

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.735:546.72:54-386

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КАТИОННОГО ДИНИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА С 1,3-ДИМЕТИЛТИОМОЧЕВИНОЙ

Н.Ю. Шматко, Д.В. Корчагин, Г.В. Шилов, Н.А. Санина,
С.М. Алдошин

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия
E-mail: natashashmatko@gmail.com

Статья поступила 19 января 2016 г.

Прямым нитрозилированием сульфата железа и солянокислого раствора 1,3-диметилтиомочевинны получен новый динитрозильный комплекс железа состава $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2)_2(\text{NO})_2]\text{Cl}$ (I). Методом рентгеноструктурного анализа определены особенности молекулярного и кристаллического строения комплекса I.

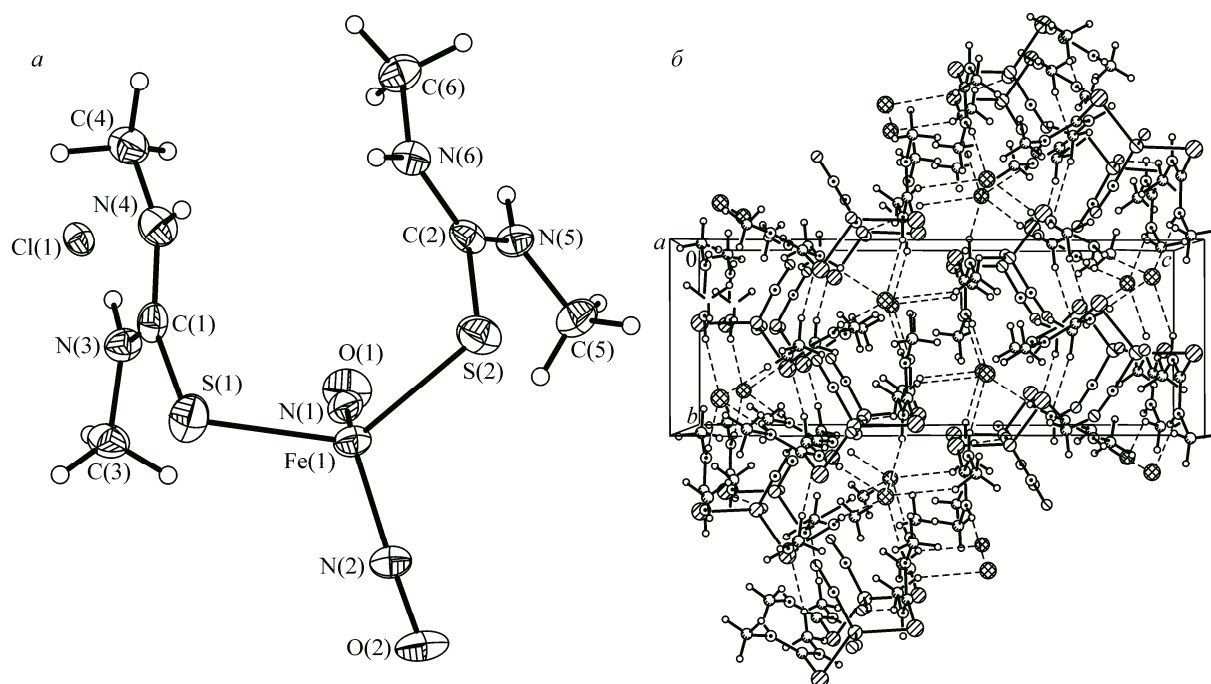
DOI: 10.15372/JSC20170217

Ключевые слова: оксид азота (NO), динитрозильные комплексы железа, 1,3-диметилтиомочевина, PCA.

Поиск и исследование новых синтетических аналогов $[\text{Fe}-\text{S}]$ нитрозильных ферредоксинов, которые *in vivo* являются стабильными биорезервуарами важнейшего полифункционального регулятора физиологических процессов — оксида азота (NO), открывают перспективы целенаправленного дизайна новых лекарственных препаратов [1]. Динитрозильные комплексы железа (ДНКЖ) представляют фундаментальный интерес для химиков из-за их уникального и неоднозначного окислительно-восстановительного состояния, которое зависит от лигандного окружения, общего заряда комплекса, геометрии координационной сферы и т.д. [2]. На сегодняшний день полученные нами впервые динитрозильные комплексы железа с тиомочевинной — единственные представители катионных $[\text{Fe}-\text{S}]$ ДНКЖ, которые по сравнению с анионными и нейтральными ДНКЖ являются наиболее эффективными донорами NO и в большей степени подходят для создания инновационных препаратов для NO-терапии социально значимых заболеваний [3, 4]. В связи с этим важно изучить влияние природы серосодержащих лигандов и их заместителей на структуру катионных динитрозильных комплексов железа, для чего были получены и исследованы методом PCA монокристаллы катионного динитрозильного комплекса железа с 1,3-диметилтиомочевинной.

Черные кристаллы $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2)_2(\text{NO})_2]\text{Cl}$ (I), пригодные для исследования методом PCA, синтезировали следующим образом. 0,01 моль $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 10 мл H_2O и помещали в трехгорлую колбу в инертной атмосфере, затем по каплям при перемешивании добавляли раствор 0,02 моля 1,3-диметилтиомочевинны и 0,048 моля концентрированной HCl в 10 мл H_2O при $T = 25^\circ\text{C}$. Реакционную смесь, окрашенную в светло-коричневый цвет, в течение 2,5 ч насыщали газообразным NO. Раствор выдерживали в холодильнике при $T = 5^\circ\text{C}$ в течение 18 ч, образовавшийся осадок отфильтровали на стеклянном фильтре и сушили в инертной атмосфере. Выход продукта составил 24 %.

Рентгенодифракционное исследование выполнено с монокристалла размером $0,3 \times 0,2 \times 0,2$ мм на дифрактометре XCalibur с CCD-детектором по стандартной процедуре (MoK_α -излучение,



Молекулярная структура комплекса **I** в тепловых эллипсоидах 50%-ой вероятности (а). Проекция фрагмента кристаллической структуры на плоскость *bc* (б).

Штриховыми линиями показаны межмолекулярные водородные связи и сокращенные ван-дер-ваальсовы контакты

графитовый монохроматор, 150,0(1) К [5]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена с использованием комплекса программ SHELXTL [6]. Структура зарегистрирована в Кембриджском банке структурных данных под номером CCDC 1443332. Эти материалы могут быть запрошены по адресу http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Основные параметры структурного эксперимента: моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 10,2210(6)$, $b = 7,4016(4)$, $c = 20,152(1)$ Å, $\beta = 90,202(5)^\circ$, $V = 1524,5(2)$ Å³, брутто-формула $C_6H_{16}FeN_6O_2S_2Cl$ (359,67), $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,567$ г/см³, $\mu = 1,441$ мм⁻¹. Всего измерено 12945 отражений в области съемки θ от 2,83 до 29,07° (полнота сканирования 100 %), из которых 4071 независимых ($R_{\text{int}} = 0,0444$). Окончательные значения R -факторов составляют: $R_1 = 0,0435$, $wR_2 = 0,0857$ (по отражениям с $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0,0626$, $wR_2 = 0,0908$ (по всем отражениям); GOOF = 1,095. Пики остаточной электронной плотности: 0,637 и $-0,356$ е/Å³.

Независимая часть структуры комплекса **I** представлена одним моноядерным динитрозильным катионом железа с двумя 1,3-диметилтиомочевинными лигандами и хлорид-анионом (см. рисунок, а). Ранее нами было обнаружено, что для нейтральной молекулы тиомочевины и ее производных характерна цвиттер-ионная форма [3, 4], сохраняя которую лиганды координируют к центральному иону железа. Атом Fe в катионном комплексе **I** связан с двумя лигандами 1,3-диметилтиомочевины через атом серы и двумя группами NO, и его окружение имеет искаженно-тетраэдрическую геометрию. Длины связей S(1)—C(1) и S(2)—C(2) равны 1,749(3) Å, что соответствует длине одинарной связи C—S, которая длиннее, чем двойная S=C (1,684 Å) [7]. Длины связей C(1)—N и C(2)—N близки между собой и к среднему значению 1,321(4) Å. Окружение атомов C(1) и C(2) в лигандах — плоское, среднеквадратичное отклонение от плоскости составляет 0,023(1) Å. Плоскости *син*-ориентированных лигандов 1,3-диметилтиомочевины непараллельны, угол между ними составляет 60,4°. Связи Fe—N имеют одинаковую длину, равную 1,682(2) Å, а длины связей N—O различаются незначительно и составляют 1,159(3) и 1,170(3) Å, тогда как углы Fe—N—O отличаются существенно (165,2(2) и 174,8(2)°). Лиганды 1,3-диметилтиомочевины находятся в *транс-цис*-конформации относительно связей N—C,

что, как было ранее доказано с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния [8], для них является более предпочтительным.

Кристаллическая структура соединения **I** стабилизирована межмолекулярными N—H···Cl водородными связями с участием атомов N—H-лигандов и хлорид-противоионов, что приводит к образованию трехмерной сетки (см. рисунок, б). Кроме многочисленных межмолекулярных водородных связей в кристаллической структуре комплекса **I** имеются два межмолекулярных взаимодействия типа C—H...O с ван-дер-ваальсовыми контактами O(2)···H(4B) 2,42 и O(2)···H(6B) 2,67 Å [9, 10], в которых участвует лишь одна из групп NO, что может быть причиной столь значительной разницы в углах Fe—N—O.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 14-03-00272.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Butler A.R., Megson I.I. // Chem. Rev. – 2002. – **102**. – P. 1155.
2. Lewandowska H. In: Nitrosyl Complexes in Inorganic Chemistry, Biochemistry and Medicine I. / Eds. D.M.P. Mingos. – Berlin: Springer, 2013. – P. 115 – 165.
3. Sanina N.A., Aldoshin S.M., Shmatko N.Yu., Korchagin D.V., Shilov G.V., Ovanesyana N.S., Kulikov A.V. // Inorg. Chem. Commun. – 2014. – **49**. – P. 44.
4. Sanina N.A., Aldoshin S.M., Shmatko N.Yu., Korchagin D.V., Shilov G.V., Knyazkina E.A., Ovanesyana N.S., Kulikov A.V. // New J. Chem. – 2015. – **39**. – P. 1022.
5. CrysAlisPro, Version 171.35.19. Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
6. Sheldrick G.M. SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite. – Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2000.
7. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. – 1987. – P. S1 – S19.
8. Mido Y., Mizuno H., Suzuki T., Okuno T. // Spectrochimica Acta. – 1986. – **42A**. – 7. – P. 807.
9. Bondi A.J. // Phys. Chem. – 1964. – **68**, N 3. – P. 441.
10. Кутайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971.