

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.272:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА
N-(1-СИЛАТРАНИЛМЕТИЛ)-3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛА С ДИХЛОРИДОМ КОБАЛЬТАМ.Г. Воронков¹, Э.А. Зельбст², А.Д. Васильев³, А.С. Солдатенко¹,
Ю.И. Болгова¹, О.М. Трофимова¹¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, e-mail: zelbst@rambler.ru²Восточно-Сибирская государственная академия образования, Иркутск³Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

Статья поступила 24 марта 2011 г.

С доработки — 1 ноября 2011 г.

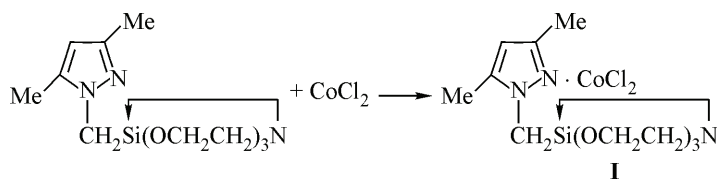
Методом рентгеновской дифракции установлена кристаллическая и молекулярная структура комплекса N-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола с дихлоридом кобальта (**I**). Это еще один пример участия эндоциклического атома кислорода силатранового фрагмента в комплексообразовании с атомом металла. При этом дихлорид металла связывает между собой две гетероциклические системы диметилпиразола (DMP) и силатрана (Sa). Обладают антибактериальной активностью, используются для лечения метаболического синдрома, входят в состав косметических средств, пестицидных композиций. Они являются перехватчиками свободных радикалов, предотвращающими старение и фотоповреждение кожи [3—6].

В процессе наших систематических исследований, посвященных созданию новых кремнийорганических соединений [7, 8], состоящих из двух биологически активных компонентов, способных найти применение в медицине, сельском хозяйстве, косметологии, генной инженерии, мы задались целью синтезировать комплекс N-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола с дихлоридом кобальта (**I**). Методом рентгеновской дифракции установлена его кристаллическая и молекулярная структура.

Экспериментальная часть. Комплекс **I** состава 1:1 синтезирован взаимодействием N-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола с безводным CoCl

83 %.

2 в среде сухого бензола с выходом

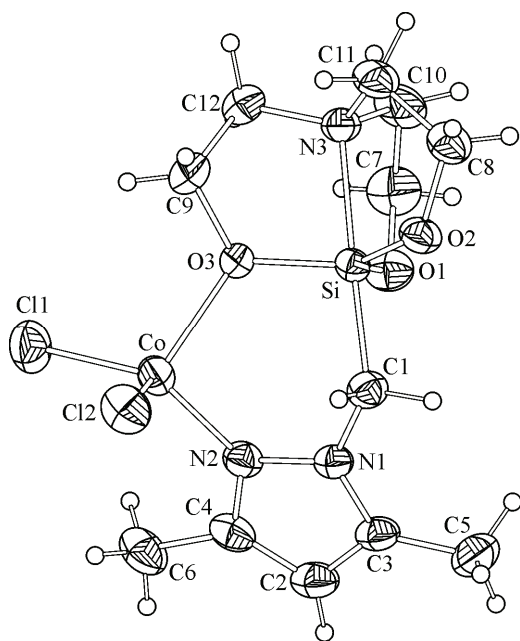


Экспериментальные данные и параметры уточнения структуры комплекса I

Брутто-формула	$C_{12}H_{21}Cl_2CoN_3O_3Si$
Температура, К	296(2)
Пространственная группа, Z	$P2_1/n$, 4
$2\theta_{\max}$, град.	57
$a, b, c, \text{Å}$; β , град.	6,8594(5), 14,8878(12), 16,8665(13); 101,558(1)
$V, \text{Å}^3$	1687,5(2)
$d, \text{г/см}^3$	1,627
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,418
Всего изм. / независ. отражений	15655 / 4236
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2642
Пределы по h, k, l	$-9 \leq h \leq 9, -19 \leq k \leq 19, -22 \leq l \leq 22$
Результаты уточнения	
Весовое уточнение по F^2	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0,0372P)^2 + 1,5112P]^{-1}$, где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Число уточняемых параметров	252
$R_1 [F_o > 4\sigma(F_o)]$ / по всем	0,0438 / 0,0876
wR_2	0,0975
GOOF	1,020

Перекристаллизацией из ацетонитрила получены кристаллы комплекса I с $T_{\text{пл}} = 280$ — 282 °С. Найдено: С 34,53, Н 5,09, Cl 17,12, N 9,98. $C_{12}H_{21}Cl_2CoN_3O_3Si$. Вычислено: С 34,88, Н 5,12, Cl 17,16, N 10,17.

Для PCA комплекса I отобран монокристалл размером $0,35 \times 0,27 \times 0,18$ мм синего цвета с блестящими гранями. Интенсивности отражений измерены на рентгеновском монокристалльном дифрактометре SMART APEX II с CCD-детектором (Bruker AXS), MoK_{α} -излучение, графитовый монохроматор. Экспериментальные поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [10] multi-scan методом. Модель структуры установлена прямыми методами и уточнена с помощью комплекса SHELXL [11]. C_{α} -атомы углерода разупорядочены, основ-



ные позиции C_{α} -атомов заняты на 83,0(6) % (рис. 2). Атомы водорода группы CH_2N в основном положении определены из расчетов разностной электронной плотности и уточнены в связанном с основными атомами углерода виде. Атомы водорода при C10a, C11a и C12a не проявились и не вводились искусственно. Все неводородные атомы, за исключением последних, уточнялись в анизотропном приближении тепловых колебаний. В табл. 1 приведены условия эксперимента и параметры уточнения структуры. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 779195 (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Длины связей и валентные углы комплекса I приведены в табл. 2 и 3, нумерация атомов указана на рис. 1.

Рис. 1. Комплекс N-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпирозола с $CoCl_2$ (I)

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния* в полиэдре атома кремния комплексов **I**, **II** и силатрана **III**

Соединение	Длина связи, Å							
	Si—N3	Si—C1	Si—O1	Si—O2	Si—O3	O1—C7	O2—C8	O3—C9
I	2,066	1,906	1,639	1,650	1,707	1,423	1,422	1,448
II	2,075	1,911	1,643	1,654	1,702	1,425	1,417	1,444
III	2,118	1,913	1,657	1,677	1,656	1,419	1,413	1,415

* Погрешности длин связей не превышают 0,004 Å.

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния* в пиразольном цикле комплексов **I**, **II** и силатрана **III**

Соединение	Длина связи, Å						
	N1—N2	N2—C4	C2—C4	C2—C3	C3—N1	C3—Me	C4—Me
I	1,372	1,352	1,383	1,384	1,345	1,490	1,499
II	1,361	1,347	1,378	1,383	1,349	1,493	1,493
III	1,365	1,342	1,402	1,386	1,348	1,501	1,498

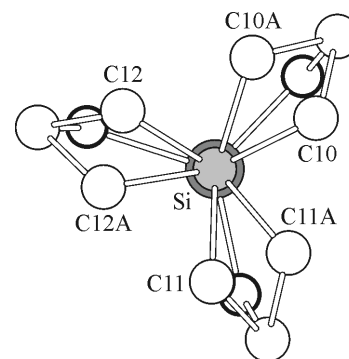
* См. сноску к табл. 2.

Обсуждение результатов. Комплекс **I** является представителем нового класса полициклических внутрикомплексных соединений — N-(1-гетерилметил)силатранов, в которых экваториальный атом кислорода силатранильного фрагмента связан через атом металла с атомом азота 3,5-диметилпиразольного гетероцикла, как в комплексе N-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола с дихлоридом цинка (**II**) [9]. Благодаря взаимодействию Co—O3 и Co—N2 пиразольный и атрановый фрагменты объединены шестичленным циклом — SiO3CoN2N1C1. Поэтому в комплексе **I** межатомные расстояния N1—N2 и Si—O3 несколько длиннее, чем в исходном N-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразоле (**III**) [12]. В большей степени это проявляется для связи Si—O3 (см. табл. 2 и 3).

Координационный полиэдр атома кобальта — тетраэдр, образованный двумя атомами хлора C11 и C12, атомом азота N2 пиразольного гетероцикла и экваториальным атомом кислорода O3 силатранильной группы.

В комплексах органических соединений с CoCl₂ межатомные расстояния в полиэдре атома кобальта близки к длинам таких же связей в комплексе **I** (Co—Cl (2,230(1) Å), Co—N (2,007(2) Å) и Co—O (2,055(2) Å) [13, 14]). Валентные углы в тетраэдре атома кобальта комплекса **I** находятся в пределах 98,63(9)° (угол N2CoO3) — 117,32(8)° (угол N2CoCl2), что является обычным для комплексов, содержащих подобный полиэдр металла [13, 14]. Аналогичное искажение валентных углов наблюдалось ранее (рефкод МАМУАВ [13]). Остальные углы в полиэдре атома кобальта в комплексе **I** близки к тетраэдрическим.

Координационный полиэдр атома кремния в комплексе **I** — обычная для силатранов тригональная бипирамида, в которой ак-

Рис. 2. Фрагмент молекулы **I** с двумя положениями разупорядоченных атомов углерода

сиальный угол C1SiN3 близок к 180° ($174,6^\circ$), а экваториальные OSiO — к 120° . Длина связи N → Si в комплексах **I** и **II** практически одинакова (2,066(4) и 2,075(4) Å) и на 0,05 и 0,04 Å соответственно короче, чем в молекуле **III**. Это свидетельствует о том, что координационное взаимодействие экваториального атома кислорода O3 с атомом металла в силатранах укорачивает связь N → Si. Важно отметить, что участие экваториального атома кислорода O3 силатранового фрагмента в образовании связи с атомом металла (O—M) в комплексах **I** и **II** удлиняет связь Si—O3 на 0,05 Å, тогда как связи Si—O1 и Si—O2 укорочены на 0,02 Å по сравнению с молекулой **III**. Для равнозначных гетероциклов SiOCCN в молекулах **I** и **II** длина связи Si—O3 на 0,06—0,07 Å больше, чем Si—O1 и Si—O2 (см. табл. 2). Это вызвано тем, что атом кислорода O3 входит одновременно в две координационные сферы — атома кремния и атома кобальта. Остальные валентные межатомные расстояния в полиэдре атома кремния в молекулах **I**, **II** и **III** близки к общепринятым для силатранов, в пределах погрешностей.

Данные табл. 3 свидетельствуют, что длины эндоциклических связей в пиразольном гетероцикле в комплексах **I** и **II** почти не изменяются по сравнению с таковыми в молекуле **III**, за исключением связи C2—C4, которая на 0,02 Å короче.

Атом азота смещен из плоскости трех атомов углерода C10, C11, C12 внутрь силатрановой клетки на 0,42 Å (см. рис. 2), что несколько больше обычного значения для силатранов (0,38 Å). Водородные связи и сокращенные ван-дер-ваальсовы контакты в упаковке молекул комплекса **I** не обнаружены.

Таким образом, комплекс **I** является еще одним представителем, в котором экваториальный атом кислорода силатранильной группы O3 связан через атом металла с атомом азота N2 азольного гетероцикла, образуя шестичленный гетероцикл SiOCoNNC напряженной конформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. — М.: Новая волна, 2003. — Т. 1 и 2.
2. *Семенов А.А.* Очерк химии природных соединений. — Новосибирск: Наука, 2000.
3. *Hipparagi S.M., Majumder U.K., Soni Kanchan et al.* // *Oriental J. Chem.* — 2006. — **22**, N 3. — P. 613 — 616.
4. Пат. 1829534 (Европа) 2007.
5. Пат. 7223777 (США) 2007.
6. Пат. 1864573 (Япония) 2007.
7. *Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я.* Кремний и жизнь. — Рига: Зинатне, 1978.
8. *Воронков М.Г., Барышок В.М.* Силатраны в медицине и сельском хозяйстве. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.
9. *Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Фундаменский В.С. и др.* // *Журн. структур. химии.* — 2011. — **52**, № 4. — С. 832 — 834.
10. *Sheldrick G.M.* SADABS. Version 2.01. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2004.
11. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. Sect. A.* — 2008. — **64**, N 1. — P. 112 — 122.
12. *Voronkov M.G., Zel'bst E.A., Kashaev A.A., Katkevich Yu.V., Fundamensky V.S., Bolgova Yu.I., Trofimova O.M., Chernov N.F.* // *Dokl. Akad. Nauk.* — 2004. — **397**, N 1. — P. 57 — 60.
13. Cambridge Structural Database System. Version 5.31, 2009.
14. *Smith J.A.S., Wehrle B. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1989. — **111**. — P. 7304 — 7312.