

УДК 548.737

ПОСВЯЩАЕТСЯ 65-ЛЕТИЮ ПРОФЕССОРА РАФАЭЛЯ ТАБАКЧИ

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛОКСАНОВ.
III. СТРОЕНИЕ И КОНФИГУРАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ
ТЕТРА- И ПЕНТАСИЛОКСАНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА АТОМАХ КРЕМНИЯ**© 2007 С.Т. Малиновский^{1*}, А.Т. Валлина², Е. Штокли-Еванс²¹Институт химии АН РМ, Кишинев, Республика Молдова²Институт химии Ньюшательского университета, Швейцария

Статья поступила 12 января 2006 г.

Методом рентгеноструктурного анализа изучено строение шести тетра- и одного пентасилоксанового соединений, отличающихся природой и местом расположения присоединенных к атому кремния органических (Me — метил, Ph — фенил, mPh — метоксифенил, 2mPh — диметоксифенил, 3mPh — триметоксифенил и C₄H₆N — дипропилциан) заместителей. Проведен расчет зарядового состояния атомов в силоксановых молекулах и показано влияние кислородсодержащих радикалов на изменение длины связи Si—O и валентного угла Si—O—Si, влияющего на конфигурацию тетра- и пентасилоксановых фрагментов.

Ключевые слова: циклические силоксаны, органические заместители, межатомные расстояния, водородная связь.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность использования силоксанов в качестве "строительных блоков" для получения высокомолекулярных кремнийорганических полимерных соединений, привлекающих внимание своими уникальными физико-химическими свойствами (термоокислительной, ультрафиолетовой, радиационной стабильностью, различной температурой плавления, негорючестью), во многом зависит от строения и конфигурации их макромолекул [1]. Проведенные ранее исследования силоксанов показали возможность образования как "открытых", так и "циклических" типов структур, содержащих в своем составе (3—5) повторяющихся SiO единиц, отличающихся различными органическими заместителями на атомах кремния [2—29]. Сравнение основных характеристик изученных ранее силоксанов, к которым можно отнести длину связи Si—O, валентный угол Si—O—Si и, как следствие последнего, конфигурацию силоксанового остова, указывают на их заметное отличие друг от друга. Так, например, в простейших "коротких" линейных силоксанах, к которым можно отнести гексаметилдисилоксан [2, 3], длины связи Si—O равны 1,626 и 1,634 Å, валентный угол Si—O—Si составляет 148,2°. В соединении тетраметилдисилоксандиола [4, 5] величина связи Si—O практически не отличается от 1,624, 1,631 Å [2, 3], в то время как в диольных фрагментах этой структуры межатомное расстояние Si—OH увеличивается до 1,644 Å, при этом валентный угол Si—O—Si уменьшается до 141,4°. Было показано, что с увеличением числа единиц SiO, в соединениях трисилоксан-1,5-диолов, в зависимости от величины и природы присоединенных к атому кремния органических заместителей

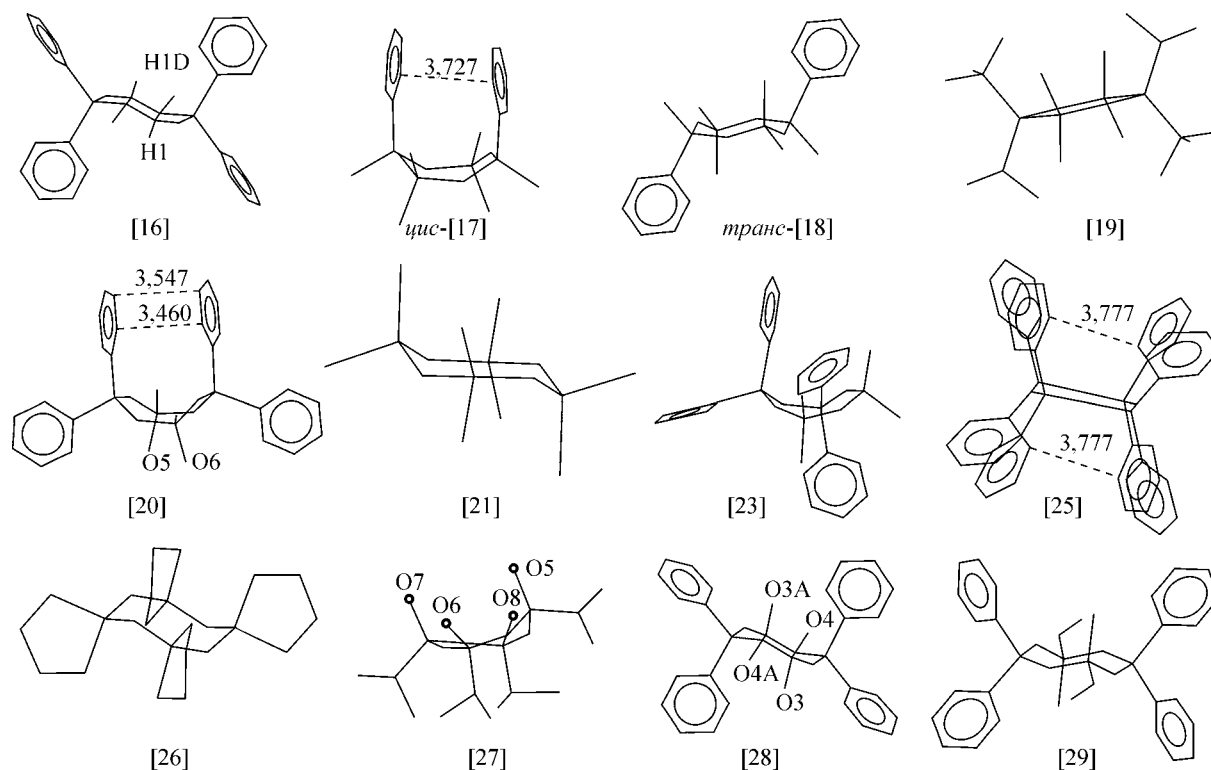
* E-mail: stanis@dnt.md

тителей, наблюдается образование двух типов "открытых" структур, отличающихся друг от друга различными расстояниями между атомами кислорода диольных фрагментов. С одной стороны (тип 1), эти расстояния находятся в пределах 2,737(3)—2,805(3) Å, с возможной реализацией между ними внутримолекулярной водородной связи O—H...O 2,737(2) Å [5, 6]. С другой стороны (тип 2), эти расстояния колеблются в пределах от 4,133(2) до 5,187(2) Å, при этом связь Si—O может укорачиваться до 1,594(4) Å, а валентный угол Si—O—Si — увеличиваться до 174,7(3)°.

Исследования циклических трисилоксанов [7—14], содержащих в своем составе различную комбинацию присоединенных к атому кремния органических радикалов ^tBu, Me, Ph, *p*-Tol, находящихся в различных положениях цикла Si₃O₃, указывают на их неоднозначное влияние на значение связи Si—O, величина которой колеблется в пределах 1,625—1,665 Å.

Большая гибкость угла Si—O—Si позволяет объяснить некоторые особенности конфигурации циклических фрагментов. Шестичленные углеродсодержащие трисилоксановые циклы за счет заниженных значений (125—135°) углов Si—O—Si по сравнению с линейными силоксанами — почти плоские и проявляют тенденцию к конформации *полукресла*. Использование в трисилоксановых молекулах стерически более емких диметокси- и триметоксифенильных заместителей в отдельных случаях приводит к существенному изменению величины связи кремний—кислород, значение которой, например в соединении 1,5-дитриметоксифенил-1,3,5-триметил-3-фенил-трициклосилоксана (триметоксифенильные радикалы расположены в *цис*-положении), уменьшается до 1,607(5) Å, что не является характерным для изученных ранее трисилоксановых соединений (см. часть II) [15].

С увеличением числа звеньев до восьми Si₄O₄ с различной комбинацией органических заместителей (H, OH, Me, Ph, ^tBu, ⁱPr) на атомах кремния (структурная схема 1), приводит к заметному (по сравнению с циклами Si₃O₃) увеличению углов Si—O—Si от 139,3 до 164,2° [16—29]. Значения этих углов не допускают образования плоского цикла, он оказывается складчатым, и, как было показано в [23], может приобретать различные конформации: *седла*, *ванны*, *кресла*, *короны*, для каждой из которых возможны свои точечные группы симметрии (схема 2).



Структурная схема 1

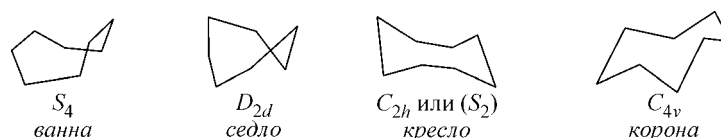


Схема 2

При этом в зависимости от природы углеродсодержащего заместителя на атоме кремния длина связи Si—O изменяется от 1,574 до 1,639 Å. На структурной схеме 1 атомы водорода для удобства не приведены.

С целью выяснения влияния органических заместителей различной стерической и химической природы на атомах кремния на изменение длины связи Si—O и валентного угла Si—O—Si, ответственного за конфигурацию циклического фрагмента Si₄O₄, нами было предпринято рентгеноструктурное исследование шести тетрасилоксановых соединений I—VI:

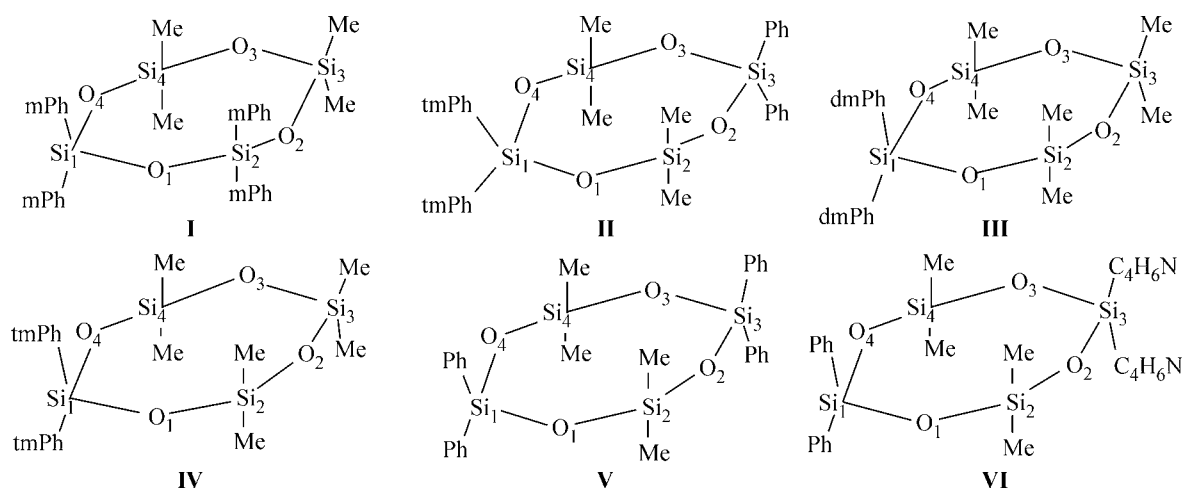


Схема 3

1,1,2,2-тетраметоксифенил-3,3,4,4-тетраметилтетрасилоксан (I), 1,1-дитриметокси-2,2,4,4-тетраметил-3,3-дифенилтетрасилоксан (II), 1,1-дидиметоксифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилтетрасилоксан (III), 1,1-дитриметоксифенил-2,2,3,3,4,4-гексаметилтетрасилоксан (IV), 1,1,3,3-тетрафенил-2,2,4,4-тетраметилтетрасилоксан (V), 1,1-дифенил-2,2,4,4-тетраметил-3,3-дипропилианат-тетрасилоксан (VI) (схема 3). В литературе отсутствовали данные по строению и конфигурации дискретных циклических пентасилоксановых молекул Si₅O₅. Поэтому нами было исследовано строение соединения 1,1-дитриметокси-2,2,3,3,4,4,5,5-октаметилпентасилоксан (VII).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурный эксперимент проведен на автоматическом дифрактометре Stoe Mark II (MoK_α-излучение). Структуры расшифрованы и уточнены прямым методом в рамках программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [10]. Положение неводородных атомов уточняли в полноматричном анизотропном приближении, атомы водорода локализованы из разностных Фурье-синтезов, частично фиксированы $U_{iso} = 1,5(U_{eq}-O-атом) \text{ \AA}^2$. Основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Строение независимых молекул I—VII представлено на рисунке. Тетрагональная координация атома кремния 2O₂C образована двумя атомами O силоксанового цикла и двумя атомами углерода, принадлежащими метильным (Me), фенильным (Ph), метоксифенильным (mPh), диметоксифенильным (2mPh) или триметоксифенильным (3mPh) радикалам. Межатомные расстояния Si—C заметно отличаются друг от друга. Так, например, в соединении I длина связи

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения структур I—VII

| Соединение | I | II |
|---------------------------------------|--|--|
| Эмпирическая формула | $C_{32}H_{40}O_8Si_4$ | $C_{34}H_{44}O_{10}Si_4$ |
| Молекулярная масса | 665,00 | 725,05 |
| Температура, К | 223(2) | 223(2) |
| Длина волны | 0,71073 | 0,71073 |
| Сингония, пр. группа | Моноклинная, $P2_1/n$ | Моноклинная, $P2_1/c$ |
| $a, b, c, \text{Å}$ | 15,083(2), 11,755(1), 21,273(3) | 10,670(2), 9,487(2), 37,291(5) |
| $\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$ | 90, 107,28(1), 90 | 90, 96,88(2), 90 |
| $V, \text{Å}^3$ | 3601,4(7) | 3747,5(1) |
| $Z, \rho(\text{выч.}) \text{ г/см}^3$ | 4, 1,226 | 4, 1,285 |
| Размеры кристалла, мм | 0,65×0,50×0,35 | 0,76×0,76×0,76 |
| Коэф. абсорбции, мм^{-1} | 0,210 | 0,212 |
| Диапазон θ , град. | 2,00—25,88 | 2,10—25,48 |
| $F(000)$ | 1408 | 1536 |
| Интервал индексов | $-18 < h < 18, -14 < k < 14, -25 < l < 26$ | $-12 < h < 12, 0 < k < 11, 0 < l < 45$ |
| Число наблюдаемых рефлексов | 6941 | 6956 |
| Число уточняемых параметров | 405 | 472 |
| GOOF по $F^2(S)$ | 0,953 | 1,145 |
| R -фактор [$I > 4\sigma(I)$] | $R1 = 0,0660, wR2 = 0,1397$ | $R1 = 0,0688, wR2 = 0,1356$ |
| R -фактор (по всему массиву) | $R1 = 0,0927, wR2 = 0,1502$ | $R1 = 0,1179, wR2 = 0,1706$ |
| Соединение | III | IV |
| Эмпирическая формула | $C_{22}H_{36}O_8Si_4$ | $C_{24}H_{40}O_{10}Si_4$ |
| Молекулярная масса | 540,87 | 600,92 |
| Температура, К | 223(2) | 293(2) |
| Длина волны | 0,71073 | 0,71073 |
| Сингония, пр. группа | Триклинная, $P-1$ | Ромбическая, $P bca$ |
| $a, b, c, \text{Å}$ | 8,788(1), 10,457(1), 17,717(1) | 8,975(1), 22,198(1), 32,631(2) |
| $\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$ | 102,25(1), 96,89(1), 103,43(1) | 90, 90, 90 |
| $V, \text{Å}^3$ | 1522,9(2) | 6501,0 |
| $Z, \rho(\text{выч.}) \text{ г/см}^3$ | 2, 1,180 | 8, 1,228 |
| Размеры кристалла, мм | 0,76×0,57×0,34 | 0,72×0,46×0,15 |
| Коэф. абсорбции, мм^{-1} | 0,233 | 0,230 |
| Диапазон θ , град. | 2,07—25,48 | 1,83—24,98 |
| $F(000)$ | 576 | 2560 |
| Интервал индексов | $-10 < h < 10, -12 < k < 12, 0 < l < 21$ | $0 < h < 10, 0 < k < 26, 0 < l < 38$ |
| Число наблюдаемых рефлексов | 5650 | 5709 |
| Число уточняемых параметров | 337 | 356 |
| GOOF по $F^2(S)$ | 1,068 | 0,810 |
| R -фактор [$I > 4\sigma(I)$] | $R1 = 0,0589, wR2 = 0,1351$ | $R1 = 0,0603, wR2 = 0,0596$ |
| R -фактор (по всему массиву) | $R1 = 0,0785, wR2 = 0,1509$ | $R1 = 0,2428, wR2 = 0,0853$ |
| Соединение | V | VI |
| 1 | 2 | 3 |
| Эмпирическая формула | $C_{28}H_{32}O_4Si_4$ | $C_{24}H_{34}O_4Si_4$ |
| Молекулярная масса | 544,90 | 526,89 |

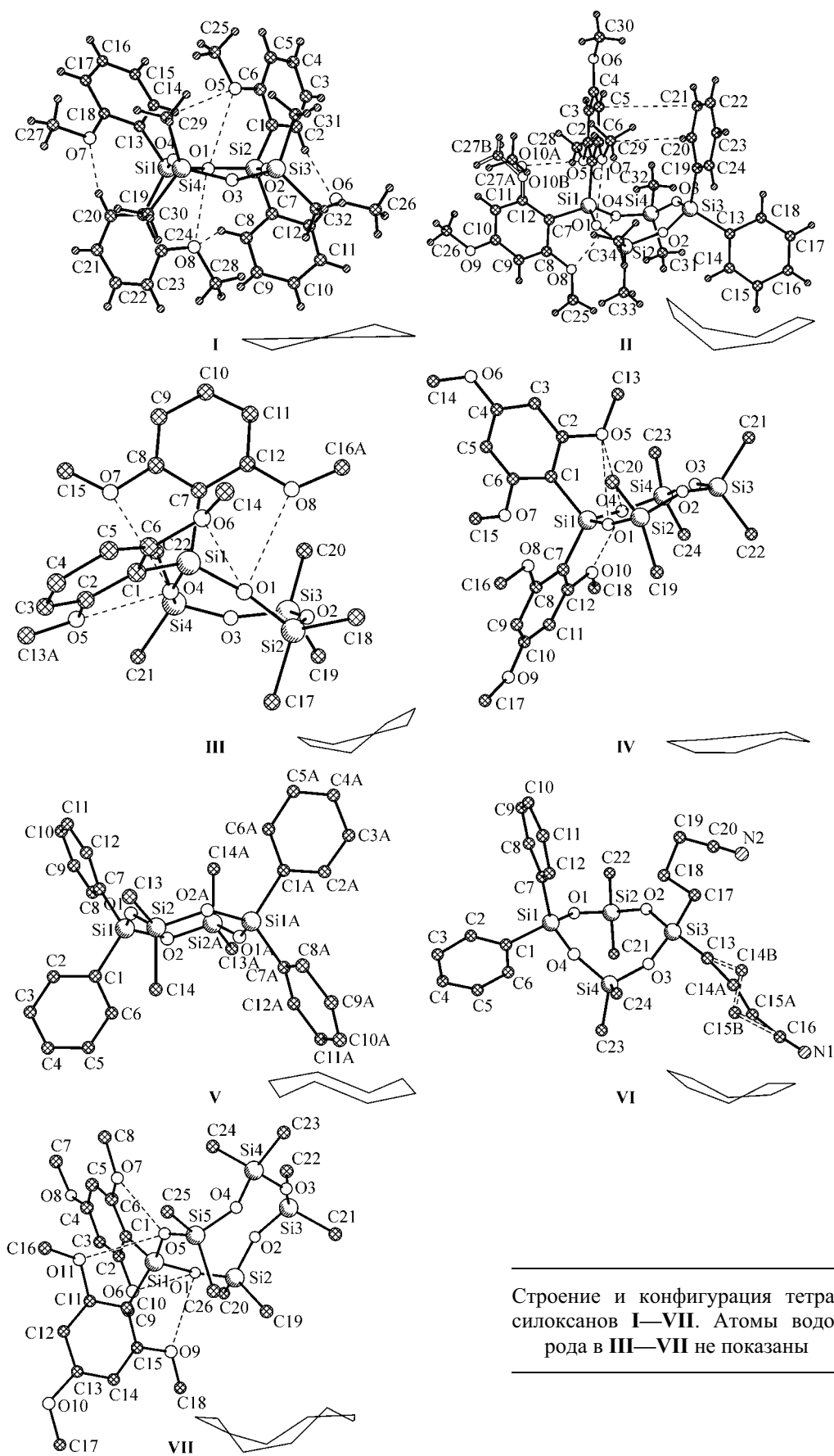
О к о н ч а н и е т а б л . 1

| 1 | 2 | 3 |
|--|---|---|
| Температура, К | 293(2) | 293(2) |
| Длина волны | 0,71073 | 0,71073 |
| Сингония, пр. группа | Триклинная, <i>P</i> -1 | Триклинная, <i>P</i> -1 |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å | 9,221(1), 9,335(1), 10,083(2) | 9,383(1), 9,586(1), 18,326(1) |
| α , β , γ , град. | 69,37(6), 77,79(7), 68,47(1) | 76,07(1), 84,21(2), 76,63(1) |
| <i>V</i> , Å ³ | 752,2(2) | 1479,2(2) |
| <i>Z</i> , ρ (выч.) г/см ³ | 2, 2,406 | 2, 1,183 |
| Размеры кристалла, мм | 0,40×0,42×0,34 | 0,68×0,38×0,15 |
| Коэф. абсорбции, мм ⁻¹ | 0,455 | 0,231 |
| Диапазон θ , град. | 2,17—25,48 | 2,29—25,50 |
| <i>F</i> (000) | 576 | 560 |
| Интервал индексов | -10 < <i>h</i> < 11, -10 < <i>k</i> < 11, 0 < <i>l</i> < 12 | -11 < <i>h</i> < 11, -11 < <i>k</i> < 11, 0 < <i>l</i> < 22 |
| Число наблюдаемых рефлексов | 2805 | 5506 |
| Число уточняемых параметров | 166 | 330 |
| GOOF по <i>F</i> ² (<i>S</i>) | 1,082 | 1,098 |
| <i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 4 σ (<i>I</i>)] | <i>R</i> 1 = 0,0391, <i>wR</i> 2 = 0,0963 | <i>R</i> 1 = 0,0573, <i>wR</i> 2 = 0,1142 |
| <i>R</i> -фактор (по всему массиву) | <i>R</i> 1 = 0,0504, <i>wR</i> 2 = 0,1044 | <i>R</i> 1 = 0,0834, <i>wR</i> 2 = 0,1316 |

| Соединение | VII |
|--|---|
| Эмпирическая формула | C ₂₄ H ₃₄ N ₂ O ₄ Si ₄ |
| Молекулярная масса | 675,08 |
| Температура, К | 223(2) |
| Длина волны | 0,71073 |
| Сингония, пр. группа | Триклинная, <i>P</i> -1 |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å | 9,954(1), 12,520(1), 15,032(1) |
| α , β , γ , град. | 106,88(1), 95,79(1), 93,96(1) |
| <i>V</i> , Å ³ | 1773,9(2) |
| <i>Z</i> , ρ (выч.) г/см ³ | 2, 1,264 |
| Размеры кристалла, мм | 0,40×0,30×0,08 |
| Коэф. абсорбции, мм ⁻¹ | 0,252 |
| Диапазон θ , град. | 2,36—25,86 |
| <i>F</i> (000) | 720 |
| Интервал индексов | 11 < <i>h</i> < 11, -15 < <i>k</i> < 15, -18 < <i>l</i> < 18 |
| Число наблюдаемых рефлексов | 13970 / 6404 [<i>R</i> (int) = 0,0576] |
| Число уточняемых параметров | 379 |
| GOOF по <i>F</i> ² (<i>S</i>) | 0,855 |
| <i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 4 σ (<i>I</i>)] | <i>R</i> 1 = 0,0411, <i>wR</i> 2 = 0,0910 |
| <i>R</i> -фактор (по всему массиву) | <i>R</i> 1 = 0,0775, <i>wR</i> 2 = 0,0987 |

Si—C_{mPh} колеблется в пределах от 1,854(3) до 1,863(3) Å, в то время как Si—C_{Me} — в пределах 1,824(5)—1,848(7) Å, значения тетраэдрических углов при атоме Si находятся в пределах от 106,0(1) до 114,4(1)°, что хорошо согласуется с данными, приведенными в [16—29]. В соединении III длина связи Si—C_{2mPh} достигает величины 1,880(3) Å.

Как было отмечено ранее, основными геометрическими параметрами силоксанов являются валентные углы Si—O—Si и межатомные расстояния Si—O. В зависимости от природы и количества присоединенных к атому кремния органических заместителей в исследованных I—VI



Строение и конфигурация тетра-
силосанов I—VII. Атомы водо-
рода в III—VII не показаны

Основные расстояния (Å) и валентные углы (град.) в I—VI

| Связь / угол | I | II | III | IV | V | VI |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Si(1)—O(1) | 1,629(2) | 1,621(3) | 1,617(2) | 1,603(3) | 1,626(1) | 1,617(3) |
| Si(1)—O(2) | — | — | — | — | 1,624(1) | — |
| Si(1)—O(4) | 1,608(2) | 1,621(3) | 1,610(2) | 1,609(3) | — | 1,618(2) |
| Si(2)—O(1) | 1,627(2) | 1,621(3) | 1,602(2) | 1,601(3) | 1,631(2) | 1,621(2) |
| Si(2)—O(2) | 1,610(2) | 1,626(3) | 1,616(3) | 1,627(3) | — | 1,625(2) |
| Si(2)—O(2) ^{#1} | — | — | — | — | 1,629(1) | — |
| Si(3)—O(2) | 1,581(2) | 1,615(3) | 1,607(3) | 1,615(3) | — | 1,625(2) |
| Si(3)—O(3) | 1,636(2) | 1,623(3) | 1,604(3) | 1,597(4) | — | 1,613(3) |
| Si(4)—O(4) | 1,611(2) | 1,609(3) | 1,597(2) | 1,598(3) | — | 1,618(2) |
| Si(4)—O(3) | 1,631(2) | 1,626(3) | 1,619(3) | 1,606(4) | — | 1,613(3) |
| O(1)—Si(1)—O(2) | — | — | — | — | 110,6(1) | — |
| O(1)—Si(1)—O(4) | 110,8(1) | 108,4(2) | 106,7(1) | 107,8(2) | — | 111,0(1) |
| O(1)—Si(2)—O(2) | 110,4(1) | 110,8(2) | 110,6(1) | 109,7(2) | — | 109,0(1) |
| O(1)—Si(2)—O(2) ^{#1} | — | — | — | — | 107,7(1) | — |
| O(2)—Si(3)—O(3) | 108,7(1) | 110,6(2) | 111,5(2) | 111,4(2) | — | 109,7(1) |
| O(4)—Si(4)—O(3) | 109,1(1) | 109,5(2) | 109,2(1) | 111,5(2) | — | 108,2(1) |
| Si(1)—O(1)—Si(2) | 141,3(1) | 144,0(2) | 147,4(2) | 161,9(2) | — | 151,1(2) |
| Si(1)—O(2)—Si(2) ^{#1} | — | — | — | — | 142,9(1) | — |
| Si(3)—O(2)—Si(2) | 175,1(1) | 157,7(2) | 149,5(2) | 146,9(2) | — | 143,9(2) |
| Si(3)—O(3)—Si(4) | 138,3(2) | 142,8(2) | 149,0(2) | 155,3(3) | — | 158,1(2) |
| Si(4)—O(4)—Si(1) | 162,2(1) | 148,9(2) | 154,8(2) | 156,4(2) | — | 154,4(2) |

Примечание. Элемент преобразования симметрии ^{#1} $-x, -y, -z+1$.

тетрасилоксановых циклах величины межатомных расстояний Si—O и валентных углов Si—O—Si лежат в интервале 1,581(2)—1,631(2) Å и 138,3(1)—175,1(1)° (табл. 2). Наибольшее увеличение валентного угла Si—O—Si до 175,1(1)° и укорачивание связи Si—O до 1,581(2) Å наблюдается в соединении I. В этом случае к двум смежным атомам кремния, находящимся в положениях 1 и 2 тетрасилоксанового цикла, присоединено максимальное количество стерически емких кислородсодержащих dmPh радикалов, остальные атомы Si заняты диметильными группами. Квантовохимический расчет для I—VI в рамках программы GAUSSIAN-98w [30], как и в случае исследования трисилоксановых соединений [15] (часть II), показал увеличение заряда до 1,53 ат. ед. на атомах кремния с кислородсодержащими радикалами по сравнению с зарядом 1,39 ат. ед. в случае присутствия углеродсодержащих заместителей. Вероятно, изменение зарядового состояния атома кремния не может не сказаться на распределении электронной плотности в силоксановом цикле, которое приводит к некоторому изменению расстояний и валентных углов. Очевидно, как и в случае исследования трисилоксановых молекул [15], можно предположить, что укорачивание связи Si2—O2 до 1,581(2) Å связано с повышением ее кратности за счет π -составляющей, возникающей в результате акцептирования одной из неподеленных пар кислорода со свободными 3d-орбиталями кремния за счет $d_{\pi}(\text{Si})-p_{\pi}(\text{O})$ -взаимодействия, однако при этом нельзя не учитывать внутримолекулярные и невалентные взаимодействия, возникающие в тетрасилоксановых молекулах.

В I на двух смежных атомах кремния Si1 и Si2 четыре mPh радикала расположены попарно в *цис*-положении относительно плоскости тетрасилоксанового цикла. Диэдральный угол, образованный метоксифенильными заместителями, находящимися в *цис*-положении, равен 67,9(1) и 77,7(1)°. Это является следствием внутримолекулярных взаимодействий типа C—H...O, возникающих между смежными mPh радикалами C2—H2...O6, C8—H8...O8, C14—H14...O5

Т а б л и ц а 3

Отклонения атомов (Å) в I—VI от среднеквадратичной плоскости, образованной атомами кремния

| Атомы | I | II | III | IV | V | VI |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Si(1)* | 0,005(1) | 0,473(1) | 0,399(1) | -0,031(1) | 0 | -0,400(1) |
| Si(2)* | -0,005(1) | -0,461(1) | -0,402(1) | 0,031(1) | 0 | 0,410(1) |
| Si(3)* | 0,005(1) | 0,461(1) | 0,400(1) | -0,032(1) | 0 | -0,405(1) |
| Si(4)* | -0,005(1) | -0,474(1) | -0,397(1) | 0,031(1) | 0 | 0,396(1) |
| O(1) | 0,014(2) | 0,111(3) | 0,078(2) | 0,127(3) | 0,363(1) | 0,043(3) |
| O(2) | -0,248(2) | -0,325(3) | 0,200(3) | -0,326(4) | -1,609(2) | -0,367(3) |
| O(3) | 0,348(3) | 0,324(4) | -0,241(3) | -0,190(4) | 0,363(1) | 0,104(3) |
| O(4) | 0,028(2) | -0,128(4) | -0,269(2) | 0,109(4) | -1,609(2) | -0,127(3) |

и C20—H20...O7, длина водородных связей 3,372(3), 3,240(2), 3,433(3) и 3,461 Å. Кроме того, реализуется внутримолекулярная H-связь между атомом углерода mPh радикала и атомом кислорода силоксанового цикла C13—H13...O4 3,469(5) Å (расстояние H13...O4 2,76 Å, угол при атоме водорода 130,1°). В структуре наблюдается отталкивание между атомами кислорода метоксифенильной группы и атомом кислорода тетрасилоксанового цикла, расстояния O1...O8 и O1...O5 равны 3,092(2) и 3,022(2) Å соответственно. По всей видимости, суммарный эффект вышеописанных взаимодействий оказывает существенное влияние на конфигурацию силоксанового цикла, длину связи Si—O и величину валентного угла Si—O—Si. Необходимо отметить, что внутримолекулярные отталкивания типа O...O наблюдаются и в II—IV, содержащих в своем составе заместители 2mPh и 3mPh на атоме кремния. При этом расстояния O...O лежат в пределах 2,797(2)—3,013(3) Å.

В структурно изученных тетрасилоксановых соединениях I—VI наибольший интерес представляет конфигурация восьмичленного цикла Si₄O₄, которая находится в прямой зависимости от величины углов Si—O—Si. Интервал колебаний последних значительно выше, чем в трисилоксанах, и составляет 141,3(1)—175,1(1)°.

Сильно отличающиеся значения эндоциклических углов при атомах кислорода в силоксановых циклах во многом зависят от взаимодействий, осуществляемых между валентно не связанными радикалами и вкладом дополнительного взаимодействия с участием *d*-электронов атомов Si силоксановых I—VII циклов. Четыре атома кремния в I находятся практически в одной плоскости с расстоянием атомов кислорода O1, O2, O3 и O4 от плоскости Si₄ на величины соответственно равные 0,014(2), -0,248(2), 0,348(2) и -0,128(4) Å, в результате конформация тетрасилоксанового цикла может быть описана как *плоское кресло* с симметрией C_{2h}. В II четыре атома Si образуют уплощенный тетраэдр, выход последних из образованной ими среднеквадратичной плоскости Si₄ составляет 0,437(1), -0,461(1), 0,461(1) и -0,474(1) Å (табл. 3), расстояния Si—Si находятся в пределах 3,080(3)—3,179(3) Å, в этом случае конформация цикла "ваннообразна" с симметрией S₄. Аналогичная конфигурация силоксанового цикла наблюдается в соединении III. Использование в качестве заместителей на атоме Si3 дипропилицианового радикала в VI, как и во всех выше описываемых структурах, не приводит к образованию межмолекулярных взаимодействий, не превышающих суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, конформация силоксанового цикла "ваннообразна" и не отличается от наблюдаемой в II и III. В центросимметричной молекуле V все атомы Si лежат в одной плоскости, выход атомов кислорода из этой плоскости составляет 0,363(1) и -1,609(2) Å (см. табл. 3). Конфигурация цикла приобретает "креслообразную" форму с точечной симметрией S₂.

В структурно исследованном десятичленном силоксановом соединении 1,1-дитриметокси-2,2,3,3,4,4,5,5-октаметилпентасилоксан VII (количество единиц SiO равно 5) конформация циклического фрагмента Si₅O₅ существенно отличается от конформаций три- и тетрасилоксановых соединений. Выход атомов кремния из среднеквадратичной плоскости Si₅ составляет 0,699(1), -0,456(1), 0,070(1), 0,363(1) и -0,676(1) Å, с чередованием торсионных углов Si—O—Si—O и O—Si—O—Si -78,6(9), 30,7(9), 109,9(3), -75,6(3), -41,1(3), 90,3(3), -117,4(7), 27,2(4), 100,2(2)

и $-50,1(2)^\circ$. Результат такого чередования показывает, что десятичленный силоксановый цикл менее напряжен и его конформация может быть описана как "твистованная". Используя терминологию "действительных" и "мнимых" углов, предложенную Дейлом для описания макроциклических соединений [31], такую конформацию, очевидно, еще можно описать как [4 6]. Значения расстояний Si—O и эндоциклических углов Si—O—Si ($1,594(2)$ — $1,627(3)$ Å и $137,6(1)$ — $171,0(1)^\circ$ соответственно) мало отличаются от подобных величин, найденных в тетрасилоксановых молекулах I—VI. При этом наибольшее значение валентного угла Si1—O1—Si2 ($171,0(1)^\circ$) относится к атому кислорода, находящемуся рядом с атомом Si1, к которому присоединены два триметоксифенильных радикала. Аналогично I—VI атомы кислорода радикалов 3mPh в VII участвуют в образовании отгалкивающего взаимодействия с атомами кислорода силоксанового цикла O1...O6 $2,990(3)$, O1...O9 $2,862(3)$, O5...O7 $2,876(3)$ и O5...O11 $2,923(3)$ Å, оказывая существенное влияние на его конфигурацию.

Авторы выражают свою благодарность профессору Рафаэлю Табакчи (Raphael Tabacchi) и его сотрудникам из Ньюшательского Университета за предоставленные для структурного исследования соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lukevich E., Pudova O., Sturkovich R. // Molecular Structure of Organosilicons. – 1989. Ellis. Horwood. Chichesrer. UK. Ch. 3. – P. 175 – 190.
2. Barrow M.J., Ebsworth E.A., Harding M.M. // Acta Crystallogr. Sect. B. – 1979. – 35. – P. 2093 – 2099.
3. Чернега А. Н., Антупин М.Ю., Стручков Ю.Т. и др. // Укр. хим. журн. – 1993. – 59. – С. 196 – 202.
4. Lickiss P.D., Redhouse A.D., Tomplison R.J. et al. // J. Organomet. Chem. – 1993. – 453. – P. 13 – 19.
5. Graalman O., Klingebiel U., Clegg W., Sheldrick G.M. // Chem. Ber. – 1984. – 117. – P. 2988 – 2997.
6. Малиновский С.Т., Валлина А.Т., Штокли-Эванс Е. // Журн. структур. химии. – 2006. – 47. – С. 1137 – 1142.
7. Clegg W. // Acta Crystallogr., Sect. B. – 1982. – 38. – P. 1648 – 1652.
8. Шкловер В.Е., Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т. и др. // Журн. структур. химии. – 1974. – 15. – С. 841 – 849.
9. Бокий Н.Г., Захарова Г.Н., Стручков Ю.Т. // Там же. – 1972. – 13. – P. 291 – 297.
10. Tomlins P.E., Ludon J.E., Akrigg D., Sheldrick B. // Acta Crystallogr., Sect. C. – 1985. – 41. – P. 292 – 298.
11. Овчинников Ю.Э., Стручков Ю.Т., Бузин М.И., Папков В.С. // Высокомолекул. соединения. Серия А. – 1997. – 39. – С. 430 – 437.
12. Овчинников Ю.Э., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т. и др. // Металлоорган. химия. – 1988. – 1. – С. 1126 – 1135.
13. Шкловер В.Е., Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т. и др. // Журн. структур. химии. – 1974. – 15. – P. 90 – 98.
14. Schmidt-Base D., Klingebiel U. // Chem. Ber. – 123. – P. 449 – 453.
15. Малиновский С.Т., Валлина А.Т., Штокли-Эванс Е. // Журн. структур. химии. – 2006. – 47. – С. 1143 – 1149.
16. Ovchinnikov Yu.E., Shklover V.E., Struchkov Yu.T. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1985. – 524. – P. 75 – 81.
17. Caristrom D., Falkenberg G. // Acta Chem. Skand. – 1973. – 27. – P. 1203 – 1210.
18. Soderholm M., Caristrom D. // Acta Chem. Skand. B. – 1977. – 31. – P. 193 – 199.
19. Egert E., Haase M., Klingebiel U. et al. // J. Organomet. Chem. – 1986. – 315. – P. 19 – 26.
20. Шкловер В.Е., Дубчак И.Л., Стручков Ю.Т. и др. // Журн. структур. химии. – 1981. – 22. – С. 99 – 103.
21. Steinfink H., Post B., Fankuchen I. // Acta Crystallogr. – 1955. – 8. – P. 420 – 428.
22. Wendler C., Reinke H., Kelling H. // J. Organomet. Chem. – 2001. – 626. – P. 53 – 60.
23. Шкловер В.Е., Калинин А.Е., Гусев А.И. и др. // Журн. структур. химии. – 1973. – 14. – С. 692 – 699.
24. Unno M., Takada K., Matsumoto H. // Chem. Lett. – 1998. – P. 489 – 496.
25. Овчинников Ю.Е., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т. и др. // Металлоорг. химия. – 1. – С. 1117 – 1120.
26. Hensen K., Gebhardt F., Kettner M. et al. // Acta Crystallogr. Sect. C. – 1997. – 53. – P. 1867 – 1875.
27. Unno M., Takada K., Matsumoto H. // Chem. Lett. – 2000. – P. 242 – 248.
28. Шкловер В.Е., Дубчак И. Л., Стручков Ю.Т. и др. // Журн. структур. химии. – 1981. – 22. – С. 104 – 112.
29. Овчинников Ю.Е., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т. и др. // Там же. – 1986. – 27. – С. 134 – 141.
30. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN-98, Revision A.9 – Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 1998.
31. Dale J. // Acta Chem. Scand. – 1973. – 27. – P. 1115 – 1129.