

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.272:548.737

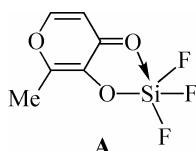
НЕОБЫЧНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА (C=O→Si←O'=C')  
БИС(2-МЕТИЛ-4-ПИРОНО-3-ОКСИ)ДИФТОР(λ<sup>6</sup>)СИЛИКОНИЯ© 2009 М.Г. Воронков<sup>1</sup>, А.А. Корлюков<sup>2</sup>, Э.А. Зельбст<sup>3\*</sup>, Е.А. Гребнева<sup>1</sup>,  
О.М. Трофимова<sup>1</sup>, М.Ю. Антипин<sup>2</sup><sup>1</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва<sup>3</sup>Иркутский государственный педагогический университет

Статья поступила 21 октября 2008 г.

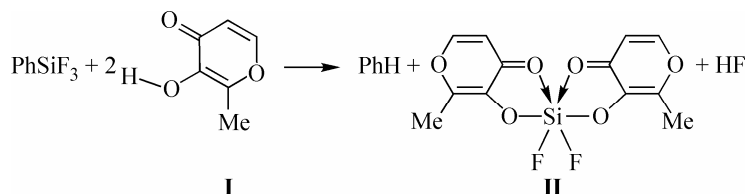
Методом рентгеновской дифракции установлена кристаллическая и молекулярная структура спироциклического (C=O→Si←O'=C') бис(2-метил-4-пирино-3-окси)дифтор(λ<sup>6</sup>)силикония, содержащего гипервалентный атом кремния и ранее неизвестный координационный узел F<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Координационный полиэдр атома кремния — несколько искаженный октаэдр.

**Ключевые слова:** бис(2-метил-4-пирино-3-окси)дифтор(λ<sup>6</sup>)силиконий, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Развивая наши исследования в области органических соединений гипервалентного кремния, содержащих группировку F<sub>3</sub>Si←O, входящую в пятичленный координационный гетероцикл, названных нами драконоидами [ 1 ], мы решили получить аналогичное кремнийорганическое производное 3-гидрокси-2-метил-4-пирона (мальтол). При этом предполагалось, что будет сформирована молекула **A**, отвечающая структуре:



**Экспериментальная часть.** Для этого была изучена реакция протолитического расщепления связи C—Si в фенилтрифторсилане мальтолом, аналогичная ранее проведенным нами реакциям PhSiF<sub>3</sub> с моно-, бис- и трис(2-гидроксиэтил)аминами [ 2—4 ]. Однако, вместо ожидаемого соединения **A** было получено спироциклическое производное (C=O→Si←O'=C') бис(2-метил-4-пирино-3-окси)дифтор(λ<sup>6</sup>)силиконий (**II**), содержащее гексакоординированный атом кремния:



\* E-mail: zelbst@rambler.ru



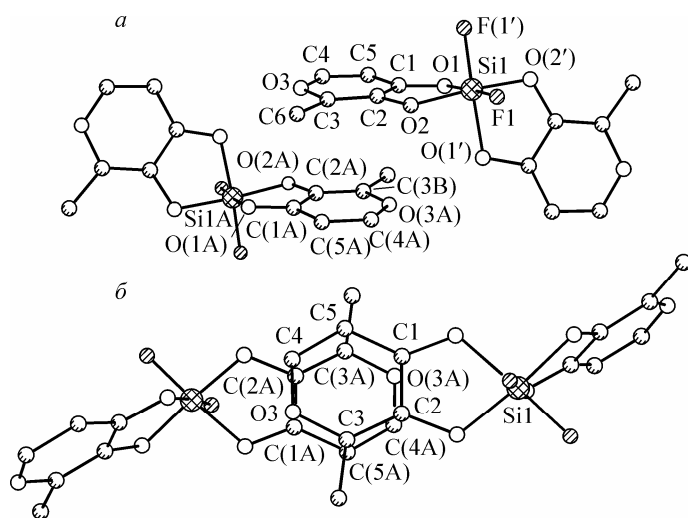


Рис. 2. Стекинг-взаимодействие между пириновыми гетероциклами: а — вид сбоку, б — сверху. Молекула **II** получена из базовой симметричным преобразованием  $-x, -y, -z+1$

(*транс*) положения находятся атомы  $F_1$  и  $O_1$ , во втором —  $F'_1$  и  $O'_1$ . Третий вариант (в аксиальных позициях октаэдра находятся атомы  $O_2$  и  $O'_2$ ), судя по аксиальному углу  $O_2SiO'_2$  и углам между ребрами октаэдра, образующими экваториальную плоскость  $F_1O_1F'_1O'_1$ , менее удовлетворяет условиям правильности октаэдра.

Межатомное расстояние  $Si-F_1$  ( $1,651 \text{ \AA}$ ) в молекуле **II** несколько меньше, чем в молекуле бис(О—Si)-хелатный бис{[N-(1-фенилэтил)ацетамидо]метил}дифторсилана ( $1,670 \text{ \AA}$ ) [6], атом кремния в котором также гексакоординирован, и больше, чем в соединениях, содержащих тетраэдрический атом кремния ( $1,58 \text{ \AA}$ ) [7] и пентакоординированный атом кремния — в молекулах драконоидов ( $1,60 \text{ \AA}$ ) [1].

Длина аксиальных связей  $O \rightarrow Si$  в молекуле **II** на  $0,10 \text{ \AA}$  больше экваториальной связи  $O-Si$  и несколько меньше, чем в молекуле бис{[N-(1-фенилэтил)ацетамидо]метил}дифторсилана ( $1,932 \text{ \AA}$ ) [6], в котором содержатся два пятичленных координационных цикла, а атом кремния, связанный с двумя атомами фтора, также гексакоординирован. Примечательно, что в обоих этих соединениях, включающих фрагмент  $C=O \rightarrow SiF_2$ , длина внутримолекулярной донорно-акцепторной связи  $O \rightarrow Si$  меньше, чем в молекулах драконоидов, содержащих одну внутримолекулярную группировку  $C=O \rightarrow SiF_2Me$  ( $1,985 \text{ \AA}$ ) [8].

Оба пятичленных координационных гетероцикла в молекуле **II** не плоские, а имеют форму полураскрытого конверта с углом перегиба по линии  $O_1O_2$   $13,0(1)^\circ$ . Аннелированное по связи  $C-C$  шестичленное плоское кольцо (2-метил-4-пирино-3-окси) копланарно с одним из плоских фрагментов  $O_2C_2C_1O_1$  пятичленного гетероцикла. В изоструктурном комплексе дихлоро-бис(3-гидрокси-2-метил-4-пирино)станнана, содержащем вместо группы  $SiF_2$  центральный фрагмент  $SnCl_2$ , аналогичный перегиб пятичленного координационного гетероцикла отсутствует [9], а длина межплоскостной связи  $C-C$  одинакова. Геометрия пиринового гетероцикла в молекуле **II** и его изоструктурном аналоге идентична.

Двугранный угол между плоскостями  $O_1C_1C_2O_2C_3O_3C_4C_5C_6$  и  $O'_1C'_1C'_2O'_2C'_3O'_3C'_4C'_5C'_6$  в молекуле **II** далек от прямого ( $71,8^\circ$ ); по квантово-химическим расчетам он близок к  $90^\circ$ . Однако угол между двумя основными копланарно аннелированными циклами в дихлоро-бис(3-гидрокси-2-метил-4-пирино)станнана [9] равен  $85^\circ$ , что можно объяснить большим атомным радиусом олова.

Молекулу **II** можно сравнить с "несимметричной бабочкой" (см. рис. 1). Плоскую часть крыла образуют шестичленный цикл вместе с метильной группой и копланарно аннелированная с ним плоская часть пятичленного гетероцикла (атомы  $C_1O_1C_2O_2$ ). Эти "крылья" объединяются центральным атомом кремния, находящимся в углу конвертов, образованных плоскостями  $O_1SiO_2$  и  $O'_1SiO'_2$ . Угол перегиба каждого конверта составляет  $13^\circ$ , а плоская часть одного крыла находится по отношению к плоской части другого под углом  $71,8^\circ$ .

В кристаллической упаковке наблюдается стекинг-взаимодействие между плоскими пириновыми гетероциклами, характеризующееся высокой степенью перекрытия их  $\pi$ -систем (рис. 2). Расстояние между плоскостями циклов и их центрами масс составляет  $3,38$  и  $3,52 \text{ \AA}$

соответственно. Дополнительное связывание молекул в кристалле осуществляется за счет слабых взаимодействий метильных групп С—Н...О и С—Н...F и пироновых циклов с атомами F и O координационного узла атома Si. Возможно наличие в кристалле трехмерного каркаса, связанного описанными выше взаимодействиями, обуславливает достаточно высокую величину рассчитанной плотности кристалла II (1,751 г·см<sup>-3</sup>).

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1991. – № 12. – С. 2664 – 2680.
2. Воронков М.Г., Гребнева Е.А., Трофимова О.М. и др. // Докл. АН. – 2006. – **409**, № 6. – С. 779 – 781. [Dokl. Chem. – 2006. – **409**, Pt.2. – P. 139 – 141.]
3. Воронков М.Г., Гребнева Е.А., Трофимова О.М. и др. // Журн. общ. химии. – 2006. – **76**, вып. 12. – С. 1938 – 1941. [Rus. J. Gen. Chem. – 2006. – **76**, N 12. – P. 1851 – 1853.]
4. Воронков М.Г., Албанов А.И., Гребнева Е.А. и др. // Там же. – 2006. – **76**, вып. 12. – С. 1942 – 1947. [Rus. J. Gen. Chem. – 2006. – **76**, N 12. – P. 1854 – 1859.]
5. Аксаментова Т.Н., Чипанина Н.Н., Воронков М.Г. и др. // Там же. – 2009. – **79**, вып. 1. – С. 100 – 105. [Rus. J. Gen. Chem. – 2009. – **79**, N 1. – P. 98 – 103.]
6. Крамарова Е.П., Погужих С.А., Шинов А.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2004. – № 1. – С. 251 – 253.
7. Sheldrich W.S. In.: The Chemistry of Organic Silicon Compounds / Ed. S. Patai and Z. Rappoport. – N. Y.: Willey, 1989. Ch. 3. – P. 269.
8. Зельбст Э.А., Овчинников Ю.Э., Кашаев А.А. и др. // Докл. АН СССР. – 1992. – **327**, № 3. – С. 336 – 340.
9. Bhattacharya S., Seth N., Gupta V.D. et al. // Chem. Ber. – 1994. – **127**, N 10. – P. 1895 – 1900.