

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.022:548.3:539.26

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СУЛЬФИТА ИЗОСТЕВИОЛА

А.Б. Добрынин, О.В. Андреева, И.А. Литвинов

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия
E-mail: aldo@iopc.ru

Статья поступила 13 марта 2014 г.

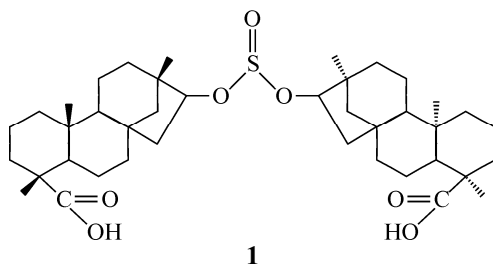
Методом РСА исследована молекулярная и кристаллическая структура сульфита изостевиола (1). Показано, что это соединение имеет "димерное" строение — две молекулы изостевиола связаны сульфитным мостиком. Молекула принимает пинцетообразную конформацию, стабилизированную внутримолекулярными водородными связями кислотных групп. Молекулы в кристалле связаны межмолекулярными С—Н...О водородными связями.

DOI: 10.15372/JSC20150312

Ключевые слова: изостевиол, сульфит, рентгеноструктурный анализ, водородная связь.

Дитерпеноид изостевиол (16-оксо-энт-бейеран-19-овая кислота), структура которого была доказана методом РСА [1], получают кислотным гидролизом суммы гликозидов, содержащихся в растении *Stevia rebaudiana Bertoni*. С целью получения производных изостевиола с практически полезными свойствами были получены его производные, относящиеся более чем к десяти различным классам, среди которых спирты, амиды, амины, эфиры, азометины, гидразоны, галогенпроизводные, макроциклы и др. [2].

Среди производных изостевиола получены пинцетоподобные структуры, в которых два изостевиольных фрагмента соединены коротким мостиком [3]. В настоящей работе был исследован сульфит изостевиола, методика синтеза которого описана ранее [4].



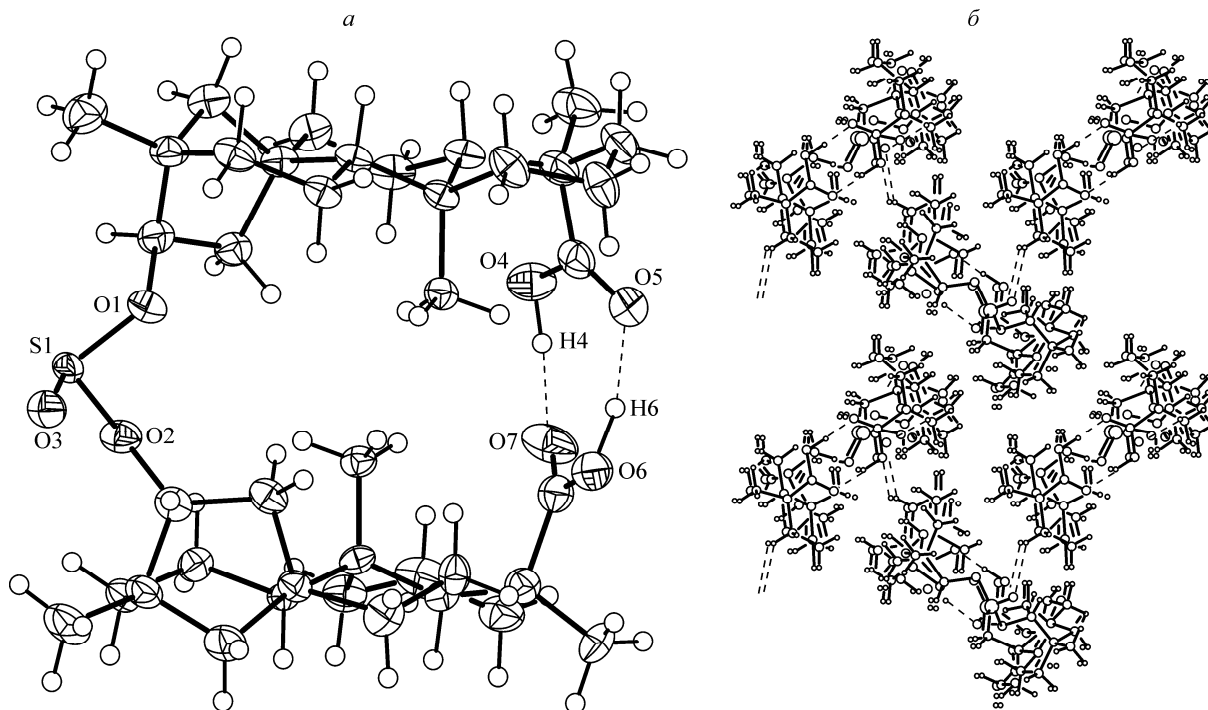
Экспериментальная часть. Кристаллы удовлетворительного для РСА качества были получены перекристаллизацией из смеси петролейный эфир: этилацетат 5:1, кристаллы бесцветные, $T_{пл}$ 301—303 °С. Кристаллографические данные **1**: ($C_{40}H_{62}O_7S$, $M = 686,97$) моноклинные, при 150 К $a = 12,617(1)$, $b = 11,100(1)$, $c = 13,330(1)$ Å, $\beta = 101,713(1)^\circ$, $V = 1828,1(3)$ Å³, $Z = 2$, пространственная группа $P2_1$, $d_{выч} = 1,248$ г/см³, $\mu = 0,138$ мм⁻¹, $F(000) = 748$. Параметры ячейки и экспериментальные данные получены на автоматическом дифрактометре Bruker Smart

APEX II CCD [$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование], $2\theta < 54^\circ$, $R_{\text{int}} = 0,028$. Было измерено 15605 отражений, из них 7815 независимых, число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 6698. Учет поглощения проводили с использованием программы SADABS [5]. Структура расшифрована прямым методом по программе SIR [6] и уточнена полноматричным МНК по программе SHELXL97 [7]. Атомы водорода гидроксильных групп выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Координаты остальных атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнялись по модели "наездника". Все расчеты выполнены с использованием программ WinGX [8] и APEX2 [9], окончательные значения факторов расходимости $R = 0,0453$, $wR_2 = 0,0955$, GOOF = 1,04, число уточняемых параметров 466, параметр Флака $-0,06(7)$. Кристаллографические данные структуры **1** депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>; номер депозита CCDC 993728).

Результаты и их обсуждение. Проведенный нами поиск по Кембриджской базе структурных данных (КБСД) [10] подобных изостевиолу тетрациклических молекул, имеющих на одном конце сульфогруппу, а на другом конце каркаса карбоксильные группы, показал отсутствие таких структур. Найдены только две структуры фенил- и бензилсульфита эпиандростерона, молекула которого содержит аналогичный тетрациклический фрагмент [11].

Нами установлено, что молекула **1** имеет "димерное" строение — два изостевиольных фрагмента связаны сульфитным мостиком (см. рисунок, *a*). Абсолютная конфигурация молекулы (АК) установлена по параметру Флака и совпадает с установленной АК молекулы бромированного производного изостевиола [12]. Обнаружена разупорядоченность сульфогруппы (атомы серы S^1 и кислорода O^3) по двум положениям с заселенностью 0,52:0,48. Молекула **1** имеет пинцетообразную конформацию, которая стабилизирована внутримолекулярной водородной связью типа кислотный димер (см. рисунок, *a*). Параметры Н-связей приведены в таблице.

Ранее нами была исследована структура бис(изостевиол-16-ил) малоната [13], имеющего также пинцетообразное строение, и конформация этой молекулы также стабилизирована



Геометрия молекулы сульфита изостевиола (*a*). Показано основное положение сульфитной группы. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **1** (*b*). Проекция вдоль оси x_0 .

Водородные связи показаны пунктиром

Параметры внутри- и межмолекулярных контактов в кристаллах соединения **1**

D—H...A	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	DHA, град.	Операции симметрии
O ⁴ —H ⁴ ...O ⁷	1,00(4)	1,65(4)	2,649(3)	173(4)	—
O ⁶ —H ⁶ ...O ⁵	1,05(4)	1,62(4)	2,646(3)	164(3)	—
C ³ —H ^{3A} ...O ^{3'}	0,97	2,56	3,300(4)	133	2-x, -1/2+y, 2-z
C ³⁸ —H ^{38B} ...O ^{3'}	0,96	2,44	3,187(4)	135	-1+x, y, z

Н-связью типа кислотный димер. Геометрические параметры тетрациклических каркасов молекул **1** и малоната [13] в пределах экспериментальных погрешностей одинаковы. Геометрия сульфитного фрагмента молекулы **1** также близка к найденной в молекулах сульфитов эпиандростерона.

Упаковка молекул в кристалле **1** определяется ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и водородными связями C—H...O (см. рисунок, б и таблицу).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rodrigues A.M.G.D., Lechat J.R.* // Acta Crystallogr., Sect. C. – 1988. – **44**. – P. 1963 – 1965.
2. *Катаев В.Е., Хайбуллин Р.Н., Шарипова Р.Р., Стробыкина И.Ю.* // Обзорный журнал по химии. – 2011. – **1**, № 2. – С. 99 – 167.
3. *Alfonsov V.A., Bakaleynik G.A., Gubaidullin A.T., Kataev V.E., Kovyljaeva G.I., Konovalov A.I., Litvinov I.A., Strobkyina I.Yu., Andreeva O.V., Korochkina M.G.* // Mend. Comm. – 2000. – **10**, N 5. – P. 195 – 196.
4. *Андреева О.В., Тютюгина А.В., Гариева Ф.Р.* // Вестн. Казанск. технол. ун-та. – 2013. – № 10. – С. 243 – 244.
5. *Sheldrick G.M.* SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, USA, 1997.
6. *Altomare A., Casciaro G., Giacovazzo C., Viterbo D.* // Acta Crystallogr. Sect. A. – 1991 – **47**. – P. 744.
7. *Sheldrick G.M.* SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). – University of Göttingen, 1997. Vols. 1, 2.
8. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 837.
9. *APEX2* (Version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A), Bruker Advanced X-ray Solutions, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.
10. *Cambridge Structural Database System.* Version 5.34. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2013.
11. *Chai C.L.L., Humphreys V., Prout K., Lowe G.* // Chem. Commun. – 1991. – P. 1597 – 1598.
12. *Мамедов В.А., Альфонсов В.А., Бакалейник Г.А., Катаев В.Е., Ковыляева Г.И., Милицына О.И., Стробыкина И.Ю., Бескровный Д.В., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А., Ризванов И.Х., Мусин Р.З.* // Журн. общ. химии. – 2005. – **75**. – С. 622.
13. *Катаев В.Е., Тимошева А.П., Нугманов А.И., Губайдуллин А.Т., Стробыкина И.Ю., Шагидуллин Р.Р., Авакумова Л.В., Милицына О.И.* // Журн. общ. химии. – 2007. – **77**. – С. 981.