

БОРОДИНА
Татьяна Николаевна

**СТЭКИНГ-ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФОАМИДОВ,
ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАХ И КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ**

Специальности
02.00.03 – органическая химия
02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН

Научный руководитель

Смирнов Владимир Ильич
кандидат химических наук,
ФГБУН Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
лаборатория структурных исследований,
заведующий лабораторией

Официальные оппоненты:

Романенко Галина Владиславовна
доктор химических наук,
ФГБУН Институт «Международный
томографический центр»
г. Новосибирск,
лаборатория многоспиновых
координационных соединений,
главный научный сотрудник

Кобычев Владимир Борисович
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Иркутский
государственный университет»,
кафедра физической и коллоидной химии
химического факультета, профессор

Ведущая организация

ФГБУН Новосибирский институт
органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Защита состоится 26 мая 2020 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета
Д 003.052.01 на базе Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу:
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Иркутского
института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН и на сайте <http://www.irkinstchem.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 664033,
Иркутск, ул. Фаворского, 1, ученому секретарю диссертационного совета; e-mail:
dissovet@irioch.irk.ru.

Автореферат разослан «___» апреля 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Арбузова Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Представление о валентной связи является основой для теории химического строения вещества. Очевидно, что с помощью только валентных связей невозможно описать все многообразие существующих внутримолекулярных взаимодействий. Помимо химических связей с энергией, в среднем колеблющейся от 10 до 200 ккал/мол, существуют энергетически более слабые внутримолекулярные взаимодействия, такие как: водородные связи, π - и π -стэкинг - идентифицировать которые обычными спектральными методами анализа сложно, а порой и невозможно, и которые требуют дополнительных специальных исследований в каждом отдельном случае.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) дает информацию, как о молекулярной структуре отдельной молекулы, так и о кристалле в целом. Эта информация полезна и для практических целей (пополнение кристаллографической базы данных), и для построения теоретических моделей (например, программа USPEX Артема Оганова). С точки зрения строения кристаллической структуры соединений, содержащих ароматические и полиароматические фрагменты, основополагающими являются невалентные внутри- и межмолекулярные стэкинг-взаимодействия, которые являются специальным случаем Ван-дер-Ваальсовых контактов и, несомненно, представляют интерес для прогнозирования свойств молекул и кристаллов. Известно, насколько важную роль для свойств органических молекул имеют внутримолекулярные π - π -взаимодействия, но экспериментальное изучение таких взаимодействий сталкивается с объективными трудностями, а теоретические исследования в большинстве не опираются на экспериментальные критерии.

Соединения сульфонамидного ряда представляют огромную значимость для современной медицины. На основе производных сульфонамидов созданы различные препараты: противодиабетические и противомикробные, диуретики и антиконвульсанты, противомигренозные и анальгетики, противоопухолевые агенты, ингибиторы ВИЧ и ферментов. Изучение структурных и конформационных особенностей сульфонамидной группы имеет ключевое значение для понимания и прогнозирования свойств новых производных сульфонамидов. С этим связано появление публикаций, в которых сообщается о структурных особенностях соединений, содержащих сульфонамидную группу. Несмотря на имеющийся большой задел по производным сульфонамидов, практически нет исследований внутримолекулярных π - π -взаимодействий данного класса соединений, которые требуют дальнейшего изучения.

Исследования, проведенные в рамках настоящей диссертационной работы, выполнены в соответствии с планом НИОКТР ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН по теме: «Структурные исследования новых гетероатомных и элементоорганических соединений по данным современных методов спектроскопии и квантовой химии», номер государственной регистрации АААА-А1611611210009-5.

Цель работы: исследование слабых внутри- и межмолекулярных стэкинг-взаимодействий в новых представителях арилсульфониламинозамещенных производных имидазо[2,1-*b*]тиазола, тиазоло[3,2-*a*]бензимидазола, имидазо[1,2-*a*]пиридина, а также металлокомплексах и координационных полимерах на их основе.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи: исследование методом РСА особенностей пространственного строения новых перспективных лигандов сульфонамидового ряда, их металлокомплексов и координационных полимеров; выявление особенностей внутримолекулярных взаимодействий на основе данных РСА и QTAIM-

анализа; теоретическое исследование стереоэлектронного строения с опорой на распределение электронной плотности в РСА эксперименте; оценка энергии стэкинг-взаимодействий.

Научная новизна и практическая значимость. Впервые методом РСА установлена структура десяти новых производных сульфонамидов, трех координационных полимеров и двух металлокомплексов на их основе. Объём структурной информации, полученный в работе, дополнит международный Кэمبرиджский Кристаллографический Центр Данных (CCDC).

Впервые установлено, что наряду с «открытыми» системами, где заместители пространственно расположены так, что удалены друг от друга, существуют «закрытые» системы, обусловленные эффективным внутримолекулярным π -стэкингом и компактным расположением фрагментов.

Экспериментально доказано, что ароматический заместитель участвует в π -стэкинге только в том случае, когда находится в положении 2 гетероциклического остова производных сульфонамидов.

Показано, что природа заместителя не является единственным определяющим фактором, влияющим на π -стэкинг-взаимодействие. Необходимо учитывать ориентацию заместителя, а также его межмолекулярные контакты.

Установлено, что только в металлокомплексных соединениях и координационном полимере $[N-(2\text{-фенил}[1,3]\text{тиазоло}[3,2-a]\text{бензимидазол-3-ил})\text{бензолсульфонамидато-}\kappa^2 N, O]$ натрия наряду с внутримолекулярным π -стэкингом, реализуется межмолекулярный π -стэкинг.

Впервые для данного класса соединений теоретическими методами оценены энергии тетрельного, халькогенового, пниктогенового взаимодействий и t-стэкинга на основании величины плотности потенциальной энергии в связевых критических точках (3, -1).

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Полученные теоретические и экспериментальные данные достоверны, выводы объективны и научно обоснованы. Диссертация выполнена на хорошем научном уровне с привлечением метода рентгеноструктурного анализа, современных квантово-химических методов расчета (DFT) и топологического анализа DORI.

Личный вклад автора. Автором выполнена вся экспериментальная работа, проведены квантово-химические расчеты. Автор самостоятельно осуществлял планирование, организацию и интерпретацию экспериментов, принимал непосредственное участие в обсуждении полученных результатов, оформлении статей и тезисов докладов, диссертации, автореферата и формулировки выводов.

Апробация работы и публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в ведущих отечественных и международных журналах, а также представлено 4 доклада на международных и всероссийских конференциях.

Результаты работы опубликованы в журналах: Arkivoc, ЖОрХ, Chemistry Select.

Фрагменты работы представлены на: Международной объединенной конференции по органической химии «Байкальские чтения – 2017» г. Иркутск, 2017; Всероссийской молодёжной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии – 2018» пос. Шерегеш, 2018; школе-конференции молодых учёных с международным участием «VI Научные чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского» г. Иркутск, 2020.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 171 странице машинописного текста и включает следующие разделы: введение; литературный обзор, посвящённый невалентным взаимодействиям на примере производных сульфонамидов, выбору теоретического метода для анализа распределения электронной плотности и оценке энергии внутримолекулярных взаимодействий; обсуждение результатов собственных исследований; экспериментальную часть; выводы; приложение и список литературы из 142 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

По литературным данным большинство структур молекул сульфонамидов, представленных в кристаллографической базе данных, имеют так называемую «открытую» форму, в которой конформация сульфонамидной группы такова, что взаимодействие между ароматическими фрагментами отсутствует.

Синтезированные новые производные сульфонамидов имеют абсолютно другую, так называемую «закрытую» форму, в которой благодаря конформации сульфонамидной группы и пространственной ориентации двух ароматических фрагментов, наблюдается невалентное внутримолекулярное взаимодействие.

Пригодные для РСА кристаллы новых гетероциклических производных сульфонамидов выращены в лаборатории галогенорганических соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского. Рентгеноструктурные эксперименты проводились на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором Photon 100 с использованием сканирования $\omega - \phi$ при длине волны λ (Å) $\text{MoK}\alpha=0.71073$ / $\text{CuK}\alpha=1.54178$ (для L2) и температуре эксперимента (K) 100/ 296 (для L13-L15).

Расчёт проводился с помощью пакета программ GAUSSIAN 09, с использованием гибридного функционала B3LYP и базисного набора 6-311+G(d). Анализ топологических данных проводился методом QTAIM с помощью программы AIMALL, DORI-анализ проводился в рамках программы Multiwfn. Стартовая геометрия для оптимизации структурных параметров молекул взята из данных РСА.

1. Гетероциклические производные сульфонамидов как перспективные лиганды

1.1. Молекулярная структура перспективных лигандов

По данным РСА в производных сульфонида бензимидазотиазольного ряда (соединения L1, L2) атом серы S2 принимают форму искаженного тетраэдра, валентные углы в пределах экспериментальных погрешностей близки: для L1 – $[\text{O1S2O2 } 121.4(2)^\circ, \text{C12S2O2 } 107.8(2)^\circ, \text{N3S2O2 } 105.5(2)^\circ]$ и для L2 – $[\text{O1S2O2 } 120.4(1)^\circ, \text{C12S2O2 } 109.5(1)^\circ, \text{N3S2O2 } 105.1(1)^\circ]$ и (Рис.1.1) и соответствуют значениям, характерным для соединений с сульфонидамидной группой. Атом азота сульфонидамидной группы для L1 и L2 плоско-тригональный ($\Sigma \angle \text{N} = 360.0(8)^\circ$ / $360.0(2)^\circ$). Бензимидазотиазольный фрагмент имеет плоское строение, выходы гетероатомов N1, N2 и S1 из плоскости C1C2C3C4C5 составляют: для L1 – $[0.017\text{Å}, 0.034\text{Å}, 0.001\text{Å}]$ и для L2 – $[0.006\text{Å}, 0.049\text{Å}, 0.010\text{Å}]$. Плоскость фенильного заместителя C6-C11 находится под углом к плоскости бензимидазотиазольного фрагмента $[45.93^\circ, 46.50^\circ]$ для L1, L2, соответственно. Напротив, плоскость R-фенильного фрагмента C12-C17 практически параллельна плоскости фенильного заместителя C6-C11, угол между плоскостями составляет 4.1° и 4.8° для L1, L2 соответственно.

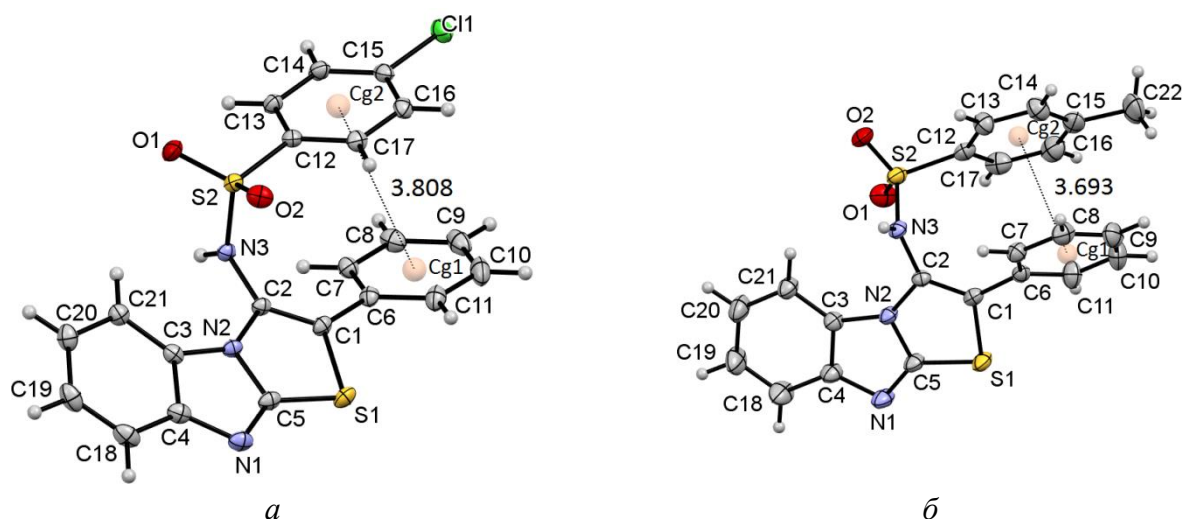


Рисунок 1.1. Молекулярные структуры соединений в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью, ORTEP; а также внутримолекулярный π -стэкинг – для соединений а) L1 и б) L2.

Для исследуемых сульфонамидов, так же, как и для известных, конформационные состояния, определяемые торсионными углами τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 , τ_5 , зависят от подвижности сульфонамидного фрагмента ($-\text{C-S-N-C}-$). Угол τ_1 – угол между SO_2 -группой и фенильным фрагментом. Угол τ_2 – угол, определяющий ориентацию второго фенильного фрагмента относительно бензимидазотиазольного фрагмента. Угол τ_3 – угол, характеризующий ориентацию гетероцикла в исследуемых соединениях относительно сульфонамидного фрагмента. Угол τ_4 – угол, описывающий подвижность S-N связи. И угол τ_5 – угол между плоскостями фенильных фрагментов (Таблица 1.1).

Расстояние (d) между центроидами (Cg1) и (Cg2) фенильных фрагментов C6-C11 и C12-C17 практически одинаковое и составляет для L1 и L2 $d_{L1}=3.808\text{\AA}$ и $d_{L2}=3.693\text{\AA}$, соответственно (Рис. 1.1). Определяющим фактором π -стэкинг-взаимодействия является пространственная ориентация сульфонамидной группы, значения углов τ_1 , τ_2 , τ_3 и τ_4 для соединений L1 и L2 представлены в Таблице 1.1.

При замене бензимидазотиазольного фрагмента (L1, L2) на трифенилимидазотиазольный (L4, L5, L6) – нет существенных изменений в конформации сульфонамидной группы, расположении имидазотиазольно фрагмента и фенильного заместителя (C6-C11) в положении 2. Углы между плоскостями C13C14C16C17 и C7C8C10C11 фенильных фрагментов составляют для L4 14.54° , для L5 16.64° и для L6 6.84° , что удовлетворяет условиям π -стэкинга. Расстояние (d) между центроидами (Cg1) и (Cg2) практически не отличается и составляет для L3, L4 и L5 $d_{L4}=3.852\text{\AA}$, $d_{L5}=3.917\text{\AA}$ и $d_{L6}=3.681\text{\AA}$ соответственно (Рис. 1.2). Значения торсионных углов τ_1 , τ_2 , τ_3 и τ_4 для L4, L5 и L6, определяющих π -стэкинг-взаимодействие, соответствуют значениям аналогичных углов в L1 и L2 и также приведены в Таблице 1.1.

Введение дополнительных фенильных заместителей в имидазотиазольный фрагмент в положения 5 и 6 дает дополнительные внутримолекулярные взаимодействия между ними. Плоскости фенильных заместителей C18-C23, C24-29 имидазо[2,1-b]тиазольного фрагмента практически перпендикулярны друг другу [72.72° , 71.26° , 88.12°] для L4, L5 и L6 соответственно. При этом расстояние (d^t) между центроидом C19C20C22C23 (Cg3) и атомом C25 составляет $d_{L4}^t=3.222\text{\AA}$, $d_{L5}^t=3.179\text{\AA}$ и $d_{L6}^t=2.736\text{\AA}$ для L4, L5 и L6 соответственно.

Основываясь на выполнении условий, необходимых для t-стэкинг-взаимодействия сделан вывод о внутримолекулярном взаимодействии C25-H25 $\cdots$ Cg3 в данном ряду соединений (Рис.1.3).

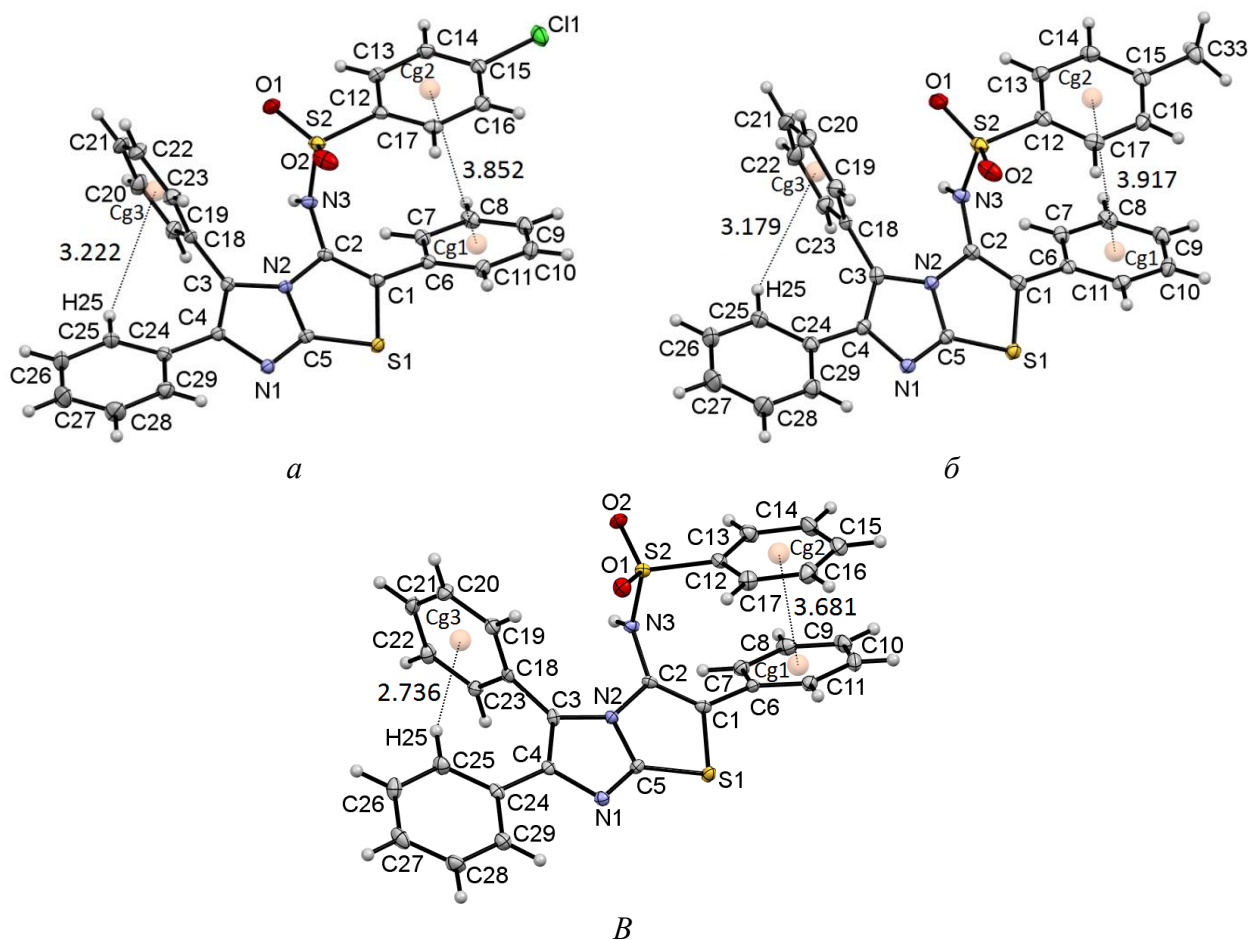


Рисунок 1.2. Молекулярные структуры соединений в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью, ORTEP; а также внутримолекулярный π - и t-стэкинг – для соединений а) L4, б) L5 и в) L6.

На примере данного ряда соединений, необходимо отметить, что взаимное расположение фенильных фрагментов в этих структурах различно (Рис. 1.3). Только для незамещенного фенила (L6) реализуется заторможенная конформация с латеральным смещением ароматических фрагментов Δd относительно друг друга на 1.62 Å. Соединения L4 и L5 характеризуются заслоненной конформацией. Для L4, содержащего атом Cl, Δd оставляет 1.21 Å, а для L5, содержащего метильную группу – на 1.20 Å.

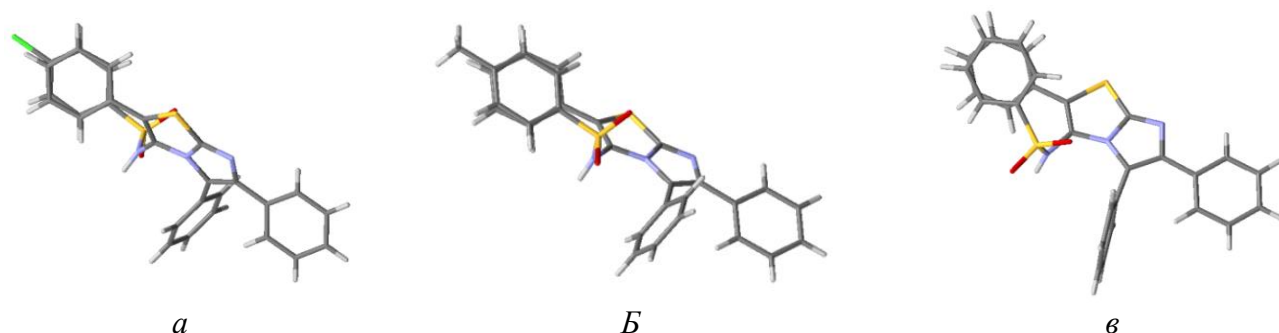


Рисунок 1.3. Конформационные различия двух фенильных фрагментов в соединениях а) L4, б) L5 и в) L6.

Вероятно, изменение конформации вызваны введением объемных заместителей (атома Cl и CH₃-группы), при этом латеральный сдвиг для фенила с тяжелым атомом хлора практически не отличается от Δd для фенила с метильной группой (Таблица 1.1).

Следует отметить, что соединения трифенилимидазотиазольного ряда представлены рацемическими смесями энантиомеров с соотношением 1:1 (Рис. 1.4). В независимой части кристаллической ячейки каждого из соединений находится молекула только одного из энантиомеров, отличающаяся от другого энантиомера лишь знаком градусной меры углов. Исключение составляет соединение L2, которое представлено только одним энантиомером.

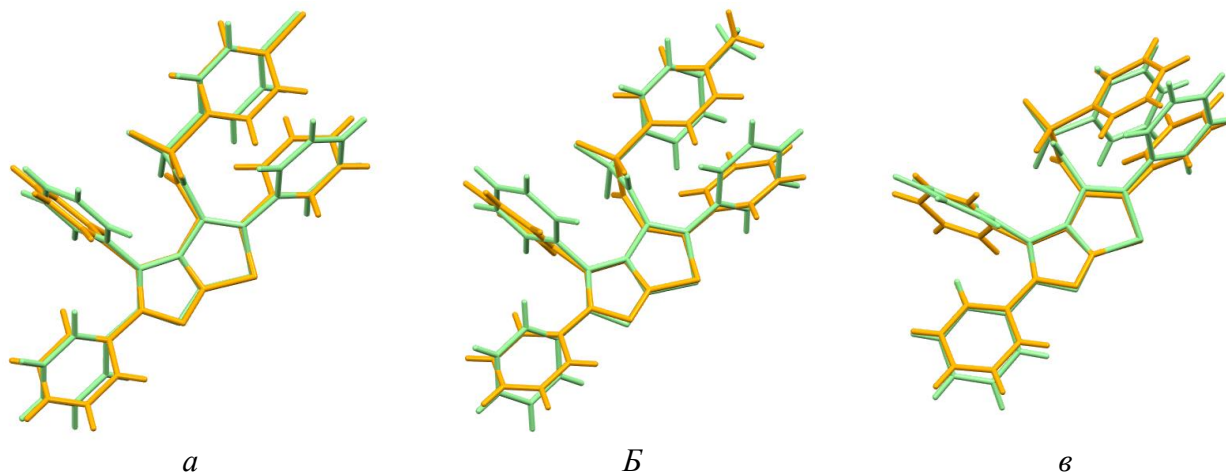


Рисунок 1.4. Энантимеры (пространственное наложение двух молекул) для соединений а) L4 б) L5 и в) L6.

При замене трифенилимидазотиазольного фрагмента (L4-L6) на имидазотиазольный (L10, L11) нет существенных изменений в конформации сульфонамидной группы, расположении имидазотиазольно фрагмента и фенильного заместителя (C6-C11) в положении 2.

Углы между плоскостями фенильных фрагментов C12-C17 и C6-C11 составляют 6.12° и 6.64° для L10, L12 соответственно, что удовлетворяет условиям π -стекинга. Расстояние (d) между центроидами (Cg1) и (Cg2) фенильных фрагментов C6-C11 и C12-C17 практически одинаковое и составляет для L10 и L11 $d_{L10}=3.653\text{\AA}$ и $d_{L11}=3.639\text{\AA}$ соответственно (Рис. 1.5). Значения торсионных углов сульфонамидной группы для L10 и L11 соответствуют значениям аналогичных углов в L1, L2, L4, L5 и L6 (Табл. 1.1)

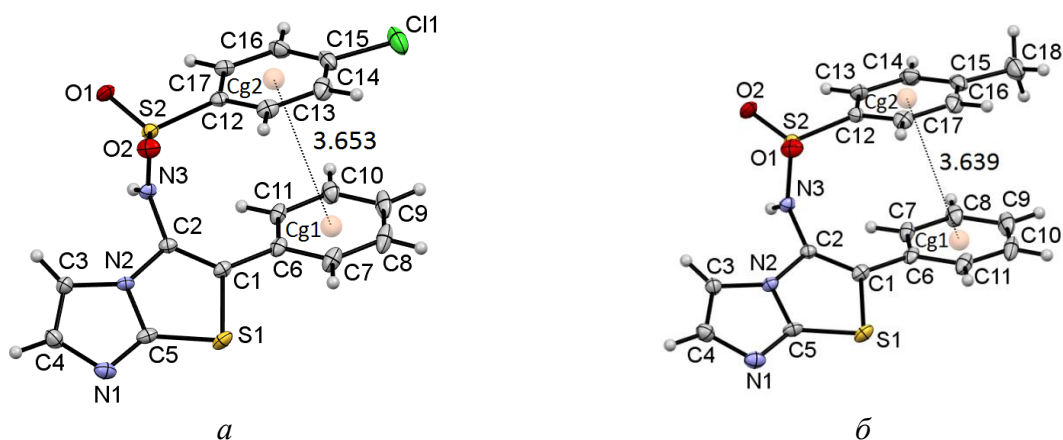


Рисунок 1.5. Молекулярные структуры соединений в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью, ORTEP; а также внутримолекулярный π -стекинг – для соединений а) L10 и б) L11.

При замене имидазотиазольного фрагмента (L10, L11) на имидазопиридиновый (L13, L14, L15) получены системы иного типа. Особенностью этих соединений является «открытая» конформация, в которой отсутствуют условия необходимые для реализации π -стэкинг-взаимодействия (Рис. 1.6).

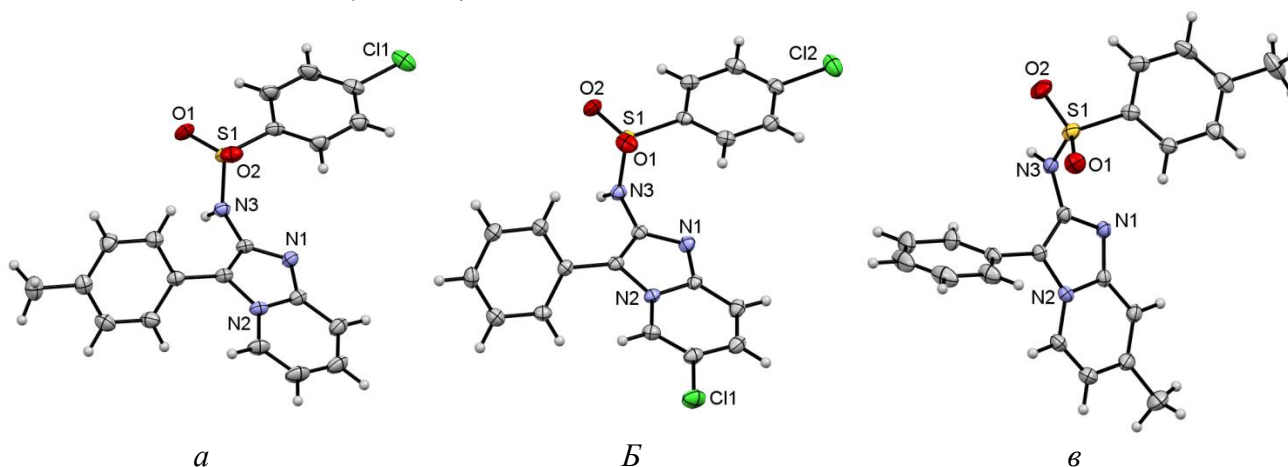


Рисунок 1.6. Молекулярные структуры соединений а) L13, б) L14 и в) L15 в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 25% вероятностью, ORTEP.

Таким образом, структурным элементом, определяющим внутримолекулярный π -стэкинг в изученных замещенных бензимидазотиазольных, имидазотиазольных и имидазопиридиновых сульфонамидах, является конформация сульфонамидной группы.

Таблица 1.1. Торсионные углы, определяющие внутримолекулярный π -стэкинг.

Соединение	Торсионные углы, °				τ_5 , °	Cg1-Cg2, Å	Δd , Å
	$\angle \tau_1$	$\angle \tau_2$	$\angle \tau_3$	$\angle \tau_4$			
L1	83.1(1)	-36.6(2)	-87.4(1)	96.18(9)	4.13	3.808	1.55
L2	74.5(3)	-45.9(4)	-92.5(3)	74.3(2)	4.82	3.693	0.99
L4	89.5(1)	-38.2(2)	-87.2(1)	98.7(1)	14.54	3.852	1,21
L5	90.9(2)	-39.5(3)	-87.3(2)	98.9(2)	16.64	3.917	1,20
L6	77.3(2)	-47.0(3)	-86.9(2)	65.9(2)	6.84	3.681	1,62
L10	80.3(2)	-33.5(4)	-85.3(3)	90.7(2)	6.12	3.653	1.59
L11	80.3(2)	-30.9(3)	-83.1(2)	88.4(2)	6.64	3.639	1.58
L13	114.8(2)	-54.3(4)	97.2(2)	87.9(2)	-	-	-
L14	108.0(4)	-47.8(8)	99.6(5)	80.1(4)	-	-	-
L15	108.8(2)	58.1(3)	88.7(2)	82.5(2)	-	-	-

1.2. QTAИМ-анализ топологических данных перспективных лигандов

Методами квантовой химии изучено стереоэлектронное и топологическое строение соединений L1, L2, L4- L6, L10 и L11, для подтверждения теоретических предпосылок возникновения π -стэкинга в исследуемых молекулах.

В молекуле L1 расчет критических точек в пространстве электронной плотности дает наличие двух связевых критических точек (КТ) между фенильными фрагментами (Рис. 1.7). Расстояние $C7 \cdots C17$ и $C8 \cdots C16$ составляют 3.47 и 3.64 Å, соответственно. При этом значения электронной плотности ρ в области критических точек (3, -1) типа составляют $6.10 \times 10^{-3} \text{ e}^- \text{Å}^{-3}$ и $4.44 \times 10^{-3} \text{ e}^- \text{Å}^{-3}$, соответственно (Рис. 1.7 а).

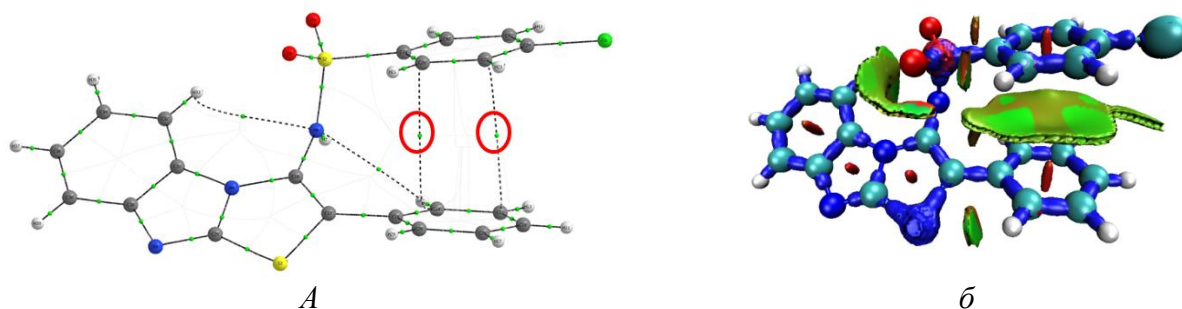


Рисунок 1.7. а) КТ (3,-1) типа, отвечающие π -стэкингу в соединении L1, отмечены красными кружками; б) DORI-анализ для L1, зеленая область между фенильными фрагментами характеризует эффективное взаимодействие двух π -систем.

Для анализа невалентных взаимодействий выбран дескриптор DORI (density overlap regions indicator) - «индикатор плотности перекрывания областей». Согласно данному дескриптору, эффективное перекрывание в пространстве «функции электронной локализации» (ELF) осуществляется между всеми углеродными атомами фенильных колец.

DORI-анализ для L1 (Рис. 1.7 б) предсказывает π -взаимодействие между параллельно расположенными ненасыщенными фрагментами.

Замена хлора в L1 на метильную группу (L2) увеличивает КТ типа (3,-1). Дополнительно возникает $C-H \cdots \pi$ взаимодействие между π -системой кольца и атомом водорода метильной группы. При этом значения электронных плотностей становятся меньше, по отношению к хлор-замещенному аналогу. Межатомные расстояния существенно не меняются и лежат в пределах 3.56-3.59 Å для π - π -взаимодействия и 3.22 Å для $C-H \cdots \pi$ взаимодействия. Значения электронных плотностей составляют $4.27 \times 10^{-3} \text{ e}^{-}\text{Å}^{-3}$, $4.63 \times 10^{-3} \text{ e}^{-}\text{Å}^{-3}$ и $3.57 \text{ e}^{-}\text{Å}^{-3}$, соответственно (Рис. 1.8 а).

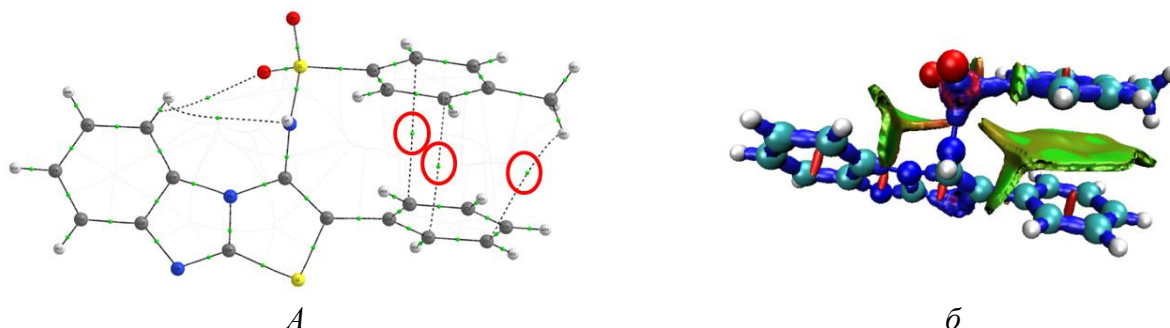


Рисунок 1.8. а) КТ (3,-1) типа, отвечающие π -стэкингу в соединении L2, отмечены красными кружками; б) DORI-анализ молекулы L2, зеленая область между ароматическими кольцами характеризует эффективное взаимодействие двух π -систем.

DORI-критерий также обнаруживает π - π -взаимодействие между ненасыщенными фрагментами молекулы L2 (Рис. 1.8 б).

Сульфонамидные производные трифенилимидазотиазольного ряда представлены тремя молекулами L4, L5 и L6. Фенильный заместитель при сульфо-группе имеет в пара-положении атом хлора (L4), метильную группу (L5) и незамещенный представитель (L6). В молекуле L4 расчет в пространстве электронной плотности даёт наличие двух связевых КТ между ароматическими кольцами. Расстояние между атомами C6 и C17 молекулы составляет 3.34 Å, а между атомами C9 и C16 3.60 Å. При этом значения электронной плотности ρ в области КТ (3, -1) типа составляют $6.08 \times 10^{-3} \text{ e}^{-}\text{Å}^{-3}$ и $4.30 \times 10^{-3} \text{ e}^{-}\text{Å}^{-3}$, соответственно (Рис. 1.9 а).

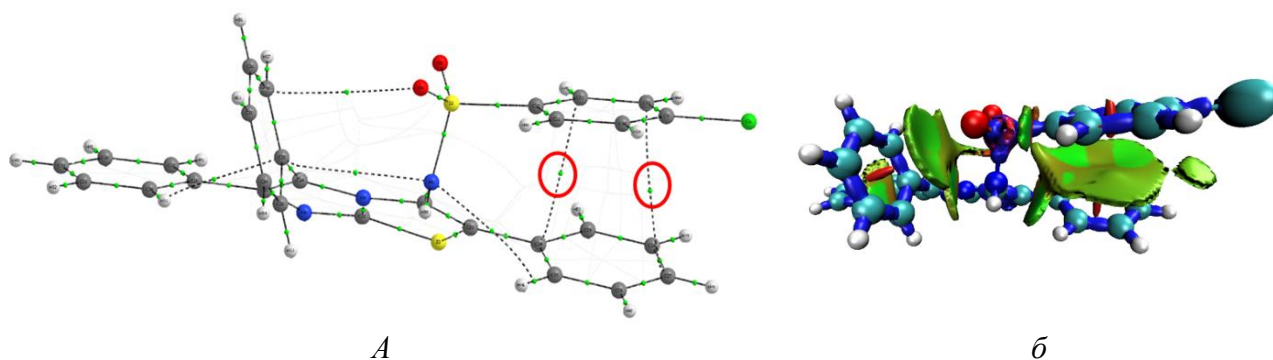


Рисунок. 1.9. а) КТ (3,-1) типа, отвечающие π -стэкингу в соединении L4, отмечены красными кружками; б) DORI-анализ для L4, зеленая область между ароматическими кольцами характеризует эффективное взаимодействие двух π -систем.

Замена атома хлора на метильную группу (молекула L5) также дает две критические точки (3, -1) типа и приводит к незначительному изменению электронной плотности ρ и составляют $5.90 \times 10^{-3} \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ и $3.97 \times 10^{-3} \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, соответственно (Рис. 1.10 а). Соответствующее межатомное расстояние между атомами C6 и C17 составляет $3.36 \text{ \AA}$, а между атомами C9 и C16 $3.66 \text{ \AA}$.

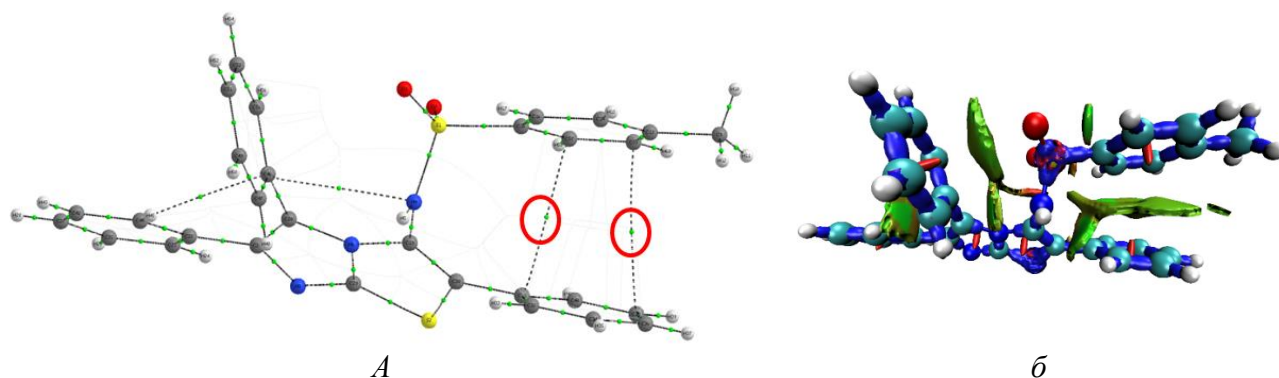


Рисунок. 1.10. а) КТ (3,-1) типа, отвечающие π -стэкингу в соединении L5, отмечены красными кружками; б) DORI-анализ для L5, зеленая область между ароматическими кольцами характеризует эффективное взаимодействие двух π -систем.

Интересная картина представляется, если взаимодействуют два незамещенных фенильных кольца (L6). В этом случае также наблюдаются две связевых КТ (3,-1) со значениями электронной плотности ρ $5.83 \times 10^{-3} \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ и $6.14 \times 10^{-3} \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ соответственно (Рис. 1.11 а).

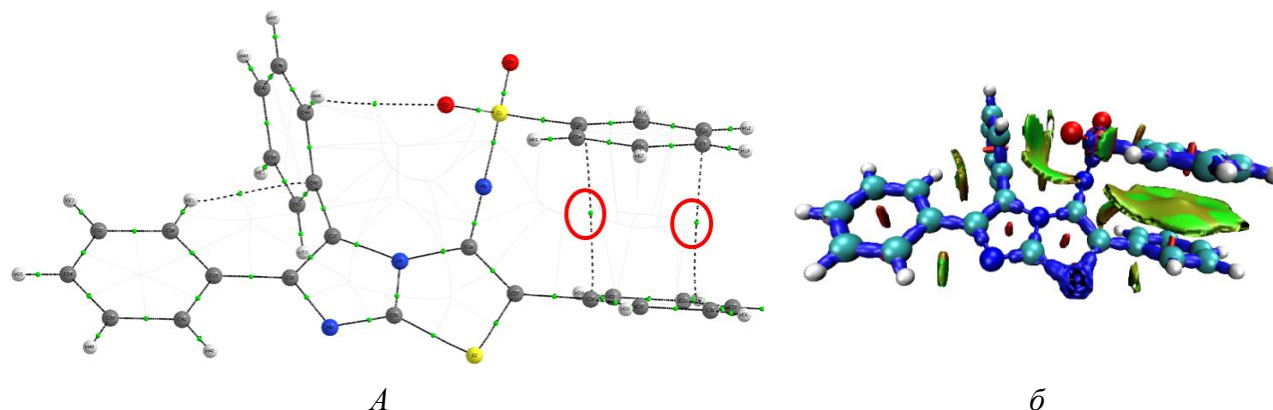


Рисунок 1.11. а) КТ (3,-1) типа, отвечающие π -стэкингу в соединении L6, отмечены красными кружками; б) DORI-анализ для L6, зеленая область между ароматическими кольцами характеризует эффективное взаимодействие двух π -систем.

При этом расстояния составляют 3.41 Å и 3.37 Å. В последнем случае путь связи соединяет атом углерода C10 не с конкретным атомом соседнего кольца, а лежит на связи C14-C15.

Проведенный DORI-анализ, показал во всех трех соединениях L4-L6, наличие внутримолекулярного π - π -взаимодействия (Рис. 1.9 б, 1.10 б, 1.11 б).

В соединении L10 между ненасыщенными фрагментами наблюдается две КТ (3,-1), между атомами C10...C15, атомом C11 и связевой критической точкой, лежащей на связи C15-C13. Расстояние C10...C15 составляет 3.32 Å, а C11...КТ (между C12 и C13) лежит в пределах 3.41÷3.50 Å, при этом значения электронной плотности ρ составляют $6.50 \times 10^{-3} \text{ е}^{-\text{Å}^{-3}}$ и $6.12 \times 10^{-3} \text{ е}^{-\text{Å}^{-3}}$, соответственно. Сравнивая с соединением L1, можно отметить, что эффективность π - π стэкинга в ненасыщенных фрагментах сохраняется (Рис. 1.12 а).

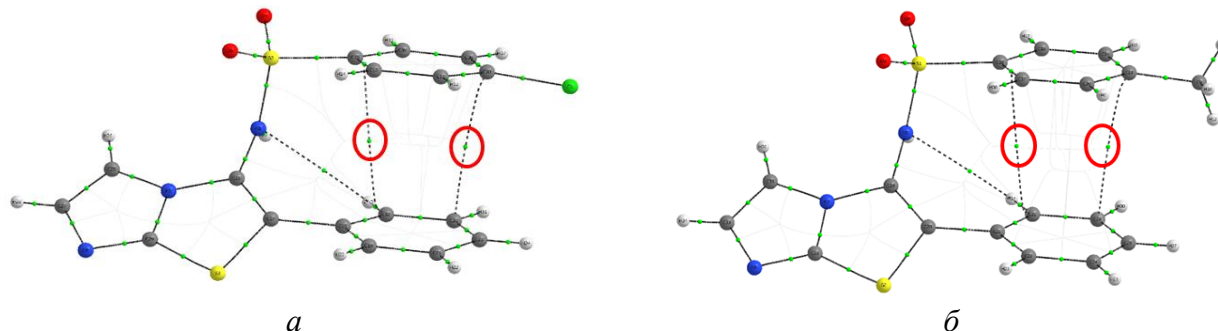


Рисунок 1.12. КТ (3,-1) типа, отвечающие π -стэкингу в соединениях а) L10, б) L11, отмечены красными кружками.

В L11, в π - π стэкинге задействованы пары C8...C15 (3.36 Å) и C7...КТ (между C12 и C17), с расстоянием в пределах 3.37÷3.47 Å (Рис. 1.12 б). Соответствующие значения электронной плотности равны $6.18 \times 10^{-3} \text{ е}^{-\text{Å}^{-3}}$ и $6.48 \times 10^{-3} \text{ е}^{-\text{Å}^{-3}}$, что на $\approx 2 \times 10^{-3} \text{ е}^{-\text{Å}^{-3}}$ больше, чем в соединении L2. Возможно, это объясняется заторможенной (L2) и заслоненной (L11) формами относительного расположения бензольных колец.

И в соединении L10, и в соединении L11 DORI-анализ обнаруживает эффективное взаимодействие двух π -систем (Рис. 1.13).

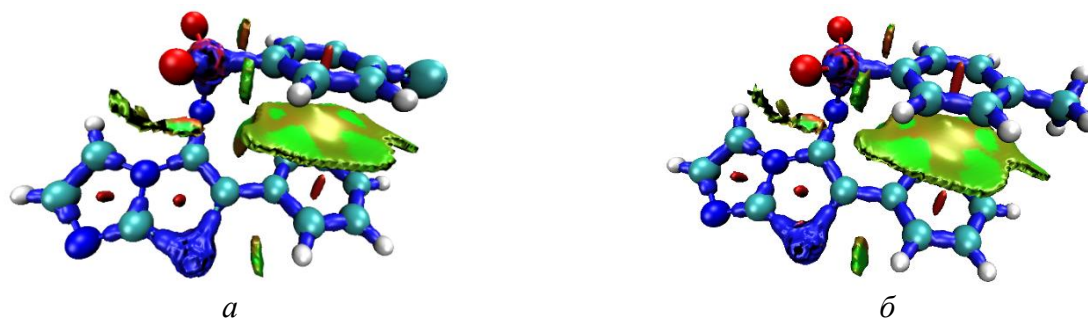


Рисунок 1.13. DORI-анализ для соединений а) L10, б) L11, зеленая область между параллельно расположенными ароматическими фрагментами характеризует эффективное взаимодействие двух π -систем.

Таким образом, экспериментальные результаты для всех исследованных соединений подтверждаются данными, полученными двумя независимыми теоретическими дескрипторами, свидетельствующими о внутримолекулярном π -стэкинг-взаимодействии двух ароматических колец.

Энергия взаимодействия была оценена по уравнению (1.2) Эспинозы. Плотность потенциальной энергии в связевой КТ типа (3,-1) является наиболее часто используемой характеристикой для оценки невалентных взаимодействий.

В (Табл. 1.2) приведены данные расстояний между атомами и величины электронной плотности ρ в КТ между ними. Здесь же приведена оценка энергии взаимодействия π -систем. Водородные связи представлены для сравнения. Как видно из таблицы, энергия π -стэкинг-взаимодействия почти в 2 раза меньше энергии водородных связей. Что говорит о вполне разумной оценке энергии по уравнению Эспинозы для данных молекул.

Таблица 1.2. Оценка энергии невалентных внутримолекулярных взаимодействий.

Соединение	Расстояние $R, \text{\AA}$	Электронная плотность $\rho \times 10^{-3}, e^{-} \text{\AA}^{-3}$	Плотность потенциальной энергии $V \times 10^{-3}, \text{a.u.}$	Энергия взаимодействия $E, \text{ккал/моль}$ $E=V/2$
L1	3.47 3.64 2.85 2.74	6.10 4.44 6.77 8.27	2.65 1.94 4.14 5.06	0.832 (π - π) 0.609 (π - π) 1.299 (C-H $\cdots$ N) 1.588 (C-H $\cdots$ N)
L2	3.56 3.59 3.22 2.87	4.27 4.63 3.57 6.47	1.84 1.95 1.65 3.98	0.578 (π - π) 0.612 (π - π) 0.518 (C-H $\cdots$ π) 1.249 (C-H $\cdots$ N)
L4	3.34 3.60 2.69 3.13 2.73	6.08 4.30 7.89 9.51 6.81	2.81 1.88 4.09 5.46 5.58	0.882(π - π) 0.590(π - π) 1.283(C-H $\cdots$ π) 1.713(N $\cdots$ C) 1.751(C-H $\cdots$ N)
L5	3.36 3.66 2.67 3.14	5.90 3.97 8.15 9.37	2.72 1.72 4.21 5.37	0.854 (π - π) 0.540 (π - π) 1.321 (C-H $\cdots$ π) 1.685 (N $\cdots$ C)
L6	3.41 3.37 2.46	5.83 6.14 11.68	2.80 2.55 4.09	0.879(π - π) 0.800(π - π) 1.283(C-H $\cdots$ π)
L10	3.41÷3.50 3.32 2.73	6.12 6.50 8.34	2.74 3.03 5.08	0.860 (π - π) 0.951 (π - π) 1.594 (C-H $\cdots$ N)
L11	3.37÷3.47 3.36 2.69	6.48 6.18 8.30	2.90 2.79 5.32	0.910 (π - π) 0.878 (π - π) 1.669 (C-H $\cdots$ N)

2. Производные имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазол2-ил)бензолсульфонамидов в качестве металлокомплексов

2.1. Молекулярная структура металлокомплексов

Примером комплексов на базе лигандов сульфонамидозамещенных имидазотиазолов типа $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 2\text{L}$ представлены соединения C1 и C2.

Согласно PCA, в комплексе C1 атом меди Cu1 (Рис. 2.1) принимает искаженную тетраэдрическую 2N2Cl-координацию, углы при связях составляют $[\text{Cl}1\text{Cu}1\text{N}4 \ 94.44(9)^\circ$,

Cl3Cu1Cl4 94.18(4)°, Cl3Cu1N1 147.16(9)°]. При сборке комплексной структуры C1 нет существенных изменений в конформации сульфонамидной группы, расположении имидазотиазольно фрагмента и фенильного заместителя (C6-C11) в положении 2. Конфигурация лиганда сохраняется, плоскости Cl-фенильных фрагментов расположены практически параллельно плоскостям фенильных заместителей в положениях 2, углы между плоскостями составляют соответственно 11.28° и 15.98°, что удовлетворяет условиям π -стекинга.

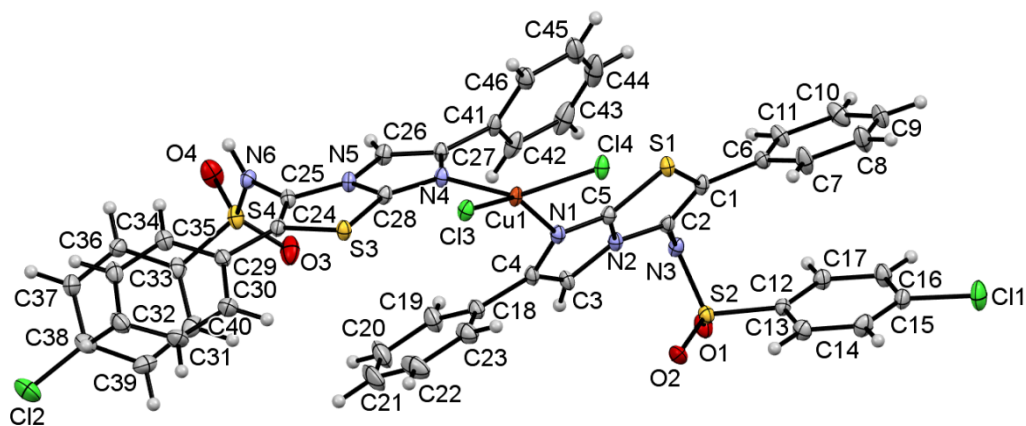


Рисунок 2.1. Молекулярная структура комплекса C1 в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью, ORTEP.

Комплексное соединение C1 характеризуется одновременно и заторможенной (Рис. 2.2 а), и заслоненной (Рис. 2.2 б) конформациями фенильных фрагментов с латеральным смещением фенильных фрагментов Δd относительно друг друга на 2.28Å и 0.68Å соответственно.

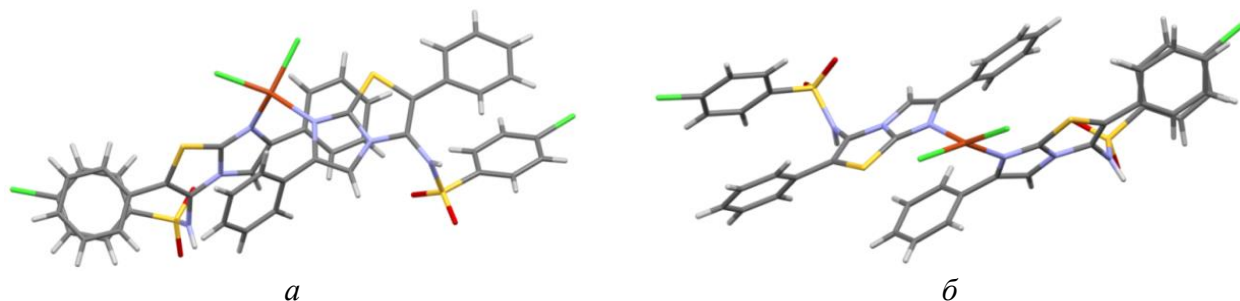


Рисунок 2.2. Конформации фенильных фрагментов двух лигандов комплексного соединения C1.

Для обеих конформаций данного комплекса реализуется внутримолекулярные π -стэкинг-взаимодействия. Расстояние (d) между центроидами (Cg1) и (Cg2) фенильных фрагментов C6-C11 и C12-C17 составляет $d_{C1/1}=3.806\text{\AA}$ и практически не отличается от расстояния между центроидами (Cg3) и (Cg4) фенильных фрагментов C29-C34 и C35-C40 $d_{C1/2}=3.803\text{\AA}$ (Рис. 2.2). При этом значения торсионных углов сульфонамидной группы, определяющих π -стэкинг-взаимодействие составляют близки к значениям таковых в перспективных лигандах и составляют: τ_1 и τ_2 (C13C12S2N3, C36C35S4N6 и C7C6C1C2, C30C29C24C25) 104.3(3)°, 83.5(5)° и -132.9(4)°, 149.2(4)° соответственно, и τ_3 и τ_4 (C1C2N3S2, C24C25N6S4 и C12S2N3C2, C35S4N6C25) 98.0(4)°, -99.6(4)° и -70.2(3)°, 87.1(3)° соответственно.

Установлено, что кроме π -стэкинг-взаимодействия, наличие халькогенового и пниктогенового связывания между имидазотиазольными фрагментами и фенильными заместителями в положении 2 (Рис. 2.3). В последнее время в литературе подобного рода

контактам уделяется повышенное внимание, так как они играют ключевую структурообразующую роль в химических и биологических системах, молекулярных кристаллах. Тип взаимодействия, значения коротких контактов и суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов для комплекса C1 приведены в Таблице. 2.1.

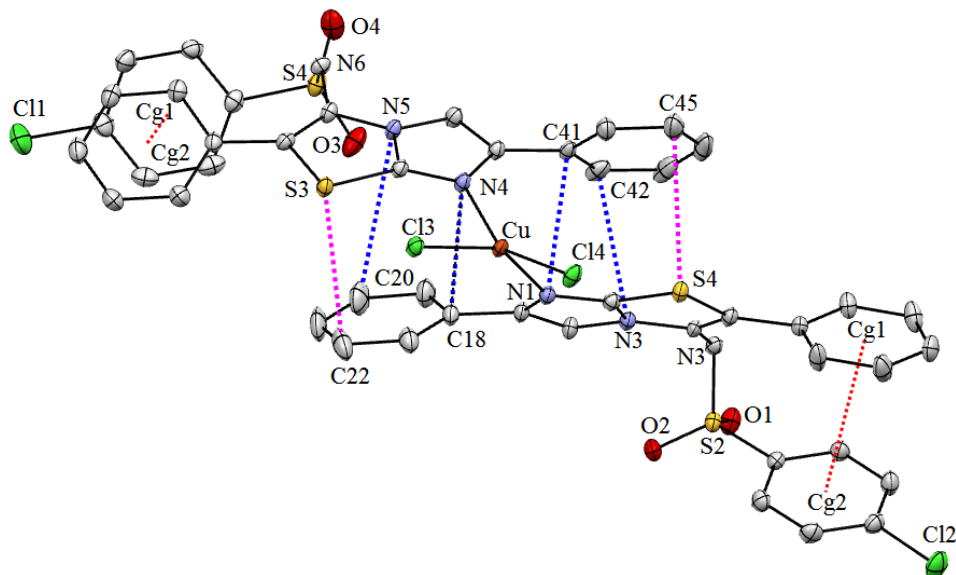


Рисунок 2.3. Внутримолекулярный π -стэкинг между фенильными фрагментами C6-C11 и C12-C17, а также C29-C34 и C35-C40 в комплексном соединении C1, атомы водорода опущены для упрощения.

Таблица 2.1. Типы невалентных взаимодействий.

Тип взаимодействия	контакт	d, Å	$\sum r_{\text{вдв}}, \text{Å}$
халькогеновое	S1...C45	3.480	3.55
	S3...C22	3.555	
пниктогеновое	N1...C41	3.137	3.37
	N2...C43	3.300	
	N4...C18	3.200	
	N5...C20	3.990	

В комплексе C2 атом меди Cu1 (Рис. 2.4) также принимает искаженную тетраэдрическую 2N2Cl-координацию [Cl1Cu1N4 96.2(2)°, Cl1Cu1Cl2 134.79(8)°, Cl1Cu1N1 97.2(2)°]. При сборке комплексной структуры C2 также нет существенных изменений в конформации сульфонамидной группы, расположении имидазотиазольно фрагмента и фенильного заместителя (C6-C11) в положении 2. Конфигурация лиганда сохраняется, плоскости C1-фенильных фрагментов расположены практически параллельно плоскостям фенильных заместителей C6-C11 и C23-C28, углы между плоскостями составляют 7.58° и 7.56° соответственно, что удовлетворяет условиям π -стекинга.

Однако, если комплекс C1 характеризуется одновременно и заторможенной и заслоненной конформацией двух фенильных фрагментов, комплекс C2 характеризуется только заторможенной конформацией (Рис. 2.5). Латеральное смещение фенильных фрагментов Δd составляет на 0.97Å и 1.18Å соответственно. Хотя L10 характеризуется заслоненной конформацией расположения двух фенильных фрагментов с латеральным смещением фенильных фрагментов Δd относительно друг друга на 1.59Å.

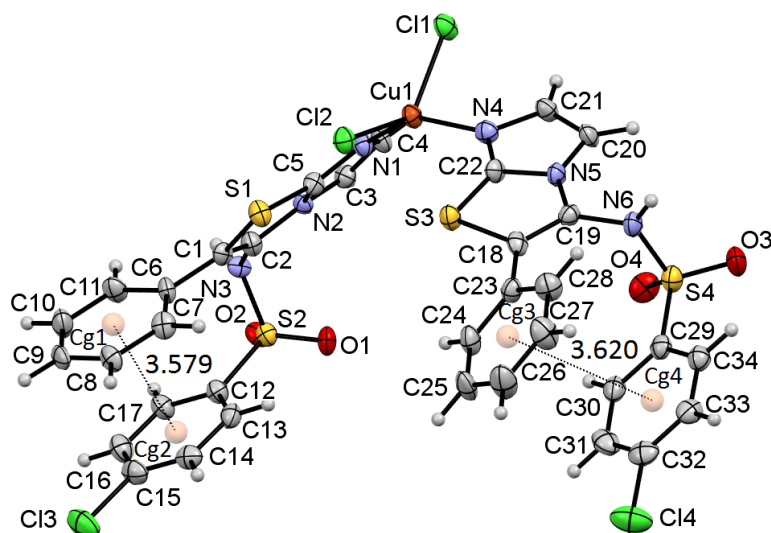


Рисунок 2.4. Молекулярная структура соединения в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью, ORTEP; а также внутримолекулярный π -стэкинг – для комплекса C2.

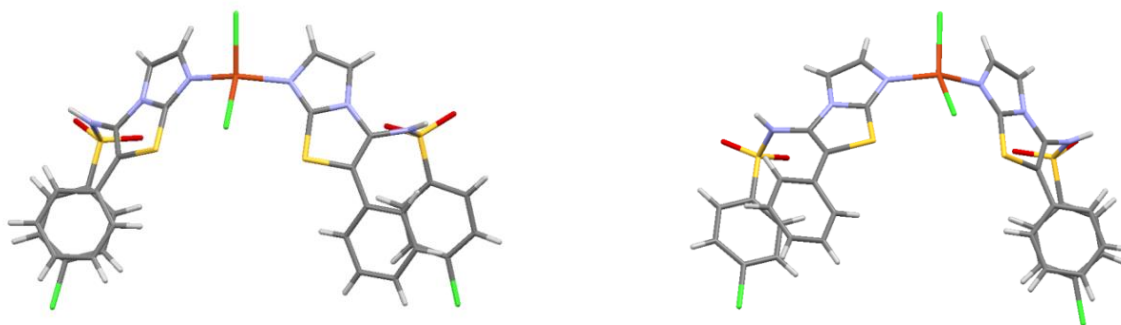


Рисунок 2.5. Конформации фенильных фрагментов в двух лигандах комплекса C2.

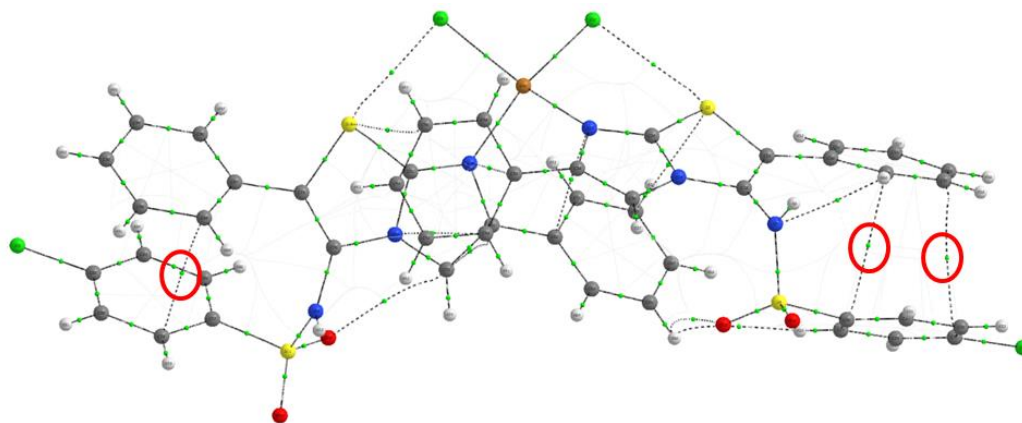
Расстояние (d) между центроидами (Cg1) и (Cg2) фенильных фрагментов C6-C11 и C12-C17 составляет $d_{C1/1}=3.579\text{\AA}$ и практически не отличается от расстояния между центроидами (Cg3) и (Cg4) фенильных фрагментов C23-C28 и C29-C34 $d_{C1/2}=3.620\text{\AA}$ (Рис. 2.4). При этом значения торсионных углов сульфонамидной группы, определяющих π -стэкинг-взаимодействие, близки к значениям таковых в перспективных лигандах и составляют τ_1 и τ_2 (C13C12S2N3, C30C29S4N6 и C7C6C1C2, C24C23C18C19) $-89.8(7)^\circ$, $95.1(7)^\circ$ и $140.8(9)^\circ$, $-139.8(9)^\circ$ соответственно и τ_3 и τ_4 (C1C2N3S2, C18C19N6S4 и C12S2N3C2, C29S4N6C19) $-85.0(1)^\circ$, $84.0(1)^\circ$ и $79.8(6)^\circ$, $-87.5(6)^\circ$ соответственно.

2.2. QTAИМ-анализ топологических данных металлокомплексов

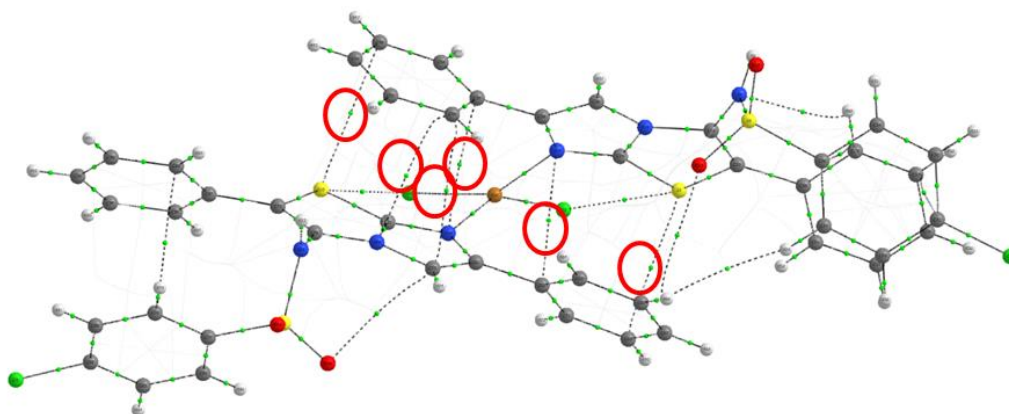
Представляется интересным проанализировать, как изменится сопряжение ненасыщенных фрагментов при комплексообразовании. Теоретический анализ выполнен на примере комплекса C1 с атомом меди.

Установлено, что в C1 две молекулы лиганда неэквивалентны, что отражается в количестве КТ и их величине. Условно можно обозначить лиганды в C1 как «левый» и «правый». Так (Рис. 2.6 а), сопряжение в «левом» фрагменте характеризуется только одной связевой КТ (3, -1), между атомами C11...C17. Значение электронной плотности в этой точке составляет $4.71 \times 10^{-3} \text{ e}^- \text{\AA}^{-3}$, а расстояние $3.5 \text{ \AA}$. «Правый» фрагмент характеризуется двумя КТ между атомами C34...C35 и C33...C38. Значения электронной плотности для них составляют 6.76×10^{-3} и $6.77 \times 10^{-3} \text{ e}^- \text{\AA}^{-3}$, при расстояниях $3.32 \text{ \AA}$ и $3.29 \text{ \AA}$, соответственно. Анализ

полученных данных свидетельствует, что в С1 π - π -сопряжение между ненасыщенными фрагментами становится неэквивалентным, «левый» фрагмент характеризуется более слабым π -стэкинг-взаимодействием и «правый» более сильным.



a



б

Рисунок 2.6. Критические точки (3,-1) типа в комплексе С1.

Кроме того, в π - π -сопряжении активное участие принимают два имидазотиазольных фрагмента, взаимодействуя с фенильными заместителями в положении 2 имидазотиазола (Рис. 2.6 б). Имидазотиазольные фрагменты также условно можно обозначить как «левый» и «правый». В них также наблюдается различное по интенсивности π - π -сопряжение с фенильным кольцом. Так, между «левым» имидазотиазольным фрагментом и фенильным циклом формируется четыре связевых КТ между следующими парами атомов: S1 $\cdots$ C45, N2 $\cdots$ C42, C42 $\cdots$ C3 и N1 $\cdots$ C41 со значениями электронной плотности 7.31×10^{-3} , 7.68×10^{-3} , 7.41×10^{-3} и $8.61 \times 10^{-3} \text{ e}^{-\text{\AA}^{-3}}$, соответственно. При этом расстояния между парами атомов составляют: 3.48, 3.23, 3.28 и 3.14 Å. В «правом» имидазотиазольном фрагменте наблюдается только две КТ, между атомами N4 $\cdots$ C18 и S3 $\cdots$ C22. Расстояния между атомами составляют 3.20 и 3.56 Å при соответствующих значениях электронной плотности 7.72×10^{-3} и $6.20 \times 10^{-3} \text{ e}^{-\text{\AA}^{-3}}$.

DORI-анализ также обнаруживает π - π -взаимодействие между ненасыщенными фрагментами комплекса С1. Зеленая область между ароматическими фрагментами характеризует эффективное взаимодействие двух π -систем.

Энергия взаимодействия для металлокомплексного соединения С1 так же оценена по уравнению Эспинозы. Ниже приведены данные (Табл. 2.4), отражающие зависимость расстояния между атомами от электронной плотности в КТ между ними.

Таблица 2.4. Оценка энергии невалентных внутримолекулярных взаимодействий.

Соединение	Расстояние $R, \text{\AA}$	Электронная плотность $\rho \times 10^{-3}, e^{-} \text{\AA}^{-3}$	Плотность потенциальной энергии $V \times 10^{-3}, \text{a.u.}$	Энергия взаимодействия $E, \text{ккал/моль}$ $E=V/2$
C1	3.50	4.71	2.02	0.634 (π-π)
	3.32	6.76	3.43	1.076 (π-π)
	3.29	6.77	3.26	1.023 (π-π)
	2.67	9.06	5.39	1.691 (C-H $\cdots$ N)
	3.48	7.31	3.29	1.033 (S $\cdots$ C)
	3.23	7.68	4.42	1.387 (N $\cdots$ C)
	3.28	7.41	3.74	1.174 (π-π)
	3.14	8.61	4.89	1.535 (N $\cdots$ C)
	3.20	7.72	4.40	1.381 (N $\cdots$ C)
	3.56	6.20	2.66	0.835 (S $\cdots$ C)

Зависимость для тетрельных взаимодействий C...C сохраняется как для халькогеновых взаимодействий S...C, так и для пниктогеновых взаимодействий N...C – чем меньше расстояние между атомами, тем больше электронная плотность в критической точке. Из сравнения данных по электронным плотностям следует, что при близких по величине расстояниях гораздо более сильные взаимодействия характерны для пниктогеновых и халькогеновых контактов. При близких значениях электронной плотности, для халькогеновых и пниктогеновых взаимодействий, энергия N $\cdots$ C взаимодействий больше, чем энергия S $\cdots$ C взаимодействий, но слабее энергии водородных связей. Из этого следует, что взаимодействие N $\cdots$ C наиболее чувствительно к изменению расстояния между атомами.

3. Сульфонамидные производные [1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазолов и имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазолов в качестве координационных полимеров

3.1. Молекулярная структура координационных полимеров

Примером сборки координационных полимеров на базе сульфонамидозамещенных имидазотиазолов представлены: P1 – координационный полимер с натрием, и P2 и P3 – координационные полимеры с калием.

По данным РСА, в координационном полимере P1 атом натрия Na1 (Рис. 3.1) принимает форму тригональной бипирамиды [O1S2O2 116.0(2)°, C12S2O2 106.0(2)°, N3S2O2 105.2(2)°] с координацией на атом азота N3, два атома кислорода O2 и два атома кислорода двух молекул воды.

Для полимера P1 нет существенных изменений в конформации сульфонамидной группы, расположении имидазотиазольно фрагмента и фенильного заместителя (C6-C11) в положении 2, конфигурация лиганда сохраняется, угол между плоскостями фенильного фрагмента C12-C17 и фенильного заместителя C6-C11 составляет 12.92°. Расстояние (d) между центроидами (Cg1) и (Cg2) фенильных фрагментов C6-C11 и C12-C17 составляет $d_{P1}=3.727 \text{\AA}$ и практически не отличается от значений для L1 и L2 $d_{L1}=3.811 \text{\AA}$ и $d_{L2}=3.692 \text{\AA}$, соответственно (Рис. 3.1).

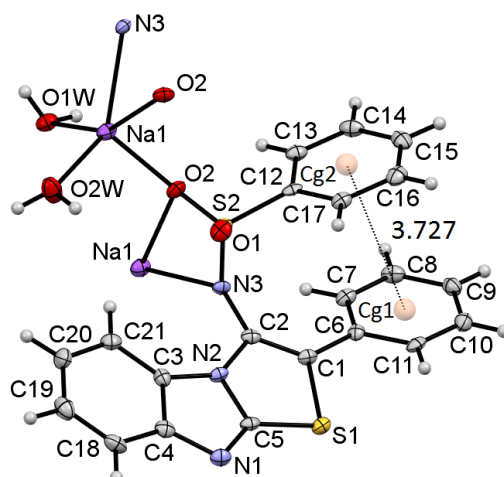


Рисунок 3.1. Молекулярная структура элементарного звена координационного полимера в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью, ORTEP; а также внутримолекулярный π -стэкинг – для соединения P1.

Определяющим фактором π -стэкинг-взаимодействия также является конформация сульфонамидной группы, характеризующаяся торсионными углами τ_1 , τ_2 , τ_3 и τ_4 . Для полимера P1 значения торсионных углов τ_1 и τ_2 (C13C12S2N3 и C7C6C1C2) составляют $87.0(3)^\circ$ и $-27.9(6)^\circ$, а τ_3 и τ_4 (C1C2N3S2 и C12S2N3C2) составляют $-93.2(4)^\circ$ и $81.7(3)^\circ$. Значения аналогичных торсионных углов сульфонамидной группы τ_1 , τ_2 , τ_3 и τ_4 (C13C12S2N3, C7C6C1C2, C1C2N3S2 и C12S2N3C2) для L1 составляют $83.1(1)^\circ$, $-36.6(2)^\circ$, $-87.4(1)^\circ$ и $96.18(9)^\circ$ и для L2 $74.5(3)^\circ$, $-45.9(4)^\circ$, $-92.5(3)^\circ$ и $74.3(2)^\circ$, соответственно.

Координационные полимеры P2 и P3 сформированы из одного и того же лиганда и атома калия с различной координацией. Так, в P2 атом калия K1 принимает форму искаженной треугольной пирамиды с координацией на атом серы S1 и два атома азота N1 и N2, углы при вершине K1 составляют $[S1K1N3\ 116.25(8)^\circ, N3K1N1\ 99.90(1)^\circ, N1K1S1\ 50.75(8)^\circ]$ (Рис. 3.2).

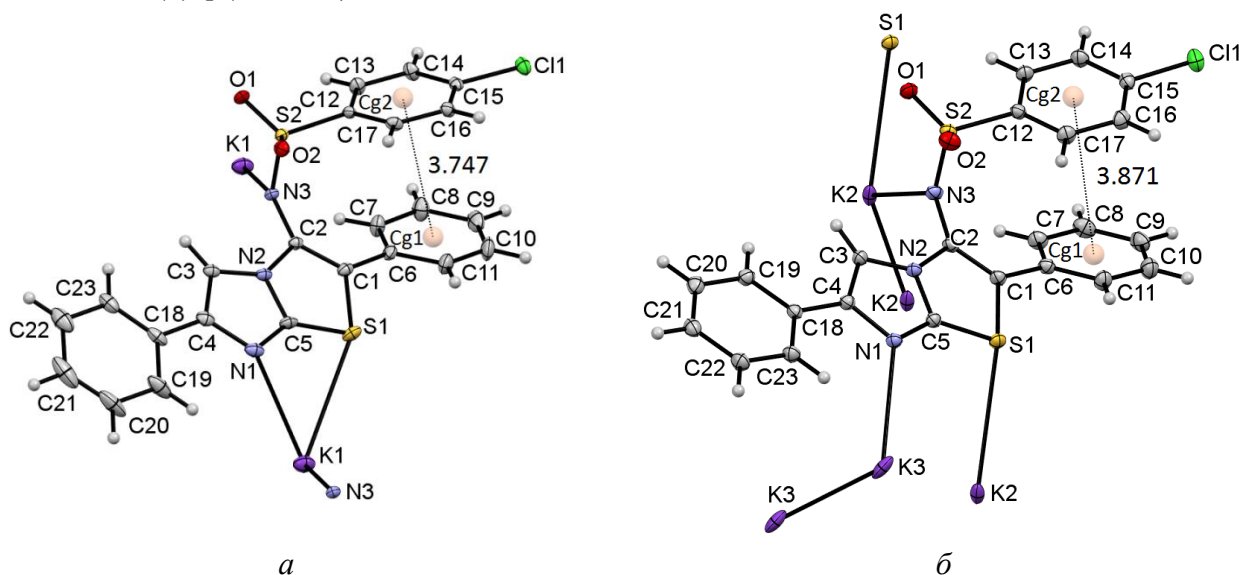


Рисунок 3.2. Молекулярная структура элементарных звеньев координационных полимеров в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью, ORTEP; а также внутримолекулярный π -стэкинг – для соединений а) P2 и б) P3.

В P3 присутствуют два атома калия (K2 и K3, по 0.5 атома каждого калия на одну молекулу лиганда). Атом калия K2 принимает форму искаженной треугольной пирамиды с

координацией на атом азота N3, атома серы S1 и соседний атом калия K2, углы при вершине K2 составляют [S1K2N3 87.94(5)°, N3K2K2 103.60(6)°, K2K2S1 141.03(4)°]. При этом заместители при атоме калия K3 лежат в одной плоскости (Рис. 3.2).

При образовании координационных полимеров P2 и P3 нет существенных изменений в конформации сульфонамидной группы, расположении имидазотиазольно фрагмента и фенильного заместителя (C6-C11) в положении 2, конфигурация лиганда сохраняется, углы между плоскостями фенильного фрагмента C12-C17 и фенильного заместителя C6-C11 составляют 4.47° и 12.28° для P2 и P3, соответственно. Расстояние (d) между центроидами (Cg1) и (Cg2) фенильных фрагментов C6-C11 и C12-C17 имеют близкие значения и составляют $d_{P2}=3.747\text{Å}$ $d_{P3}=3.871\text{Å}$ (Рис. 3.2). Значения торсионных углов τ_1 и τ_2 (C13C12S2N3 и C7C6C1C2) составляют 78.5(4)° и -35.8(8)°, и 96.9(2)° и -37.4(4)°, τ_3 и τ_4 (C1C2N3S2 и C12S2N3C2) -93.7(6)° и 78.1(4)°, и -95.7(3)° и 86.4(2)°, соответственно для P2 и P3.

3.2. QTAИМ-анализ топологических данных координационных полимеров

Согласно данным PCA, расстояние между атомами C7 и C12 молекулы P1 составляет 3.36Å, а между атомами C8 и C14 3.63Å. Такое межатомное расстояние при параллельном расположении бензольных колец предполагает образование π -стэкинга. Теоретическая оценка электронной плотности между вышеуказанными атомами, говорит о формировании связевой КТ типа (3,-1). Значения электронной плотности ρ в критических точках (3, -1) составляют $6.25 \times 10^{-3} \text{ e}^{-}\text{Å}^{-3}$ и $4.29 \times 10^{-3} \text{ e}^{-}\text{Å}^{-3}$, соответственно (Рис. 3.5 а). Расстояние между кольцами составляет 3.52 – 3.99 Å. DORI-анализ (Рис. 3.5 б) показывает π -взаимодействие между параллельно расположенными фенильными кольцами.

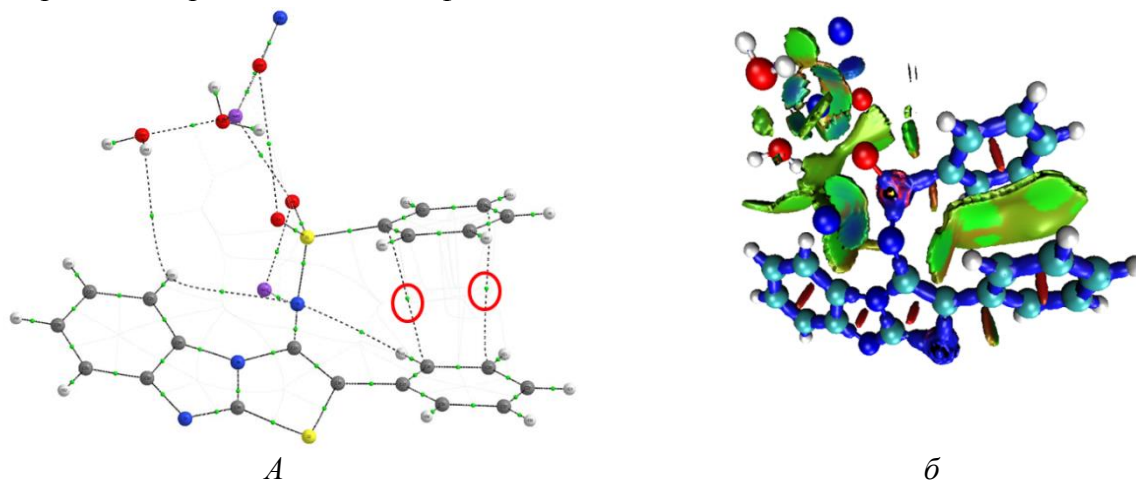


Рисунок 3.5. а) критические точки (3,-1) типа в соединении P1, красными кружками отмечены точки (3,-1) типа, отвечающие π -стэкингу; б) DORI-анализ молекулы P1, зеленая область между ароматическими кольцами характеризует эффективное взаимодействие двух π -систем.

В Таблице 3.1 приведены данные, отражающие зависимость расстояния от между атомами электронной плотности в КТ для P1. Зависимость сохраняется, подобно молекулам лигандов. Энергия взаимодействия меньше 1 ккал/моль.

Из этого следует, что структура внутримолекулярного π -стэкинга остается сходной, как в рассмотренных перспективных лигандах, так и в металлокомплексах и в координационных полимерах.

Таблица 3.1. Оценка энергии невалентных внутримолекулярных взаимодействий.

Соединение	Расстояние R , Å	Электронная плотность $\rho \times 10^{-3}$, е ⁻ Å ⁻³	Плотность потенциальной энергии $V \times 10^{-3}$, а.е.	Энергия взаимодействия E , ккал/моль $E=V/2$
P1	3.36	6.25	3.01	0.945 (π - π)
	3.63	4.29	1.87	0.587 (π - π)
	2.88	7.17	4.14	1.296 (C-H $\cdots$ N)
	2.66	9.23	5.41	1.698 (C-H $\cdots$ N)

4. Кристаллические структуры гетероциклических производных сульфонамидов

После анализа всех кристаллических структур, представленных в работе, сделан вывод о том, что только металлокомплексные соединения и координационный полимер P1 наряду с внутримолекулярным π -стэкингом характеризуются также межмолекулярным π -стэкинг-взаимодействием.

При формировании кристаллической архитектуры, комплекс C1 образует димеры, благодаря межмолекулярному π -стэкингу (Рис. 4.1). Расстояние 3.796 Å между центроидами C24C25N5C28S3 имидазотиазольных фрагментов двух соседних молекул комплекса C1 соизмеримо со значениями внутримолекулярного π -стэкинга в лигандах. Образованные димерные пары дополнительно стабилизируются межмолекулярными водородными связями N-H $\cdots$ Cl типа 2.368 Å (Рис. 4.1).

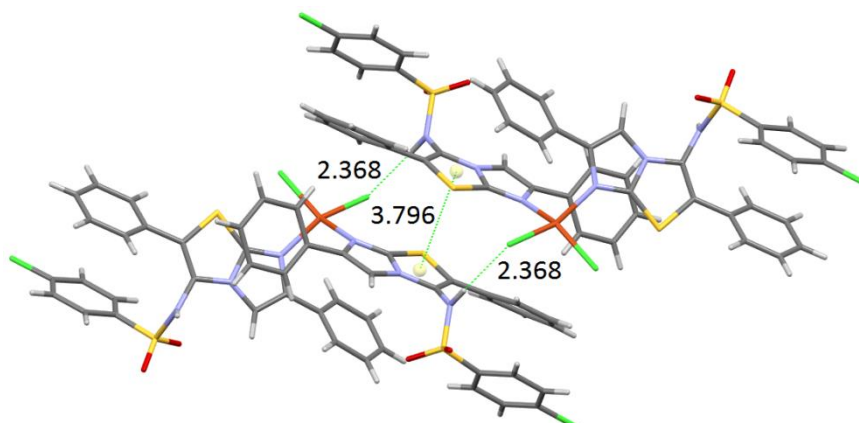


Рисунок 4.1. Димеры комплекса C1, межмолекулярный π -стэкинг.

Комплекс C2 также образует димеры, расстояние между центроидами C1C2N2C5S1 и C3C4N1C5N2 имидазотиазольных фрагментов двух соседних молекул комплекса C2 составляет 3.579 Å (Рис. 4.2). Димерные пары также дополнительно стабилизируются межмолекулярными водородными связями N-H $\cdots$ Cl типа 2.414 Å, и межмолекулярными водородными связями O-H $\cdots$ Cl типа 2.31(9) Å и O-H $\cdots$ O типа 2.03(8) Å (Рис. 4.2).

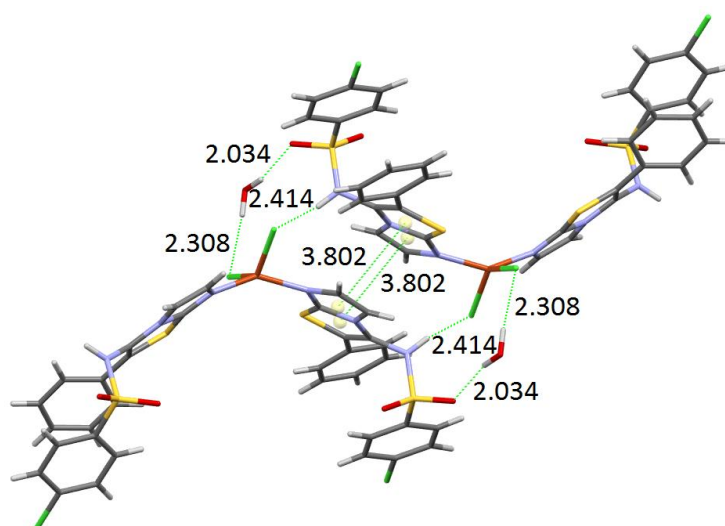


Рисунок 4.2. Димеры комплекса C2, межмолекулярный π -стэкинг.

Координационный полимер P1 представляет из себя 1D-ленты вдоль оси *c* (Рис. 4.3 *а*), при этом в 1D-лентах, благодаря пространственному расположению фенильных заместителей, прослеживается чередование π - и *t*-стэкинга (Рис. 4.3 *б*).

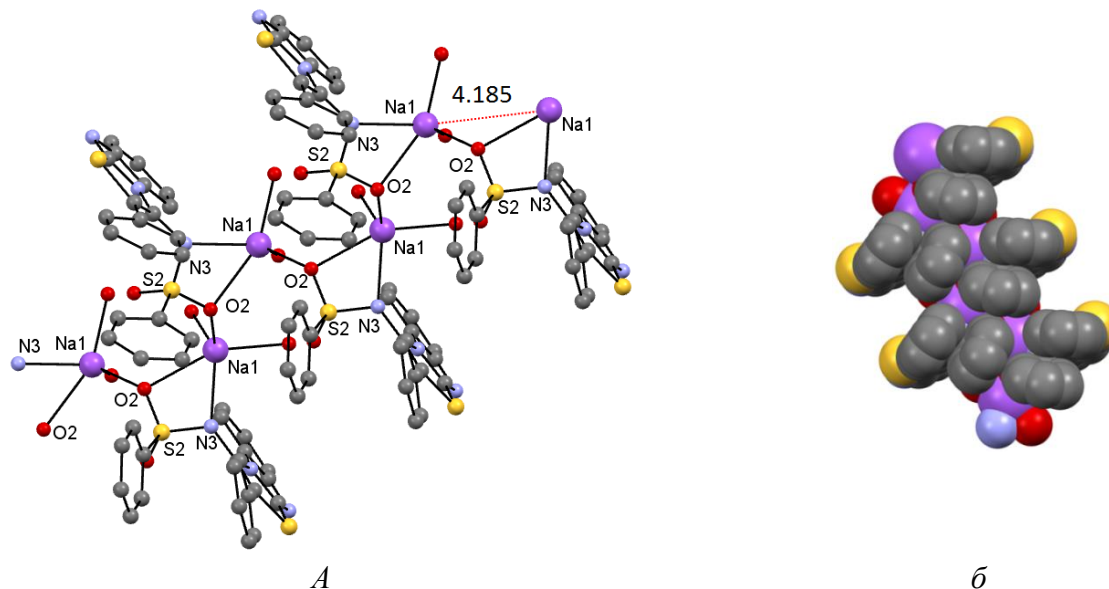


Рисунок 4.3. *а*) 1D полимерная лента соединения P1, *б*) ароматическая часть связанная π - и *t*-стэкингом.

Вдоль оси *b* 1D-ленты полимера P1 стабилизируются межмолекулярным π -стэкингом (Рис. 4.4 *а*). Расстояние между центроидами C3C4C5 имидазотиазольных фрагментов двух соседних молекул составляет 3.865 Å.

В случае натриевого полимера P1 π - и *t*-стэкинг-взаимодействия в лигандной части полимера формируют отдельный структурный ленточный мотив, состоящий из ароматических фрагментов. При формировании кристаллической структуры π -стэкинг-взаимодействие между лентами приводит к образованию общего слоя, включающего только ароматические фрагменты смежных лент (Рис. 4.4 *б*).

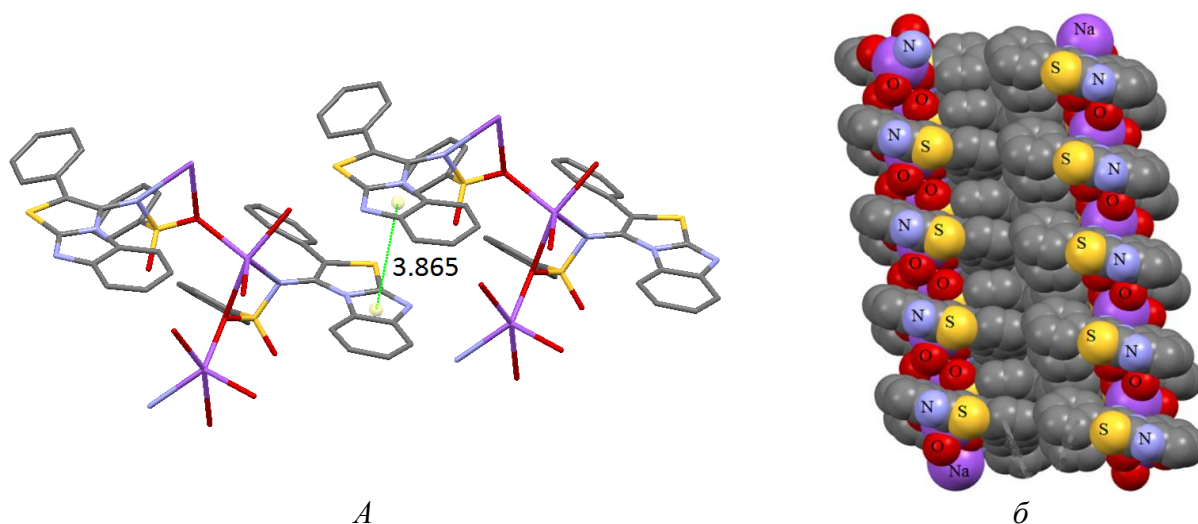


Рисунок 4.4. Межмолекулярные π -стэкинг-взаимодействия. Атомы водорода опущены для упрощения. Фрагмент 2D-сборки.

ВЫВОДЫ

1. Проведено рентгеноструктурное исследование и конформационный анализ новых арилсульфониламинозамещенных производных имидазо[2,1-*b*]тиазола, тиазоло[3,2-*a*]бензимидазола, имидазо[1,2-*a*]пиридина, их металлокомплексов и координационных полимеров. Исследованы функции распределения электронной плотности, которые сопоставлены с теоретическими данными, полученными в рамках топологической теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах».
2. Выявлены внутримолекулярные невалентные взаимодействия типа π - и t -стэкинга. Установлены закономерности формирования этих взаимодействий: пространственное расположение связей, их количество и вид (тетрельные, халькогеновые, пниктогеновые).
3. На основе рассчитанных значений плотности потенциальной энергии V , оценена энергия π - и t -стэкинга в замещенных сульфонидах. Энергия взаимодействия находится в пределах 0.5-1.2 ккал/моль. Показано что, несмотря на малую величину каждого из таких взаимодействий, количество таких взаимодействий является решающим фактором, определяющим пространственное строение сульфонидами.
4. Показано, что тетрельные взаимодействия примерно в 2 раза слабее по энергии, по сравнению с халькогеновыми и пниктогеновыми взаимодействиями. Установлено, что при благоприятном пространственном расположении, один и то же атом углерода способен одновременно участвовать как в тетрельном, так и в пниктогеновом взаимодействии, при этом энергия тетрельного взаимодействия увеличивается.
5. Приведены первые примеры использования сульфонидазамещенных имидазо[2,1-*b*]тиазолов в качестве лигандов. Установлено, что при образовании металлокомплексов в лигандах сохраняется внутримолекулярный π -стэкинг. На примере металлокомплекса бис-[4-хлор-*N*-(3,6-дифенилимидазо[2,1-*b*][1,3]тиазол-2-ил)бензолсульфонида] хлорида меди (II) продемонстрирована способность сульфонидами формировать дополнительные π -сэндвичи.
6. В координационных полимерах независимо от координирующего металла сохраняется внутримолекулярное π - π -взаимодействие, присущее исходным перспективным лигандам, а также реализуется межмолекулярный π -стэкинг.

Установлено, что для полимера [N-(2-фенил[1,3]тиазоло[3,2-*a*]бензимидазол-3-ил)бензолсульфонамидата- κ^2N,O] натрия наличие внутримолекулярных и межмолекулярных π - и t-стэкинг-взаимодействий формирует отдельные слои, состоящие только из ароматических фрагментов смежных лент.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Serykh, V.Yu. Regioselective reaction of imidazole-2-thiols with N-sulfonylphenyldichloroacetaldimines: en route to novel sulfonylamino-substituted imidazo[2,1-*b*]thiazoles and thiazolo[3,2-*a*]benzimidazoles / V.Yu. Serykh, A.R. Kaliev, I.A. Ushakov, T.N. Borodina, V.I. Smirnov, I.B. Rozentsveig // *Arkivoc.* – 2018. – Part III, – P. 62-75.

2. Никонова, В.С. Синтез, структура и химические превращения 2-хлорпропенилсульфонов / В.С. Никонова, А.Р. Калиев, Т.Н. Бородин, В.И. Смирнов, И.Б. Розенцвейг, Н.А. Корчевин // *Журнал органической химии.* – 2019. – Т. 55. – № 12. – С. 1926–1932.

3. Serykh, V.Yu. New Approach to the Synthesis of 2-Sulfonylamino-substituted Imidazo[1,2-*a*]pyridines via the Cascade Reaction of N-(1-aryl-2,2,2-trichloroethyl) sulfonamides with 2-Aminopyridines / V.Yu. Serykh, I.A. Ushakov, T.N. Borodina, V.I. Smirnov, I.B. Rozentsveig // *ChemistrySelect.* – 2019. – Т. 4. – P. 13485-13489.

4. Бородин, Т.Н. Молекулярная структура сульфониламинозамещенных имидазо[2,1-*b*]тиазоловых лигандов, их металлокомплексов и координационных полимеров / Т.Н. Бородин, В.И. Смирнов, В.Ю. Серых, И.Б. Розенцвейг // *Международная объединенная конференция по органической химии «Байкальские чтения – 2017» г. Иркутск. Тезисы докладов.* – 2017. – С. 75.

5. Серых, В.Ю. Синтез 2-сульфониламинозамещенных имидазо[1,2-*a*]пиридинов на основе каскадных превращений n-(1-арил-2,2,2-трихлорэтил)аренсульфонамидов / В.Ю. Серых, А.Р. Калиев, И.Б. Розенцвейг, Т.Н. Бородин // *Международная объединенная конференция по органической химии «Байкальские чтения – 2017» г. Иркутск. Тезисы докладов.* – 2017. – С. 105.

6. Бородин, Т.Н. Сульфониламинозамещенные имидазо[2,1-*b*]тиазоловые лиганды / Т.Н. Бородин, В.И. Смирнов, В.Ю. Серых, И.Б. Розенцвейг // *Всероссийская молодёжная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии – 2018» пос. Шерегеш. Сборник тезисов.* – 2018. – С. 107.

7. Бородин, Т.Н. Изучение невалентных взаимодействий в новых производных сульфонамидов / Т.Н. Бородин, В.И. Смирнов, В.Ю. Серых, И.Б. Розенцвейг // *Школа конференция молодых ученых с международным участием «VI Научные Чтения памяти академика А.Е. Фаворского» Иркутск. Тезисы докладов.* – 2020. – С. 20.

Работа выполнена с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Новые гетероциклические производные сульфонамидов были предоставлены лабораторией галогенорганических соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского.