

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.272:548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 1-ФЕНИЛ-1-ФТОР-5-МЕТИЛКВАЗИСИЛАТРАНА  
(2-ФЕНИЛ-2-ФТОР-1,3-ДИОКСА-6-АЗА-6-МЕТИЛ-2-СИЛАЦИКЛООКТАН)© 2008 М.Г. Воронков<sup>2</sup>, А.А. Корлюков<sup>1</sup>, Э.А. Зельбст<sup>2\*</sup>, Е.А. Гребнева<sup>2</sup>,  
О.М. Трофимова<sup>2</sup>, М.Ю. Антипин<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва<sup>2</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Статья поступила 8 июня 2007 г.

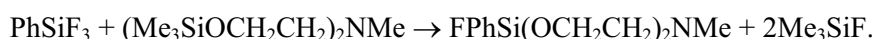
Методом рентгеновской дифракции установлена кристаллическая и молекулярная структура 1-фенил-1-фтор-5-метилквазисилатрана — PhFSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe при 100 К. Координационный полиэдр атома кремния в его молекуле — несколько искаженная тригональная бипирамида, в аксиальных положениях которой находятся атомы фтора и азота, а в трех вершинах экваториальной плоскости бипирамиды — два эндоциклических атома кислорода и атом углерода фенильной группы.

**Ключевые слова:** 1-фенил-1-фтор-5-метилквазисилатран, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Производные 1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктана, отвечающие общей формуле XYSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NR [1—3], названы нами квазисилатранами [4, 5], так как их молекулярная структура подобна силатранам [6—8], из гетероциклического скелета которых удалено одно ребро — OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, но сохраняется трансаннулярная донорно-акцепторная связь N→Si и пентакоординация атома кремния (даже в растворе) [9—11]. Необходимо подчеркнуть, что до сих пор квазисилатраны часто совершенно неграмотно именовались силоканами [1—3], так как согласно номенклатуре IUPAC силокан это силациклооктан H<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>. Ранее методом рентгеновской дифракции нами изучена молекулярная структура 1-метил-1-фторквазисилатрана (I) [5], который был первым представителем соединений этого типа, содержащих связь X—Si (X — галоген).

Развивая эти исследования, мы изучили тем же методом молекулярную структуру ранее неизвестного 1-фенил-1-фтор-5-метилквазисилатрана (2-фенил-2-фтор-1,3-диокса-6-аза-6-метил-2-силациклооктан) — PhFSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe (II). В отличие от I молекула II содержит у атома кремния не электронодонорную алкильную (Me), а электроноакцепторную арильную (Ph) группу и третичный атом азота (NC3), соединяющийся с атомом кремния донорно-акцепторной связью N→Si.

Квазисилатран II синтезирован по уже описанной методике [4] взаимодействием фенилтрифторсилана с метил-бис(2-триметилсилоксиэтил)амином в отсутствие растворителя и катализатора:



**Экспериментальная часть.** Квазисилатран II — бесцветное кристаллическое вещество с  $T_{\text{пл}}$  84 °С (перекристаллизован из ДМФА). Найдено, %: С 54,51, Н 6,89, N 6,01, F 7,62, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>FSi. Вычислено, %: С 54,74, Н 6,68, N 5,80, F 7,87.

\* E-mail: zelbst@rambler.ru

Длины связей  $d$ , Å и валентные углы  $\omega$ , град. в молекуле II

Связь	$d$	Угол	$\omega$	Связь	$d$	Угол	$\omega$
Si—N	2,1751(7)	NSiF	171,98(3)	N—C <sub>3</sub>	1,473(1)	O <sub>2</sub> SiC <sub>5</sub>	118,30(4)
Si—F	1,6452(6)	O <sub>1</sub> SiF	93,49(3)	N—C <sub>4</sub>	1,483(1)	SiO <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	123,20(5)
Si—O <sub>1</sub>	1,6562(6)	O <sub>2</sub> SiF	93,00(3)	N—C <sub>11</sub>	1,477(1)	SiO <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	123,85(5)
Si—O <sub>2</sub>	1,6569(7)	C <sub>5</sub> SiF	97,40(3)	C <sub>5</sub> —C <sub>6</sub>	1,404(1)	O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	108,48(7)
Si—C <sub>5</sub>	1,8680(9)	NSiO <sub>1</sub>	83,06(3)	C <sub>5</sub> —C <sub>10</sub>	1,405(1)	O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	108,90(6)
O <sub>1</sub> —C <sub>1</sub>	1,430(1)	NSiO <sub>2</sub>	83,03(3)	C <sub>9</sub> —C <sub>10</sub>	1,397(1)	C <sub>1</sub> C <sub>3</sub> N	106,53(6)
O <sub>2</sub> —C <sub>2</sub>	1,421(1)	NSiC <sub>5</sub>	90,61(3)	C <sub>6</sub> —C <sub>7</sub>	1,397(1)	C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	105,47(7)
C <sub>1</sub> —C <sub>3</sub>	1,517(1)	O <sub>1</sub> SiO <sub>2</sub>	124,01(4)	C <sub>7</sub> —C <sub>8</sub>	1,390(1)	C <sub>3</sub> NC <sub>11</sub>	110,53(6)
C <sub>2</sub> —C <sub>4</sub>	1,523(1)	O <sub>1</sub> SiC <sub>5</sub>	115,80(4)	C <sub>8</sub> —C <sub>9</sub>	1,393(1)	C <sub>3</sub> NC <sub>4</sub>	113,22(6)

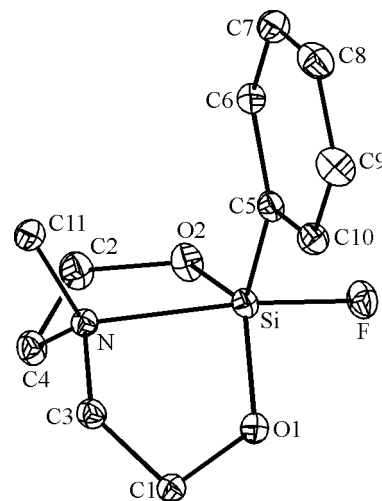
Набор экспериментальных интенсивностей от монокристалла II (0,2×0,2×0,05 мм) получен на дифрактометре Bruker Smart APEX II при температуре 100(2) К (излучение  $\lambda(\text{MoK}\alpha = 0,71073 \text{ \AA})$ ). Параметры элементарной ячейки  $a = 7,3149(4)$ ,  $b = 11,1975(6)$ ,  $c = 14,0314(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,65(1)^\circ$ ,  $V = 1149,2(1) \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $M = 241,34$ ,  $\mu[\text{MoK}\alpha] = 2,03 \text{ см}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 66,5^\circ$ . Измерены интенсивности 14466 отражений, 4400 независимых отражений использовано для дальнейшего уточнения. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода рассчитаны из геометрических соображений и уточнены с фиксированными расстояниями C—H и тепловыми параметрами  $U_{\text{eq}}(\text{H}_i) = 1,2(C_i)$  для метиленовых и фенильной групп. Конфигурацию метильного заместителя у атома азота N задавали как жесткий тетраэдр, ориентацию которого относительно остальных атомов C<sub>4</sub>, C<sub>3</sub> и Si итеративно уточняли. Окончательные факторы расходимости:  $R_1 = 0,0303$  (по 3842 отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0,0899$  (по всем отражениям),  $\text{GOOF} = 1,049$ . Результаты структурной расшифровки зарегистрированы в CCDC 675484.

Длины связей и валентные углы в молекуле 1-фенил-1-фтор-5-метилквасисилатрана приведены в таблице, нумерация атомов указана на рисунке.

**Обсуждение результатов.** Координационный полиэдр атома кремния в молекуле II — искаженная тригональная бипирамида, в аксиальных положениях которой находятся атомы фтора и азота, а в трех вершинах экваториальной плоскости бипирамиды два эндоциклических атома кислорода и экзоциклическая фенильная группа. Длина донорно-акцепторной связи N→Si в молекуле II составляет 2,175(1) Å, заметно больше, чем в молекуле I (2,057(1) Å). Увеличение межатомного расстояния можно объяснить стерическим отталкиванием фенильной и метильной групп, так как межатомное расстояние между атомом H<sub>11C</sub> группы CH<sub>3</sub> и атомом C<sub>5</sub> составляет 2,730(1) Å, что короче суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов [12].

В согласии с этим длина координационной связи N→Si в молекулах Ph<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NR при R = H, Me, Ph и CMe<sub>3</sub> соответственно равна 2,30(1), 2,68(1), 3,08(1) и 3,16(1) Å [13, 14]. Это указывает, что на длину связи N→Si в квазисилатранах существенно влияет не только электронное взаимодействие аксиального заместителя с атомом кремния, но и стерический эффект заместителя R у атома азота.

Длина аксиальной связи Si—F в молекуле II (1,645(1) Å) на ~0,02 Å меньше, чем в молекуле I (1,659(1) Å), и настолько же больше, чем в 1-фторсилатране (1,622(2) Å) [15]. Длина связи Si—F в моле-



Молекула 1-фтор-1-фенил-5-метилквасисилатрана

кулах **I** и **II** больше, чем в соединениях тетраэдрического кремния в среднем на  $0,04 \text{ \AA}$  [ 16 ].

Выход атома кремния из экваториальной плоскости  $\text{O}_1\text{O}_2\text{C}_5$  молекулы **II** составляет  $0,14 \text{ \AA}$  (в молекуле **I** –  $0,08 \text{ \AA}$ ), что соответствует большей длине координационной связи  $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ . Выход атома азота из плоскости окружающих его трех атомов углерода составляет  $0,45 \text{ \AA}$ .

Конформация двух пятичленных гетероциклов  $\text{SiOCCN}$  — конверт с двугранным углом перегиба между плоскостями  $\text{NSiO}_1\text{C}_1$  и  $\text{NC}_1\text{C}_3$ ,  $\text{NSiO}_2\text{C}_2$  и  $\text{NC}_2\text{C}_4$   $44,3$  и  $37,3^\circ$  соответственно.

Длина экваториальной связи  $\text{Si}-\text{C}_5$  ( $1,868(1) \text{ \AA}$ ) меньше, чем в трех модификациях 1-фенилсилатрана ( $1,882(1)$ ,  $1,908(2)$ ,  $1,894(1) \text{ \AA}$ ) [ 8 ], и такая же, как во многих 1-гидрокарбил- и  $\gamma$ -функционально замещенных 1-пропилсилатранах, а также и в соединениях четырехвалентного кремния [ 14, 17, 18 ]. Длина двух экваториальных связей  $\text{Si}-\text{O}$  в молекуле **II** одинакова ( $1,656(1)$  и  $1,657(1) \text{ \AA}$ ) и такая же, как в большинстве силатранов ( $1,65-1,66 \text{ \AA}$ ) [ 8 ]. Значения длин связей  $\text{O}-\text{C}$  тоже близки между собой ( $1,421(1)$ ,  $1,430(1) \text{ \AA}$ ), эндоциклические связи  $\text{C}-\text{C}$  ( $1,517(1)$ ,  $1,523(1) \text{ \AA}$ ) имеют повышенный порядок, как и во всех силатранах ( $\sim 1,52 \text{ \AA}$ ), тогда как в соединениях тетраэдрического кремния длина связи  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  равна  $1,54 \text{ \AA}$  [ 14, 17, 18 ]. Это можно объяснить тем, что во фрагменте  $\text{SiOCCN}$  неподеленная электронная пара (НЭП) атома азота взаимодействует с  $\sigma$ - и  $\sigma^*$ -орбиталями связи  $\text{C}-\text{C}$ , а также через  $\sigma$ -орбиталь этой связи с НЭП атома кислорода [ 19 ]. Длина всех трех связей  $\text{N}-\text{C}$  ( $1,483(1)$ ,  $1,473(1)$ ,  $1,477(1) \text{ \AA}$ ) практически такая же, как в алифатических третичных аминах ( $1,47 \text{ \AA}$ ).

Экваториальная группа атомов  $\text{O}_1\text{O}_2\text{C}_5$  и бензольное кольцо находятся практически в одной плоскости (двугранный угол между двумя этими плоскостями равен  $3,4^\circ$ ). В координационном полиэдре атома кремния валентные углы  $\text{FSiO}$  больше прямого и равны между собой ( $93,00(3)$ ,  $93,49(3)^\circ$ ), тогда как угол  $\text{FSiC}_5$  еще больше ( $97,40(3)^\circ$ ). Оба угла  $\text{NSiO}$  меньше  $90^\circ$  ( $83,03(3)$ ,  $83,06(3)^\circ$ ), а угол  $\text{NSiC}_5$  почти прямой ( $90,61(3)^\circ$ ). Валентные углы внутри гетероциклов попарно одинаковы (см. таблицу). Координационный полиэдр атома азота — искаженный тетраэдр, наиболее отклонен от тетраэдрического угол  $\text{SiNC}_{11}$  ( $119,50(5)^\circ$ ), скорее всего это вызвано тем, что этому углу противостоит бензольное кольцо, что, по-видимому, создает некоторое стерическое напряжение в молекуле **II**.

Кристаллическая упаковка молекул **II** отличается отсутствием прочных водородных связей, кратчайшие межмолекулярные расстояния соответствуют слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействиям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-4575.2006.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биргеле И.С., Кемме А.А., Купче Э.Л. и др. Кремнийорганические производные аминоспиртов. – Рига: Зинатне, 1987.
2. Дьяков В.М., Орлов Г.И. Средние азотсодержащие силацикланы. – М.: НИИТЭХИМ, 1985.
3. Селина А.А., Карлов С.С., Зайцева Г.С. // Химия гетероцикл. соединений. – 2006. – № 12. – С. 1777 – 1825.
4. Воронков М.Г., Гребнева Е.А., Трофимова О.М. и др. // Журн. общ. химии. – 2006. – **76**, № 12. – С. 1942 – 1947.
5. Корлюков А.А., Воронков М.Г., Зельбст Э.А. и др. // Докл. РАН. – 2007. – **000**, № 00. – С. 000 – 000 (в печати).
6. Воронков М.Г., Дьяков В.М. Силатраны. – Новосибирск: Наука, 1978.
7. Voronkov M.G., Dyakov V.M., Kirpichenko S.V. // J. Organomet. Chem. – 1982. – **233**, N 1. – P. 1 – 147.
8. Pestunovich V., Kirpichenko S., Voronkov M. The Chemistry of Organic Silicon Compounds. – N.Y.: Wiley, 1998. – **2**. Pt. 24. – P. 1447 – 1537.
9. Воронков М.Г., Пестунович В.А., Лиетиньш Э.Э. и др. // Изв. АН Латв.ССР. Сер. хим. – 1978. – № 1. – С. 114.
10. Пестунович В.А., Штеренберг Б.З., Тандура С.Н. и др. // Докл. АН СССР – 1982. – **264**, № 3. – С. 632 – 635.
11. Liepins E., Popelis J., Birgele I. et al. // J. Organomet. Chem. – 1980. – **201**, N 1. – P. 113 – 121.

12. Rowland R.S., Taylor R. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 18. – P. 7384 – 7391.
13. Daly J.J., Sanz F. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1974. – N 19. – P. 2051 – 2054.
14. Лукевиц Э.Я., Пудова О.А., Стуркович Р.Я. Молекулярная структура кремнийорганических соединений. – Рига: Зинатне, 1988.
15. Párkányi L., Hencsei P., Bihátsi L. et al. // J. Organomet. Chem. – 1984. – **269**, N 1. – P. 1 – 9.
16. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II. – 1987. – N 12. – P. S1 – S19.
17. Lukevics E., Pudova O., Sturkovich R. // Molecular Structure of Organosilicon Compounds. – Chichester: Ellis Horwood. 1989.
18. Sheldrich W.S. The Chemistry of Organic Silicon Compounds. – N.Y.: Wiley, 1989. – P. 227 – 303.
19. Бродская Э.И., Ратовский Г.В., Южаков Г.А. и др. // Журн. общ. химии. – 1997. – **67**, № 5. – С. 765 – 777.