

УДК 541.272:548.737

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 1-МЕТИЛ-1-ФТОРКВАЗИСИЛАТРАНА  
(2-МЕТИЛ-2-ФТОР-1,3-ДИОКСА-6-АЗА-2-СИЛАЦИКЛООКТАНА)**© 2008 А.А. Корлюков<sup>1</sup>, М.Г. Воронков<sup>2\*</sup>, Э.А. Зельбст<sup>3</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<sup>3</sup>Иркутский государственный педагогический университет

Статья поступила 21 декабря 2007 г.

Методом рентгеновской дифракции установлена молекулярная структура 1-метил-1-фторквазисилатрана (2-метил-2-фтор-1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктана)  $\text{MeFSi} \times (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$  (**I**) при 100 К. Координационный полиэдр атома кремния в этой молекуле — несколько искаженная тригональная бипирамида, в аксиальном положении которой находятся высокоэлектроотрицательный атом фтора и группа NH, а в трех вершинах экваториальной плоскости бипирамиды — два эндоциклических атома кислорода и группа  $\text{CH}_3$ . Аксиальный угол  $\text{N} \rightarrow \text{SiF}$  составляет  $171^\circ$ . Длина трансаннулярной донорно-акцепторной связи  $\text{N} \rightarrow \text{Si}$  ( $2,058 \text{ \AA}$ ) столь же мала, как в 1-фторсилатране. Аксиальная связь  $\text{F} - \text{Si}$  ( $1,660 \text{ \AA}$ ) длиннее, чем в 1-фторсилатране и в соединениях тетраэдрического кремния.

**Ключевые слова:** 1-метил-1-фторквазисилатран, 2-метил-2-фтор-1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктан, молекулярная структура, рентгеновская дифракция.

Кремнийорганические производные 1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктана, отвечающие общей формуле  $\text{XYSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}$  [1—4], названы нами квазисилатранами [5, 6], так как их молекулярная структура подобна силатранам [7—9], из гетероциклического скелета которых удалено одно ребро  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ , но сохраняется трансаннулярная донорно-акцепторная связь  $\text{N} \rightarrow \text{Si}$  и пентакоординация атома кремния. По данным ЯМР [10—12] и ИК спектроскопии [11, 13—16] эта структура обычно сохраняется и в растворе.

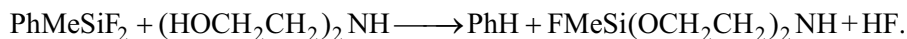
Методом рентгеновской дифракции уже определена молекулярная структура около десятка соединений, содержащих квазисилатрановый гетероцикл и отвечающих структуре  $\text{XYSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}$  [2—4]. Однако только четыре из них являются простейшими 1,1-диорганилквазисилатранами, где  $\text{X}=\text{Y}=\text{Ph}$ ,  $\text{R}=\text{H}$  (**II**) [17],  $\text{X}=\text{Y}=\text{Ph}$ ,  $\text{R}=\text{Me}$  (**III**) [18],  $\text{X}=\text{Y}=\text{F}$ ,  $\text{R}=\text{H}$  (**IV**) [19],  $\text{X}=\text{F}$ ,  $\text{Y}=\text{Ph}$ ,  $\text{R}=\text{Me}$  (**V**) [20]. Длина донорно-акцепторной связи  $\text{N} \rightarrow \text{Si}$  в их молекулах находится в пределах от 1,98 до 2,68  $\text{ \AA}$ . Эти исследования установили, что геометрия координационного полиэдра атома кремния в квазисилатранах близка к искаженной тригональной бипирамиде, в котором заместитель X находится в аксиальном положении, а Y — в экваториальном. Длина и, следовательно, прочность трансаннулярной координационной связи  $\text{N} \rightarrow \text{Si}$  в квазисилатранах зависит от природы всех трех заместителей X, Y и R [2—4]. Восьмичленный гетероцикл в молекулах **II**, **III** и **V** имеет конформацию ванна—ванна (ВВ), а в **IV** — ванна—кресло (ВК). Донорно-акцепторная связь  $\text{N} \rightarrow \text{Si}$  в формально восьмичленном гетероцикле разделяет его на два пятичленных кольца, имеющих конформацию *Sa* — конверта (такую же как в силатранах [9]).

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

Методом рентгеновской дифракции мы изучили молекулярную структуру 1-метил-1-фторквасисилатрана (**I**), содержащего в аксиальном положении координационного полиэдра атома кремния высокоэлектроотрицательный атом фтора и группу NH.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Метил-1-фторквасисилатран (**I**) синтезирован нами совершенно оригинальным путем — реакцией метилфенилдифторсилана с бис(2-гидроксиэтил)амином [ 5 ]:



### I

Это бесцветное кристаллическое вещество с  $T_{\text{пл}} = 60\text{—}61\text{ }^\circ\text{C}$  (перекристаллизован из ДМФА). Найдено, %: С 36,61, Н 7,20, F 11,83, N 8,13. C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>FSi. Вычислено, %: С 36,34, Н 7,27, F 11,51, N 8,48.

Набор экспериментальных интенсивностей от ромбического монокристалла **I** (0,10×0,10×0,10 мм) получен на дифрактометре Smart APEX II с координатным детектором при температуре 100(2) К. Кристаллографические параметры **I**: пространственная группа  $P2_12_12_1$ ,  $a = 6,7543(3)$ ,  $b = 9,6468(5)$ ,  $c = 11,6465(5)\text{ \AA}$ ;  $V = 758,86(6)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $M = 165,25$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,446\text{ г/см}^3$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2,69\text{ см}^{-1}$ ,  $F(000) = 352$ . Измерены интенсивности 8703 отражений ( $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71072\text{ \AA}$ ,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta < 61^\circ$ ), 2339 независимых отражений ( $R_{\text{int}} = 0,0239$ ) были использованы для дальнейшего уточнения. Структура **I** расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропно-изотропном приближении по  $F^2$ . Атомы водорода метильной группы рассчитаны геометрически и уточнены по модели жесткого тела с  $U(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{C})$ , где С и Н — атомы углерода и водорода соответственно. Атом водорода, связанный с атомом азота, выявлен из разностного Фурье-синтеза электронной плотности, нормализован на идеальное расстояние N—H (0,90  $\text{\AA}$ ) с изотропным тепловым параметром  $U_{\text{eq}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{N})$ . Окончательные параметры уточнения:  $wR_2 = 0,0640$  (по всем отражениям),  $\text{GOOF} = 1,013$ ,  $R_1 = 0,0228$  (по 2245 отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ ). Все расчеты выполнены с использованием программного комплекса SHELXTL-97 V5.10.

Координаты атомов молекулы **I** и изотропные температурные параметры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы — в табл. 2, нумерация атомов указана на рисунке.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полиэдром атома кремния в молекуле **I** является искаженная тригональная бипирамида, в аксиальном положении которой находятся высокоэлектроотрицательный атом фтора и атом азота, а в вершинах экваториальной плоскости расположены два эндоциклических атома кислорода (O<sub>1</sub> и O<sub>2</sub>) и углеродный атом экзоциклической метильной группы (C<sub>5</sub>). Соответствующее нашим ожиданиям межатомное расстояние N→Si в молекуле **I** больше, чем в 1-фторсилатране FSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (2,042  $\text{\AA}$  при комнатной температуре) на 0,016  $\text{\AA}$  [ 21 ] и в 1,1-дифторквасисилатране (**IV**) на 0,076  $\text{\AA}$  [ 19 ]. В последнем случае это обусловлено заменой экваториального высокоэлектроотрицательного атома фтора в молекуле **IV** электронодонорной метиль-

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов ( $\times 10^4$ ) и изотропные температурные параметры ( $\text{\AA}^2, \times 10^3$ ) в молекуле **I**

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$	Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$
Si	1732(1)	5552(1)	8132(1)	12(1)	C <sub>1</sub>	152(2)	5706(1)	6009(1)	17(1)
F	2054(1)	3981(1)	8681(1)	19(1)	C <sub>2</sub>	1491(2)	6971(1)	6013(1)	16(1)
O <sub>1</sub>	762(1)	4848(1)	6943(1)	16(1)	C <sub>3</sub>	4981(2)	7099(1)	7718(1)	18(1)
O <sub>2</sub>	4136(1)	5914(1)	8250(1)	17(1)	C <sub>4</sub>	3361(2)	8180(1)	7559(1)	18(1)
N	1575(1)	7385(1)	7233(1)	13(1)	C <sub>5</sub>	42(2)	6193(1)	9286(1)	20(1)

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

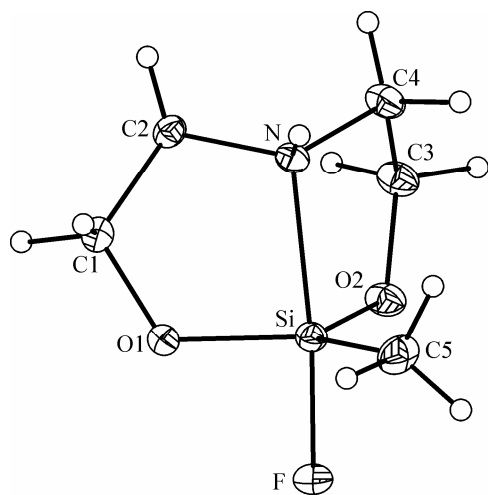
Связь	$d$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
Si—F	1,6597(7)	FSiN	171,03(4)	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Si	121,58(7)
Si—O <sub>1</sub>	1,6754(8)	FSiO <sub>1</sub>	89,93(4)	C <sub>2</sub> NC <sub>4</sub>	114,75(9)
Si—O <sub>2</sub>	1,6661(8)	FSiO <sub>2</sub>	91,81(4)	SiNC <sub>2</sub>	104,99(6)
Si—C <sub>5</sub>	1,869(1)	FSiC <sub>5</sub>	96,01(5)	SiNC <sub>4</sub>	105,82(7)
Si—N	2,0575(9)	O <sub>1</sub> SiO <sub>2</sub>	122,31(4)	O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	106,97(8)
O <sub>1</sub> —C <sub>1</sub>	1,428(1)	O <sub>1</sub> SiC <sub>5</sub>	119,30(5)	NC <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	104,08(8)
O <sub>2</sub> —C <sub>3</sub>	1,420(1)	O <sub>2</sub> SiC <sub>5</sub>	117,81(5)	NC <sub>2</sub> H <sub>2A</sub>	110,9
N—C <sub>2</sub>	1,477(1)	O <sub>1</sub> SiN	84,74(4)	C <sub>2</sub> NH <sub>1A</sub>	110,4
N—C <sub>4</sub>	1,479(1)	O <sub>2</sub> SiN	85,00(4)	C <sub>4</sub> NH <sub>1A</sub>	110,3
N—H <sub>1A</sub>	0,9000	C <sub>5</sub> SiN	92,89(5)	SiNH <sub>1A</sub>	110,3
C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1,519(1)	C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> Si	120,45(7)	O <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	108,39(9)
C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	1,523(1)			NC <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	105,23(8)

ной группой. Не приходится удивляться, что в 1,1-дифенилквазисилатране длина связи N→Si значительно больше (2,301 Å [17]). Аксиальная связь Si—F в молекуле **I** на 0,04 Å длиннее, чем в 1,1-дифторквазисилатране и 1-фторсилатране (1,622 Å) [21] и на 0,06 Å длиннее, чем в соединениях тетраэдрического кремния (1,60 Å) [22]. Это различие обусловлено суммарной электроотрицательностью четырех заместителей, окружающих атом кремния в указанных соединениях гипервалентного кремния, и соответствует длине трансаннулярной связи N→Si в их молекулах, т.е. увеличению степени переноса электронной плотности от атома азота на разрыхляющую орбиталь связи Si—F, и незначительное ослабление трансаннулярного взаимодействия N→Si в молекуле **I** по сравнению с молекулой **IV** и 1-фторсилатраном.

Выход атома кремния из экваториальной плоскости бипирамиды ( $\Delta Si = 0,08$  Å) в сторону аксиальной вершины, занятой атомом фтора в молекуле **I**, существенно меньше, чем наблюдаемые значения этой величины в силатранах (0,21—0,12 Å) [9], и совпадает со значением  $\Delta Si$  в молекуле 1-трифторметилсилатрана [23]. В то же время выход атома азота  $\Delta N = 0,36$  Å из плоскости трех окружающих его атомов (C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub> и H<sub>1A</sub>) в молекуле **I** незначительно меньше, чем в силатранах (0,41—0,37 Å) [9].

Валентный угол N→SiF в молекуле **I**, как и значения аксиальных и экваториальных углов в координационном полиэдре кремния (см. табл. 2), свидетельствуют о некотором искажении бипирамиды по сравнению с идеальной. Отклонение от линейности аксиального фрагмента в молекуле **I** (9°) заметно превышает величины для большинства силатранов (3—6°). Это можно объяснить специфичностью упаковки молекулы **I** в кристалле (см. ниже).

Длина экваториальной связи Si—C<sub>5</sub> в молекуле **I** практически такая же, как у аксиальной связи в 1-метилсилатране (1,880 Å) [24] и в соединениях четырехвалентного кремния (1,87—1,88 Å) [22]. Значения двух удлинненных (вследствие пентакоординации атома кремния) экваториальных связей Si—O в молекуле **I** находится в тех же пределах, что и в силатранах (1,65—1,68 Å) [25].

Нумерация атомов в молекуле 1-метил-1-фторквазисилатрана (**I**)

Средняя длина двух эндоциклических связей O—C в молекуле **I** почти такая же, как в 1,1-дифенилквазисилатране, — 1,410 Å [19]. Эндоциклические связи C—C в молекуле **I** укорочены, как и во всех силатранах (~1,52 Å) (в соединениях тетраэдрического кремния 1,54 Å) [22]. Длина двух связей C—N в молекуле **I** такая же, как в силатранах ~1,47 Å [25].

Пятичленные гетероциклы SiOCCN имеют конформацию искаженного *C $\alpha$ -конверта* (двугранный угол 35,7 — по линии перегиба C<sub>1</sub>...N и 40,7° по линии C<sub>3</sub>...N). Углы конвертов — атомы C<sub>2</sub> и C<sub>4</sub> — отогнуты в одну сторону.

В кристалле молекулы **I** упакованы на ван-дер-ваальсовых расстояниях, причем ближайшие объединены межмолекулярными водородными связями: N—H<sub>1A</sub>...F длиной 2,400 Å при расстоянии между атомами азота и фтора 3,084 Å. О влиянии кристаллической упаковки на геометрию координационного полиэдра атома Si свидетельствуют длины связей Si—O<sub>1</sub> и Si—O<sub>2</sub> (1,68 и 1,67 Å соответственно). Бóльшая на 0,01 Å длина связи Si—O<sub>1</sub> вызвана межмолекулярной водородной связью N—H...O<sub>1</sub> длиной 2,22 Å при расстоянии между атомами азота и кислорода 3,009 Å.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (НШ-255.2008.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Urtane I.P., Zelchan G.I., Lukevics E.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1985. — **520**. — S. 179.
2. *Дьяков В.М., Орлов Г.И.* Средние азотсодержащие силацикланы. — М.: НИИТЭХИМ, 1985.
3. *Биргеле И.С., Кемме А.А., Купче Э.Л. и др.* Кремнийорганические производные аминспиртов / Под ред. Э.Я. Лукевица. — Рига: Зинатне, 1987.
4. *Селина А.А., Карлов С.С., Зайцева Г.С.* // Химия гетероцикл. соед. — 2006. — № 12. — С. 1777.
5. *Воронков М.Г., Гребнева Е.А., Трофимова О.М. и др.* // Журн. общ. химии. — 2006. — **76**, вып. 12. — С. 1942 — 1947.
6. *Воронков М.Г.* // Химия гетероцикл. соед. — 2007. — № 7. — С. 1108 — 1113.
7. *Воронков М.Г., Дьяков В.М.* Силатраны / Под ред. Н.С. Наметкина. — Новосибирск: Наука, 1978.
8. *Voronkov M.G., D'yakov V.M., Kirpichenko S.V.* // J. Organomet. Chem. — 1982. — **223**, N 1. — P. 1 — 147.
9. *Pestunovich V., Kirpichenko S., Voronkov M.* The Chemistry of Organic Silicon Compounds / Ed. Z. Rapoport, Y. Apeloig. — N.Y.: Wiley, 1998. — **2**, Pt. 24. — P. 1447 — 1537.
10. *Воронков М.Г., Пестунович В.А., Лиешиньш Э.Э. и др.* // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. — 1978. — № 1. — С. 114.
11. *Liepins E., Popelis J., Birgele I. et al.* // J. Organometal. Chem. — 1980. — **201**, N 1. — P. 113 — 121.
12. *Пестунович В.А., Штеренберг Б.З., Тандура С.Н. и др.* // Докл. АН СССР. — 1982. — **264**, № 3. — С. 632 — 635.
13. *Voronkov M.G., Brodskaya E.I., Belyaeva V.V. et al.* // J. Organomet. Chem. — 1986. — **311**, N 1. — P. 9 — 16.
14. *Бродская Э.И., Торяшинова Д.-С.Д., Кузнецова Г.А. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1986. — № 10. — С. 2224 — 2230.
15. *Бродская Э.И., Воронков М.Г., Сапожников Ю.М. и др.* // Металлоорг. химия. — 1992. — **5**, № 4. — С. 863 — 868.
16. *Бродская Э.И., Ратовский Г.В., Южаков Г.А. и др.* // Журн. общ. химии. — 1997. — **67**, вып. 5. — С. 765 — 777.
17. *Daly J.J., Sanz F.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. — 1974. — N 19. — P. 2051 — 2054.
18. *Кетте А., Bleidelis J., Urtane I.P. et al.* // J. Organomet. Chem. — 1980. — **202**, N 2. — P. 115 — 121.
19. *Воронков М.Г., Корлюков А.А., Зельбст Э.А. и др.* // Докл. АН. — 2008. — **418**, № 4.
20. *Воронков М.Г., Корлюков А.А., Зельбст Э.А. и др.* // Журн. структур. химии. — 2008. — **48**, № 2. — С. 378 — 381.
21. *Parkanyi L., Hencsei P., Bihatsi L., Muller T.* // J. Organomet. Chem. — 1984. — **269**, N 1. — P. 1 — 9.
22. *Лукевиц Э.Я., Пудова О.А., Стуркович Р.Я.* Молекулярная структура кремнийорганических соединений. — Рига: Зинатне, 1988.
23. *Eujen R., Roth A., Brauer D.J.* // Monatsh. Chem. — 1999. — **130**. — S. 109 — 115.
24. *Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Antipin M. Yu. et al.* // Mendeleev Commun. — 2000. — N 3. — P. 88 — 90.
25. Cambridge Structural Database System. V 5.27. 2005.