 1,74(2) Å; угол N—H...O 150(3)°] и N(2)—H...N(6) [N...N 2,924(9); N—H 1,00(2); H...N 1,45(2) Å; угол N—H...N 163(3)°] в бесконечные цепи, параллельные оси X (рис. 2).

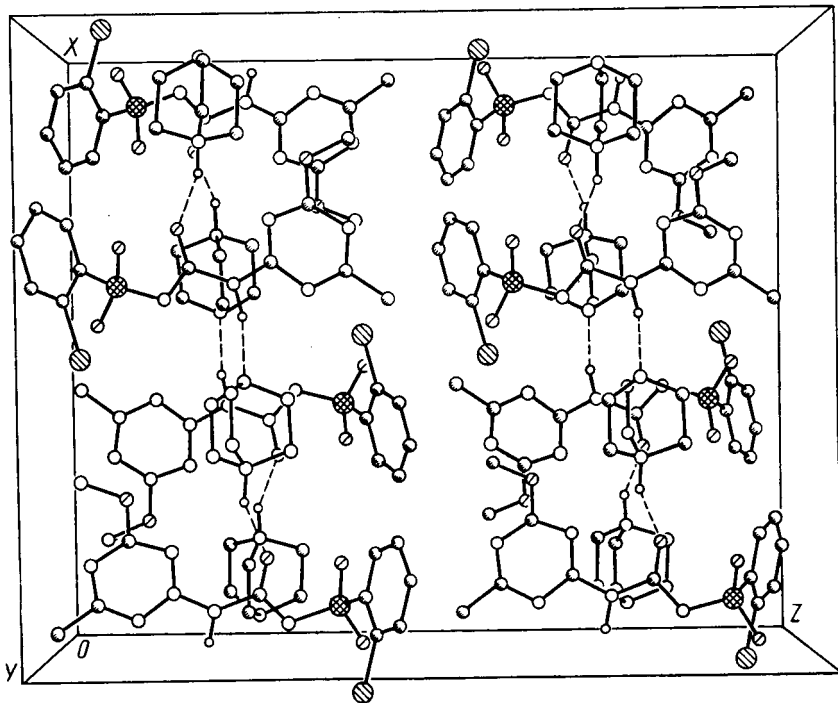
Экспериментальная часть

Комплекс хлорсульфу- рона с ДАБЦО (I). К суспензии 100 мг (0,28 мМ) тонкоразмолотого

хлорсульфурана в 5 мл воды при перемешивании прибавляли раствор 32 мг триэтилендиамина в 2 мл воды и перемешивали при температуре 25 °С 0,5 ч. Раствор фильтровали от примесей и упаривали под вакуумом. Твердый остаток промывали бензолом, кристаллизовали из ацетонитрила. Получено 123 мг (93,6 %) соли (I), т. пл. 202—203 °С. Найдено, %: С 45,88, Н 5,04, N 20,91, S 6,71. $C_{18}H_{24}ClN_7O_4S$. Вычислено, %: С 46,01, Н 5,11, N 20,87, S 6,82.

Рентгеноструктурное исследование (I). Кристаллы (I) ($C_{12}H_{11}ClN_5O_4S \cdot C_6H_{13}N_2^+$), полученные из ацетонитрила, ромбические, при 20 °С $a=19,169(7)$, $b=-9,552(3)$, $c=23,857(8)$ Å. $Z=8$,

Рис. 2. Водородносвязанные катион-анионные цепочки в структуре (I). Вид структуры вдоль оси Y.



Валентные углы (град) в молекуле (I)

Угол	Величина угла	Угол	Величина угла
O(1)—S(1)—O(2)	117,1(4)	C(1)—C(2)—C(3)	120,3(8)
O(1)—S(1)—N(1)	111,4(3)	C(2)—C(3)—C(4)	120,2(9)
O(2)—S(1)—N(1)	106,9(3)	C(3)—C(4)—C(5)	120,8(9)
O(1)—S(1)—C(1)	105,1(4)	C(4)—C(5)—C(6)	119,2(9)
O(2)—S(1)—C(1)	107,5(4)	C(1)—C(6)—C(5)	122,1(8)
N(1)—S(1)—C(1)	108,5(3)	O(3)—C(7)—N(1)	129,4(7)
C(9)—O(4)—C(12)	117,4(6)	O(3)—C(7)—N(2)	121,2(6)
S(1)—N(1)—C(7)	117,9(5)	N(1)—C(7)—N(2)	109,4(6)
C(7)—N(2)—C(8)	129,2(6)	N(2)—C(8)—N(3)	121,2(6)
C(8)—N(3)—C(9)	112,3(6)	N(2)—C(8)—N(5)	113,0(6)
C(9)—N(4)—C(10)	113,6(6)	N(3)—C(8)—N(5)	125,8(6)
C(8)—N(5)—C(10)	114,9(6)	O(4)—C(9)—N(3)	112,3(6)
C(13)—N(6)—C(15)	108,9(7)	O(4)—C(9)—N(4)	119,8(6)
C(13)—N(6)—C(17)	109,4(7)	N(3)—C(9)—N(4)	127,9(6)
C(15)—N(6)—C(17)	107,5(6)	N(4)—C(10)—N(5)	125,2(6)
C(14)—N(7)—C(16)	107,6(6)	N(4)—C(10)—C(11)	118,0(6)
C(14)—N(7)—C(18)	110,0(7)	N(5)—C(10)—C(11)	116,7(6)
C(16)—N(7)—C(18)	110,4(6)	N(6)—C(13)—C(14)	112,0(8)
S(1)—C(1)—C(2)	123,1(6)	N(7)—C(14)—C(13)	107,8(7)
S(1)—C(1)—C(6)	119,6(6)	N(6)—C(15)—C(16)	112,1(6)
C(2)—C(1)—C(6)	117,3(7)	N(7)—C(16)—C(15)	108,6(6)
Cl(1)—C(2)—C(1)	122,3(6)	N(6)—C(17)—C(18)	111,4(7)
Cl(1)—C(2)—C(3)	117,3(7)	N(7)—C(18)—C(17)	107,8(7)

$V=4368(2) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}}=1,429 \text{ г/см}^3$, пространственная группа Pbcа. Параметры ячейки и интенсивности 2798 независимых отражений, из которых после проведения профильного анализа по программе PROFIT [3] получено 1953 отражения с $1 \geq 2\sigma(1)$, использованных при расшифровке и уточнении структуры, измерены на дифрактометре «Siemens P3/PC» ($\lambda\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta \leq 55^\circ$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода (за исключением аминных атомов водорода, найденных из разностного ряда и уточненных затем с фиксированными $U_{\text{изот}}=0,08 \text{ \AA}$) были помещены в рассчитанные положения и не уточнялись. Оконча-

тельные значения факторов расходимости $R=0,090$, $R_w=0,089$, все расчеты проведены на ЭВМ IBM PC/AT по программам SHELX PLUS. Координаты атомов представлены в табл. 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вязгин А. С., Юфит Д. С., Стручков Ю. Т. и др. Кристаллическая и молекулярная структура N-(о-хлорбензолсульфонил)-N'-(4-метил-6-диметиламино-1,3,5-триазин-2-ил)мочевины — модели пестицида из класса сульфониломочевины. — Изв. ТСХА, 1988, вып. 3, с. 180—184.— 2. Голосов С. Н. Изучение строения и механизма гидролитического разложения арилсульфонилтриазинилмочевин. — Автореф. канд. дис. М., 1989.— 3. Стрельцов В. А., Заводник В. Е. Процедура восстановления интегральных интенсивностей по профилям дифракционных отражений. — Кри-

Координаты ($\times 10^4$, для атомов $\text{H} \times 10^3$) и эквивалентные изотропные температурные факторы $U(A^2 \times 10^3)$ атомов в структуре (I)

Атом	X	Y	Z	U
Cl(1)	10160(1)	-362(3)	5818(1)	89(1)
S(1)	9034(1)	2121(2)	6124(1)	57(1)
O(1)	8414(4)	2953(6)	6107(2)	94(3)
O(2)	9645(4)	2676(7)	5845(2)	91(3)
O(3)	8203(3)	742(6)	6979(2)	59(2)
O(4)	7230(2)	-762(6)	8614(2)	51(2)
N(1)	9258(3)	1773(6)	6754(2)	40(2)
N(2)	9033(3)	1224(6)	7650(2)	35(2)
N(3)	8072(3)	297(6)	8125(2)	36(2)
N(4)	8243(3)	-275(6)	9099(2)	43(2)
N(5)	9149(3)	791(6)	8581(3)	39(2)
N(6)	9452(3)	-3502(6)	7259(3)	45(2)
N(7)	8148(3)	-3929(7)	7238(3)	47(2)
C(1)	8807(4)	520(8)	5781(3)	43(3)
C(2)	9295(4)	-495(10)	5637(3)	53(3)
C(3)	9094(6)	-1664(10)	5339(4)	75(4)
C(4)	8412(6)	-1865(11)	5207(4)	77(4)
C(5)	7920(5)	-921(11)	5362(4)	71(4)
C(6)	8119(4)	263(9)	5643(3)	53(3)
C(7)	8780(3)	1215(7)	7093(3)	34(2)
C(8)	8725(3)	731(7)	8126(3)	34(2)
C(9)	7878(4)	-242(8)	8625(3)	42(3)
C(10)	8874(4)	276(8)	9053(3)	39(2)
C(11)	9312(4)	365(9)	9565(3)	59(3)
C(12)	6971(4)	-1404(10)	9122(3)	66(3)
C(13)	9175(4)	-3118(14)	6727(4)	99(5)
C(14)	8383(4)	-3405(11)	6687(4)	80(4)
C(15)	9300(4)	-4959(8)	7362(4)	58(3)
C(16)	8523(4)	-5257(8)	7349(3)	51(3)
C(17)	9110(4)	-2692(9)	7695(4)	67(4)
C(18)	8307(4)	-2891(9)	7678(4)	68(4)
H(2N)	953(4)	146(8)	773(3)	
H(7N)	764(4)	-428(8)	725(3)	

сталлография, 1989, т. 34, № 6, с. 1369—1375.— 4. Юфит Д. С., Вязгин А. С., Акимова Н. П. и др. Рентгеноструктурное исследование строения перспективного гербицида хлорсульфурина.— Изв. ТСХА, 1986, вып. 5, с. 170—183.— 5. Юфит Д. С., Стручков Ю. Т., Корнилов А. Н. и др. Кристаллическая и

молекулярная структура N-(о-хлорбензолсульфонил)-N'-(4-метокси-6-изопропил-1,3,5-триазин-2-ил) мочевины — модели пестицида из класса сульфонилмочевин.— Изв. ТСХА, 1990, вып. 6, с. 185—191.

Статья поступила 28 октября 1992 г.

SUMMARY

The X-ray investigation of complex between chloresulfuron and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) has been performed.