

УДК 548.737:632.954

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

А. С. ВЯЗГИН, Д. С. ЮФИТ, Ю. Т. СТРУЧКОВ, А. Н. КОРНИЛОВ,
Е. Н. ВЕТРОВА, В. И. СОРОКИН, В. Н. ДРОЗД

(Кафедра органической химии)

Проведено рентгеноструктурное исследование N-(о-хлорбензолсульфонил) -N'-(4-метил-6-диметиламино-1,3,5-триазин-2-ил) мочевины. Показан вклад в геометрию молекулы резонансной структуры с разделением зарядов, описана система водородных связей в кристалле исследованного соединения.

В настоящее время триазиновые производные арилсульфонилмочевин привлекают особое внимание в связи с их высокой биологической активностью. На основе этих соединений разработан и широко используется ряд уникальных гербицидных препаратов и регуляторов роста растений [3]. Несмотря на активное изучение химии и биологического действия, рентгеноструктурные исследования соединений данного класса фактически не проводились. В то же время точные сведения об их молекулярной структуре могли бы способствовать пониманию причин высокой биоактивности триазиновых производных арилсульфонилмочевин. Большой интерес вызывает также вопрос о водородных связях в кристаллах этих соединений, поскольку наличие, как минимум, двух «активных» карбамидных атомов водорода позволяет предложить целый ряд возможных структур как с межмолекулярными, так и с внутримолекулярными Н-связями. Ранее [5] нами было проведено рентгеноструктурное исследование представителя данного класса соединений — хлорсульфурина, обладающего очень высокой гербицидной активностью. В молекуле хлорсульфурина имеется внутримолекулярная Н-связь сульфониламидного атома азота с одним из атомов N триазинового цикла, а в кристалле молекулы объединены в димеры Н-связями N—H...O с участием атома кислорода карбонильной группы. Настоящая работа посвящена рентгеноструктурному исследованию еще одного

Таблица 1

Основные длины связей d (Å) в независимых молекулах А и Б в структуре I

Связь	d		Связь	d	
	А	Б		А	Б
C1—C (9)	1,740 (5)	1,733 (4)	N (5)—C (2)	1,338 (5)	1,343 (5)
S—O (1)	1,429 (3)	1,425 (3)	N (5)—C (4)	1,346 (6)	1,351 (5)
S—O (2)	1,417 (3)	1,417 (3)	N (6)—C (3)	1,333 (6)	1,326 (6)
S—N (1)	1,640 (3)	1,653 (3)	N (6)—C (6)	1,456 (7)	1,452 (7)
S—C (8)	1,770 (4)	1,766 (4)	N (6)—C (7)	1,434 (6)	1,447 (6)
O (3)—C (1)	1,198 (5)	1,208 (5)	C (4)—C (5)	1,479 (6)	1,481 (6)
N (1)—C (1)	1,384 (5)	1,380 (5)	C (8)—C (9)	1,385 (6)	1,403 (6)
N (2)—C (1)	1,388 (5)	1,381 (5)	C (9)—C (10)	1,378 (7)	1,384 (7)
N (2)—C (2)	1,387 (5)	1,377 (5)	C (10)—C (11)	1,362 (7)	1,364 (7)
N (3)—C (2)	1,326 (5)	1,321 (5)	C (11)—C (12)	1,365 (6)	1,373 (7)
N (3)—C (3)	1,360 (5)	1,363 (5)	C (12)—C (13)	1,385 (7)	1,395 (7)
N (4)—C (3)	1,345 (5)	1,346 (5)	C (13)—C (8)	1,386 (6)	1,382 (6)
N (4)—C (4)	1,323 (6)	1,321 (6)			

соединения этого класса — N-(о-хлорбензолсульфонил)-N'-(4-метил-6-диметиламино-1,3,5-триазин-2-ил)мочевины (1), в котором в отличие от хлорсульфурина метоксигруппа в триазиновом цикле заменена на диметиламиногруппу. Строение молекулы (1) и нумерация атомов даны на рис. 1, длины связей и валентные углы приведены в табл. 1 и 2.

В кристалле (1) содержатся две независимые молекулы (А и Б). При сравнении их геометрии, проведенном по методике [4], обнаружено низкое значение *s*-критерия (*s* = 0,15), отвечающее

близким по геометрии молекулам, поэтому при дальнейшем обсуждении молекулярной геометрии мы будем использовать средние по двум независимым молекулам величины.

Конформация арилсульфонамидной части молекулы (1), описываемая торсионными углами C(9)—C(8)—S—N(1)—64(1)° и C(8)—S—N(1)—C(1)—55(1)°, близка к найденной в хлорсульфуроне и хорошо совпадает с обычной геометрией молекул арилсульфонамидов, подробно рассмотренной в [8]. Ориентация о-хлорфенильного заместителя, по-видимому, определяется в основном стерическими факторами и наиболее благоприятна для уменьшения отталкивания между атомом С1 и атомами О и N, связанными с атомом S. Короткие внутримолекулярные контакты с участием атома С1, однако, сохраняются и приводят к некоторому увеличению валентных углов S—C(8)—C(9) до 122,9(2)° и C1—C(9)—C(8) до 122,1(2)°. Как и в ранее исследованной нами структуре хлорсульфурина, в молекуле (1) валентные углы OSN неравны, причем больший из них образован с участием синклинального по отношению к связи N(1)—C(1) атомом кислорода O(2) и имеет значение 109,5(2)°, близкое к 110° (значение большего из углов OSN ≤ 110° характерно именно для арилсульфонамидов [8]). Остальные длины связей и валентные углы в арилсульфонамидном фрагменте молекулы (1) также имеют обычные значения. Сульфонилмочевинная

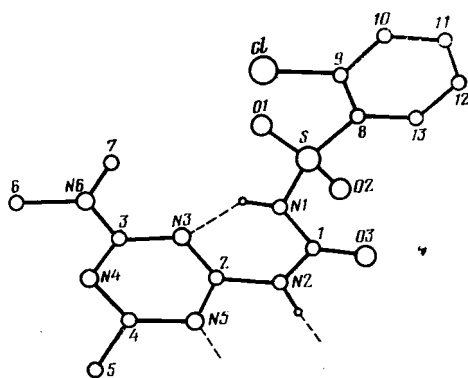


Рис. 1. Общий вид молекулы I (дана нумерация атомов).

Таблица 2

Основные валентные углы ω (град.) в независимых молекулах А и Б в структуре

Угол	ω		Угол	ω	
	А	Б		А	Б
O(1)SO(2)	119,4 (2)	120,0 (2)	N(2)C(2)N(5)	114,1 (3)	114,2 (3)
O(1)SN(1)	103,8 (2)	103,9 (2)	N(3)C(2)N(5)	126,9 (4)	127,4 (4)
O(2)SN(1)	109,6 (2)	109,4 (2)	N(3)C(3)N(4)	124,5 (4)	123,7 (4)
O(1)SC(8)	110,7 (2)	110,8 (2)	N(3)C(3)N(6)	117,0 (4)	117,0 (4)
O(2)SC(8)	108,1 (2)	107,5 (2)	N(4)C(3)C(6)	118,5 (4)	119,3 (4)
N(1)SC(8)	104,2 (2)	104,1 (2)	N(4)C(4)N(5)	125,9 (4)	125,6 (4)
SN(1)C(1)	123,7 (3)	121,2 (3)	N(4)C(4)C(5)	116,1 (4)	117,9 (4)
C1N(2)C(2)	130,7 (3)	131,8 (3)	N(5)C(4)C(5)	118,1 (4)	116,5 (4)
C(2)N(3)C(3)	113,9 (3)	114,2 (3)	SC(8)C(9)	123,1 (3)	122,7 (3)
C(3)N(4)C(4)	115,1 (3)	116,0 (3)	SC(8)C(13)	117,6 (3)	118,1 (3)
C(2)N(5)C(4)	113,6 (3)	113,1 (3)	C(9)C(8)C(13)	119,3 (4)	119,2 (4)
C(3)N(6)C(6)	119,6 (4)	120,0 (4)	C1C(9)C(8)	122,3 (3)	121,9 (3)
C(3)N(6)C(7)	122,3 (4)	121,8 (4)	C1C(9)C(10)	117,4 (3)	118,5 (3)
C(6)N(6)C(7)	117,8 (4)	118,1 (4)	C(8)C(9)C(10)	120,3 (4)	119,6 (4)
O(3)C(1)N(1)	123,8 (4)	123,6 (4)	C(9)C(10)C(11)	120,1 (4)	120,2 (4)
O(3)C(1)N(2)	121,5 (4)	120,8 (4)	C(10)C(11)C(12)	120,3 (4)	121,4 (4)
N(1)C(1)N(2)	114,8 (3)	115,5 (3)	C(11)C(12)C(13)	120,7 (4)	119,0 (4)
K'(2)C(2)N(3)	119,0 (4)	118,5 (4)	C(12)C(13)C(8)	119,3 (4)	120,6 (4)

цепь молекулы имеет конформацию β -типа (согласно классификации [7], предложенной для N' -алкилпроизводных N -пиридилсульфонилмочевин), которая характеризуется близостью к 0° торсионного угла $N(1)C(1)N(2)C(2)$, равного в (1) $-2,3(6)^\circ$. Такая же конформация была в молекуле хлорсульфурана, и в случае (1) она также стабилизируется внутримолекулярной H -связью $N(1)-H(N1)...N(3)$ $2,64(1)$ А, $H(N1)...N(3)$ $1,97(4)$ А, угол $N(1)-H(N1)...N(3)$ $138(1)^\circ$. Образующийся при этом плоский в пределах $0,04(3)$ А шестичленный замыкаемый H -связью цикл фактически копланарен триазиновому циклу: двугранный угол между плоскостями циклов равен $0,7^\circ$.

Особый интерес в структуре соединения (1) представляет распределение длин связей в триазиновом цикле, две из которых $C(2)-N(3)$ $1,323(5)$ А и $N(4)-C(4)$ $1,322$ А более короткие, чем остальные ($1,338-1,363$ А). Длины укороченных связей близки к найденным в незамещенном s -триазине ($1,317$ А [6]). До $1,330(6)$ А укорочена также и экзоциклическая связь $C(3)-N(6)$, а атом $N(6)$ имеет плоскую конфигурацию связей. Такое распределение длин связей позволяет предположить значительный вклад в наблюдаемую геометрию молекулы (1) следующей резонансной структуры с частичным разделением зарядов и экзоциклической двойной связью $C=N$ (схема).

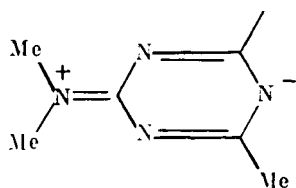


Схема.

Отметим, что вклад подобных структур ранее отмечался для меламина и его производных (см., например, [2]) и приводил к общему (из-за симметричного расположения аминных заместителей в кольце) увеличению длин эндоциклических связей $C-N$. Влияние аминного заместителя на геометрию триазинового цикла в молекуле (1) в отличие от указанных соеди-

нений проявляется более отчетливо. Вклад формы с разделением зарядов обуславливает проявление частичного отрицательного заряда на атоме азота $N(5)$, в итоге возрастает его роль как акцептора в образовании H -связей. Протоноакцепторная способность атома $N(5)$ выше, чем у атома кислорода карбонильной группы, и в кристалле соединения (1) реализуются межмолекулярные H -связи $N(2)-H(N2)...N(5)$, в то время как в кристалле хлорсульфурана в межмолекулярных H -связях участвуют карбонильные группы. В отличие от кристалла хлорсульфурана, молекулы которого объединены H -связями в centrosymmetric димеры, в кристалле соединения (1) водородными связями $N(2)-H(N2)...N(5)$ в димеры объединены независимые молекулы А и Б; атом $N(5)$ принадлежит молекуле, получаемой из исходной операцией инверсии и трансляцией по всем трем осям; $N(2)...N(5)$ $3,050(6)$, $3,025(6)$ А, $N(2)-H(N2)$ $0,81(4)$ и $0,83(4)$ А, $N(5)...H(N2)$ $2,25(4)$, $2,30(4)$ А, углы $N-H...N$ $179(4)$ и $147(4)^\circ$. Проекция такого димера на плоскость OYZ дана на рис. 2.

Экспериментальная часть

Кристаллы соединения (1) $C_{13}H_{15}ClN_6O_3S$ триклинные (из ацетонитрила), при $20^\circ C$ $a = 7,401(1)$, $b = 15,279(2)$, $c = 16,642(2)$ А, $\alpha = 62,69(1)$, $\beta = 84,98(1)$, $\gamma = 82,73^\circ$, $Z=4$, пространственная группа $P1$. Параметры ячейки и интенсивности 4684 отражений, 3166 из которых с $I \geq 2\sigma$, использованы в дальнейших вычислениях, измерены на автоматическом 4-кружном дифрактометре «Hilger — Watts» (λ MoK_α) графитовый монохроматор, $0\theta/2\theta$ -сканирование, $0 \geq 30^\circ$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом

наименьших квадратов в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Все атомы водорода выявлены из разностного ряда и включены в уточнение с фиксированным $B_{\text{изо}} = 5 \text{ \AA}^2$. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,047$ и $R_w = 0,043$. Все расчеты проведены на ЭВМ «Eclipse S/200» по программе INEXTL [1].

Координаты и эквивалентные изотропные температурные факторы неводородных атомов представлены в табл. 3, координаты атомов водорода — в табл. 4.

Спектр ПМР снят на приборе «WM-250» в смеси ДМСО- d_6 и дейтероацетона с применением ТМС в качестве внутреннего стандарта, химические сдвиги приведены в шкале δ (м.д.). ИК-спектр получен на приборе «Jasco S-5B» в таблетке КВг.

N-(о-хлорбензолсульфонил)-N'-(4-метил-6-диметиламино-1,3,5-триазин-2-ил)мочевина (I). К суспензии 1,53 г (0,01 моля) 6-диметиламино-4-амино-2-метил-1,3,5-триазина в 20 мл абс. бензола добавили 2,39 г (0,011 моля) о-хлорбензолсульфонилизоцианата и кипятят при перемешивании 2 ч. Выпавший осадок отфильтровали и кристаллизовали из изопропанола. Получили 3,71 г (88 %) мочевины (I), т. пл. 183—184 °С. ИК-спектр (см^{-1}): 3460, 3300, 3150 (N—H); 1720 (C=J); 1620, 1535, 1555 (C—C, C—N_{ap}); 1355,

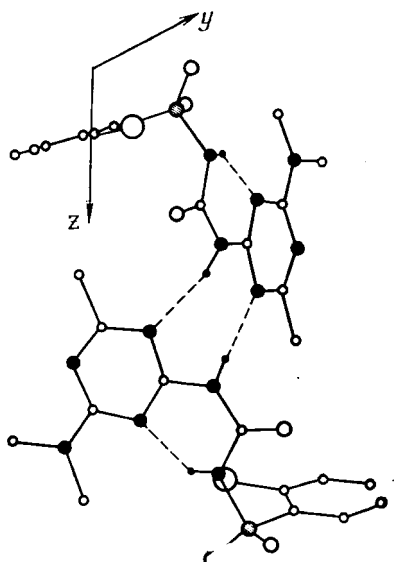


Рис. 2. Проекция N-связанного димера на плоскость OYZ.

Таблица 3

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные температурные факторы (Å) неводородных атомов

Атом	Молекула А				Молекула Б			
	x	y	z	Экв В _{изо}	x	y	z	Экв В _{изо}
Cl	—983 (2)	2793 (1)	2278 (1)	6,33 (5)	4401 (1)	9202 (1)	1307 (1)	5,12 (5)
S	3088 (1)	3272 (1)	1330 (1)	3,54 (4)	8674 (1)	8305 (1)	1377 (1)	3,48 (4)
O (1)	2455 (4)	2553 (2)	1127 (2)	4,5 (1)	10605 (4)	8182 (2)	1352 (2)	4,6 (1)
O (2)	4655 (4)	3743 (2)	861 (2)	5,0 (1)	9620 (4)	8257 (2)	3080 (2)	4,8 (1)
O (3)	4194 (4)	3955 (2)	2623 (2)	4,2 (1)	7689 (4)	8031 (2)	842 (2)	4,5 (1)
N (1)	3456 (4)	2668 (2)	2417 (2)	3,6 (1)	7902 (4)	7640 (2)	2421 (2)	3,3 (1)
N (2)	3737 (4)	2517 (2)	3863 (2)	3,5 (1)	7336 (5)	7368 (3)	3916 (2)	4,3 (1)
N (3)	2870 (4)	1068 (2)	3923 (2)	3,2 (1)	5227 (4)	6662 (2)	3502 (2)	3,4 (1)
N (4)	2515 (4)	—304 (2)	5385 (2)	3,6 (1)	2898 (4)	5864 (2)	4593 (2)	4,0 (1)
N (5)	3297 (4)	1218 (2)	5255 (2)	3,4 (1)	5106 (4)	6614 (2)	4960 (2)	4,5 (1)
N (6)	2052 (4)	—404 (2)	4081 (2)	3,9 (1)	3042 (4)	5950 (2)	3169 (2)	4,3 (1)
C (1)	3828 (5)	3115 (3)	2935 (3)	3,2 (1)	8391 (5)	7783 (3)	3131 (3)	3,5 (2)
C (2)	3280 (5)	1554 (3)	4359 (3)	3,1 (1)	5822 (5)	6856 (3)	4123 (3)	3,4 (1)
C (3)	2468 (5)	128 (3)	4476 (3)	3,2 (1)	3719 (5)	6155 (3)	3768 (3)	3,6 (2)
C (4)	2907 (5)	273 (3)	5730 (3)	3,4 (1)	3624 (5)	6111 (3)	5149 (3)	3,6 (2)
C (5)	2950 (6)	—183 (3)	6728 (3)	4,8 (2)	2740 (6)	5826 (3)	6055 (3)	5,1 (2)
C (6)	1768 (6)	—1442 (3)	4631 (3)	5,3 (2)	1445 (6)	5407 (4)	3408 (4)	5,9 (2)
C (7)	2025 (7)	—15 (4)	3117 (3)	5,6 (2)	3823 (6)	6276 (3)	2262 (3)	4,8 (2)
C (8)	1313 (5)	4203 (3)	1237 (2)	3,0 (1)	7998 (5)	9541 (3)	1161 (2)	3,0 (1)
C (9)	—415 (5)	3997 (3)	1622 (3)	3,7 (1)	6165 (5)	9928 (3)	1110 (3)	3,5 (1)
C (10)	—1752 (6)	4756 (3)	1505 (3)	4,2 (2)	5736 (6)	10910 (3)	922 (3)	4,4 (2)
C (11)	—1368 (6)	5715 (3)	1027 (3)	4,3 (2)	7085 (6)	11492 (3)	808 (3)	4,9 (2)
C (12)	339 (6)	5930 (3)	660 (3)	4,5 (2)	8888 (6)	11128 (3)	869 (3)	4,6 (2)
C (13)	1695 (6)	5180 (3)	752 (3)	4,0 (2)	9342 (5)	10146 (3)	1039 (3)	3,7 (2)

Координаты атомов водорода ($\times 10^3$)

Атом	Молекула А			Молекула Б		
	x	y	z	x	y	z
H (N1)	302 (5)	214 (3)	268 (3)	695 (5)	736 (3)	251 (2)
H (N2)	405 (5)	275 (3)	417 (3)	751 (5)	758 (3)	428 (3)
H (5,1)	206 (5)	3(3)	700 (3)	257 (5)	520 (3)	633 (2)
H (5,2)	353 (5)	20 (3)	686 (3)	284 (5)	611 (3)	630 (3)
H (5,3)	376 (5)	-66 (3)	699 (3)	153 (5)	626 (3)	602 (3)
H (6,1)	122 (5)	-164 (3)	435 (3)	34(5)	581 (3)	296 (3)
H (6,2)	272 (5)	-181 (3)	502 (3)	151 (5)	508 (3)	311 (3)
H (6,3)	95 (5)	-148 (3)	507 (3)	65(5)	551 (3)	378 (3)
H (7,1)	148 (5)	-38 (3)	296 (3)	371 (5)	691 (3)	199 (3)
H (7,2)	308 (5)	18(3)	282 (3)	516 (5)	606 (3)	228 (3)
H (7,3)	160 (5)	61 (3)	280 (3)	339 (5)	598 (3)	200 (3)
H (10)	-290 (5)	463 (3)	172 (3)	443 (5)	1114 (3)	86 (3)
H (11)	-231 (5)	620 (3)	93 (2)	681 (5)	1217 (3)	73 (3)
H (12)	63 (5)	652 (3)	31(2)	990 (5)	1150 (3)	84(3)
H (13)	278 (5)	535 (3)	48 (3)	1060 (5)	984 (3)	109 (3)

1335, 1170, 1160 (SO_2). Спектр ПМР; 2,33 с. (3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$); 3,22 с. (6H, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$); 7,67 м. (3H, $\text{H}_{\text{ар}}$) и 8,20 д. д. (1H, $\text{H}_{\text{ар}}^6$) J_0 7,82 Гц, $J_{\text{м}}$ 1,47 Гц; 10,39 с. (1H, $\text{CO}-\text{NH}-\text{C}$); 13,68 с. (1H, $\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}$). Найдено, %: С 42,23, Н 4,23, N 22,70, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClN}_6\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 42,11, Н 4,08, N 22,66.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. Совершенствование системы кристаллографических программ в лаборатории рентгеноструктурного анализа Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР. — Кристаллография, 1983, т. 28, №5, с. 1029. — 2. Линдеман С. В., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Кузнецов С. Н., Панкратов В. А. Кристаллическая и молекулярная структура изомерных 1,3,5-трифенил-2,4,6-трис(фенилимино)-1,3,5-гексагидротриазина (гексафенилизо-меламина) и 2,4,6-трис(дифениламино)-1,3,5-триазина(гексафенилмеламина). — Кристаллография, 1982, т. 27, № 1, с. 65. — 3. Промоненков В. К., Сорокин В. И., Нестерова Л. М. и др. Сульфонилмочевин. — м.: НИИТЭХИМ, 1985. — 4. Разумаяева А. Е., Зоркий П. М. Количественное сравнение геометрии органических молекул. — Журн. структ. химии, 1980, т. 21, № 2, с. 77. — 5. Юфит Д. С., Вязгин А. С., Акимова Н. П., Сорокин В. И., Промоненков В. К.; Дрозд В. Н. Рентгеноструктурное исследование строения перспективного гербицида хлорсульфурана. — Изв. ТСХА, 1986, вып. 5, с. 170. — 6. Coppens P. — Science, 1967, vol. 158, p. 1577. — 7. Dupont L., Dideberg O., Delarge J. — Cryst. Struct Commun., 1981, vol. 10, N 1, p. 89. — 8. Kalman A., Czugler M., Argay G. — Acta Crystallogr., 1981, Bd. 37 S. 868.

Статья поступила 20 июня 1987 г.

SUMMARY

The X-ray investigation of N-(o-chlorobenzenesulfonyl)-N¹-(4-methyl-6-dimethylamino-1,3,5-triazin-2-yl) urea structure was performed. The contribution of the charge division resonance structure to molecular geometry is shown; the system of hydrogen bonds in the crystal of the studied compound is described.