

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.442.3:547.574.4

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ОСНОВАНИЯ ШИФФА:  
4-МЕТИЛ-N-[2-[(2-МЕТИЛ-4-ОКСО-ХИНАЗОЛИН-  
3-ИЛ)ИМИНОМЕТИЛ]ФЕНИЛ]БЕНЗОЛСУЛЬФОАМИДАЛ.Д. Попов<sup>1</sup>, С.А. Бородкин<sup>1</sup>, Ю.П. Туполова<sup>1</sup>, С.И. Левченков<sup>1,2</sup>,  
В.В. Ткачёв<sup>3</sup>, А.С. Бурлов<sup>4</sup>, А.А. Цатурян<sup>4</sup><sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: ldpopov@mail.ru

<sup>2</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия<sup>3</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия<sup>4</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

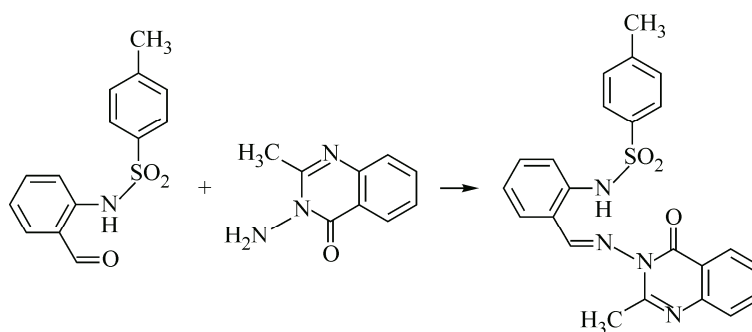
Статья поступила 16 июня 2016 г.

Синтезировано новое основание Шиффа конденсацией 4-метилфенилсульфонил)-2-бензальдегида и N-аминохиназолин-4-она. Методом РСА установлена молекулярная и кристаллическая структура полученного соединения. Установлено, что в кристалле находятся две независимые молекулы, между которыми осуществляется  $\pi$ -стэкинг-взаимодействие.

DOI: 10.15372/JSC20170221

**Ключевые слова:** основание Шиффа, рентгеноструктурный анализ, ЯМР, кристаллическая структура, молекулярное строение.

Производные хиназолин-4-она представляют интерес благодаря разнообразной и ярко выраженной биологической активности [ 1 ], а также высокой комплексообразующей способности [ 2—4 ]. Органические соединения, содержащие сульфамидный фрагмент, также представляют интерес как для координационной химии, так и медицины. Известны многочисленные сульфаниламидные препараты с высокой фармакологической активностью, главным образом антибактериальной [ 5 ]. Такие соединения легко образуют металлокомплексы различного состава и строения [ 6—11 ], многие из которых обладают интересными магнитными и оптическими свойствами, позволяющими использовать их в качестве люминесцентных агентов [ 12—15 ].



**Синтез 4-метил-N-[2-[(2-метил-4-оксо-хиназолин-3-ил)иминометил]фенил]бензолсульфонамида I.** К горячему раствору 0,003 моль *para*-толуолсульфаниламино-2-бензальдегида в 10 мл *n*-бутанола добавляли раствор 0,003 моль *N*-аминохиназолин-4-она в 3 мл *n*-бутанола и каталитическое количество *para*-толуолсульфокислоты. Полученный раствор кипятили 10 ч и упаривали наполовину. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывали, промывали этанолом и перекристаллизовывали из смеси этанол — ДМФА (5:1). Бесцветные кристаллы. Выход 68 %. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  получен на спектрометре Varian Unity (300 МГц) при 20 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 2,31 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2,50 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7,22 д.д (1H,  $^4J$  0,9 Гц,  $^3J$  8,4), 7,30—7,36 м (3H), 7,52 д.д.д (1H,  $^4J$  1,5,  $^3J$  7,5,  $^3J$  7,8 Гц), 7,55 д.д.д (1H,  $^4J$  0,9,  $^3J$  7,2,  $^3J$  7,5 Гц), 7,64 д (2H,  $^3J$  8,4), 7,68 д (1H,  $^3J$  8,1), 7,85 д.д.д (1H,  $^4J$  1,5,  $^3J$  7,5,  $^3J$  8,4 Гц), 7,92 д.д (1H,  $^4J$  1,2,  $^3J$  8,1 Гц), 8,16 д.д (1H,  $^4J$  1,2,  $^3J$  8,1 Гц), 9,10 с (1H, =CH—N), 10,61 с (1H, NH).

**Рентгеноструктурный анализ.** Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений измерены на автоматическом дифрактометре Bruker Apex II (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор). Бесцветные кристаллы соединения I, брутто-формула C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S,  $M = 432,49$ , триклинные:  $a = 7,9887(6)$ ,  $b = 14,2895(10)$ ,  $c = 18,8935(13)$  Å,  $\alpha = 100,307(1)$ ,  $\beta = 91,247(1)$ ,  $\gamma = 96,854(1)^\circ$ ,  $V = 2104,8(3)$  Å<sup>3</sup>, пространственная группа  $P-1$  (P1bar, № 2),  $Z = 4$  (две независимые молекулы),  $d_{\text{выч}} = 1,365$  г/см<sup>3</sup>. Интенсивности 17063 рефлексов измерены в интервале углов ( $1,1 \leq \theta \leq 26,4^\circ$ ) методом  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирования с монокристалла размерами 0,43×0,18×0,07 мм. Проведен эмпирический учет поглощения по процедуре Multiscan. После усреднения интенсивностей эквивалентных рефлексов рабочий массив измеренных отражений составил 8186 независимых рефлексов, из которых 4863 с  $F^2 > 2\sigma(F^2)$ . Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) по  $F^2$  по программе SHELXTL [16] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещали в геометрически рассчитанные положения и уточняли с использованием модели наездника [16]. Конечные значения факторов расходимости  $R_1 = 0,0514$ ,  $R_w = 0,1415$ ; GOOF = 1,001 по наблюдаемым отражениям, и  $R_1 = 0,0971$ ,  $R_w = 0,1743$  по всем отражениям. После завершения уточнения максимальное и минимальное значения разностной электронной плотности  $\rho(\text{max})$  0,278 и  $\rho(\text{min})$  -0,235 е/Å<sup>3</sup>. Координаты атомов, их температурные факторы, параметры ячейки и детали эксперимента депонированы в Кембриджском банке кристаллоструктурных данных в виде CIF-файла под номером 1473087, откуда могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

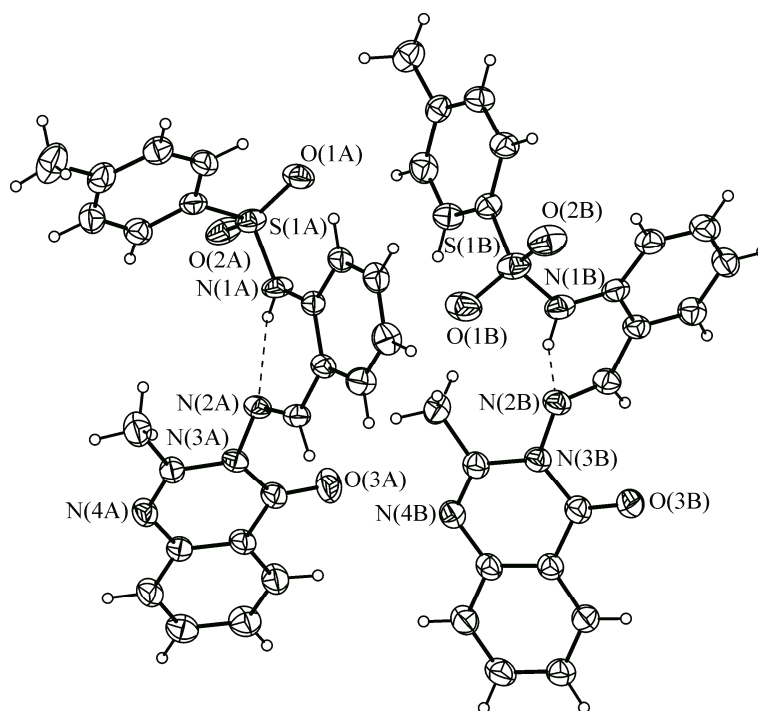
Геометрия молекул соединения I показана на рисунке.

В кристалле соединения содержатся две независимых молекулы: А, включающая атом S(1A), и В, включающая атом S(1B). Длины связей в обеих молекулах весьма близки, однако конформация несколько различна. Диэдральный угол между средними плоскостями атомов аминофенольного и хиназолинового циклов в молекуле А составляет 69,81°, а в молекуле В — 52,47°.

Сульфамидные NH-группы в обеих молекулах образуют прочные внутримолекулярные водородные связи N(1A)—H(1AA)···N(2A) ( $d(\text{D—H})$  0,860 Å,  $d(\text{H} \cdots \text{A})$  2,001 Å,  $d(\text{D} \cdots \text{A})$  2,680(3) Å,  $\angle \text{DHA}$  135,1°) и N(1B)—H(1AB)···N(2B) ( $d(\text{D—H})$  0,860 Å,  $d(\text{H} \cdots \text{A})$  1,965 Å,  $d(\text{D} \cdots \text{A})$  2,646(3) Å,  $\angle \text{DHA}$  135,2°).

В кристалле соединения реализуется ряд коротких контактов C—H···N и C—H···O. Кроме того, имеет место  $\pi$ -стэкинг-взаимодействие между бензольными кольцами сульфамидной группы молекулы А и толильного заместителя молекулы В (угол между средними плоскостями 5,32°, межцентроидное расстояние 3,796 Å), а также между бензольными кольцами толильного заместителя молекулы А и сульфамидного фрагмента молекулы В (угол между средними плоскостями 13,81°, межцентроидное расстояние 3,859 Å).

Отметим, что строение целого ряда сульфонамидов (в частности, без CH<sub>3</sub>-группы при атоме С(4)) вместе с описанием способов упаковки, спектральными и термодинамическими свойствами описано в работе [17], а строение 4-метил-N-фенилбензолсульфамида, содержащего



Геометрия независимых молекул соединения **I** в представлении атомов эллипсоидами тепловых смещений с 30%-ой вероятностью

CH<sub>3</sub>-группу при атоме C(4) — в [18, 19]. Для сравнения укажем, что торсионный угол C(1)S(1)N(1)C(8) в первой исследованной молекуле составляет 71,1°, а в его аналоге во второй — 62,4°; аналогичные величины для структур, описанных в [18, 19], равны 57,7 и 51,6°.

Относительно фрагмента, занимающего место водорода при атоме C(13A) (находящемся в *орто*-положении к сульфамидному фрагменту), следует отметить, что его атомы N(2A), C(14A), N(1A) и атомы 6-членного кольца C(8A)—C(13A) охвачены  $\pi$ -сопряжением. Одновременно с этим атомы N(3A), O(3A), N(4A) и все прилегающие к ним атомы углерода образуют свою  $\pi$ -систему, развернутую относительно первой с реализацией торсионного угла C(15A)N(3A)N(2A)C(14A), равного 67,8°. Как следствие, можно предположить, что при определенных условиях последний фрагмент может развернуться вокруг связи N(2A)—N(3A) так, что это приведет к образованию хелатного цикла с расстоянием N(2A)—O(3A), близким к 2,75 Å.

В настоящей работе методом PCA изучено строение нового азометина, перспективного для биологических исследований и в качестве лиганда для синтеза координационных соединений металлов. Результаты изучения комплексообразующих свойств будут представлены в следующей работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант № 213.01-07-2014/03ПЧВГ) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Южного федерального университета "Молекулярная спектроскопия".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar S., Mishra G., Singh P. et al. // *Der Chemica Sinica*. – 2011. – 2, N 4. – P. 36.
2. Nanda A.K., Ganduli S., Chakraborty R. // *Molecules*. – 2007. – 12, N 10. – P. 2413.
3. Panneerselvam P., Ahmad B.R., Sankar R.D., Kumar R.N. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2009. – 44, N 5. – P. 2328.
4. Gudasi K.B., Vadavi R.S., Shenoy R.V. et al. // *Transit. Met. Chem.* – 2005. – 30, N 6. – P. 661.
5. Маишковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: Новая волна, 2012.

6. *Popov L.D., Tyulova Yu.P., Lukov V.V. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – **362**, N 6. – P. 1673.
7. *Попов Л.Д., Левченко С.И., Щербаков И.Н. и др.* // *Координац. химия.* – 2013. – **39**, № 4. – С. 233.
8. *Bermejo M.R., Vazquez M., Sanmartin J. et al.* // *New J. Chem.* – 2002. – **26**, N 10. – P. 1365.
9. *Бурлов А.С., Мащенко С.А., Иващенко О.А. и др.* // *Журн. общ. химии.* – 2009. – **79**, № 3. – С. 412.
10. *Бурлов А.С., Власенко В.Г., Кощенко Ю.В. и др.* // *Координац. химия.* – 2016. – **42**, № 4. – С. 237.
11. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Makarova N.I. et al.* // *Polyhedron.* – 2016. – **107**, N 3. – P. 153.
12. *Бурлов А.С., Власенко В.Г., Кощенко Ю.В., Гарновский Д.А., Ураев А.И., Метелица А.В., Чепрасов А.С., Минкин В.И.* // Патент РФ на изобретение № 2562456. Оpubл. 10.09.2015. Бюл. № 25.
13. *Бурлов А.С., Мальцев Е.И., Власенко В.Г. и др.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2014. – **63**, № 8. – С. 1759.
14. *Бурлов А.С., Кощенко Ю.В., Власенко В.Г. и др.* // *Координац. химия.* – 2014. – **40**, № 8. – С. 460.
15. *Burlov A.S., Koshchlenko Yu.V., Kiskin M.A. et al.* // *J. Mol. Struct.* – 2016. – **1104**. – P. 7.
16. *Sheldrick G.M.* SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison (Wisconsin, USA), 2000.
17. *Perlovich G.L., Ryzhakov A.M., Tkachev V.V. et al.* // *Crystal Growth & Design.* – 2013. – **13**, N 9. – P. 4002.
18. *Eccles K.S., Stokes S.P., Daly C.A. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 2011. – **44**. – P. 213.
19. *Gowda B.T., Foro S., Nirmala P.G. et al.* // *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2009. – **65**. – P. o1219.