

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИНЕНАСЫЩЕННОГО
МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКОГО КРЕМНЕУГЛЕВОДОРОДА $C_{24}H_{38}Si_6$ © 2007 А.А. Корлюков¹, М.Г. Воронков^{2*}, Л.В. Жилицкая²,
Е.Е. Истомина², М.Ю. Антипин¹¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск

Статья поступила 24 июля 2006 г.

С доработки — 7 ноября 2006 г.

Методом РСА изучена кристаллическая и молекулярная структура полиненасыщенного макробициклического кремнеуглеводорода, содержащего эндоциклические связи $SiC(sp)$, $SiC(sp^2)$, $SiC(sp^3)$ — 1,4,4,7,7,10,13,13,16,16-декамethyl-1,4,7,10,13,16-гексасилабицикло-[8.8.2]-эйкоза-5,14-диен-2,8,11,17-тетраина. Два напряженных двенадцатичленных цикла в этой молекуле имеют различную конформацию — *транс*-зигзаг и "скрещенную". Длины эндоциклических связей $SiC(sp)$ находятся в пределах 1,821—1,852 Å, $SiC(sp^2)$ — 1,855—1,874 Å, $SiC(sp^3)$ — 1,847—1,853 Å. Структура бицикла расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК. Расчеты выполнены с использованием программного комплекса SHELXTL PLUS 5.1.

Ключевые слова: полиненасыщенные макроциклические кремнеуглеводороды, молекулярная структура, длины эндоциклических связей $SiC(sp)$, $SiC(sp^2)$, $SiC(sp^3)$.

Ранее нами впервые синтезированы два новых класса полиненасыщенных макроциклических кремнеуглеводородов — полисилэтины $(R_2SiC\equiv C)_n$ [1—4] и полисилэтены $(R_2SiCH=CH)_n$ [5, 6], а также их гибриды, одновременно содержащие двойные и тройные связи [4, 7—9]. Молекулярная структура ряда представителей этих соединений была нами определена методом рентгеновской дифракции [10—14, см. также 15—17].

Особенностью кристаллической структуры полиненасыщенных макроциклических кремнеуглеводородов, построенных из чередующихся эндоциклических группировок $(R_2SiC\equiv C)$ и $(R_2SiCH=CH)$, является склонность их молекул к разупорядочению. Это обусловлено очень большой гибкостью макроциклов в сочетании со значительной рыхлостью кристаллической структуры, что свидетельствует о сосуществовании в кристаллах этих макроциклов двух или более конформеров различной ориентации [10—14].

В процессе исследования соединений этого типа [4] мы синтезировали ранее неизвестный полинепредельный макробициклический кремнеуглеводород — 1,4,4,7,7,10,13,13,16,16-декамethyl-1,4,7,10,13,16-гексасилабицикло-[8.8.2]-эйкоза-5,14-диен-2,8,11,17-тетраин (ГСДТ) [18]. Привлекательной особенностью уникальной структуры этой молекулы является наличие трех эндоциклических группировок $SiC\equiv CSi$, $SiCH=CHSi$, $SiCH_2CH_2Si$. Здесь мы приводим кристаллическую и молекулярную структуру этого макроцикла, установленную методом РСА.

Экспериментальная часть. Ромбические кристаллы ГСДТ $C_{24}H_{38}Si_6$ синтезированы по несколько измененной ранее описанной методике [18]. Монокристаллы с $T_{пл}$ 257 °С для рентгеноструктурного исследования были выращены из абсолютного гексана. Пространственная группа $Pna2_1$, $a = 27,88(2)$, $b = 6,170(4)$, $c = 18,09(1)$ Å, $V = 3113(3)$ Å³, $Z = 4$, $M = 495,08$, $d_{выч} = 1,059$ гсм⁻³, $\mu(MoK\alpha) = 2,78$ см⁻¹, $F(000) = 1064$. Интенсивность 11653 отражений измере-

* E-mail: voronkov@irioc.irk.ru

на на дифрактометре Smart CCD 1000 K при 110 K ($\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71072 \text{ \AA}$, ω -сканирование, $2\theta < 60^\circ$), 6156 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0,0611$) использованы для дальнейшего уточнения. Структура ГСДТ расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2 (число уточняемых параметров составляло 281). Атомы водорода рассчитаны из геометрических соображений и уточнены в рамках модели "наездника". Окончательные параметры уточнения: $wR_2 = 0,1631$ (по всем независимым отражениям), $\text{GOOF} = 0,970$, $R_1 = 0,0597$ (по 2693 отражениям с $I > 2\sigma(I)$). Все расчеты выполнены с использованием программного комплекса SHELXTL PLUS 5.1 [19].

Обсуждение результатов. Бициклическая молекула ГСДТ состоит из двух аннелированных двенадцатичленных циклов *A* и *B* (рис. 1). Угол между средними плоскостями этих циклов равен $66,6^\circ$. Конформацию цикла *A* можно описать как *транс*-зигзаг. Угол между плоскостями $\text{Si}(1)\text{Si}(6)\text{C}(8)\text{C}(11)$ и $\text{Si}(4)\text{Si}(5)\text{C}(7)\text{C}(12)$ составляет $4,8^\circ$. Фрагменты $\text{Si}(1)\text{C}(9)\text{C}(10)\text{Si}(6)$ и $\text{Si}(4)\text{C}(14)\text{C}(13)\text{Si}(5)$ почти компланарны. Угол между соответствующими плоскостями равен $10,9^\circ$. В цикле *B* реализуется другая конформация, отличающаяся взаимным расположением мостика $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ($\text{C}(7)-\text{C}(8)$) и связи $-\text{CH}=\text{CH}-$ ($\text{C}(3)-\text{C}(4)$), которую можно описать как "скрещенная" (угол между линиями этих связей равен $93,6^\circ$). Это, по-видимому, изменяет взаимное расположение тройных связей $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ и $\text{C}(5)-\text{C}(6)$. Фрагменты $\text{Si}(4)\text{C}(5)\text{C}(6)\text{Si}(3)$ и $\text{Si}(1)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{Si}(2)$ не компланарны (угол между ними равен $21,1^\circ$).

Величины углов у атомов углерода тройных связей ($\text{C}-\text{C}-\text{Si}$) находятся в достаточно широком интервале $163,7-172,6^\circ$ (табл. 1). Более всего отклоняются от линейного углы атомов углерода при связи $\text{C}(13)-\text{C}(14)$. В Кембриджском банке структурных данных (КБСД) [20] мы отобрали 41 упорядоченную структуру, содержащую фрагмент $\text{SiC}\equiv\text{CSi}$. Угол в них находится в пределах от 148 до 180° . При этом наименьший угол $\text{SiC}\equiv\text{C}$ содержится в молекуле октаизопропилтетрасилациклогексина [21], содержащей напряженный шестичленный цикл. Наибольшая величина этого угла наблюдается в ациклических соединениях. Углы $\text{SiC}\equiv\text{CSi}$ в молекуле ГСДТ находятся в интервале, характерном для большинства кремнеацетиленовых десяти- и двенадцатичленных циклов ($162-175^\circ$) [10-17].

Особый интерес в молекуле ГСДТ представляют длины связей $\text{SiC}(sp^3)$, $\text{SiC}(sp^2)$, $\text{SiC}(sp)$. Длина всех связей $\text{SiC}(sp)$ находится в пределах $1,821-1,852 \text{ \AA}$ (табл. 2). В соответствии с полученными данными в молекулах полидиорганосилэтинов $(\text{R}_2\text{SiC}\equiv\text{C})_n$ с $n = 4, 5, 6$ длина связи

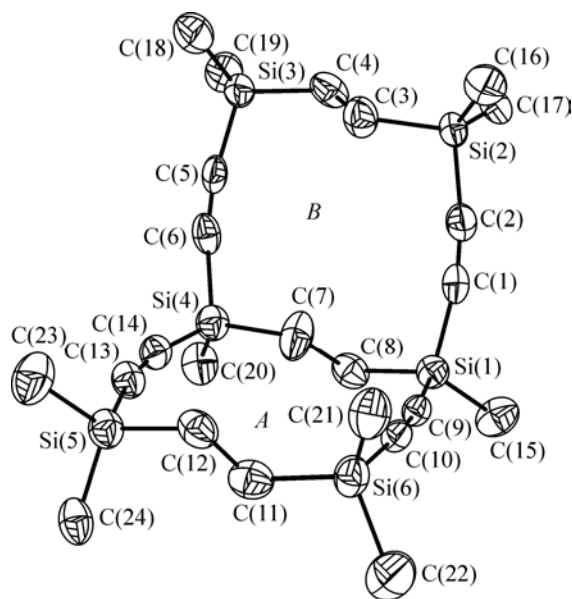


Рис. 1. Общий вид молекулы ГСДТ в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50 %

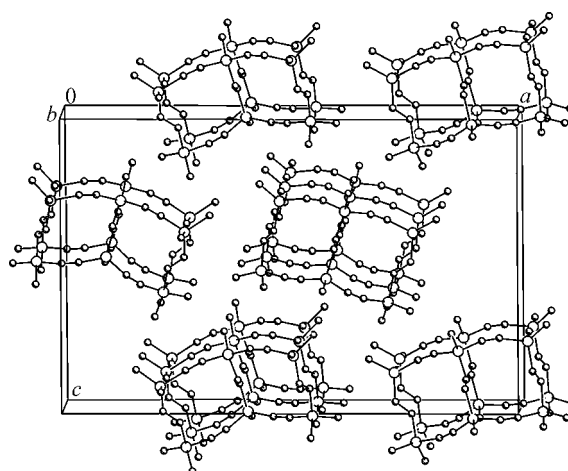


Рис. 2. Стопки, образованные молекулами ГСДТ вдоль кристаллографической оси *b*

Т а б л и ц а 1

Основные валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы (град.) в молекуле ГСДТ

Валентный угол	ω	Валентный угол	ω	Торсионный угол	ϕ
C(2)—C(1)—Si(1)	169,8(5)	C(7)—C(8)—Si(1)	111,3(3)	Si(1)—C(1)—C(2)—Si(2)	-11(5)
C(1)—C(2)—Si(2)	169,4(5)	C(10)—C(9)—Si(1)	172,0(4)	Si(2)—C(3)—C(4)—Si(3)	172,9(3)
C(4)—C(3)—Si(2)	131,6(5)	C(9)—C(10)—Si(6)	172,6(4)	Si(3)—C(5)—C(6)—Si(4)	4(5)
C(3)—C(4)—Si(3)	125,8(4)	C(12)—C(11)—Si(6)	128,0(4)	Si(4)—C(7)—C(8)—Si(1)	176,7(3)
C(6)—C(5)—Si(3)	171,4(5)	C(11)—C(12)—Si(5)	125,5(4)	Si(1)—C(9)—C(10)—Si(6)	21(6)
C(5)—C(6)—Si(4)	167,5(5)	C(14)—C(13)—Si(5)	167,6(5)	Si(6)—C(11)—C(12)—Si(5)	169,1(3)
C(8)—C(7)—Si(4)	122,6(4)	C(13)—C(14)—Si(4)	163,7(5)	Si(5)—C(13)—C(14)—Si(4)	8(3)

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей d , Å в молекуле ГСДТ

Связь	d	Связь	d	Связь	d
C(1)—C(2)	1,203(6)	Si(1)—C(15)	1,821(5)	Si(5)—C(13)	1,852(6)
C(3)—C(4)	1,258(7)	Si(1)—C(9)	1,842(5)	Si(6)—C(10)	1,825(5)
C(5)—C(6)	1,221(7)	Si(1)—C(8)	1,853(5)	Si(3)—C(4)	1,853(6)
C(7)—C(8)	1,510(7)	Si(2)—C(2)	1,838(6)	Si(2)—C(3)	1,871(6)
C(9)—C(10)	1,224(6)	Si(3)—C(5)	1,835(6)	Si(5)—C(12)	1,876(6)
C(11)—C(12)	1,315(6)	Si(4)—C(6)	1,826(6)	Si(6)—C(11)	1,858(6)
C(13)—C(14)	1,201(6)	Si(4)—C(14)	1,835(6)	Si—C _{Me}	1,845(6)
Si(1)—C(1)	1,840(6)	Si(4)—C(7)	1,847(6)		

SiC(sp) находится в пределах 1,808—1,847 Å, а тройных связей — 1,205—1,222 Å. Длина экзоциклических связей Si—CH₃ при $n = 4$ составляет 1,841—1,845 Å, при $n = 5$ — 1,818—1,854 Å, при $n = 6$ — 1,821—1,865 Å [15—17]. В молекуле Me₃SiC≡CSiMe₃ межатомное расстояние SiC(sp) 1,877 Å [22], т.е. намного длиннее. Тройные межуглеродные связи в ГСДТ (1,203—1,224 Å) и соединениях, приведенных в КБСД, соответствуют стандартным значениям для алкинов 1,20 Å [23]. Близкие значения длины тройных связей в молекуле ГСДТ и достаточно широкий разброс величин эндоциклических валентных углов свидетельствуют о наличии значительного стерического напряжения в обоих двенадцатичленных циклах *A* и *B*. Угол Si(4)C(7)C(8) больше тетраэдрического на 13°, что также указывает на существование стерического напряжения.

Усредненная длина эндоциклических связей SiC(sp^2) в обоих фрагментах SiCH=CHSi неодинакова — 1,855—1,874 Å (см. табл. 2). Длины двойных связей C(11)—C(12) в цикле *A* — 1,315 Å и C(3)—C(4) в цикле *B* — 1,258 Å — неодинаковы, что, очевидно, обусловлено различной конформацией этих циклов. В обоих случаях эти связи короче двойной связи в молекуле Me₃SiCH=CH₂ — 1,359 Å [24].

Две мостиковые связи SiC(sp^3) (точнее Si—CH₂) 1,847 и 1,853 Å — несколько короче, чем в ациклических кремнеорганических соединениях (1,87—1,88 Å) [20, 25]. В молекуле Me₃SiCH₂CH₂SiMe₃ длина связи Si—CH₂ составляет 1,870 Å [26]. Укорочение обеих связей в молекуле ГСДТ обусловлено напряженностью этой бициклической системы. Длина мостиковой одинарной связи —CH₂CH₂— (C(7)—C(8)) на 0,03 Å короче стандартного значения 1,54 Å.

Средняя длина всех экзоциклических связей SiC(sp^3) (Si—CH₃) равна 1,845 Å, т.е. несколько меньше стандартного значения (1,87—1,88 Å).

Межмолекулярные и внутримолекулярные контакты в кристалле ГСДТ находятся в пределах сумм ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов.

Молекулы ГСДТ образуют стопки вдоль кристаллографической оси *b* (рис. 2).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г., Павлов С.Ф. // Журн. общ. химии. – 1973. – **43**, № 8. – С. 1408.
2. Воронков М.Г., Ярош О.Г., Жилицкая Л.В. и др. // Металлоорг. химия. – 1991. – **4**, № 2. – С. 368 – 372.
3. Voronkov M., Yarosh O., Zhilitskaya L. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. – 1992. – **65**. – P. 33 – 42.
4. Ярош О.Г., Воронков М.Г., Бродская Э.И. // Успехи химии. – 1995. – **64**, № 9. – С. 896 – 912.
5. Воронков М.Г., Ярош О.Г., Орлова Т.М. и др. // Металлоорг. химия. – 1989. – **2**, № 2. – С. 466 – 468.
6. Воронков М.Г., Ярош О.Г., Туркина Г.Ю. и др. // Журн. общ. химии. – 1994. – **64**, № 3. – С. 435 – 436.
7. Ярош О.Г., Туркина Г.Ю., Витковский В.Ю. и др. // Там же. – 1989. – **59**, № 9. – С. 2039 – 2043.
8. Voronkov M.G., Yarosh O.G., Turkina G.Yu. et al. // J. Organomet. Chem. – 1990. – **389**, N 1. – P. 1 – 22.
9. Voronkov M.G., Yarosh O.G., Turkina G.Yu. // Ibid. – 1995. – **491**, N 1. – P. 215 – 217.
10. Воронков М.Г., Овчинников Ю.Э., Шкловер В.Е. и др. // Докл. АН СССР. – 1987. – **296**, № 1. – С. 130 – 133.
11. Замаев И.А., Овчинников Ю.Э., Шкловер В.Е. и др. // Металлоорг. химия. – 1988. – **1**, № 6. – С. 1265 – 1272.
12. Овчинников Ю.Э., Ярош О.Г., Воронков М.Г. и др. // Журн. структур. химии. – 1991. – **32**, № 2. – С. 116 – 124.
13. Овчинников Ю.Э., Стручков Ю.Т., Воронков М.Г. и др. // Металлоорг. химия. – 1992. – **5**, № 4. – С. 1280 – 1287.
14. Овчинников Ю.Э., Стручков Ю.Т., Ярош О.Г. и др. // Журн. структур. химии. – 1993. – **34**, № 2. – С. 139 – 149.
15. Bortolin R., Brown S.S.D., Parbhoo B. // Inorg. Chim. Acta. – 1989. – **158**, N 2. – P. 137 – 139.
16. Baumegger A., Hengge E., Gamper S. et al. // Monatsh. Chem. – 1991. – **122**, N 8-9. – S. 661 – 671.
17. Umto M., Saito T., Matsumoto H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2001. – **74**. – P. 2407 – 2408.
18. Ярош О.Г., Туркина Г.Ю., Витковский В.Ю. и др. // Журн. общ. химии. – 1994. – **64**, № 4. – С. 621 – 622.
19. Sheldrick G.M. SHELXTL-97. V 5.10. – 1997-Bruker AXS Inc., Madison. WI-53719. USA.
20. Cambridge Structural Database System. – 2005. – **5**. – P. 27.
21. Structure Correlation / Ed. Burgi H.B., Dunitz J.D. – N. Y.: VCH Publishers, 1994.
22. Traetteberg M., Bakken P., Jiebmán J.F., Hulce M. // J. Mol. Struct. – 1995. – **346**, N 2. – P. 101 – 104.
23. Pang Y.I., Schneider A., Barton T.J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1992. – **114**, N 12. – P. 4920 – 4921.
24. Page E.M., Rice D.A., Walsh R. et al. // J. Mol. Struct. – 1997. – **403**, N 3. – P. 199 – 206.
25. Лукевиц Э.Я., Пудова О.А., Стуркович Р.Я. Молекулярная структура кремнийорганических соединений. – Рига: Зинанте, 1988.
26. Овчинников Ю.Э., Ковязина Т.Г., Шкловер В.Е. и др. // Докл. АН СССР. – 1987. – **297**, № 1. – С. 108 – 111.