

УДК 541.272:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА  
N-(1-СИЛАТРАНИЛМЕТИЛ)ФТАЛИМИДА© 2011 М.Г. Воронков<sup>1</sup>, Э.А. Зельбст<sup>2\*</sup>, А.Д. Васильев<sup>3</sup>, Ю.И. Болгова<sup>1</sup>, А.С. Солдатенко<sup>1</sup>,  
О.М. Трофимова<sup>1</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН<sup>2</sup>Восточно-Сибирская государственная академия образования, Иркутск<sup>3</sup>Учреждение Российской академии наук Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

Статья поступила 12 ноября 2010 г.

Методом рентгеновской дифракции установлена кристаллическая и молекулярная структура N-(1-силатранилметил)фталимида (СМФ). Координационный полиэдр атома кремния в СМФ, как и во всех силатранах — тригональная бипирамида, фталимидный цикл плоский. Приведенные данные свидетельствуют о том, что силатранилметильная группа практически не влияет на геометрию фталимидного фрагмента.

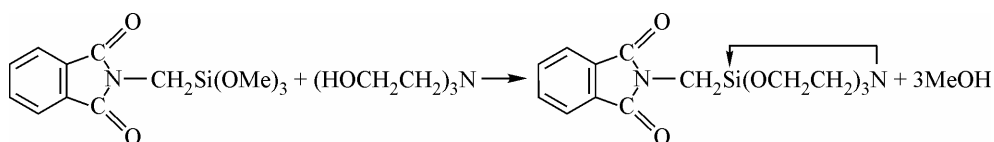
**Ключевые слова:** N-(1-силатранилметил)фталимид, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Соединения пентакоординированного кремния — силатраны, отвечающие общей формуле  $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ , привлекли огромное внимание исследователей во многих странах. Это вызвано их необычной молекулярной структурой, нетривиальным стереоэлектронным строением и широким спектром высокой биологической активности [1, 2]. Известно, что производные фталимида обладают противоопухолевой активностью [3], сульфонированный фталимидометилфталоцианиновый комплекс  $\text{Zn(II)}$  является фотосенсибилизатором при лечении раковых заболеваний [4]. С целью создания новых типов биологически активных веществ, потенциально представляющих интерес для медицины и сельского хозяйства, нами синтезирован N-(1-силатранилметил)фталимид  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}=\text{O})_2\text{NCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  (СМФ). Методом рентгеновской дифракции мы установили его молекулярную и кристаллическую структуру. Ранее нами были синтезированы его алициклические аналоги N-(1-силатранилметил)сукцинимид (СМС) и -глутаримид (СМГ) [5]. Методом РСА определена их молекулярная и кристаллическая структура [6]. При этом было обнаружено, что благодаря высокому электронодонорному эффекту силатранилметильной группы длины всех связей в имидном гетероцикле больше в СМС и СМГ на 0,01 Å по сравнению с незамещенными сукцинимидом и глутаримидом. Соответственно, удлинены связи  $\text{C}=\text{O}$  одной карбонильной группы в СМС и СМГ по сравнению с неассоциированной  $\text{C}=\text{O}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

СМФ синтезирован с выходом 65 % ранее описанным методом [7] взаимодействием N-(триметоксисилилметил)фталимида с трис(2-гидроксиэтил)амином в отсутствие катализатора в среде сухого ДМФА.

\* E-mail: zelbst@rambler.ru



Перекристаллизацией СМФ из смеси хлороформ—гексан (1:1) получены бесцветные кристаллы с  $T_{пл} = 215$  °С. Найдено, %: С 53,75, Н 6,04, N 8,56, Si 8,01. Для  $C_{15}H_{18}N_2O_5Si$  вычислено, %: С 53,88, Н 5,43, N 8,38, Si 8,40.

Для структурного исследования был отобран кристалл размерами 0,48×0,42×0,35 мм. Интенсивности отражений измерены на рентгеновском монокристалльном дифрактометре SMART APEX II с CCD-детектором (Bruker AXS),  $MoK_{\alpha}$ -излучение. Экспериментальные поправки на поглощение введены по программе SADABS [8] методом multi-scan. Модель структуры установлена прямыми методами и уточнена с помощью комплекса SHELXL [9]. Из разностных синтезов электронной плотности определены положения всех атомов водорода, которые далее идеализированы и уточнялись в связанной с основными атомами форме. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонированный в CCDC под номером 781996, можно получить на интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Параметры эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, нумерация атомов в молекуле СМФ указана на рис. 1.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Координационный полиэдр атома кремния в СМФ, как и во всех силатранах [1], — тригональная бипирамида, валентный угол  $NSiC$  173,51(6)°, это на 4—5° меньше, чем в молекулах СМС и СМГ, в которых он ближе к идеальному (180°). Межатомное расстояние  $N2 \rightarrow Si$  (2,134(1) Å) в молекуле СМФ соответствует донорно-акцепторной связи между атомами азота и кремния, аксиальная связь  $Si-C1$  равна 1,901(1) Å. Эти значения характерны для N-(сила-

Т а б л и ц а 1

Основные экспериментальные и кристаллографические параметры уточнения структуры СМФ

Брутто-формула	$C_{15}H_{18}N_2O_5Si$
Температура, К	296
Пространственная группа	$P2_1/n$
Z	4
$2\theta_{max}$ , град.	57
a, b, c, Å	9,6657(7), 8,7637(6), 18,173(1)
$\beta$ , град.	98,649(1)
V, Å <sup>3</sup>	1521,9(2)
d, г/см <sup>3</sup>	1,460
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0,183
Измер. / независ. / отраж. с $I > 2\sigma(I)$	13967 / 3845 / 3015
Пределы по h, k, l	$-12 \leq h \leq 12, -11 \leq k \leq 11, -24 \leq l \leq 24$
Весовое уточнение по $F^2$	$W = [\sigma^2(F_0^2) + (0,053P)^2 + 0,201P]^{-1}$ , где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Число уточняемых параметров	226
$R_1 [F_0 > 4\sigma(F_0)]$ / по всем	0,0381 / 0,051
$wR_2$	0,1054
GOOF	1,075
$(\Delta\rho)_{max/min}$ , e/Å <sup>3</sup>	0,331 / -0,262
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0,001

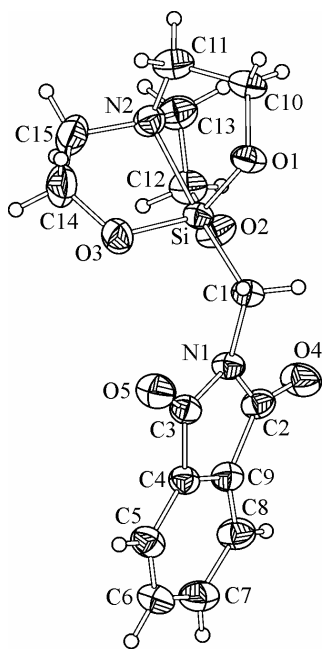


Рис. 1. Строение молекулы СМФ. Эллипсоиды тепловых колебаний отвечают 50%-й вероятности

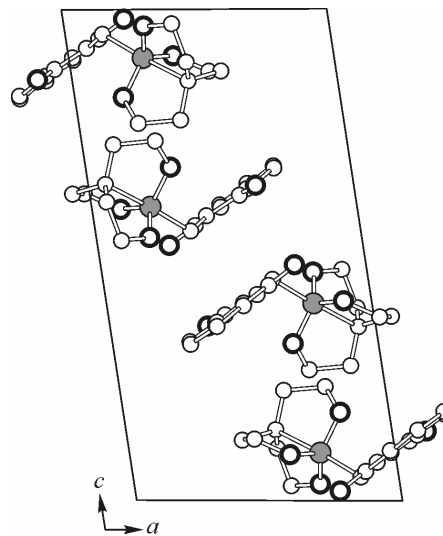


Рис. 2. Упаковка молекул СМФ в элементарной ячейке кристалла. Атомы кремния заштрихованы, атомы кислорода выделены жирными кружками

трилилметил)производных азотсодержащих гетероциклов [ 6, 10—13 ]. Длина всех эндоциклических связей в силатрановом скелете молекулы СМФ (Si—O, O—C, C—C и C—N) обычна для силатранов [ 14 ], как и значения выхода атома кремния  $\Delta Si$  ( $0,17 \text{ \AA}$ ) из экваториальной плоскости полиэдра (атомы O1, O2, O3) и атома азота  $\Delta N2$  ( $0,37 \text{ \AA}$ ) из плоскости, образованной тремя атомами углерода  $\Delta a$  атранового гетероцикла (атомы C11, C13, C15).

Фталимидный цикл молекулы СМФ плоский, оба атома кислорода O4 и O5 лежат практически в его плоскости, выход этих атомов из нее составляет лишь  $0,03$  и  $0,06 \text{ \AA}$  соответственно. В табл. 2 приведены длины всех связей во фталимидном фрагменте молекулы. Длины связей N1—C2 и N1—C3 в СМФ практически одинаковы и близки к аналогичным в молекулах R-замещенных фталимида (R = Me (рефкод в КБСД — NEQQEG)), (R = PhCH<sub>2</sub> (рефкод в КБСД — FOLBUE)) [ 14—16 ] и одной связи N—C в самом фталимиде (R = H (рефкод

Т а б л и ц а 2

Длины связей  $d$  (Å) во фталимидном фрагменте молекул C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C=O)<sub>2</sub>NR\*

Связь	$d$				Связь	$d$			
	CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	H [ 17 ]	Me [ 15 ]	PhCH <sub>2</sub> [ 16 ]		CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	H [ 17 ]	Me [ 15 ]	PhCH <sub>2</sub> [ 16 ]
N1—C2	1,398(2)	1,381(2)	1,388(7)	1,391(1)	C8—C9	1,383(2)	1,381(2)	1,398(7)	1,377(2)
N1—C3	1,395(2)	1,395(1)	1,402(6)	1,392(2)	C9—C2	1,487(2)	1,489(2)	1,486(7)	1,487(2)
C3—C4	1,489(2)	1,487(2)	1,490(7)	1,488(2)	C9—C4	1,387(2)	1,389(2)	1,415(7)	1,384(2)
C4—C5	1,379(2)	1,385(2)	1,387(7)	1,377(2)	C2—O4	1,209(2)	1,216(2)	1,241(6)	1,205(2)
C5—C6	1,398(2)	1,392(2)	1,394(8)	1,390(2)	C3—O5	1,210(2)	1,222(2)	1,228(6)	1,205(2)
C6—C7	1,373(3)	1,387(2)	1,400(8)	1,381(2)	N1—C1	1,462(2)	—	1,468(7)	1,465(2)
C7—C8	1,394(2)	1,394(2)	1,390(8)	1,391(2)					

\* R — заместитель.

в КБСД—PHALIM02)) [ 14, 17 ]. Длины обеих связей C=O в молекуле СМФ близки к связям в их аналогах, то же самое можно сказать о связях C3—C4 и C2—C9. Длины всех валентных связей C—C в бензольном цикле отвечают стандартному значению. Приведенный анализ длин связей во фталимидном фрагменте молекулы СМФ свидетельствует о том, что силатранилметильная группа практически не влияет на геометрию этого фрагмента.

На рис. 2 показана упаковка молекул СМФ. В элементарной ячейке они упакованы так, что плоские фталимидные фрагменты параллельны друг другу и плоскости (1,0,–3), однако расстояния между центроидами циклов превышают 4,8 Å, что исключает межмолекулярное взаимодействие через сопряженные орбитали.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pestunovich V., Kirpichenko S., Voronkov M. In: The chemistry of organic silicon compounds / Eds. Z. Rapoport and Y. Apeloig. – Chichester: Wiley, 1998. – Vol. 2, Ch. 24. – P. 1447.
2. Воронков М.Г., Барышок В.П. Силатраны в медицине и сельском хозяйстве. – Новосибирск: СО РАН, 2005.
3. Kuksa V.A., Pavlov V.A., Lin P.K.Th. // Bioorg. and Med. Chem. Lett. – 2000. – **10**, N 11. – P. 1265 – 1267.
4. Huang J.-D., Liu E.-Sh., Yang S.-L. et al. // Chem. J. Chin. Univ. – 2002. – **23**, N 12. – P. 2287 – 2291.
5. Воронков М.Г., Ларина Л.И., Болгова Ю.И. и др. // Хим. гетероцикл. соед. – 2006. – № 12. – С. 1857 – 1865.
6. Воронков М.Г., Корлюков А.А., Зельбст Э.А. и др. // Докл. АН. – 2008. – **420**, № 3. – С. 341 – 343.
7. Чернов Н.Ф., Болгова Ю.И., Трофимова О.М., Воронков М.Г. // Журн. общ. химии. – 1999. – **69**, № 9. – С. 1453 – 1455.
8. Sheldrick G.M. Bruker AXS Inc. (2004). SADABS (Version 2.01). Madison, Wisconsin, USA.
9. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. – 2008. – **64**, N 1. – P. 112 – 122.
10. Воронков М.Г., Трофимова О.М., Турчанинов В.К. и др. // Журн. орган. химии. – 2003. – **39**, № 10. – С. 1527 – 1535.
11. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Кашаев А.А. и др. // Докл. АН. – 2004. – **397**, № 1. – С. 57 – 60.
12. Воронков М.Г., Фундаменский В.С., Зельбст Э.А. и др. // Докл. АН. – 2005. – **401**, № 1. – С. 41 – 43.
13. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Фундаменский В.С. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 6. – С. 1165 – 1168.
14. Cambridge Structural Database System. Version 5.31. 2009.
15. Liano L.-P., Li J. // Acta Crystallogr. Sect. E.: Struct. Rep. Online. – 2006. – **62**. – o4274.
16. Rheingold A.L., Sefaradi A.E. // Privat Communication. – 2004.
17. Zakaria C.M., Low J.N., Glideewell C. // Acta Crystallogr., Sect. C. – 2003. – **58**. – o9.