


See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/243954913>

Crystal structure of 1,4,7,10-tetraoxa-13-(4-acetylaminobenzosulfamido)azocyclopentadecane

ARTICLE / *JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY* · MAY 1991
Impact Factor: 0.51 · DOI: 10.1007/BF00745769

READS
17

5 AUTHORS, INCLUDING:



[Eduard V. Ganin](#)
Odessa State Environmental University
194 PUBLICATIONS **591** CITATIONS

SEE PROFILE

УДК 548.736 : 547.898 : 547.541.521

С. Т. МАЛИНОВСКИЙ, Ю. А. СИМОНОВ, Э. В. ГАНИН,
В. Ф. МАКАРОВ, С. А. КОТЛЯРСТРОЕНИЕ 1, 4, 7, 10, 13-ПЕНТАОКСА-16-
(СУЛЬФАНИЛ)АЗАЦИКЛООКТАДЕКАНА

Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура 1,4,7,10,13-пентаокса-16-(сульфанил)азацклооктадекана. Структура образована из центросимметричных водородно-связанных димеров независимых молекул 1,4,7,10,13-пентаокса-16-(сульфанил)азацклооктадекана и представляет собой «автокомплекс» типа «хозяин — гость», где хозяином выступает макроциклическая часть молекулы, а гостем — сульфанильный заместитель другой такой же молекулы.

Макроциклические краун-эфиры [1], а также их комплексы с катионами металлов [2] и нейтральными органическими молекулами [3] представляют существенный интерес для современной аналитической, органической и биорганической химии. Попытки создания на их основе новых физиологически активных соединений базируются на использовании способности макроциклов повышать проницаемость мембран, что позволяет эффективно доставлять в клетку лекарственные средства [4].

В литературе намечены два пути создания новых биологически активных веществ на основе краун-эфиров. В частности, на основе невалентных взаимодействий, когда физиологически активная нейтральная молекула, например сульфамонетоксина [5] или стрептоцида [6], образует с макрогетероциклом молекулярный комплекс типа «хозяин — гость». Возможен и другой путь, когда активная часть молекулы выступает в качестве заместителя в макроциклической молекуле и связана с ней σ -связью [7, 8].

Ранее нами показано, что 4-аминобензолсульфамид с 18-краун-6 [9] и дициклогексано-18-краун-6 [6] образует устойчивые кристаллические комплексы за счет Н-связей между H_2N -группами 4-аминобензолсульфамида и эфирными атомами кислорода краун-эфира. В отличие от 4-аминобензолсульфамида взаимодействие протонодонорной молекулы 1,4,7,10,13-пентаокса-16-(сульфанил)азацклооктадекана с 18-краун-6 в условиях, описанных в работах [6, 9], к образованию комплекса с 18-краун-6 не приводит — 1,4,7,10,13-пентаокса-16-(сульфанил)азацклооктадекан кристаллизуется в неизменном виде.

Предметом настоящей работы является структурное исследование 1,4,7,10,13-пентаокса-16-(сульфанил)азацклооктадекана, где 4-аминобензолсульфамидный фрагмент выступает в качестве структурного элемента макроциклической системы. При исследовании ставились две задачи: 1) определение особенностей кристаллической структуры, вызванной упаковкой «больших» молекул с заместителем, способным к образованию Н-связей, и 2) выявление особенностей влияния стерически емкого сульфанильного заместителя на конформационные особенности макрогетероцикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1,4,7,10,13-пентаокса-16-(сульфанил)азацклооктадекана проводили по следующей методике. К раствору 2,01 г (0,01 моль) 4-ацетиламинобензолсульфохлорида в 50 мл диоксана добавляли раствор 2,63 г (0,01 моль) моноаза-18-краун-6 и

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов ($\times 10^4$)

Атом	Молекула А			Молекула В		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
S	2179(2)	206(2)	5396(1)	4317(2)	7810(2)	3568(1)
O(1)	1097(5)	2978(5)	6295(4)	3239(4)	7279(5)	5873(3)
C(2)	1580(7)	2699(7)	5748(6)	3618(7)	7889(7)	5311(5)
C(3)	1334(7)	1542(7)	5769(6)	4006(6)	7150(6)	4906(5)
N(4)	1752(4)	1145(5)	5178(4)	4589(5)	7667(5)	4367(4)
C(5)	1337(7)	1068(7)	4500(5)	5424(6)	8150(7)	4576(5)
C(6)	1907(7)	1647(9)	3941(5)	5949(6)	7378(8)	4631(5)
O(7)	1453(6)	1552(6)	3342(4)	5684(4)	6726(5)	5217(3)
C(8)	1901(12)	1901(11)	2716(7)	6202(6)	6049(7)	5356(5)
C(9)	2002(17)	2787(15)	2552(11)	5762(7)	5250(7)	5870(5)
O(10)	1697(5)	3587(6)	2893(4)	5641(4)	5754(4)	6511(3)
C(11)	2296(8)	4498(12)	2896(7)	5319(6)	5016(7)	7036(5)
C(12)	1963(9)	5277(10)	3312(7)	5083(6)	5535(8)	7655(5)
O(13)	1949(4)	5038(5)	4029(4)	4328(4)	5804(4)	7499(3)
C(14)	1696(8)	5813(9)	4452(7)	4002(7)	6274(8)	8083(5)
C(15)	1702(8)	5518(9)	5205(7)	3179(7)	6431(8)	7880(5)
O(16)	1001(4)	4731(5)	5338(4)	3307(4)	7152(5)	7332(3)
C(17)	785(8)	4620(10)	6068(7)	2576(6)	7187(8)	6976(5)
C(18)	1294(8)	4035(9)	6475(7)	2814(7)	7817(9)	6327(5)
O(19)	2612(4)	497(5)	6026(4)	3476(4)	7345(5)	3533(4)
O(20)	2582(4)	—1(5)	4776(4)	4872(5)	7461(5)	3113(3)
C(21)	1427(5)	—869(6)	5568(4)	4432(6)	9120(6)	3427(4)
C(22)	1114(5)	—1006(6)	6248(4)	3919(6)	9622(6)	3747(4)
C(23)	486(6)	—1859(7)	6384(5)	4048(6)	10684(7)	3676(5)
C(24)	194(6)	—2547(7)	5846(5)	4718(6)	11215(6)	3303(5)
C(25)	539(6)	—2398(7)	5174(5)	5249(6)	10670(7)	2975(5)
C(26)	1164(6)	—1555(7)	5037(5)	5113(6)	9612(7)	3040(5)
N(27)	—421(5)	—3387(6)	5976(5)	4869(5)	12253(5)	3253(4)

Т а б л и ц а 2

Длины связей d, Å

Связь	d		Связь	d	
	Молекула А	Молекула В		Молекула А	Молекула В
S—N(4)	1,61(1)	1,62(1)	C(11)—C(12)	1,46(1)	1,50(2)
S—O(19)	1,41(1)	1,40(1)	C(12)—O(13)	1,41(1)	1,41(2)
S—O(20)	1,42(1)	1,42(1)	O(13)—C(14)	1,49(2)	1,44(2)
S—C(21)	1,70(2)	1,72(2)	C(14)—C(15)	1,49(2)	1,48(2)
O(1)—C(2)	1,42(2)	1,41(1)	C(15)—O(16)	1,40(2)	1,40(2)
C(2)—C(3)	1,49(2)	1,50(2)	O(16)—C(17)	1,44(1)	1,40(2)
C(3)—N(4)	1,48(2)	1,48(2)	C(17)—C(18)	1,48(1)	1,50(2)
N(4)—C(5)	1,46(2)	1,45(2)	O(1)—C(18)	1,40(1)	1,41(2)
C(5)—C(6)	1,52(1)	1,48(2)	C(21)—C(22)	1,40(1)	1,34(2)
C(6)—O(7)	1,42(2)	1,36(2)	C(22)—C(23)	1,38(1)	1,38(1)
O(7)—C(8)	1,39(1)	1,43(1)	C(23)—C(24)	1,39(1)	1,38(2)
C(8)—C(9)	1,51(2)	1,49(2)	C(24)—C(25)	1,40(1)	1,40(1)
C(9)—O(10)	1,43(2)	1,42(2)	C(25)—C(26)	1,37(1)	1,37(2)
O(10)—C(11)	1,42(1)	1,38(1)	C(24)—N(27)	1,36(2)	1,34(1)

Т а б л и ц а 3

Валентные углы ω , град

Угол	ω		Угол	ω	
	Молекула А	Молекула В		Молекула А	Молекула В
N(4)—S—O(19)	107,2(9)	105,8(8)	C(11)—C(12)—O(13)	110,8(11)	106,9(5)
N(4)—S—O(20)	103,7(5)	108,9(7)	C(12)—O(13)—C(14)	112,5(10)	112,5(5)
O(19)—S—O(20)	122,2(5)	119,1(6)	O(13)—C(14)—C(15)	109,8(9)	107,6(8)
N(4)—S—C(21)	108,9(4)	107,1(5)	C(14)—C(15)—O(16)	106,5(9)	108,3(11)
O(19)—S—C(21)	107,4(4)	108,3(5)	C(15)—O(16)—C(17)	113,4(10)	112,5(10)
O(20)—S—C(21)	107,0(5)	107,0(6)	O(16)—C(17)—C(18)	113,8(11)	107,2(12)
C(2)—O(1)—C(18)	114,6(8)	113,3(8)	C(17)—C(18)—O(1)	110,6(12)	109,5(10)
O(1)—C(2)—C(3)	101,6(7)	103,1(5)	S—C(21)—C(22)	118,1(11)	118,9(9)
C(2)—C(3)—N(4)	107,2(9)	113,2(6)	S—C(21)—C(26)	118,5(9)	117,0(11)
C(3)—N(4)—C(5)	116,9(11)	118,6(7)	C(22)—C(24)—C(26)	123,4(8)	123,7(7)
N(4)—C(5)—C(6)	110,9(10)	111,6(9)	C(21)—C(22)—C(23)	118,3(7)	119,0(9)
C(5)—C(6)—O(7)	105,9(7)	108,7(8)	C(22)—C(23)—C(24)	119,1(8)	119,8(9)
C(6)—O(7)—C(8)	115,8(5)	112,6(5)	C(23)—C(24)—N(27)	119,4(8)	120,4(7)
O(7)—C(8)—C(9)	119,3(6)	107,4(6)	N(27)—C(24)—C(25)	119,6(7)	120,0(9)
C(8)—C(9)—O(10)	127,7(7)	109,3(8)	C(23)—C(24)—C(25)	120,9(9)	120,0(10)
C(9)—O(10)—C(11)	109,9(8)	111,0(7)	C(24)—C(25)—C(26)	120,2(10)	119,9(11)
O(10)—C(11)—C(12)	107,1(7)	110,6(9)	C(25)—C(26)—C(21)	118,1(11)	117,4(9)

2,02 г (0,02 моль) триэтиламина в 30 мл диоксана. Выдерживали при комнатной температуре 1 ч, фильтровали, фильтрат упаривали. Полученный маслообразный остаток кипятили 5 мин с 10 мл 10 %-ной соляной кислоты, затем раствор нейтрализовали 4,15 г (0,03 моль) карбоната натрия и выделившееся вязкое масло кристаллизовали из бензола. Выход 1,4,7,10,13-пентаокса-16-(сульфанил)азациклооктадекана составляет 2,75 г (66 %). Бесцветные прозрачные кристаллы, $t_{пл} = 107-108^\circ\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3370 (N—H), 1310, 1150 (SO_2), 1090 (C—O—C). ПМР-спектр (CDCl_3), δ , м. д.: 3,25—3,33 д (4Н, CH_2N), 3,60 с (2ОН, CH_2O), 4,17 с (2Н, НН), 6,47—7,53 к (4Н, Ph). Интегральная интенсивность групп протонов соответствует названной структуре. Молекулярная масса: найдено — 418 (масс-спектрометрически), вычислено — 418. Результаты химического анализа. Найдено, %, N — 6,73; S — 7,60. Вычислено, %, N — 6,69; S — 7,66.

Для рентгеноструктурного исследования перекристаллизацией в метаноле получен бесцветный монокристалл призматического габитуса с линейными размерами $0,4 \times 0,4 \times 0,9$ мм. Кристалл моноклинный с параметрами элементарной ячейки: $a = 16,603(3)$, $b = 13,181(4)$, $c = 19,125(4)$ Å, $\gamma = 102,63(3)^\circ$, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 8$, состава $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$, $d_{\text{выч}} = 1,359$ г/см³. Экспериментальный материал получен на дифрактометре ДАР-УМВ с управляющей ЭВМ М-6000, на $\text{MoK}\alpha$ -излучении, комбинированным $\theta/2\theta$ -методом сканирования. Для расчета и уточнения структуры использовано 3290 рефлексов с $I \geq 3\sigma$. Структура решена прямым методом в рамках комплекса программ YANX [10] на ЭВМ ЕС-серии. При уточнении выявлен факт разупорядочения одного из оксиэтиленовых звеньев C(8)—C(9)—O(10) в молекуле А. Провести дифференциацию занимаемых позиций разупорядоченными атомами по разностным Фурье-синтезам не удалось. Уточнение проведено в анизотропном приближении до R -фактора, равного 0,081.

Значения координат приведены в табл. 1, длин связей и валентных углов — в табл. 2, 3.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ

На рис. 1 приведена проекция кристаллической структуры на плоскость yz .

Основу кристаллической структуры составляют centrosимметричные водородно-связанные димеры, образованные одноименными независимыми конформерами А и В. Таким образом, в кристалле образуется своеобразный комплекс типа «хозяин — гость», где хозяином выступает макроциклическая часть молекулы, а гостем — сульфанильный заместитель

такой же молекулы. Подобные «автокомплексы» найдены нами ранее при исследовании *транс*-диаминодибензо-18-краун-6 [11]. В качестве донора протона в рассматриваемом случае выступает аминогруппа сульфанильного заместителя, в качестве акцептора — кислородные оксиэтиленовые атомы макроциклической части молекулы. Объективно локализация атомов водорода в структуре проведена не была. Для димера *A* отметим три сокращенных расстояния между N(27) и O(10), O(13) и O(16), равные 2,99, 2,96 и 3,10 Å; для димера *B* соответствующие расстояния равны 2,95, 2,97 и 3,15 Å. Два из них в каждом димере, вероятно, и обусловлены N—H ... O водородными связями, параметры которых близки к найденным в работах [3, 6, 8, 9]. Атомы O(1) и O(7) макроцикла в Н-связях не участвуют и ориентированы так (рис. 2), что их неподеленные электронные пары направлены вне плоскости макроцикла. Таким образом, кристалл построен из водородно-связанных димеров, между которыми имеет место лишь ван-дер-ваальсово взаимодействие.

На рис. 2 представлено строение конформеров *A* и *B* в проекции на плоскость гетероатомов макроцикла и указаны значения углов по циклу. Основное различие в строении *A* и *B* заключается во взаимном расположении цикла и сульфанильного заместителя. Расположение гетероатомов в макроциклической части молекулы существенно отличается от плоскостного. Так, для молекулы *A* максимальный выход из среднеквадратичной плоскости, проведенной через гетероатомы 18-членного цикла, атомов N(1) = +0,506, O(3) = +0,678 и O(5) = −0,464 Å. Атом серы сульфанильного заместителя выходит из нее на 1,202 Å, что указывает на его аксиальное расположение относительно плоскости гетероатомов макроцикла. В молекуле *B* реализовано более плоское расположение гетероатомов макроцикла с максимальными отклонениями от −0,339 до +0,425 Å. Атом серы находится в экваториальной позиции с отклонением, равным

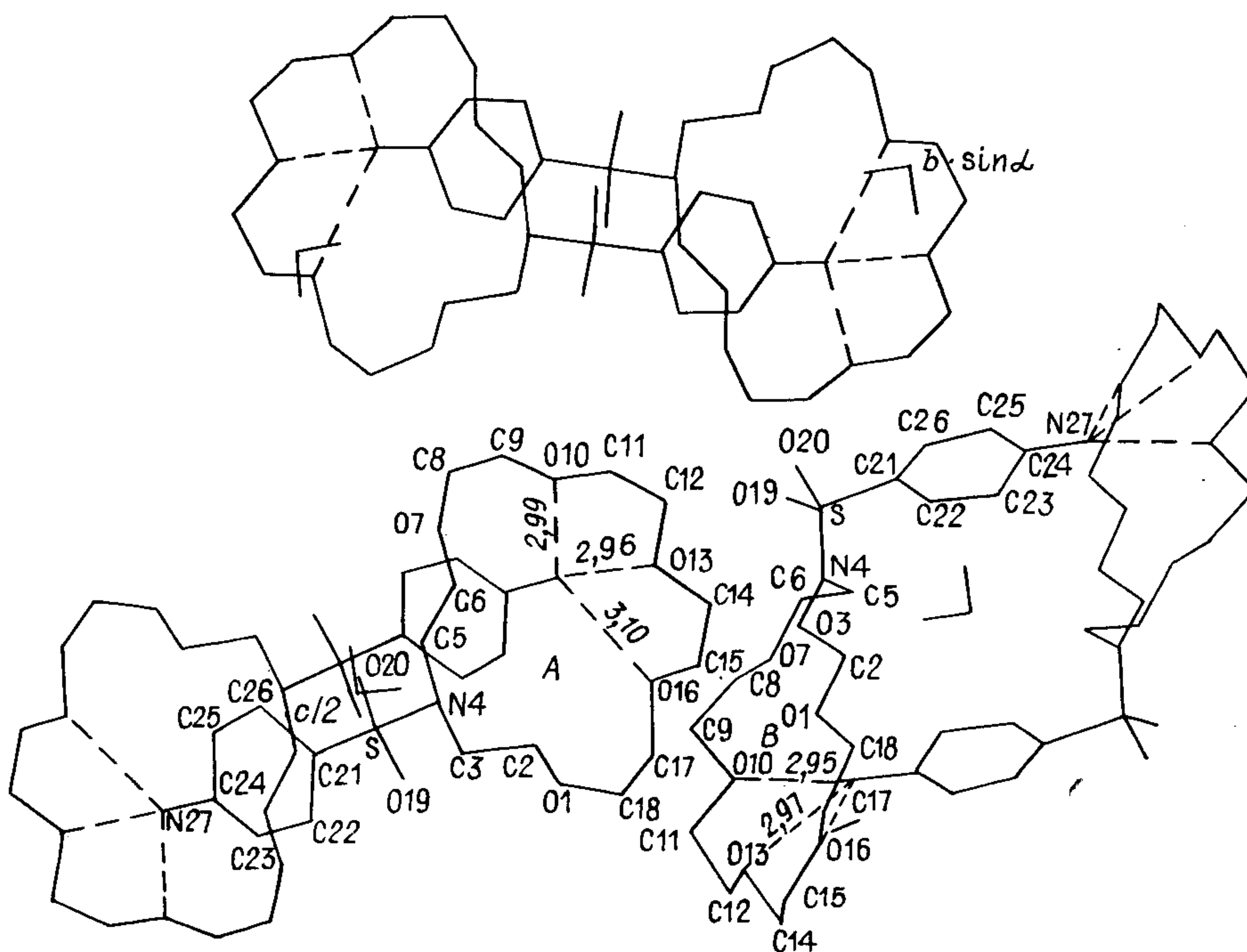


Рис. 1. Частичная проекция кристаллической структуры автокомплекса 1,4,7,10,13-пентаокса-16-(сульфанил)азапиклооктадекана (проекция на плоскость yz)

чески емкого сульфанильного заместителя при атоме азота. В рассматриваемом случае, по Дэйлу [14], молекула *A* трехугольная: действительные углы при N(4), C(18) и мнимый при C(17); молекула *B* одноугольная: мнимый угол при N(4). В результате в цикле *A* при действительных углах (две *гош*-связи разного знака) образуются 1,5-C—H ... O невалентные взаимодействия типа притяжения. В углах при C(11) молекулы *A* и N(4) молекулы *B* наблюдаются 1,4-C—H ... H—S отталкивающие взаимодействия [15]. Как результат, валентный эндоциклический угол при C(17) в молекуле *A* на 6° больше, чем в молекуле *B*, и угол при N(4) в *B* примерно на 2° больше, чем в *A* (см. табл. 3). Основные геометрические характеристики макроциклической части молекул согласуются с известными для азакраун-эфиров [13]. Средние значения C—N, C—C и C—O равны 1,47, 1,49 и 1,41 Å соответственно (см. табл. 2). Геометрические характеристики фрагмента 4-аминобензолсульфамида совпадают с найденными в других сульфаниламидах [16, 17]. Расстояния для S—N, S=O и C—S в *A* и *B* в среднем составляют 1,61, 1,44 и 1,71 Å соответственно. Углы при атоме серы тетраэдрические с характерным увеличением O=S=O до 119—122°. Ароматические циклы сульфанильного заместителя плоские, расстояние до азота аминогруппы C(24)—N(27) = 1,35 Å.

Рентгеноструктурное исследование позволило получить информацию о геометрических характеристиках 18-членного азотсодержащего макроциклического фрагмента, выявить влияние объемного сульфанильного заместителя на конформацию макроцикла и показать, что в случае протонодонорного заместителя образуются автокомплексы типа «хозяин — гость».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хираока М. Краун-соединения: Свойства и применение. — М.: Мир, 1986. — 363 с.
2. *Coordination chemistry of macrocyclic compounds*/Ed. G. A. Melson. — N. Y.; L.: Plenum Press, 1979. — 483 p.
3. Elbasyouny A., Brüggel H. J., Denten K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1983. — 105, 22. — P. 6568—6577.
4. Богатский А. В., Лукьяненко Н. Г. // Пленарные доклады XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. — М.: Наука, 1984. — С. 218—233.
5. Takayama K., Nambu N., Nagai T. // Chem. Pharm. Bull. — 1977. — 25, 10. — P. 2608—2612.
6. Деоркин А. А., Фонарь М. С., Малиновский С. Т. и др. // Журн. структур. химии. — 1989. — 30, № 3. — С. 96—101.
7. Elben U., Fuchs H.-B., Frensch K. et al. // Liebigs. Ann. Chem. — 1979. — 2. — P. 1102—1105.
8. Малиновский С. Т., Ганин Э. В., Макаров В. Ф. // Тез. докл. XIV Всесоюз. совещ. по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов. — Кишинев: Штиинца, 1985. — С. 197.
9. Малиновский С. Т., Симонов Ю. А., Ганин Э. В. и др. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по химии макроциклов. — Одесса, 1984. — С. 65.
10. Яновский А. И., Стручков Ю. Т., Герр Р. Г. // Кристаллография. — 1983. — 28, № 5. — С. 1029—1030.
11. Симонов Ю. А., Грень А. И., Калишевич В. С. // Тезисы докл. XIV Всесоюз. совещ. по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов. — Кишинев: Штиинца, 1985. — С. 195.
12. Duntz J. D., Seiler P. // Acta Crystallogr. — 1974. — B30. — P. 2739—2741.
13. Herceg M., Weiss R. // Bull. Soc. Chim., France. — 1972. — 2. — P. 549—551.
14. Dale J. // Acta Chem. Scand. — 1973. — 27. — P. 1115—1129.
15. Ганин Ю. Г., Симонов Ю. А., Малиновский Т. И. // Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук. — 1985. — № 1. — С. 18—21.
16. Foresti E., Sanseverina L. R., Sabatini P. // Acta Crystallogr. — 1985. — C41, N 2. — P. 240—243.
17. Мазус М. Д., Симонов Ю. А., Попа И. А. и др. // Докл. АН СССР. — 1985. — 285, № 1. — С. 121—123.