

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.272:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА МЕТИЛ-(4-ХЛОРФЕНИЛ)СУЛЬФОНА

С.Н. Адамович^{1,2}, А.Н. Мирскова^{1,2}, Э.А. Зельбст³,
В.С. Фундаменский⁴¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Россия²Иркутский научный центр СО РАН, Россия³Педагогический институт Иркутского государственного университета, Россия

E-mail: zelbst@rambler.ru

⁴Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Россия

Статья поступила 15 ноября 2016 г.

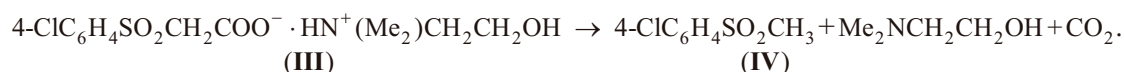
С доработки — 19 декабря 2016 г.

Известно, что сульфоны относятся к биологически активным соединениям. Методом рентгеновской дифракции установлена кристаллическая и молекулярная структура метил-(4-хлорфенил)сульфона. Ближайшие молекулы попарно направлены друг к другу атомами хлора. Архитектуру кристалла образуют бесконечные ленты попарных ассоциатов исследуемых молекул.

DOI: 10.26902/JSC20170730

Ключевые слова: метил-(4-хлорфенил)сульфон, кристаллическая и молекулярная структура, арилсульфонилуксусные кислоты, протатраны, биологически активные производные.

Ранее на основе биологически активных арилхалькогенилуксусных кислот RYCH_2COOH ($\text{R} = \text{арил, ндолил, пиридинил}$; $\text{Y} = \text{O, S, SO}_2, \text{Se}$), биогенных этаноламинов (моно-, ди- и три-этаноламин) и эссенциальных металлов (Ca, Mg, Zn) нами синтезирован ряд этанол-аммониевых солей и ионных жидкостей (протатранов, гидрометаллатранов, металлпротатранов и их аналогов) [1–6]. Среди них выявлены вещества с иммунотропным, противораковым, анти-метастатическим и др. действием. Строение атранов подтверждено методами ИК, ^1H , ^{13}C и ^{15}N ЯМР спектроскопии, квантово-химических расчетов, а также РСА [7–12]. Развивая эти исследования, нами получены протатран $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \cdot \text{HN}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (**I**) и квазипротатран $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \cdot \text{HN}^+(\text{Me})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (**II**). Установлена их кристаллическая и молекулярная структура [7, 10]. Для сравнительного изучения фармакологического действия этих соединений мы синтезировали их простейший аналог гипопротатран — $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \cdot \text{HN}^+(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**III**). Все полученные ранее соединения, включая **I** и **II**, устойчивы при хранении и нагревании ($200\text{ }^\circ\text{C}$ и выше). Однако **III** при перекристаллизации (изопропиловый спирт, $45\text{ }^\circ\text{C}$) неожиданно претерпевает мягкое декарбоксилирование с образованием метил-(4-хлорфенил)сульфона (**IV**) по схеме



Сульфоны активно подавляют возбудителей ряда болезней и используются для лечения туберкулеза, проказы, красной волчанки [13].

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные данные и параметры уточнения
структуры молекулы метил-(4-хлорфенил)сульфона

Соединение	IV
Брутто-формула	C7 H7 Cl O2 S
Размеры кристалла, мм	0,14×0,18×0,30
Температура, К	293
Длина волны λ , Å	0,71073
Пространственная группа; Z	$P-1$; 2
$2\theta_{\max}$, град.	62
a, b, c , Å	5,429(1), 6,995(1), 10,952(2)
α, β, γ , град.	95,27(1), 94,31(1), 90,64(1)
V , Å ³	412,9(1)
d , г/см ³	1,533
Всего измерено отражений	2493
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	1201
Пределы по h, k, l	$0 \leq h \leq 7, -10 \leq k \leq 10, -14 \leq l \leq 14$
Число уточняемых параметров	110
μ , 1/мм	0,659

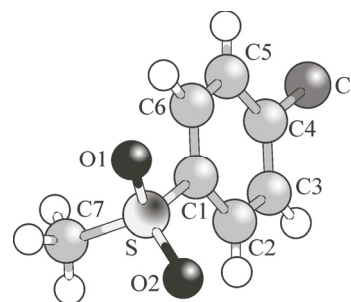


Рис. 1. Молекула метил-(4-хлорфенил)сульфона **IV**

Здесь мы приводим результаты рентгенодифракционного исследования кристаллической и молекулярной структуры метил-(4-хлорфенил)сульфона (**IV**). Трехмерный набор интенсивностей получен на автоматическом дифрактометре Bruker Карра APEX-II, экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Уточнение параметров элементарной ячейки, первичную обработку экспериментальных отражений проводили по программам Bruker SAINT, расшифровку структуры — программным комплексом SIR-2011 [14]. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Все атомы водорода определены разностным синтезом Фурье и уточнены в приближении жесткого тела до $R = 0,052$, $R_w = 0,054$. CIF-файлы, содержащие полную информацию о структуре **IV** (рис. 1), депонированы в CCDC под № 904358 (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Кристаллическая структура **IV** сформирована из димеров, образованных за счет слабых межмолекулярных контактов Cl...Cl = 3,324(4) Å. Упаковка молекул в кристалле представлена "лесенкой", в которой противоположащие сульфониновые группы находятся в одной плоскости и образуют бесконечную ленту из этих "ступенек" (рис. 2). Таким образом, архитектуру кристалла составляют "ленты" попарных ассоциатов этих молекул.

В табл. 2 приведены значения некоторых межатомных расстояний в молекулах метил-(4-хлорфенил)сульфона и родственных — 4-хлор-3-нитрофенилметилсульфона (VERZUO); 5-хлор-2-(метилсульфонил)фенил-имидазолидин-2,4-диона (VARBAR); *цис*-4-(4-хлорфенил)сульфонил-4-(2,5-дифлюорофенил)циклогексанола (IDANIL) и 4-флюоро-3-нитрофенилметилсульфона (VERZOI) [15]. Длины связей C—C в фенильных циклах усреднены (см. табл. 2), плоскости их колец в **IV** параллельны между собой. Атомы хлора (фтора в VERZOI) и серы, занимающие *para*-положения, лежат в плоскости этих колец. Все межатомные расстояния соответствующих атомов соизмеримы (с учетом их погрешностей) с титульной молекулой, несмотря на сложные и менее сложные заместители в *ortho*-положении бензольного кольца или у атома серы в последних (см. табл. 2).

Координационный полиэдр серы — несколько искаженный тетраэдр. Две из четырех его вершин занимают атомы кислорода, две другие — углеродные атомы метильной и 4-хлорфенильной групп. Длины связей в последних (S—C, S—Me) соответствуют электронным эффектам

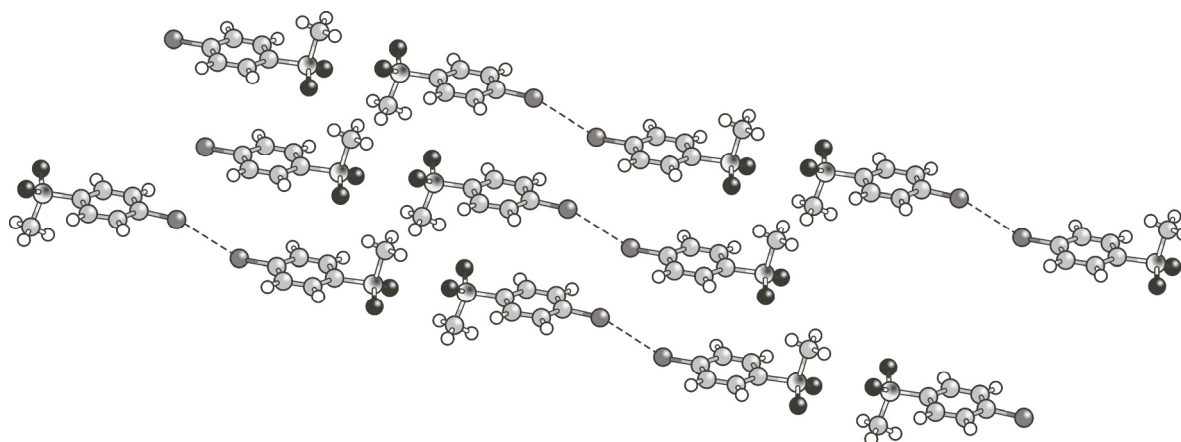


Рис. 2. Фрагмент упаковки молекул IV в кристалле

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния в структуре IV и родственных молекулах

Реф. код	Межатомное расстояние, Å						Пр. гр.
	Cl—C	(C—C)ср. Ph.	S—C	S—Me	S—O ₁	S—O ₂	
904358, IV	1,743(5)	1,380 (7)	1,774(5)	1,752(5)	1,438(5)	1,442(3)	<i>P</i> -1
VERZUO	1,719(2)	1,383(4)	1,774(2)	1,751(3)	1,434(1)	1,436(2)	<i>P</i> -1
VARBAR	1,739(6)	1,385(8)	1,783(6)	1,766(6)	1,440(4)	1,444(4)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
IDANIL	1,734(2)	1,369(3)	1,761(2)	1,836(2)	1,436(1)	1,448(1)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
VERZOI	F-C 1,333(3)	1,378(3)	1,774(2)	1,745(3)	1,424(2)	1,429(2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>

заместителей, а обе связи S—O различаются между собой лишь на 0,004 Å и близки длинам связей в родственных молекулах сульфонов [16, 17].

Валентные углы в полиэдре атома серы такие же, как углы в родственных сульфонах (см. табл. 2). В молекуле IV угол OSO 118,3(2)°, почти 120°, ближе к тетраэдрическому оба угла OSC (108,3(2)°), а угол CSC (104,5(2)°) — наиболее далек от тетраэдрического. Торсионные углы серы с бензольным кольцом, с одной стороны, и хлора с бензольным кольцом — с другой, почти 180°, еще раз свидетельствуют о плоском строении фрагмента Cl—Ph—S. Длины связей и валентные углы в фенильном цикле молекулы IV стандартные.

Работа выполнена в рамках Интеграционной программы Иркутского научного центра СО РАН "Фундаментальные исследования и прорывные технологии как основа опережающего развития Байкальского региона и его межрегиональных связей".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adamovich S.N., Mirskova A.N., Mirskov R.G., Schilde U. // Chem. Central J. – 2011. – 5. – P. 23.
2. Mirskova A.N., Adamovich S.N., Mirskov R.G., Schilde U. // Chem. Central J. – 2013. – 7. – P. 4.
3. Мирскова А.Н., Адамович С.Н., Мирсков Р.Г., Воронков М.Г. // Изв. АН. Сер. хим. – 2014. – 63. – С. 1869. [Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). – 2014. – 63. – P. 1869.]
4. Mirskova A.N., Adamovich S.N., Mirskov R.G. et al. // Open Chem. – 2015. – 13. – P. 149.
5. Адамович С.Н., Мирсков Р.Г., Мирскова А.Н. // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – 64. – С. 2275. [Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). – 2015. – 64.]
6. Адамович С.Н., Кузнецова Г.А., Ушаков И.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2016. – 65. – С. 826. [Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.) – 2016. – 65.]
7. Шкловер В.Е., Гридунова Г.В., Стручков Ю.Т. и др. // Докл. АН СССР. – 1983. – 269. – С. 387. [Dokl. Chem. – 1983. – 269.]

8. Воронков М.Г., Фундаменский В.С., Зельбст Э.А., Адамович С.Н. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**. – С. 799. [J. Struct. Chem. – 2010. – **51**. – P. 790.]
9. Chiparina N.N., Aksamentova T.N., Adamovich S.N. et al. // Comput. Theor. Chem. – 2012. – **985**. – P. 36.
10. Воронков М.Г., Фундаменский В.С., Адамович С.Н. и др. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**. – С. 179. [J. Struct. Chem. – 2013. – **54**. – P. 182.]
11. Ушаков И.А., Воронов В.К., Адамович С.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – **64**. – С. 58. [(Russ. Chem. Bull., (Int. Ed.). – 2015. – **64**. – P. 58.)]
12. Ushakov I.A., Voronov V.K., Adamovich S.N. et al. // J. Mol. Struct. – 2016. – **1103**. – P. 125.
13. Маишковский М.Д. Лекарственные средства. 15-е изд. – М.: Новая Волна, 2005.
14. Burla M.C., Caliandro M., Camalli M. et al. // J. Appl. Cryst. – 2012. – **45**. – P. 357.
15. Cambridge Structural Database. Version 5.32. University of Cambridge, UK.
16. Adam W., Carballeira N., Peters E.-M. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – **105**. – P. 1532.
17. Scott J.P., Mullens P.R., Brewer S.E. et al. // J. Org. Biomol. Chem. – 2006. – **4**. – P. 1806.