

УДК 548.737

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СУЛЬФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ПРИРОДНЫХ АЗУЛЕНОВ

© 2008 О.А. Лодочникова<sup>1</sup>, И.А. Литвинов<sup>1</sup>, Р.В. Палей<sup>2\*</sup>, В.В. Племенков<sup>3\*</sup><sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ, Казань<sup>2</sup>Казанский государственный университет<sup>3</sup>Российский государственный университет им. И. Канта, Калининград

Статья поступила 31 мая 2007 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлена молекулярная и кристаллическая структура диметил-(1,4-диметил-7-этилазулил)-сульфоний перхлората и диметил-(1,4-диметил-7-изопропилазулил)-сульфоний перхлората. Показано, что их кристаллическая структура в основном определяется межмолекулярными взаимодействиями С—Н...л.

**Ключевые слова:** хамазулен, гвайазулен, сульфониевые соли, взаимодействия С—Н...л, рентгеноструктурный анализ.

Сульфониевые соли играют важную биологическую роль в живых организмах, участвуя в ключевых реакциях трансметилирования, оказывают противоязвенное и противовоспалительное действие [ 1 ]. В то же время отмечена противоязвенная активность сульфонатных производных природных азуленов [ 2 ]. В связи с этим представляется перспективным исследование структуры вновь синтезированных сульфониевых солей природных азуленов.

Ранее [ 3 ] мы сообщали о синтезе серосодержащего производного хамазулена — 1,4-диметил-3-(1-фенилтетразол-5-илтио)-7-этилазулена (1). Его кристаллическая структура была исследована методом рентгеноструктурного анализа. В кристалле 1 обнаружен интересный тип упаковки — молекулы объединены в парные ассоциаты за счет  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействия их ароматических систем, при этом тип ориентации молекул — "голова к хвосту", т.е. тропиловый фрагмент располагается над циклопентадиенильным, согласно распределению зарядов в азуленовой системе, с расстоянием между плоскостями азуленовых бициклов 3,56 Å (рис. 1).

В данной работе мы рассматриваем исследованную методом РСА кристаллическую структуру сульфониевых солей природных азуленов — хамазулена и гвайазулена (рис. 2). Их синтез описан нами ранее [ 4 ].

Вызывало интерес, сохранится ли тип упаковки, обнаруженный нами в кристалле электронейтрального соединения 1, в рассматриваемых сульфониевых солях: диметил-(1,4-диметил-7-этилазулил)-сульфоний перхлората (2) и диметил-(1,4-диметил-7-изопропилазулил)-сульфоний перхлората (3).

Как оказалось, незначительное различие в химическом строении этих молекул (замена этильного заместителя при атоме С<sup>7</sup> в молекуле 2 на изопропильный в молекуле 3) приводит к совершенно различной симметрии кристаллов и некоторому изменению геометрии молекулы (см. рис. 2, табл. 1).

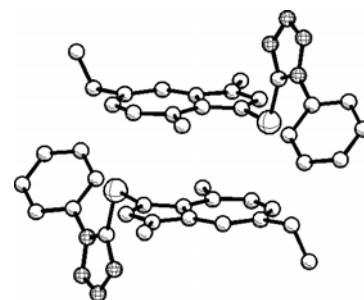


Рис. 1. Парные ассоциаты молекул 1

\* E-mail: olga@iopc.knc.ru, paley@tbit.ru

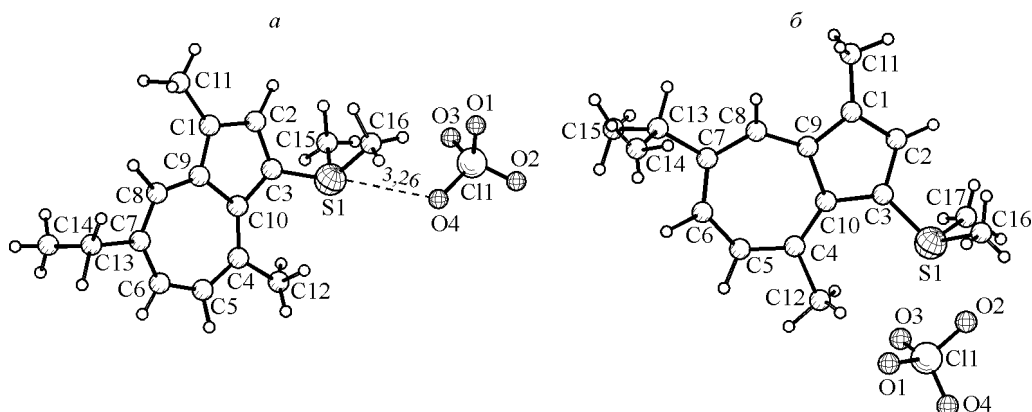


Рис. 2. Геометрия катион-анионной пары 2 — а и б — в кристалле

Т а б л и ц а 1

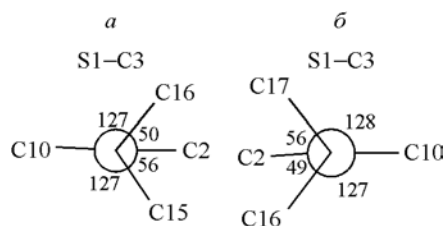
Основные геометрические параметры соединений 2 и 3 в кристаллах — длины связей  $d$ , Å, валентные углы  $\omega$ , град., торсионные углы  $\tau$ , град.

Параметр	Соединение 2	Соединение 3	Параметр	Соединение 2	Соединение 3	Параметр	Соединение 2	Соединение 3
$d$			$\omega$			$\tau$		
$\text{Cl}^1\text{—O}^1$	1,370(8)	1,421(6)	$\text{C}^3\text{S}^1\text{C}^{15}$	104,3(4)		$\text{C}^{15}\text{S}^1\text{C}^3\text{C}^2$	-55,8(7)	49,0(5)
$\text{Cl}^1\text{—O}^2$	1,33(1)	1,382(6)	$\text{C}^3\text{S}^1\text{C}^{16}$	103,0(4)	102,9(3)	$\text{C}^{15}\text{S}^1\text{C}^3\text{C}^{10}$	127,2(7)	-127,0(5)
$\text{Cl}^1\text{—O}^3$	1,40(1)	1,381(7)	$\text{C}^3\text{S}^1\text{C}^{17}$		105,1(3)	$\text{C}^{16}\text{S}^1\text{C}^3\text{C}^2$	49,5(7)	-55,7(5)
$\text{Cl}^1\text{—O}^4$	1,395(7)	1,334(7)	$\text{C}^{15}\text{S}^1\text{C}^{16}$	101,0(4)		$\text{C}^{16}\text{S}^1\text{C}^3\text{C}^{10}$	-127,5(7)	128,3(5)
$\text{S}^1\text{—C}^3$	1,776(8)	1,746(6)	$\text{C}^{16}\text{S}^1\text{C}^{17}$		100,5(4)			
$\text{S}^1\text{—C}^{15}$	1,751(9)	—	$\text{S}^1\text{C}^3\text{C}^2$	120,6(5)	122,1(5)			
$\text{S}^1\text{—C}^{17}$	—	1,793(8)	$\text{S}^1\text{C}^3\text{C}^{10}$	127,0(6)	128,3(5)			
$\text{S}^1\text{—C}^{16}$	1,776(9)	1,788(8)						

Анализ геометрии азуленового бицикла показывает, что в молекуле 3 его можно считать плоским в пределах 0,033(6) Å, а в молекуле 2 наблюдается некоторое его скручивание (на 5°) вдоль "оси симметрии" молекулы (линия, проходящая через атомы  $\text{C}^2\text{...C}^6$ ).

Атом серы в этих молекулах имеет координацию тригональной пирамиды. Обращает на себя внимание различие в длинах связей с участием атома серы. Так, длина связи  $\text{C}^3\text{—S}^1$  в молекуле 2 составляет 1,776(8) Å, в то время как длина соответствующей связи в молекуле 3 составляет 1,746(6) Å. В обеих молекулах вдоль связи  $\text{C}^3\text{—S}^1$  наблюдается практически одинаковая конформация (рис. 3), поэтому различие в длинах связей не может быть объяснено внутримолекулярными электронными взаимодействиями.

По-видимому, связь  $\text{C}^3\text{—S}^1$  в молекуле 2 удлиняется за счет более тесного контакта катиона диметил-(3-(1,4-диметил-7-этилазулил)-сульфония с перхлорат-анионом. Так, для этой структуры отмечен короткий контакт атома серы с одним из атомов кислорода перхлорат-аниона ( $\text{O}^4$ ) с параметрами: расстояние  $\text{S}^1\text{...O}^4$  составляет 3,265(8) Å (что несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода и серы, которая составляет 3,32 Å),  $\angle\text{C}^3\text{—S}^1\text{...O}^4$  177,4(3)°. Связь  $\text{Cl}^1\text{—O}^4$  (1,401(7) Å) является самой длинной в перхлорат-анионе (см. табл. 1).

Рис. 3. Проекция Ньюмена вдоль связи  $\text{S}^1\text{—C}^3$ : а — в молекуле 2, б — в молекуле 3

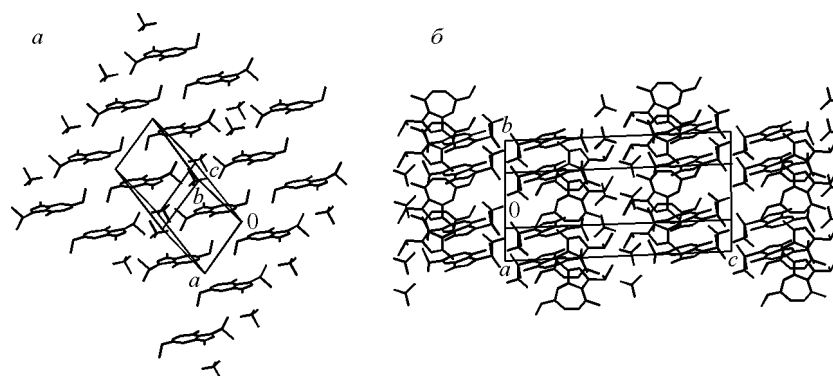


Рис. 4. Фрагмент упаковки кристалла 2 — а и кристалла 3 — б

В структуре 3 коротких контактов атома серы с кислородами перхлорат-аниона не найдено.

Различна и упаковка кристаллов 2 и 3 (рис. 4). В кристалле соединения 2 можно выделить стопки молекул с параллельно ориентированными азуленовыми фрагментами вдоль кристаллографической оси *a*. Расстояние между плоскостями ароматических бициклов соседних молекул в стопке 3,56 Å, однако вследствие значительного сдвига относительно друг друга взаимодействия их  $\pi$ -систем не наблюдается. По-видимому, такое взаимное расположение молекул в кристалле вызвано одноименной заряженностью азуленосодержащих фрагментов в целом, что приводит к их взаимному отталкиванию. Однако каждая молекула в такой стопке связана достаточно сильными, по современным представлениям [5], С—Н... $\pi$ -взаимодействиями с соседними молекулами (параметры этих взаимодействий приведены в табл. 2). Молекулы двух соседних стопок ориентированы друг к другу по типу "хвост к хвосту" (т.е. тропилиевый фрагмент одной молекулы направлен в сторону такого же фрагмента молекулы другой стопки), а диметилсульфониевая группа ориентирована "вовне" такой сдвоенной стопки. В свободном пространстве между этими сдвоенными стопками находятся перхлорат-анионы.

Упаковка кристалла 3 может быть представлена совокупностью зигзагообразных цепочек молекул вдоль оси *b*, связанных также за счет С—Н... $\pi$ -взаимодействий (см. рис. 4, б, табл. 2), между которыми в свободном пространстве расположены перхлорат-анионы.

Таким образом, вследствие одноименной заряженности азуленовых фрагментов в кристаллах изученных сульфониновых солей хамазулена и гвайазулена  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействия ароматических систем не обнаружены, однако взаимное расположение молекул в кристаллах соответствует наличию С—Н... $\pi$ -взаимодействий.

Т а б л и ц а 2

Параметры С—Н... $\pi$ -контактов в кристаллах 2 и 3

Соединение	Связь С—Н...Cg*	Симметрическое преобразование	Расстояние Н...Cg, Å	Расстояние Н перп, Å	Угол $\angle$ С—Н...Cg, град.
2	C <sup>14</sup> —H <sup>141</sup> ...Cg(1')	$[-1+x, y, z]$	3,29	3,04	107
	C <sup>14</sup> —H <sup>143</sup> ...Cg(1')	$[-1+x, y, z]$	3,19	3,16	115
	C <sup>16</sup> —H <sup>163</sup> ...Cg(2')	$[1+x, y, z]$	2,62	2,54	144
3	C <sup>11</sup> —H <sup>111</sup> ...Cg(2')	$[3/2-x, 1/2+y, 1/2-z]$	2,81	2,74	154
	C <sup>14</sup> —H <sup>141</sup> ...Cg(2')	$[1/2-x, -1/2+y, 1/2-z]$	3,56	3,17	163

\* Cg(1') — центр тяжести пятичленного цикла азуленовой системы. Cg(2') — центр тяжести семичленного цикла азуленовой системы.

Параметры кристаллов соединений 2 и 3 и условия рентгеноструктурных экспериментов

Параметр	2	3
Цвет, габитус	Фиолетовый, призматические	Рубиновый, призматические
Брутто-формула	$(C_{16}H_{21}S)^+ \cdot ClO_4^-$	$(C_{17}H_{23}S) \cdot ClO_4^-$
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P-1$	$P2_1/n$
Параметры элементарной ячейки	$a = 7,298(3), b = 10,379(4),$ $c = 11,966(6) \text{ \AA};$ $\alpha = 91,26(1), \beta = 101,83(4),$ $\gamma = 96,3(1) \text{ град.}$	$a = 8,001(5), b = 9,809(5),$ $c = 23,206(3) \text{ \AA};$ $\beta = 95,13(2) \text{ град.}$
Объем, $\text{\AA}^3$	881(1)	1814(2)
$Z$	2	4
Молекулярный вес	344,86	358,89
Плотность (выч.), $\text{г/см}^3$	1,30	1,31
Коэффициент поглощения, $\mu, \text{см}^{-1}$	3,49	3,34
$F(000)$	364	760
Излучение $\lambda, \text{\AA}$	MoK $_{\alpha}$ , $\lambda = 0,71073$	
Интервал $\theta$	$4,2 \leq \theta \leq 24,65$	$2,12 \leq \theta \leq 25,63$
Угол сканирования	$0,68 + 0,4 \cdot \text{tg } \theta$	
Стандартные рефлексы	Два контрольных по ориентации и три контрольных по интенсивности через каждые 200 отражений	
Интервал измерения индексов	$-8 \leq h \leq 0, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 14$	$-9 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 11, -27 \leq l \leq 24$
Измерено отражений	3236	4626
Число наблюдаемых отражений с $I > 3\sigma(I)$	1164	1514
Учет поглощения	Не проводился	
Условия задания и уточнения атомов водорода	Выявлены из разностного ряда, не уточнялись	Выявлены из разностного ряда, не уточнялись
Окончательные значения факторов расходимости	$R = 0,064,$ $R_w = 0,071$	$R = 0,059,$ $R_w = 0,067$
Параметр подгонки	1,918	1,763
$\Delta/\sigma$	0,001	0,014
Число отражений, использованных при уточнении	1164	1514
Число уточняемых параметров	199	208

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурное исследование проведено в отделении рентгеноструктурных исследований Центра коллективного пользования САЦ на базе Лаборатории дифракционных методов исследования Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Рентгеноструктурный анализ соединений выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре "Enraf-Nonius CAD-4". Структуры расшифрованы прямым методом по программе SIR [6]. Все расчеты проведены по комплексу программ MolEN [7] на ЭВМ DEC Alpha Station200. Рисунки, анализ водородных связей и упаковки молекул выполнены с использованием программы PLATON [8]. Параметры кристаллов соединений 2, 3 и условия рентге-

ноструктурных экспериментов приведены в табл. 3. Координаты атомов и их температурные параметры для соединений 2 и 3 депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>; номера депозитов 633539 (2), 633538 (3)).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-33008 ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maw G.A.* The biochemistry of sulfonium salts / Edited by C.J.M. Stirling and S. Patai. – 1981. John Wiley & Sons Ltd. – P. 703 – 770.
2. *Tomiyama T., Yokota M., Wakabayashi S. et al.* // J. Med. Chem. – 1993. – **36**, N 7. – P. 791 – 800.
3. *Палей Р.В., Племенков В.В., Лодочникова О.А.* и др. // Журн. орган. химии. – 2000. – **36**, № 12. – С. 1772 – 1775.
4. *Палей Р.В., Халиулин Х.Я., Племенков В.В. и др.* / Тезисы второй Всероссийской конференции "Химия и технология растительных веществ" Казань, 2002.
5. *Meyer E.A., Castellano R.K., Diederich F.* // Angew. Chem. Int. Ed. – 2003. – **42**, N 11. – P. 1210 – 1249.
6. *Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Viterbo D.* // Acta Crystallogr. – 1991. – **A47**, N 4. – P. 744 – 748.
7. *Straver L.H., Schierbeek A.J.* MOLEN. Structure Determination System Nonius B.V. Vol. **1, 2**. – Delft, Netherlands, 1994.
8. *Spek A.L.* // Acta Crystallogr. – 1990. – **46**, N 1. – P. 34 – 41.