

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.272:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА
2-(1-СИЛАТРАНИЛМЕТИЛТИО)-4,5-БЕНЗО-1,3-ТИАЗОЛА С CoCl_2 И MeCN © 2012 М.Г. Воронков¹, Э.А. Зельбст^{2*}, А.Д. Васильев³,
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, Иркутск³Учреждение Российской академии наук Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

Статья поступила 6 декабря 2010 г.

С доработки — 28 марта 2011 г.

Методом рентгеновской дифракции установлена кристаллическая и молекулярная структура комплекса 2-(1-силатранилметилтио)-4,5-бензо-1,3-тиазола с CoCl_2 и MeCN (**I**). Проведено сравнение геометрии силатранилметильного фрагмента в комплексе **I** с геометрией самого 1-(2'-бензтиазолилтиометил)силатрана. Проанализирована упаковка молекул в кристалле.

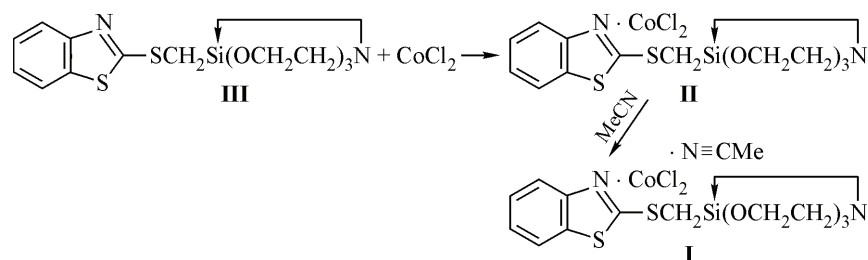
Ключевые слова: 2-(1-силатранилметилтио)-4,5-бензо-1,3-тиазол, ацетонитрил, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Ранее нами методом рентгеновской дифракции изучена кристаллическая и молекулярная структура комплекса 2-(этилтио)-4,5-бензо-1,3-тиазола с CoCl_2 состава 2:1 при комнатной температуре [1] и 1-(2'-бензтиазолилтиометил)силатрана при 130 К [2]. Развивая эти исследования, мы изучили комплекс 2-(1-силатранилметилтио)-4,5-бензо-1,3-тиазола с CoCl_2 и MeCN (**I**).

Комплекс **I** примечателен не только наличием силатранилметильной группы, отличающей его высоким электронодонорным эффектом и громоздкостью, но и вхождением азота N_2 , принадлежащего MeCN , в координационную сферу атома кобальта.

Экспериментальная часть. Комплекс 2-(1-силатранилметилтио)-4,5-бензо-1,3-тиазола с CoCl_2 (**II**). 0,45 г (1,3 ммоль) 2-(1-силатранилметилтио)-4,5-бензо-1,3-тиазола **III** и 0,17 г (1,3 ммоль) безводного CoCl_2 кипятили с обратным холодильником в среде 10 мл сухого бензола 4 ч при перемешивании на магнитной мешалке. Осадок отфильтровывали, промывали сухим серным эфиром и сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 . Выход продукта **II** составил 0,55 г (88,71 %), $T_{\text{пл}} = 185\text{—}187\text{ }^\circ\text{C}$.

После перекристаллизации комплекса **II** (0,40 г, 0,83 ммоль) из ацетонитрила получили 0,39 г (90 %) комплекса **I** в виде голубых кристаллов с $T_{\text{пл}} = 213\text{—}215\text{ }^\circ\text{C}$. Найдено, %: С 36,70,



* E-mail: zelbst@rambler.ru

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные данные и параметры уточнения структуры комплекса I

Брутто-формула	$C_{16}H_{21}Cl_2CoN_3O_3S_2Si$
Температура, К	296(2)
Пространственная группа, Z	$P2_1/n$, 4
$2\theta_{max}$, град.	50,0
a, b, c , Å	7,9529(12), 11,7183(17), 23,864(4)
β , град.	90,219(2)
V , Å ³	2224,0(6)
d , г/см ³	1,569
μ , мм ⁻¹	1,28
Всего измерено отражений	15981
Независимых отражений	3914
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2093
Пределы по h, k, l	$-9 \leq h \leq 9, -13 \leq k \leq 13, -28 \leq l \leq 28$
Результаты уточнения	
Весовое уточнение по F^2	$W = [\sigma^2 F_0^2 + (0,0454P)^2 + 1,5112P]^{-1}$, где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Число уточняемых параметров	254
$R_1 [F_0 > 4\sigma(F_0)]$ / по всем	0,0543 / 0,1236
wR_2	0,1045
GOOF	1,017

H 3,62, Cl 13,45, Co 11,21, N 7,87, S 12,18, Si 5,29. $C_{16}H_{21}Cl_2CoN_3O_3S_2Si$. Вычислено, %: C 36,56, H 3,99, Cl 13,50, Co 11,22, N 8,00, S 12,21, Si 5,35.

Для рентгеноструктурного исследования комплекса I был отобран монокристалл размером 0,22×0,20×0,06 мм. Интенсивности отражений измерены с помощью рентгеновского монокристалльного дифрактометра SMART APEX II с CCD детектором (Bruker AXS), MoK_{α} -излучение. Экспериментальные поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [3] multi-scan методом. Модель структуры установлена прямыми методами и уточнена с помощью комплекса SHELXL [4].

Из разностных синтезов электронной плотности определены положения атомов водорода, которые затем были идеализированы и уточнялись в связанной с основными атомами форме. В табл. 1 приведены параметры эксперимента и результаты уточнения структуры. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 775842. Длины связей и валентные углы комплекса I приведены в табл. 2 и табл. 3, нумерация атомов указана на рис. 1.

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей в силатранилметильном фрагменте молекул I и III

Соединение	Длина связи, Å					
	Si—N	Si—C	(Si—O) _{ср.}	(O—C) _{ср.}	(C—C) _{ср.}	(C—N) _{ср.}
I	2,086(5)	1,901(5)	1,644(2)	1,412(5)	1,490(7)	1,465(6)
III*	2,100(2)	1,912(2)	1,663(2)	1,418(2)	1,516(3)	1,478(2)

* Эксперимент при 130 К.

Длины связей d , Å в бензотиазольном фрагменте молекул **I** и **III**

Соединение	Связь						
	Si—C1	Si—C2	S2—C1	S2—C10	N1—C1	N1—C3	C2—C3
I	1,739(5)	1,737(6)	1,725(5)	1,790(5)	1,323(6)	1,414(6)	1,382(7)
III*	1,761(2)	1,742(2)	1,745(2)	1,799(2)	1,301(2)	1,393(2)	1,402(2)

* Эксперимент при 130 К.

Обсуждение результатов. Координационный полиэдр атома кобальта в комплексе **I** — тетраэдр, образованный двумя атомами хлора и двумя атомами азота. Связи Co—N1 и Co—N2, отличаюсь лишь на 0,01 Å, объединяют совершенно разные органические лиганды. Первый из них — (1-силатранилметил)бензотиазол, второй — ацетонитрил.

Координационный полиэдр атома кремния комплекса **I** — обычная для силатранов тригональная бипирамида [5]. Длина координационной связи N3→Si, равная 2,089(5) Å, близка к наблюдаемой в молекуле 1-гидросилатрана (2,071 Å) [5], N-(1-силатранилметил)имидазола (2,088 Å) [6], -бензимидазола (2,088 Å) [7] и совпадает с длиной этой связи в N-(1-силатранилметил)пирроле (2,089 Å) [8], 2-(1-силатранилметил)-1,2,3-бензотриазоле (2,089 Å) [9], отличаюсь от самого 1-(2'-бензотиазолилтиометил)силатрана (2,100 Å) [2] всего на 0,011 Å.

При сравнении с ранее изученным нами 1-(2'-бензотиазолилтиометил)силатраном (**III**) [2] длины связей и валентные углы в 2-(1-силатранилметилтио)бензотиазольном лиганде комплекса **I** отличаются незначительно — на 0,01—0,03 Å (см. табл. 2 и 3). В тиазольном гетероцикле длины обеих связей N1—C1 и N1—C3 атома азота, который связан еще и с атомом кобальта в комплексе **I**, на 0,02 Å больше, чем в молекуле **III**, где дополнительной координации нет (см. табл. 2). Эта координация и объясняет удлинение обеих эндоциклических связей C—N.

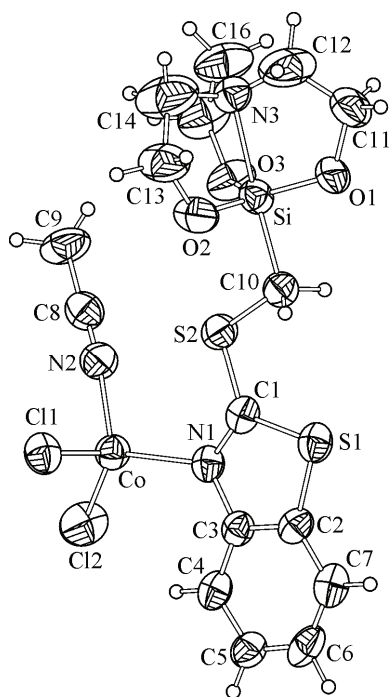


Рис. 1. Комплекс 2-(1-силатранилметилтио)-4,5-бензо-1,3-тиазола с CoCl_2 и MeCN (**I**)

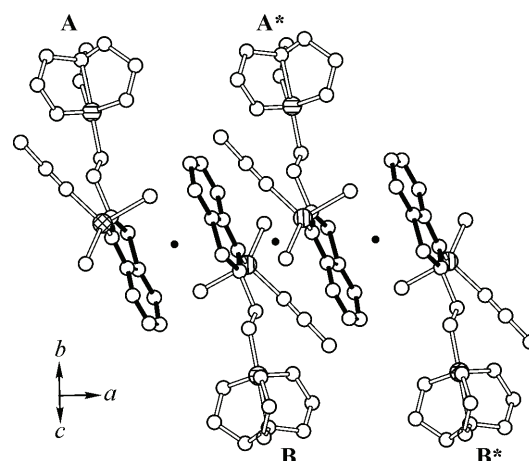


Рис. 2. Взаимное расположение пар молекул с π — π -взаимодействием циклов в кристалле **I**. Черные точки — центры инверсии. Вертикально заштрихованы атомы Si, горизонтально — Co. Молекулы **A** и **A*** (**B** и **B***) связаны трансляцией a

Т а б л и ц а 4

Параметры π — π -взаимодействия молекул в кристалле I

Cg_i-Cg_j	$d(Cg-Cg), \text{Å}$	$\alpha, \text{град.}$	$\beta, \text{град.}$	$\gamma, \text{град.}$	Cg_i_p	Cg_j_p	Сдвиг, Å
Cg_1-Cg_2	3,974(3)	1,6(2)	27,61	28,62	-3,489(2)	-3,521(2)	
Cg_2-Cg_1	3,974(3)	1,6(2)	28,62	27,61	-3,522(2)	-3,489(2)	
Cg_1-Cg_1	3,871(3)	0	22,38	22,38	3,579(2)	3,579(2)	1,474

Примечание. Cg_1 — плоскость цикла S(1)—C(1)—N(1)—C(3)—C(2); Cg_2 — плоскость цикла C(2)—C(3)—C(4)—C(5)—C(6)—C(7); $d(Cg-Cg)$ — расстояние между центроидами циклов; α — угол между плоскостями циклов; β — угол между вектором, соединяющим центры циклов, и нормалью к плоскости первого цикла; γ — угол между вектором, соединяющим центры циклов, и нормалью к плоскости второго цикла; Cg_i_p — длина перпендикуляра из центра первого цикла к плоскости второго; Cg_j_p — длина перпендикуляра из центра второго цикла к плоскости первого; сдвиг — расстояние между центром первого цикла и центром перпендикулярной проекции второго цикла на плоскость первого.

Длины координационных связей N1—Co и N2—Co равны 2,031(4) и 2,017(5) Å соответственно и близки к таковым в комплексе 2-(этилтио)-4,5-бензо-1,3-тиазола с $CoCl_2$ [1]. Такое же соответствие наблюдается в этих комплексах и для длин связей Co—Cl.

На рис. 2 показана упаковка молекул в кристалле. Параллельное расположение плоских фрагментов молекул **A** и **B** обязано наличию супрамолекулярного взаимодействия между π -сопряженными орбиталями циклов. Кроме такого парного взаимодействия существует и связь подобного типа между парами, но только пятичленные циклы участвуют в этом связывании (молекулы **B** и **A***) (см. рис. 2). Геометрические параметры данного взаимодействия, рассчитанные с использованием программного комплекса PLATON [11], представлены в табл. 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Васильев А.Д. и др. // Журн. структур. химии. — 2011. — **52**, № 5. — С. 1058 — 1061.
2. Овчинников Ю.Э., Стручков Ю.Т., Чернов Н.Ф. и др. // Докл. АН. — 1993. — **328**, № 3. — С. 330 — 331.
3. Sheldrick G.M. SADABS. Version 2.01. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2004.
4. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. — 2008. — **64**, N 1. — P. 112 — 122.
5. 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.
6. Корлюков А.А., Антитин М.Ю., Болгова Ю.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. — 2009. — № 1. — С. 25 — 30.
7. Воронков М.Г., Фундаменский В.С., Зельбст Э.А. и др. // Докл. АН. — 2005. — **401**, № 1. — С. 41 — 43.
8. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Фундаменский В.С. и др. // Журн. структур. химии. — 2005. — **46**, № 6. — С. 1165 — 1168.
9. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Кашаев А.А. и др. // Докл. АН. — 2002. — **386**, № 1. — С. 56 — 60.
10. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Фундаменский В.С. и др. // Докл. АН. — 2001. — **381**, № 3. — С. 348 — 350.
11. Spek A.L. // J. Appl. Crystallogr. — 2003. — **36**, N 1. — P. 7 — 13.