

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548

СТРУКТУРА ПЕНТАГИДРАТА БИС(4-*n*-АМИНОБЕНЗОЛСУЛЬФАМИДО-2,6-ДИМЕТОКСИПИРИМИДИНАТА) ГЕКСААКВАМАГНИЯ(II)© 2008 Э.Б. Миминошвили^{1*}, К.Э. Миминошвили¹, Л.А. Беридзе²¹Грузинский технический университет, Тбилиси²Тбилисский государственный медицинский университет

Статья поступила 15 октября 2007 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование монокристалла состава $\text{Mg}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4\text{S})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, где $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4\text{S})^-$ — анион 4-*n*-аминобензолсульфамидо-2,6-диметоксиимида (сульфадиметоксина). Параметры элементарной ячейки: $a = 19,753(4)$, $b = 34,031(7)$, $c = 13,859(3)$ Å; $\beta = 125,37(3)^\circ$, $C2/c$, $Z = 8$, $R(F) = 0,042$. Структура соединения построена из комплексных гексаакватионов $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, анионов $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4\text{S})^-$ и молекул воды, структурная формула $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6](\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4\text{S})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Наблюдаемое смещение в ИК спектре $\nu_{\text{асим}}\text{SO}_2$ и $\nu_{\text{сим}}\text{SO}_2$ в сторону длинноволновой области следует объяснить наличием водородных связей, а не координированием сульфадиметоксинат-аниона с атомом-комплексобразователем через атом кислорода.

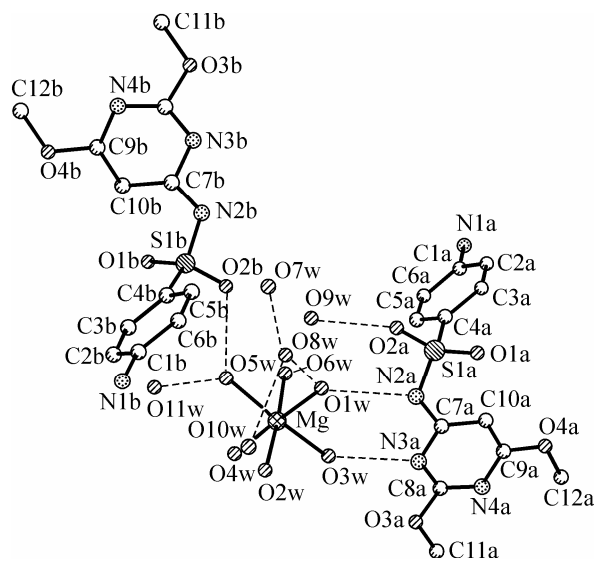
Ключевые слова: комплексные соединения, структурный анализ, сульфадиметоксин, сульфаниламиды.

Сульфаниламидные препараты привлекают внимание интересными физико-химическими свойствами и физиологической активностью — являются противомикробными средствами. Представляет интерес рассмотрение взаимосвязи структура—свойства в соединениях этой группы и в этом аспекте изучение строения пентагидрата бис(сульфадиметоксината)гексааквамагния(II).

В работах, посвященных проведенным ранее исследованиям сульфаниламидных комплексных соединений металлов, полученные результаты интерпретированы неодинаково. А именно, в работе [1] приведены результаты анализа ИК спектров и высказано предположение, что наблюдаемое смещение характерных полос $\nu_{\text{асим}}\text{SO}_2$ и $\nu_{\text{сим}}\text{SO}_2$ в сторону длинноволновой области спектра, соответственно, на 15 и 35 см^{-1} вызвано координированием сульфадиметоксинат-аниона с атомом-комплексобразователем через атом кислорода. Это мнение приемлемо, так как в стереохимическом отношении сульфадиметоксинат-анион может выступать в роли как мостикового, так и бидентатно-циклического лиганда. В работе [2] приведен предварительный материал о строении исследуемого соединения $\text{Mg}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4\text{S})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, и мнение о координации сульфадиметоксина не подтверждается. Для уточнения вопроса мы решили расшифровку структуры довести до конца и более подробно изучить строение соединения (описание синтеза и аналитические данные приведены в работе [2]).

Кристаллографические данные. Валовый состав $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_{19}\text{S}_2\text{Mg}$, формульный вес $M_r = 841,125$; симметрия моноклиная, пространственная группа $C2/c$, $a = 19,753(4)$, $b = 34,031(7)$, $c = 13,859(3)$ Å, $\beta = 125,37(3)^\circ$; $V = 7597(3)$ Å³; $T = 293$ К, $Z = 8$; $d_{\text{выч}} = 1,470$ г/см³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 2,169$ мм⁻¹. Набор экспериментальных данных получен на автоматическом дифрактометре Nicolet P3 ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} 1,54180$ Å, метод съемки $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta = 3,04$ — $50,95^\circ$, из 3472

* E-mail: mimino@gtu.edu.ge



Общий вид фрагмента независимой части структуры $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6](\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4\text{S})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

независимых отражений в уточнении использовали 3232 с $I \geq 2\sigma(I)$). Структура пентагидрата бис(сульфадиметоксината) гексааквамагния(II) определена прямым методом, положения атомов водорода найдены из разностного синтеза. Уточнение структуры проведено МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов и изотропном — для атомов H. Окончательное значение R -фактора 0,042. В расчетах использован комплекс программ SHELXTL [3].

Описание структуры. Структура исследованного соединения принадлежит к типу ионных. В соединении кристаллографически

независимая структурная единица содержит: комплексный катион $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, два сульфадиметоксинат-аниона и пять молекул кристаллизационной воды (см. рисунок).

Координационный полиэдр магния — слегка искаженный октаэдр. В комплексе найденные длины связей: $\text{Mg}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 2,033(2)—2,094(4) Å, характеризующие координацию атома Mg(II) молекулами воды, сравнимы с геометрией, ранее найденной для данного аквакомплекса, например: $\text{Mg}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 2,042(3) и 2,060(2) Å [4], $\text{Mg}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 2,0437(10)—2,0952(10) Å [5]. Линейные и угловые параметры структуры приведены в табл. 1 и 2.

Анионы сульфадиметоксина образуются депротонированием группы —NH— и имеют сложную конфигурацию (в табл. 2 приведены линейные и угловые параметры анионов и для сравнения те же параметры молекулы сульфадиметоксина).

Анализ линейных и угловых параметров сульфадиметоксинат-анионов показывает, что геометрические параметры (валентные расстояния и углы) анионов в основном совпадают с данными свободной (не депротонированной) молекулы [6] (аналогичные валентные расстояния и углы имеются и в анионе сульфазина [7]), но есть и различия. В частности, изменены расстояния и углы вокруг атома серы (для сравнения взяты средние значения величин обоих анионов). Удлинено S—O (на 0,024 Å) и S—C (на 0,024 Å), а S—N явно укорочено (на 0,064 Å) по сравнению с найденными в [6] (табл. 2). Есть существенные различия и в соответствующих углах: уменьшены O(1)S(1)O(2) (на 3,2°), O(2)S(1)C(4) (на 4,0°) и C(7)N(2)S(1) (на 4,6°), а O(1)S(1)N(2) (на 6,0°) и O(2)S(1)N(2) (на 2,0°) — увеличены. Существуют также значимые

Т а б л и ц а 1

Основные межатомные расстояния d , Å и углы ω , град. в катионе $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Mg—O(1w)	2,033(4)	Mg—O(3w)	2,068(4)	Mg—O(5w)	2,076(4)
Mg—O(2w)	2,077(3)	Mg—O(4w)	2,058(4)	Mg—O(6w)	2,094(4)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(1w)—Mg—O(2w)	88,5(2)	O(2w)—Mg—O(3w)	93,3(2)	O(3w)—Mg—O(5w)	174,6(2)
O(1w)—Mg—O(3w)	89,7(2)	O(2w)—Mg—O(4w)	88,2(2)	O(3w)—Mg—O(6w)	88,7(2)
O(1w)—Mg—O(4w)	176,7(2)	O(2w)—Mg—O(5w)	92,0(2)	O(4w)—Mg—O(5w)	91,3(2)
O(1w)—Mg—O(5w)	89,4(2)	O(2w)—Mg—O(6w)	176,4(2)	O(4w)—Mg—O(6w)	88,8(2)
O(1w)—Mg—O(6w)	94,5(2)	O(3w)—Mg—O(4w)	89,9(2)	O(5w)—Mg—O(6w)	86,1(2)

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния (d , Å) и валентные углы (ω , град.) в анионах и в молекуле
(по данным [6]) сульфодиметоксина

Связь	d (a)	d (b)	d [6]	Угол	ω (a)	ω (b)	ω [6]
S(1)—O(1)	1,457(3)	1,448(4)	1,419(3)	O(1)—S(1)—O(2)	114,4(2)	114,7(2)	117,8(1)
S(1)—O(2)	1,441(3)	1,462(4)	1,436(3)	O(1)—S(1)—N(2)	114,9(2)	115,2(2)	109,1(2)
S(1)—N(2)	1,571(3)	1,577(4)	1,638(3)	O(1)—S(1)—C(4)	107,5(2)	106,3(2)	108,4(2)
S(1)—C(4)	1,760(4)	1,770(5)	1,746(3)	O(2)—S(1)—N(2)	105,5(2)	104,9(2)	103,3(2)
O(3)—C(8)	1,346(5)	1,343(5)	1,340(4)	O(2)—S(1)—C(4)	107,0(2)	106,7(2)	110,9(1)
O(3)—C(11)	1,441(6)	1,444(6)	1,450(5)	N(2)—S(1)—C(4)	107,0(2)	108,7(2)	106,7(2)
O(4)—C(9)	1,336(5)	1,360(5)	1,329(4)	C(8)—O(3)—C(11)	116,7(4)	116,8(4)	116,7(3)
O(4)—C(12)	1,439(6)	1,457(7)	1,436(5)	C(9)—O(4)—C(12)	117,3(4)	116,1(4)	118,3(3)
N(1)—C(1)	1,404(6)	1,415(7)	1,369(4)	C(7)—N(2)—S(1)	121,5(3)	121,8(3)	126,3(3)
N(1)—H(1N1)	1,005(9)	0,950(10)	0,840(6)	C(8)—N(3)—C(7)	115,9(3)	116,2(4)	114,5(3)
N(1)—H(2N1)	0,929(10)	0,956(11)	0,843(6)	C(8)—N(4)—C(9)	113,7(4)	113,5(4)	115,1(3)
N(2)—C(7)	1,379(5)	1,380(6)	1,397(5)	N(1)—C(1)—C(2)	120,7(4)	121,2(7)	120,0(3)
N(2)—H(1N2)	—	—	0,777(5)	N(1)—C(1)—C(6)	120,1(4)	121,6(6)	121,3(3)
N(3)—C(7)	1,365(5)	1,356(5)	1,340(4)	C(6)—C(1)—C(2)	119,2(4)	117,2(6)	118,7(3)
N(3)—C(8)	1,323(5)	1,331(6)	1,333(5)	C(3)—C(2)—C(1)	120,7(4)	121,4(7)	119,9(3)
N(4)—C(8)	1,322(5)	1,321(5)	1,311(4)	C(4)—C(3)—C(2)	119,3(4)	121,0(6)	120,4(3)
N(4)—C(9)	1,333(5)	1,325(6)	1,331(4)	C(3)—C(4)—C(5)	119,8(4)	118,1(5)	119,5(3)
C(1)—C(2)	1,389(6)	1,389(8)	1,401(5)	C(3)—C(4)—S(1)	120,9(3)	121,2(4)	120,3(3)
C(1)—C(6)	1,374(6)	1,363(8)	1,383(5)	C(5)—C(4)—S(1)	119,3(3)	120,5(4)	120,2(3)
C(2)—C(3)	1,378(6)	1,369(9)	1,380(5)	C(6)—C(5)—C(4)	120,4(4)	120,7(6)	120,7(4)
C(2)—H(2)	0,880(10)	0,786(8)	0,963(6)	C(5)—C(6)—C(1)	120,6(4)	121,5(6)	120,8(4)
C(3)—C(4)	1,384(6)	1,370(8)	1,381(5)	N(3)—C(7)—C(10)	119,6(4)	119,7(4)	123,5(3)
C(3)—H(3)	0,963(9)	0,807(10)	0,916(5)	N(3)—C(7)—N(2)	113,0(3)	113,0(4)	113,0(3)
C(4)—C(5)	1,386(6)	1,374(7)	1,374(5)	C(10)—C(7)—N(2)	127,3(4)	127,2(4)	123,5(3)
C(5)—C(6)	1,365(6)	1,385(8)	1,369(5)	N(4)—C(8)—N(3)	129,4(4)	128,5(4)	128,2(3)
C(5)—H(5)	0,888(10)	0,955(8)	0,845(5)	N(3)—C(8)—O(3)	112,2(4)	113,2(4)	112,6(3)
C(6)—H(6)	0,904(9)	0,868(11)	0,891(5)	O(3)—C(8)—N(4)	118,4(4)	118,3(4)	119,1(3)
C(7)—C(10)	1,393(6)	1,382(6)	1,359(5)	O(4)—C(9)—C(10)	117,8(4)	118,0(4)	118,1(3)
C(9)—C(10)	1,378(6)	1,366(7)	1,393(5)	N(4)—C(9)—C(10)	123,7(4)	124,7(4)	122,9(3)
C(10)—H(10)	0,939(10)	0,880(10)	0,916(5)	O(4)—C(9)—N(4)	118,5(4)	117,3(4)	119,0(3)
C(11)—H(111)	0,954(8)	0,993(11)	0,934(5)	C(7)—C(10)—C(9)	117,6(4)	117,4(4)	115,6(3)
C(11)—H(211)	0,976(10)	0,970(9)	0,985(5)				
C(11)—H(311)	0,918(11)	0,897(9)	0,982(5)				
C(12)—H(112)	0,985(9)	0,891(11)	0,925(5)				
C(12)—H(212)	0,987(11)	0,984(9)	0,899(5)				
C(12)—H(311)	0,926(10)	0,944(10)	0,981(5)				

различия в следующих расстояниях и углах: увеличены N(1)—C(1) (на 0,041 Å), C(7)—C(10) (на 0,028 Å), C(9)—C(10) (на 0,021 Å) и C(10)C(7)N(2) (на 3,8°); уменьшен N(3)C(7)C(10) (на 3,8°). Отличаются и углы поворота плоскостей метокси-групп (C(8)O(3)C(11) и C(9)O(4)C(12)) относительно пиримидинового цикла. Для анионов они равны 1,13 (a); 1,24 (b) и 1,73 (a); 1,96° (b) соответственно, а в молекуле — 2,19 и 3,30°. Бензольные и пиримидиновые ядра являются почти плоскими; максимальные отклонения равны 0,009 Å (a); 0,017 Å (b) и 0,008 Å (a); 0,010 Å (b) соответственно, величина выхода атомов N(1) и N(2) из бензольных и пиримидиновых плоско-

Параметры водородных связей в структуре $[\text{Mg}(\text{OH})_2](\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4\text{S})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

D—H...A	$d(\text{D—H})$, Å	$d(\text{H...A})$, Å	$d(\text{D...A})$, Å	Угол (DHA), град.
O(1w)—H(11w)...N(2a) ¹	0,976(9)	1,846(9)	2,804(7)	166(1)
O(1w)—H(21w)...O(8w) ²	0,972(9)	1,763(9)	2,715(5)	165(2)
O(2w)—H(12w)...N(3b)	0,978(11)	1,777(11)	2,749(9)	172(2)
O(2w)—H(22w)...N(1a) ²	0,949(9)	1,930(9)	2,848(6)	162(1)
O(3w)—H(13w)...N(3a) ¹	0,967(9)	1,961(9)	2,918(8)	169(1)
O(3w)—H(23w)...N(1b) ³	0,976(10)	1,972(10)	2,913(6)	161(2)
O(4w)—H(14w)...N(2b)	0,964(12)	1,862(12)	2,785(9)	159(1)
O(4w)—H(24w)...O(11w)	0,990(11)	2,096(11)	3,086(6)	176(5)
O(5w)—H(15w)...O(2a)	0,929(10)	1,943(10)	2,863(8)	169(2)
O(5w)—H(25w)...O(11w) ⁴	0,998(11)	1,819(10)	2,761(8)	155(2)
O(6w)—H(16w)...O(1a) ⁴	0,890(9)	2,026(9)	2,912(5)	173(3)
O(6w)—H(26w)...O(7w)	0,987(10)	1,769(10)	2,751(8)	173(3)
O(7w)—H(17w)...O(8w) ¹	0,868(10)	2,104(11)	2,912(8)	154(1)
O(8w)—H(18w)...O(10w)	0,974(11)	1,960(11)	2,888(8)	158(1)
O(9w)—H(19w)...O(1b) ⁵	0,938(11)	1,986(11)	2,847(5)	151(2)
N(1a)—H(2N1a)...O(4b) ⁵	0,929(10)	2,157(10)	3,081(9)	172(1)

Операторы симметрических преобразований генерации эквивалентных положений атомов: ¹ 1-x, 1-y, 1-z, ² 1-x, y, 1/2-z, ³ 1/2+x, 3/2-y, 1/2+z, ⁴ 1-x, y, 3/2-z, ⁵ x-1/2, 3/2-y, z-1/2.

стей — 0,003 Å (a); 0,024 Å (b) и 0,003 Å (a); 0,018 Å (b). Те же параметры для молекулы, соответственно, равны: 0,004 Å и 0,008 Å, а отклонение атомов N(1) и N(2) — 0,024 и 0,013 Å. Двугранные углы между бензольным и пиримидиновым плоскостями (угол ванны — Θ) равны: 77,86° (a); 88,25° (b), и близки аналогичному углу в молекуле — 77,6°. Двугранные углы (угол *goш*-конформации — Φ) между C(4)S(1)N(2) и S(1)N(2)C(7) явно повышены: в анионах — 62,72 (a) и 68,47° (b), в молекуле — 58,77° [6]. Следовательно, в сульфодиметоксинат-анионах, по сравнению с молекулой, имеются значительные деформации.

В структуре обнаружена сложная система водородных связей разного типа OH...N, OH...O и NH...O, которые осуществляются как координированными, так и некоординированными молекулами воды. Смещение характерных полос $\nu_{\text{асим}}\text{SO}_2$ и $\nu_{\text{сим}}\text{SO}_2$ в сторону длинноволновой области спектра на 15 и 35 см⁻¹ соответственно вызвано участием кислородных атомов в водородных связях. В целом, Н связи вносят значимый вклад в деформацию анионов по сравнению с молекулой; в структуре молекулы сульфадиметоксина имеются только две слабые водородные связи [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Квициани М., Швелашвили А., Цкитишвили М. и др. // Материалы III Республиканской научно-методической конференции по химии. — Тбилиси, ТГУ, 9—12 октября. — 2000. — С. 16 — 18.
2. Shvelashvili A., Tskitishvili M., Kvitsiani M. et al. // Bull. Georgian Academy of Sciences. — 2001. — **163**, N 1. — P. 74 — 77.
3. Sheldrick G.M. User manual, Revision 4, Nicolet XRD Corporation, USA, 1983.
4. Ruratieva N.V., Naumova M.I., Podberezskaya N.V. // Acta Crystallogr. — 2003. — **E59**. — P. i89 — i91.
5. Arranz Mascaró P., Cobo Domingo J., Godino Salido M. // Ibid. — 2000. — **C56**. — P. e4 — e5.
6. Миминошвили Э.Б., Едигеридзе Д.А., Миминошвили К.Э., Зазашвили С.Р. // Georgian Engineering News. 1. — 2007. — С. 51 — 54.
7. Heren Z., Pasaoglu H., Kastan G. // Acta Crystallogr. — 2006. — **E62**. — P. o3437 — o3439.