

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.272:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
ХЛОРИДА 1-(3-АММОНИОПРОПИЛ)СИЛАТРАНАМ.Г. Воронков¹, Э.А. Зельбст², В.С. Фундаменский³, В.В. Гуржий³,
Ю.И. Болгова¹, О.М. Трофимова¹¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН²Восточно-Сибирская государственная академия образования, Иркутск

E-mail: zelbst@rambler.ru

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт

Статья поступила 15 февраля 2013 г.

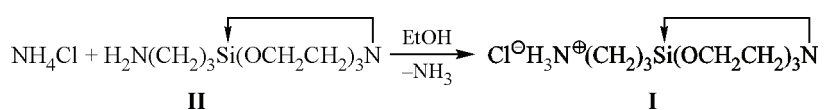
С доработки — 14 мая 2013 г.

Методом рентгеновской дифракции установлена кристаллическая и молекулярная структура хлорида 1-(3-аммониопропил)силатрана (**I**). Из трех катионов, находящихся в независимой части элементарной ячейки кристалла **I**, один отличается от двух других длинной координационной связи $N \rightarrow Si$. Противоположные электронные эффекты в двух сходных по геометрии катионах передаются по индуктивному механизму через трехуглеродную цепь.

Ключевые слова: хлорид 1-(3-аммониопропил)силатрана, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Хлорид 1-(3-аммониопропил)силатрана (**I**) получен разработанным нами оригинальным методом — взаимодействием 1-(3-аминопропил)силатрана (**II**) с хлоридом аммония. Согласно компьютерной программе PASS комплекс **I** с вероятностью более 70 % может обладать потенциальной противоопухоловой (Antineoplastic P_a 0,995) активностью. Для подтверждения строения комплекса **I** нами методом рентгеновской дифракции установлена его кристаллическая и молекулярная структура.

Экспериментальная часть. Комплекс **I** состава 1:1 синтезирован в среде абс. этанола по схеме:



Реакция протекает при 60—65 °С в течение 3—5 ч. Выход комплекса **I** составил 95 %, $T_{\text{пл}} = 232\text{—}235$ °С. Найдено, %: С 40,36, Н 7,79, Cl 13,04, N 10,10, Si 10,43. $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{Cl}_1\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$. Вычислено, %: С 40,21, Н 7,87, Cl 13,19, N 10,42, Si 10,45.

Трехмерный набор интенсивностей получен на автоматическом дифрактометре Bruker Карра АРЕХ2 (Mo K_α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta_{\text{min}} = 2,0^\circ$, $\theta_{\text{max}} = 38,0^\circ$) при -100 °С. Комплекс **I** кристаллизуется в пр. гр. $P2_12_12_1$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,1760(3)$, $b = 17,9215(5)$, $c = 19,6943(6)$ Å, $V = 3944,9(1)$ Å³, $Z = 12$. Трехмерный набор интенсивностей (16128 рефлексов, 8838 независимых неэквивалентных рефлексов с $F > 4\sigma(F)$) получен от кристалла размером 0,15×0,20×0,30 мм. Уточнение параметров элементарной ячейки, поправку на поглощение и первичную обработку проводили по программам Bruker SAINT.

Длины связей d , и торсионный угол φ в комплексе **I** и производных γ -замещенных пропилсилатрана $X(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$

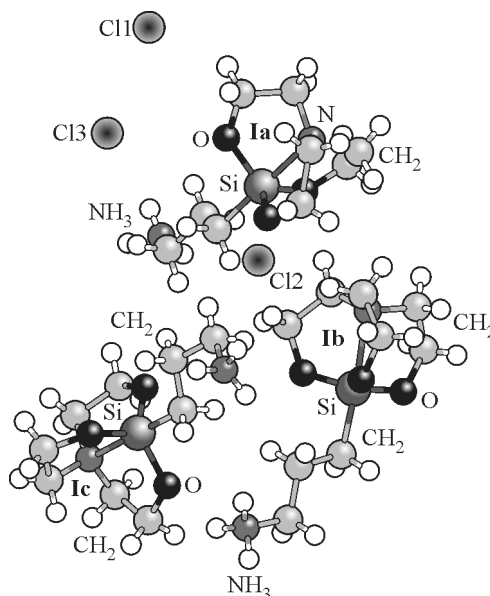
Соединение / X	Длина связи d , Å									φ , град.	Рефкод в КБСД [4]
	Si—N	Si—C	(Si—O) _{ср.}	(N—C _α) _{ср.}	(C _α —C _β) _{ср.}	(O—C _β) _{ср.}	(C—C) _{проп.}	(C—C) _{проп.}	X—C		
Ia	2,192(2)	1,887(3)	1,666(2)	1,474(4)	1,522(5)	1,427(4)	1,519(5)	1,515(3)	1,497(4)	179,7(2)	Рег. № 873616
Ib	2,106(2)	1,891(2)	1,680(2)	1,475(4)	1,519(6)	1,426(4)	1,533(5)	1,519(3)	1,494(4)	177,2(2)	
Ic	2,097(2)	1,888(3)	1,682(2)	1,478(4)	1,529(5)	1,422(4)	1,536(3)	1,522(5)	1,500(4)	−65,2(3)	
HO—	2,173(1)	1,869(2)	1,665(1)	1,471(2)	1,510(2)	1,421(2)	1,532(2)	1,499(3)	1,418(2)	178,9(1)	JEDZEX [5]
S=C=N—	2,160(3)	1,883(3)	1,659(3)	1,457(6)	1,495(6)	1,409(5)	1,525(6)	1,511(6)	1,447(6)	179,6(3)	FACGAT [6]
N=C—S	2,2094(3)	1,8806(3)	1,6593(4)	1,4765(4)	1,5174(4)	1,4271(3)	1,5215(4)	1,5087(4)	1,8164(3)	172,4(5)	CASSAQ [9]
N≡C—	2,1640(4)	1,8847(3)	1,6587(3)	1,4639(2)	1,5081(3)	1,4284(2)	1,5111(3)	1,5118(3)	1,1266(3)	177,8(1)	BAZCEK [7]
N=N=N—	2,176(3)	1,880(2)	1,657(2)	1,521(2)	1,442(2)	1,405(1)	1,518(3)	1,494(4)	1,499(4)	176,8(4)	MALQEX [10]
HS—	2,178(3)	1,871(4)	1,652(3)	1,452(5)	1,496(6)	1,413(6)	1,503(5)	1,481(5)	1,793(6)	175,7(4)	VEBJUH [8]

* Длины валентных связей Si—O, O—O, C—C, C—N представлены усредненными значениями.

Расшифровку структуры (VLD) и ее уточнение проводили программным комплексом SIR2011 [1]. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Координаты всех атомов водорода выявлены из разностной электронной плотности методом синтеза Фурье и уточнены в приближении жесткого тела до $R = 0,046$, $R_w = 0,049$, $GOOF = 0,098$. Остаточная электронная плотность не превышала $0,03 \text{ эл}/\text{Å}^3$. При уточнении использована весовая схема $w = [\sigma^2 + (0,0454P)^2 + 1,5112P]^{-1}$, где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$. Полная информация об исследованной структуре депонирована в CCDC под номером 873616, www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Длины связей приведены в таблице, нумерация некоторых атомов указана на рисунке. Рентгеноструктурные исследования проведены в ресурсном центре СПб ГУ "Рентгено-дифракционные методы исследования".

Обсуждение результатов. В независимой части элементарной ячейки кристалла **I** находится три практически эквивалентных катиона 1-(3-аммиопропил)силатрана **Ia**, **Ib**, **Ic** и три аниона хлора Cl⁻. Заметны водородные связи анионов с аммониевыми фрагментами катиона.

Координационный полиэдр атома кремния в каждом из трех катионов **Ia—Ic**, как и во всех силатранах [2], тригональная бипирамида. Длина координационной связи $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ в полиэдре атома кремния катиона **Ia** больше, чем в двух других **Ib** и **Ic** почти на $0,1 \text{ Å}$. Связь



Молекулы **Ia**, **Ib** и **Ic**, независимая часть элементарной ячейки кристалла **I**

Si—C во всех трех катионах комплекса **I** одинакова (см. таблицу). Экваториальные связи Si—O в катионах **Ia** и **Ib** близки, а в катионе **Ic** одна из трех связей Si—O длиннее на 0,03 Å. В последнем удлинении ее вызвано межмолекулярным взаимодействием атома кислорода O3 с аммониевым атомом азота H₃N⁺ соседнего катиона **Ia**. В отличие от этого, в молекуле **II** [3] различие в длинах экваториальных связей Si—O незначительное (0,003 Å), несмотря на наличие межмолекулярного контакта одного атома кислорода с аммониевой группой соседней молекулы.

В трех катионах **Ia—Ic** длины одноименных связей O—C, C—C и C—N близки между собой, при этом связи C—C, как и в других силатранах, короче стандартной длины алифатической связи C—C. Валентные углы в полиэдре атома кремния и аммониопропильного заместителя в каждом из трех катионов комплекса **I** такие же, как в других силатранах.

Особый интерес представляет изменение молекулярной структуры силатрана **II** при переходе атома азота в ониевое состояние, т.е. в комплекс **I**. Как и следовало ожидать, под влиянием мощного электроноакцепторного эффекта аммониевой группы H₃N⁺, передающегося на атом кремния через трехуглеродную цепь —CH₂CH₂CH₂—, длина координационной связи N → Si в катионах **Ib** и **Ic** на 0,07 Å меньше, чем в силатране **II**. Однако в катионе **Ia** и в молекуле **II** длина связи N → Si практически одинакова.

Примечательно, что в катионах **Ia** и **Ib** ониевый атом азота H₃N⁺, три атома углерода пропиловой группы (CH₂)₃ и координационная связь Si ← N находятся в одной плоскости. В отличие от этого, в катионе **Ic** ониевый атом азота выходит из такой плоскости на 1,27 Å. Величина торсионного угла C—C—C—N (φ) в катионе **Ic** = –65,2(3)°, в то время как значения торсионных углов пропиловой цепи близки к линейному в катионах **Ia** и **Ib** и во всех известных производных γ-замещенных пропилсилатрана X(CH₂)₃Si(OCH₂CH₂)₃N (см. таблицу). Такое отличие катиона **Ic** от **Ia** и **Ib** вызвано особенностями упаковки. Значения торсионных углов в X(CH₂)₃Si(OCH₂CH₂)₃N (X = HO—, S=C=N—, N=C=S—, N≡C—, N=N=N—, HS—) находятся в интервале ~172—179°. Приведенные в таблице данные подтверждают мощный электронно-акцепторный эффект аммониевого атома азота и суперэлектронно-донорный силатранильный группы Si(OCH₂CH₂)₃N (σ_i = –0,56), которые взаимодействуют по индукционному механизму через трехуглеродную цепь —CH₂CH₂CH₂—.

В кристаллическом пространстве комплекса **I** атомы хлора Cl1 и Cl3 расположены по диагонали в вершинах квадрата. Две другие вершины воображаемого квадрата занимают ониевые атомы азота N10 и N11 катионов **Ib** и **Ic**. Длины межмолекулярных контактов Cl...N почти одинаковы, а углы между ними близки к 90° (88,7—91,1(1)°). Анион Cl2 сближен с ониевыми атомами азота этих же катионов **Ib** и **Ic** на одинаковом расстоянии (3,164(4) и 3,167(3) Å), меньшем суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов азота и хлора (3,30 Å). Межмолекулярный угол N...Cl2...N близок к линейному (169°). В этих катионах связь N → Si практически одинакова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burla M.C., Caliandro R., Camalli M. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2012. – **45**, N 2. – P. 357 – 361.
2. 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.
3. Dumitriu A.M.C., Cazacu M., Shova S., Turta K., Simionescu G. // Polyhedron. – 2012. – **33**, N 1. – P. 119 – 126.
4. Cambridge Structural Database System. Version 5.33, 2012.
5. Hencsei P., Parkanyi L., Fulop V., Baryshok V.P., Voronkov M.G. // J. Organomet. Chem. – 1988. – **346**, N 3. – P. 315 – 320.
6. Singh R., Puri J.K., Chahal V.K., Sharma R.P., Venugopalan P. // J. Organomet. Chem. – 2010. – **695**, N 2. – P. 183 – 188.
7. Wang S., Hu N. // Scientia Sinica, Series B: Chem., Biolog., Agricult., Medical and Earth Sciences. – 1983. – **26**, N 12. – P. 1233 – 1239.
8. Hencsei P., Kovacs I., Fülöp V. // J. Organomet. Chem. – 1989. – **377**, N 1. – P. 19 – 23.
9. Dai J., Zhang J., Wu Y., Wu G. // Chine J. Struct. Chem. – 1983. – **2**. – P. 101.
10. Singh R., Puri J.K., Sharma R.P., Malik A.K., Ferreti V. // J. Mol. Struct. – 2010. – **982**. – P. 107.