

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.272:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
1-(ИОДМЕТИЛ)- И 1-(ИОДПРОПИЛ)СИЛАТРАНОВИ.В. Стерхова¹, В.И. Смирнов¹, Г.А. Кузнецова¹, Э.А. Зельбст²¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Россия

E-mail: irina_sterkhova@irioch.irk.ru

²Педагогический институт Иркутского государственного университета, Россия

Статья поступила 26 марта 2015 г.

Методом рентгеновской дифракции установлена кристаллическая и молекулярная структура 1-(иодметил)силатрана и 1-(иодпропил)силатрана. Исходя из геометрических характеристик молекул и анализа их упаковки изучено влияние гетероатома иода на силатранильный фрагмент молекул через одно- и трехуглеродную цепь.

DOI: 10.15372/JSC20160128

Ключевые слова: 1-(иодметил)силатран, 1-(иодпропил)силатран, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Начатое в середине прошлого века изучение биологической активности силатранов получило широкое международное признание, а исследование их свойств и строения остается до сих пор приоритетным направлением биокремнийорганической химии [1, 2]. Поскольку силатраны проявляют и каталитическую активность, возникает необходимость всестороннего исследования их строения. Расшифровка структуры двух производных иод(алкил)силатрана методом рентгеновской дифракции проведены нами с целью изучения геометрии молекул 1-(иодметил)- и 1-(иодпропил)силатранов $\text{ICH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ (**I**) и $\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ (**II**) и установления зависимости индуктивного влияния гетероатома иода на длину донорно-акцепторной связи $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ через одно- (CH_2)- и трех- (CH_2)₃-углеродную цепь.

Кристаллическая структура их хлорпроизводных аналогов известна давно [3, 4]. Биохимическое и фармакологическое исследование показало, что они имеют широкий спектр полезного биологического действия [5], но ближайший аналог 1-(хлорметил)силатрана 1-(иодметил)силатран изучен недостаточно.

Экспериментальная часть. Продолжая изучение строения силатранов, мы синтезировали 1-(иодметил)силатран (**I**) реакцией (иодметил)триметоксисилана с трис(2-гидроксиэтил)амином с выходом 85 %, $T_{\text{пл}}$ 191—192 °С [6]. Взаимодействием (иодпропил)триметоксисилана с трис(2-гидроксиэтил)амином получен 1-(иодпропил)силатран (**II**) с выходом 55 %, $T_{\text{пл}}$ 167—168 °С [7]:



После перекристаллизации из смеси хлороформ—гептан (1:1) отобраны бесцветные кристаллы **I** и **II**. Для **I** найдено, %: С 26,74, Н 4,45, I 40,40, N 4,43, Si 8,73. Вычислено, %: С 26,68, Н 4,48, I 40,26, N 4,43, Si 8,91. Для **II** найдено, %: С 31,40, Н 5,21, I 36,38, N 4,3, Si 8,12. Вычислено, %: С 31,49, Н 5,29, I 36,97, N 4,08, Si 8,18.

Трехмерный набор интенсивностей монокристаллов **I** и **II** получен на монокристалльном автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором Photon 100 на монохроматиче-

Экспериментальные данные и параметры уточнения структуры молекул **I** и **II**

Формула	C ₇ H ₁₄ INO ₃ Si	C ₉ H ₁₈ INO ₃ Si
Температура, К	296(2)	296(3)
Простр. группа; Z	P2 ₁ /n; 4	P2 ₁ /n; 4
Мол. вес	315,18	343,23
$\theta_{\min} / \theta_{\max}$, град.	2,32 / 30,08	2,37 / 30,09
a, b, c, Å	6,9184(7), 12,075(1), 12,799(1)	8,2547(7), 12,809(1), 11,617(1)
β , град.	95,777(4)	90,618(3)
V, Å ³	1063,9(2)	1228,3(2)
Длина волны λ , Å	0,71073	0,71073
d, г/см ³	1,968	1,856
μ , мм ⁻¹	3,101	2,694
Всего измер. / независ. отражений	28563 / 3123	25764 / 3606
Число рефл. с $I > 2\sigma(I)$	2744	2970
Пределы по h, k, l	$-9 \leq h \leq 9; -17 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 17$	$-11 \leq h \leq 11, -18 \leq k \leq 18, -16 \leq l \leq 16$
R ₁ , %	4,5	7,29
Регистр. № в CCDC	995224	995702
Результаты уточнения		
Весовое уточнение по F^2	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0,0586P)^2 + 0,4809P]^{-1}$, где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$w = [\sigma^2(F_0^2) + (0,0453)^2 + 37,5818P]^{-1}$, где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Число уточняемых параметров	119	136
R1 [$F_0 > 4\sigma(F_0)$] / по всем	0,045 / 0,051	0,073 / 0,097
GOOF	1,196	1,083
$(\Delta\rho)_{\max} / (\Delta\rho)_{\min}$, e/Å ³	1,251 / -2,568	3,057 / -2,925
$(\Delta\sigma)_{\max}$	0,002	0,002

ском MoK α -излучении при комнатной температуре. В табл. 1 приведены условия эксперимента, результаты уточнения структур и основные кристаллографические параметры **I** и **II**. CIF-файлы, содержащие полную информацию об исследованных структурах, депонированы в CCDC (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif), их регистрационные номера указаны в табл. 1.

Интенсивности рефлексов **I** и **II** проинтегрированы программным комплексом Bruker SAINT, экспериментальные поправки на поглощение рентгеновских лучей кристаллом введены из анализа интенсивностей эквивалентных рефлексов. После усреднения интенсивностей эквивалентных рефлексов в расчетах использованы только независимые.

Модель каждой из двух структур установлена прямым методом с использованием программного обеспечения Bruker SAINT и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных и изотропном для атомов водорода приближении с помощью комплекса SHELXL-13 [8]. Из разностных синтезов электронной плотности определены положения атомов водорода, которые затем были идеализированы и уточнялись в связанной с основными атомами форме. При уточнении координат атомов использована весовая схема (см. табл. 1). Окончательный фактор достоверности $R = 0,045$ по 2744 рефлексам с $I > \sigma(I)$ из 3123 независимых отражений для **I** и $R = 0,073$ по 2970 рефлексам с $I > \sigma(I)$ из 3606 независимых отражений для кристаллов **II**.

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры в молекулах 1-(иодметил)-, 1-(иодпропил)-силатранов (I, II) и родственных им структурах (III—V)

Соединение	Длина связи*, Å									Угол, град.	Рефкод в КБСД
	Si—N	Si—C	(Si—O)	N—C _α	C _α —C _β	C _β —O	N...O	ΔSi	ΔN		
I	2,118	1,897	1,655	1,474	1,515	1,419	2,556	0,16	0,37	176,0	—
II	2,162	1,882	1,668	1,470	1,521	1,417	2,570	0,19	0,37	178,0	—
III	2,120	1,912	1,675	1,485	1,533	1,434	2,571	0,15	0,38	176,1	CMSILT
IV	2,180	1,880	1,663	1,473	1,510	1,410	2,600	—	—	178,0	CLPSTR
V	2,160	1,880	1,679	1,473	1,525	1,421	2,572	0,20	0,37	180,0	MSILTR

* Погрешности в межатомных расстояниях не превышают 0,007 Å.

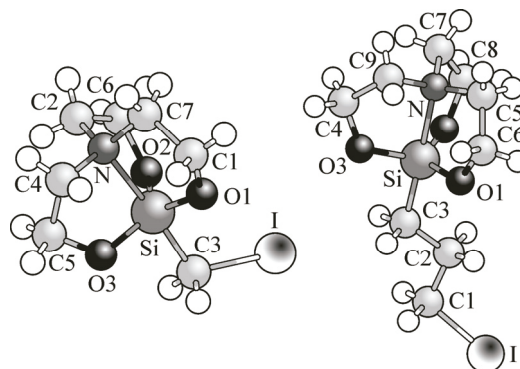
Основные длины связей и валентные углы I, II и родственных им структур 1-(хлорметил)силатрана (III) [3], 1-(хлорпропил)силатрана (IV) [4] и самого метилсилатрана (V) [9] приведены в табл. 2, нумерация атомов указана на рисунке.

Обсуждение результатов. Координационный полиэдр атома кремния в молекулах I и II, как и во всех силатранах — тригональная бипирамида, такое описание стало хрестоматийным для соединений этого типа. Геометрические характеристики молекул I и II, приведенные в табл. 2, практически совпадают и близки одноименным длинам связей и валентным углам в молекулах 1-(хлорметил)силатрана (III) [3], 1-(хлорпропил)силатрана (IV) [4] и самого метилсилатрана (V) [9].

Удаление атома иода через пропильную конструкцию углеродных атомов (CH₂)₃ от силатранильного остова молекулы II не оказывает значительного влияния на геометрию полиэдра атома кремния по сравнению с молекулой I. Донорно-акцепторное взаимодействие атомов кремний—азот несколько ослаблено, как и в хлорзамещенных аналогах [3, 4]. Очевидно, происходит затухание индукционного эффекта атома иода, которое проявляется в удлинении координационной связи N → Si на 0,05 Å в молекуле II по сравнению с I. Аксиальный угол бипирамиды NSiC (176—178°) практически линейный, а выход атома кремния из экваториальной плоскости бипирамиды, образованной атомами кислорода, ΔSi в II больше, чем в I, и близок к верхней границе этого значения для большинства силатранов (0,22 Å) [10].

Примечательно, что в молекуле II гетероатом иода, три атома углерода пропильной цепи (CH₂)₃ и координационная связь N → Si находятся в одной плоскости, торсионные углы ICH₂CH₂CH₂ (178,6°) и SiCH₂CH₂CH₂ (179,8°) почти 180°. В плоскости, проведенной через три атома углерода пропильной цепи, оказываются не только атомы N, Si, I (выходы из нее атомов N, Si и I составляют 0,032, 0,007 и 0,05 Å соответственно), но и атомы углерода C₆ (выход атома C₆ из этой плоскости равен всего лишь 0,009 Å) и наиболее удаленный от нее атом кислорода O₁ (ΔO₁ = 0,15 Å). Два других атома кислорода O₂ и O₃ отстоят от нее на одинаковом расстоянии и практически зеркально отражены этой плоскостью так, что с некоторой долей вероятности молекула II зеркально симметрична.

В молекуле II обнаружены сокращенные межмолекулярные контакты атомов кислорода O₂ и O₃



Молекулы 1-(иодметил)- и 1-(иодпропил)силатранов

с метильными группами CH_2 при атоме иода двух трансляционно-эквивалентных молекул $\text{O}_2\text{...H}_{18}$ и $\text{O}_3\text{...H}_{17}$ (2,382 и 2,483 Å соответственно, эти значения меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов O и H — 2,7 Å [11]). Линейные углы $\text{O}_2\text{HC}_1 = 175,9^\circ$ и $\text{O}_3\text{HC}_1 = 176,3^\circ$ обозначают водородные связи, которые "стягивают" молекулы в тримеры, формируя плотную упаковку кристаллического пространства с позициями молекул "голова—хвост, голова—хвост". Каждый конкретный межмолекулярный контакт подвержен влиянию упаковки молекул таким образом, чтобы энергия всей структуры была минимальной, а ван-дер-ваальсовы сферы должны "пружинить" [11]. Этой "пружиной", очевидно, в молекуле II становится иод-пропильная группа атомов, сопряженная с атомом кремния. Такая упаковка молекул формирует в кристалле 1-(иодпропил)силатрана бесконечные цепи, параллельные грани *Obc* элементарной ячейки.

Высокую и специфическую биологическую активность силатранов [12] можно объяснить их необычной тригонально-бипирамидальной структурой, приводящей, наряду с индуктивным взаимодействием между атомами азота и кислорода через систему σ -связей и пространство внутри гетероциклического скелета [13], к повышенной электроотрицательности, т.е. нуклеофильности экваториальных атомов кислорода. Кроме того, нуклеофильность экваториальных атомов кислорода в молекуле II можно считать повышенной из-за наличия водородных связей O...H—C .

Работа выполнена при финансовой поддержке ведущих научных школ РФ Совета по грантам Президента Российской Федерации (НШ-3649.2014.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г., Барышок В.П. // Вестник РАН. – 2010. – **80**, № 11. – С. 985 – 992.
2. Гарабаджю А.В., Воронков М.Г., Няникова Г.Г. и др. // Докл. РАН. – 2011. – **439**, № 6. – С. 838 – 840.
3. Кемме А.А., Блейделис Я.Я., Дьяков В.М., Воронков М.Г. // Журн. структур. химии. – 1975. – **16**, № 5. – С. 914 – 916.
4. Кемме А.А., Блейделис Я.Я., Дьяков В.М., Воронков М.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1976. – № 10. – С. 2400 – 2401.
5. Воронков М.Г., Барышок В.П. Силатраны в медицине и сельском хозяйстве. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.
6. Воронков М.Г., Дьяков В.М., Самсонова Г.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1974. – № 12. – С. 2794.
7. Дьяков В.М., Лукина Ю.А., Воронков М.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1978. – № 10. – С. 2366.
8. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
9. Lysenko K.A., Korlyukov A.A., Antipin M.Yu. et al. // Mendeleev Commun. – 2000. – **88**.
10. Pestunovich V.A., Kirpichenko S.V., Voronkov M.G. In: The Chemistry of Organic Silicon Compounds / Eds. Z. Rappoport and Y. Apeloig – N.Y.: Wiley & Sons, 1998. – V.2. Pt.2. – P. 1447 – 1537.
11. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. – 1989. – **58**, № 5. – С. 713 – 746.
12. Voronkov M.G. Biological Activity of Silatranes // Top. Curr. Chem. – 1979. – **84**. – P. 77 – 135.
13. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Беляева В.В. // Докл. РАН. – 2014. – **455**, № 2. – С. 167 – 170.