

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.272:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА  
N-(1-СИЛАТРАНИЛМЕТИЛ)-3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛА С ДИХЛОРИДОМ КОБАЛЬТАМ.Г. Воронков<sup>1</sup>, Э.А. Зельбст<sup>2</sup>, А.Д. Васильев<sup>3</sup>, А.С. Солдатенко<sup>1</sup>,  
Ю.И. Болгова<sup>1</sup>, О.М. Трофимова<sup>1</sup><sup>1</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, e-mail: zelbst@rambler.ru<sup>2</sup>Восточно-Сибирская государственная академия образования, Иркутск<sup>3</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

Статья поступила 24 марта 2011 г.

С доработки — 1 ноября 2011 г.

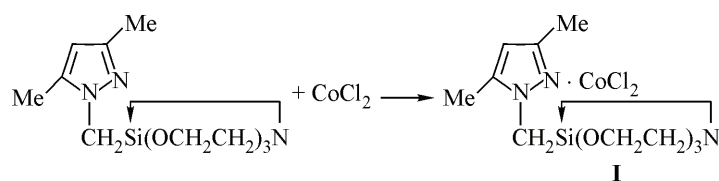
Методом рентгеновской дифракции установлена кристаллическая и молекулярная структура комплекса N-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола с дихлоридом кобальта (**I**). Это еще один пример участия эндоциклического атома кислорода силатранового фрагмента в комплексообразовании с атомом металла. При этом дихлорид металла связывает между собой две гетероциклические системы диметилпиразола (DMP) и силатрана (Sa). Координационный полиэдр атома кобальта — тетраэдр.

**Ключевые слова:** N-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразол, дихлорид кобальта, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Многие азотсодержащие гетероциклы — пиррол, индол, карбазол, имидазол, пиразол, пиримидин и др., являются основой алкалоидов, природных и синтетических антибиотиков и многих лекарственных препаратов [1, 2]. В частности, производные 3,5-диметилпиразола 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<sub>2</sub> в среде сухого бензола с выходом 83 %.

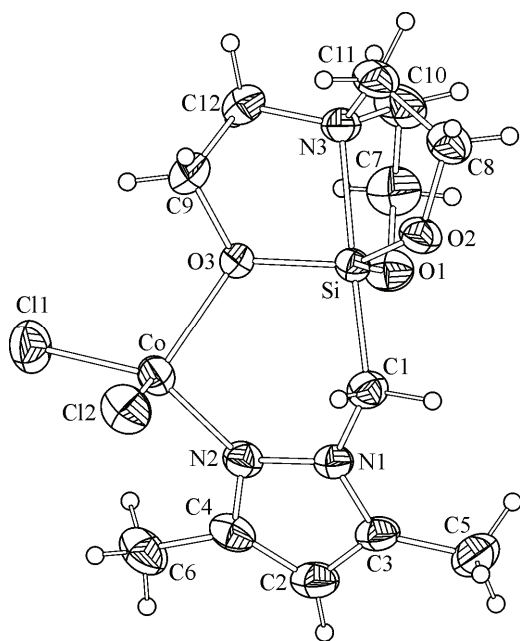


## Экспериментальные данные и параметры уточнения структуры комплекса I

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
$a, b, c, \text{Å}$ ; $\beta$ , 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  $T_{\text{пл}} = 280\text{—}282\text{ }^\circ\text{C}$ . 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 0,35×0,27×0,18 мм синего цвета с блестящими гранями. Интенсивности отражений измерены на рентгеновском монокристалльном дифрактометре SMART APEX II с CCD-детектором (Bruker AXS),  $MoK_\alpha$ -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].  $C_\alpha$ -атомы углерода разупорядочены, основ-



ные позиции  $C_\alpha$ -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](http://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-диметилпиррола 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
<b>I</b>	2,066	1,906	1,639	1,650	1,707	1,423	1,422	1,448
<b>II</b>	2,075	1,911	1,643	1,654	1,702	1,425	1,417	1,444
<b>III</b>	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
<b>I</b>	1,372	1,352	1,383	1,384	1,345	1,490	1,499
<b>II</b>	1,361	1,347	1,378	1,383	1,349	1,493	1,493
<b>III</b>	1,365	1,342	1,402	1,386	1,348	1,501	1,498

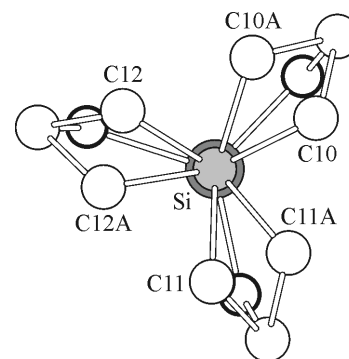
\* См. сноску к табл. 2.

**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 CoCl<sub>2</sub> 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  $180^\circ$  ( $174,6^\circ$ ), а экваториальные OSiO — к  $120^\circ$ . 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.