

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.272:548.737

НЕОБЫЧНАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА
1-(1-СИЛАТРАНИЛМЕТИЛ)-3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛА С ДИХЛОРИДОМ ЦИНКА© 2011 М.Г. Воронков¹, Э.А. Зельбст^{2*}, В.С. Фундаменский²,
В.А. Брусков², А.А. Кашаев², А.С. Солдатенко¹,
Ю.И. Болгова¹, О.М. Трофимова¹¹Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН²Восточно-Сибирская государственная академия образования, Иркутск

Статья поступила 25 июня 2010 г.

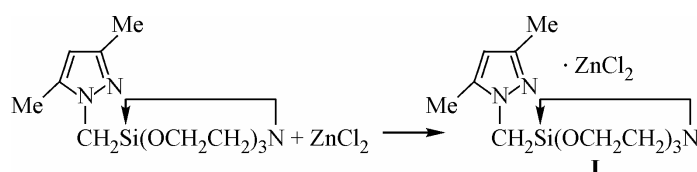
С доработки — 15 октября 2010 г.

Методом рентгеновской дифракции установлена кристаллическая и молекулярная структура комплекса 1-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола с дихлоридом цинка (**I**). Координационный полиэдр атома цинка — тетраэдр, образованный двумя ковалентными связями Zn—Cl и двумя координационными связями Zn ← N и Zn ← O. Соединение **I** является первым примером участия эндоциклического атома кислорода силатранового фрагмента в координации атома металла с образованием шестичленного гетероцикла.

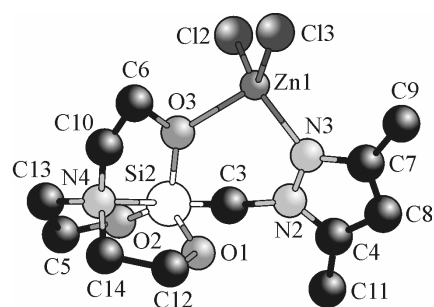
Ключевые слова: комплекс 1-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола с дихлоридом цинка, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Методом рентгеновской дифракции ранее было показано, что N-замещенные азотсодержащих гетероциклов (имидазол, бензимидазол, бензотриазол) (L) с дихлоридом меди, цинка или кобальта (MCl₂) образуют комплексы состава 2L·MCl₂ или 4L·MCl₂ [1—6]. Недавно нами было установлено, что при взаимодействии 2-этилтиобензотиазола с CoCl₂ образуется комплекс состава 2:1. Координационный полиэдр атома кобальта в нем — тетраэдр, образованный двумя ковалентными Co—Cl и двумя координационными Co ← N связями [7]. Ранее методом РСА нами изучен большой ряд (1-силатранилметил)производных азотистых гетероциклов [8—15]. Эти соединения вызвали большой интерес благодаря наличию в их молекулах нескольких нуклеофильных реакционных центров (атомы O и N), что особенно привлекательно для изучения донорно-акцепторного взаимодействия и конкурентной координации с солями металлов. Предположение о том, что эндоциклический атом кислорода силатранильного фрагмента в комплексах органилсилатранов, не содержащих экзоциклическую связь O—Si, с кислотами Льюиса RSi(OCH₂CH₂)₃N·B (R = Et, Ph; B = AlBr₃, TiCl₄) может являться донорным центром, было высказано ранее в работах первого автора [16, 17].

С целью установления пространственного строения комплекса 1-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола (DMPCH₂Sa, DMP — 3,5-диметилпиразол, Sa — Si(OCH₂CH₂)₃N) с дихлоридом цинка (**I**) методом рентгеновской дифракции мы определили его кристаллическую структуру.



* E-mail: zelbst@rambler.ru



Комплекс 1-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола с дихлоридом цинка

Экспериментальная часть. Комплекс $\text{DMPCH}_2\text{Sa} \cdot \text{ZnCl}_2$ (**I**) состава 1:1 синтезирован взаимодействием 1-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола с безводным ZnCl_2 в среде сухого бензола. Перекристаллизацией комплекса **I** из CH_2Cl_2 получены бесцветные кристаллы с $T_{\text{пл}} = 277^\circ\text{C}$. Найдено, %: C 34,73, H 5,36, Si 6,31, N 10,00, Zn 15,19, Cl 16,52.

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{SiZn}$. Вычислено, %: C 34,34, H 5,04, Si 6,69, N 10,01, Zn 15,58, Cl 16,90.

Трехмерный набор интенсивностей получен на автоматическом дифрактометре Stoe IPDS при комнатной температуре (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, интервал θ от 0 до 30°). При введении поправки на поглощение учитывалась форма кристалла. Параметры ячейки кристалла **I** определены по полному набору интенсивностей (4555 рефлексов с $I > 3\sigma$) и равны: $a = 6,880(5)$, $b = 14,903(2)$, $c = 16,831(2)$ Å, $\beta = 101,71(1)^\circ$, пр. гр. $P2_1/c$, $V = 1689,73$ Å³, $Z = 4$, $d = 1,650$ г/см³. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов (комплекс SIR 2002 [18]) по 4115 отражениям с $F > 3\sigma$ до $R = 0,052$ ($R_w = 0,049$), $\text{GOOF} = 0,804$. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонированный в CCDC под номером 773894, можно получить на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Длины связей в комплексе **I** приведены в табл. 1 и 2, нумерация атомов указана на рисунке.

Обсуждение результатов. Атом цинка в комплексе **I** тетракоординирован, его полиэдр образован двумя атомами хлора, атомом азота N3 азольного цикла и экваториальным кислородным атомом O3 силатранильной группы. Таким образом, молекула DMPCH_2Sa неожиданно является бидентатным лигандом, свидетельствующим о высокой основности экваториальных атомов кислорода в силатранах. При этом ZnCl_2 связывает между собой две гетероциклические системы DMP и Sa с образованием шестичленного координационного гетероцикла, построен-

Т а б л и ц а 1

Длины связей атома цинка d , Å в комплексах органических молекул с дихлоридом цинка

Соединение	Связь, d				Рефкод в КБСД [19]
	Zn—O	Zn—N	Zn—Cl2	Zn—Cl3	
I	2,091(2)	2,008(3)	2,224(1)	2,208(1)	Рег. № 773894
2-Фенил-N-(2-пиридил-метил)ацетамид с ZnCl_2	1,988(1)	2,040(2)	2,2226(6)	2,2184(7)	YILXIB [20]
2-[2-(Этиламино)этил-иминометил]фенол с ZnCl_2	1,941(2)	2,009(2)	2,2330(8)	2,2149(7)	ODAMOW [21]
2-Метокси-6-[(3-циклогексиламинопропил-имино)метил]фенол с ZnCl_2	1,950(3)	2,015(4)	2,236(2)	2,235(2)	GEQFAK [22]

Т а б л и ц а 2

Усредненные длины связей d , Å в силатранилметильном фрагменте молекул $\text{DMPCH}_2\text{Sa} \cdot \text{ZnCl}_2$ (**I**) и DMPCH_2Sa

Соединение	Связь, d						ΔSi
	Si—N	Si—C	(Si—O) _{cp}	(O—C) _{cp}	(C—C) _{cp}	(C—N) _{cp}	
I	2,075(3)	1,911(4)	1,643(2)	1,425(4)	1,497(5)	1,458(5)	0,15
DMPCH_2Sa	2,118(2)	1,913(3)	1,663(3)	1,416(4)	1,528(4)	1,473(5)	0,14

ного из атомов $\text{SiC}_3\text{N}_2\text{N}_3\text{ZnO}_3$. Соединение **I** является первым представителем комплексов силатрана, в котором эндоциклический атом кислорода O3 координационно связан через атом металла с атомом азота N3 заместителя в шестичленном гетероцикле. Его конформация отдаленно напоминает ванну. При этом ковалентная связь N2—N3 принадлежит пиразольному циклу, а (Si—O3) — силатрановой группе. Противолежачие группировки CH_2 и ZnCl_2 дополняют гетероцикл до шестичленного, построенного из четырех ковалентных связей C3—Si (1,911(4) Å), C3—N2 (1,456(4) Å), N2—N3 (1,361(4) Å) и O3—Si (1,702(2) Å) и двух координационных $\text{Zn} \leftarrow \text{O}_3$ и $\text{Zn} \leftarrow \text{N}_3$, длины которых приведены в табл. 1. Длины связей тетраэдрического окружения атома цинка в аналогичных структурах органических комплексов с ZnCl_2 также приведены в табл. 1.

Межатомное расстояние Zn—O в комплексе **I** на 0,10—0,15 Å больше, а Zn—N практически совпадает с таковыми для других комплексов [19], приведенных в табл. 1.

Геометрия органической составляющей (DMPC H_2Sa) комплекса **I** сравнивается с геометрией в самом 1-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразоле [13] в табл. 2. Значения межатомных расстояний в силатрановых гетероциклах усреднены, ΔSi — выход атома кремния из экваториальной плоскости бипирамиды, образованной атомами кислорода его полиэдра. Приведенные в ней данные свидетельствуют, что длины связи в комплексе **I** и DMPC H_2Sa [13] близки в пределах погрешностей. Исключение составляют длины связей атома O3 в комплексе **I** по сравнению с аналогичными в двух других атрановых циклах этой молекулы. Это вполне объяснимо, так как кислород O3 входит одновременно в две координационные сферы — атома кремния и атома цинка. При этом и ковалентная Si—O3, и координационная Zn—O3 связи несколько увеличены. Взаимодействие происходит по пиридиновому типу.

Анализ упаковки молекул комплекса **I** в ячейках показал, что водородные связи и эффективные сокращенные межмолекулярные контакты отсутствуют.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сокол В.И., Николаев В.П., Бутман Л.А. и др. // Журн. неорганической химии. — 1979. — **24**, вып. 3. — С. 727 — 729.
2. De Vaal P., Hulsbergen F.B., de Graaff R.A.G. // Acta Crystallogr. (C) — 1983. — **39**, N 11. — P. 1543 — 1544.
3. Байкалова Л.В., Сокол В.И., Зырянова И.А. и др. // Журн. общ. химии. — 2006. — **76**, вып. 5. — С. 828 — 835.
4. Сокол В.И., Байкалова Л.В., Сергиенко В.С. и др. // Координационная химия. — 2007. — **33**, № 5. — С. 367 — 372.
5. Байкалова Л.В., Сокол В.И., Чипанина Н.Н. и др. // Координационная химия. — 2008. — **34**, № 7. — С. 488 — 499.
6. Сокол В.И., Байкалова Л.В., Сергиенко В.С. и др. // Журн. неорганической химии. — 2009. — **54**, № 6. — С. 971 — 980.
7. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Васильев А.Д. и др. // Журн. структур. химии. — 2011. — **52**, № 5 (в печати).
8. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Кашаев А.А. и др. // Докл. АН. — 2001. — **376**, № 2. — С. 204 — 206.
9. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Фундаменский В.С. и др. // Докл. АН. — 2001. — **381**, № 3. — С. 348 — 350.
10. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Кашаев А.А. и др. // Докл. АН. — 2002. — **386**, № 1. — С. 56 — 60.
11. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Кашаев А.А. и др. // Докл. АН. — 2003. — **389**, № 4. — С. 478 — 481.
12. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Кашаев А.А. и др. // Докл. АН. — 2003. — **391**, № 6. — С. 772 — 776.
13. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Кашаев А.А. и др. // Докл. АН. — 2004. — **397**, № 1. — С. 57 — 60.
14. Воронков М.Г., Фундаменский В.С., Зельбст Э.А. и др. // Докл. АН. — 2005. — **401**, № 1. — С. 41 — 43.
15. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Фундаменский В.С. и др. // Журн. структур. химии. — 2005. — **46**, № 6. — С. 1165 — 1168.
16. Четверикова В.А., Коган В.А., Зелчан Г.И. и др. // Журн. общ. химии. — 1970. — **40**, вып. 6. — С. 1282 — 1285.
17. Четверикова В.А., Гриценко А.С., Коган В.А. и др. // Журн. общ. химии. — 1970. — **40**, вып. 6. — С. 1285 — 1288.
18. Burla M.C., Caliendo R., Carrozzini B. et al. // J. Appl. Cryst. — 2004. — **37**, N 2. — P. 258 — 264.
19. Cambridge Structural Database System. Version 5.29. 2007
20. Chaudhuri U.P., Whiteaker L.R., Mondal A. et al. // Inorg. Chem. Acta. — 2007. — **360**, N 11. — P. 3610 — 3618.
21. Sun-Jun Peng, Cong-Shan Zhou, Tao Yang. // Acta Crystallogr. (E). — 2006. — **62**. — P. m1147 — m1149.
22. Xiao Han, Zhong-Lu You, Yong-Ting Xu, Xiao-Min Wang. // J. Chem. Cryst. — 2006. — **36**, N 11. — P. 743 — 746.