

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.272:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
2,8,9-ТРИОКСА-5-АЗА-1-СИЛАБИЦИКЛО[3.3.3]УНДЕК-1-ИЛМЕТИЛ-2-МЕТИЛАКРИЛАТА

Ю.И. Болгова, Т.Н. Бородина, О.М. Трофимова, В.И. Смирнов

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Россия

E-mail: omtrof@iirioch.irk.ru

Статья поступила 28 апреля 2016 г.

С доработки — 3 августа 2016 г.

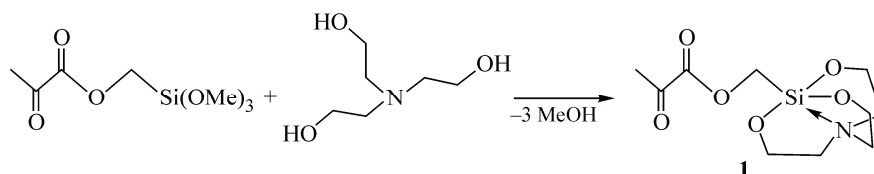
Методом РСА определена молекулярная и кристаллическая структура 2,8,9-триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]ундек-1-илметил-2-метилакрилата ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$). Кристаллографические данные: пр. гр. $P2_12_12_1$, $a = 9,70(1)$, $b = 10,017(1)$, $c = 17,916(2)$ Å, $V = 1753,3(3)$ Å³, $Z = 4$. Координационный полиэдр атома кремния — искаженная тригональная бипирамида. Длина координационной связи $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ составляет 2,099 Å.

DOI: 10.15372/JSC20170326

Ключевые слова: (1-силатранилметил)метакрилат, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ.

2,8,9-Триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]ундек-1-илметил-2-метилакрилат ((1-силатранилметил)метакрилат) (**1**) давно используется при производстве стекловолокна в качестве пропиточных ванн, ламинирующих добавок или смазочных материалов, увеличивая адгезию полиэфирных и эпоксидных смол к стекловолокну и способствуя повышению эластичности готовых нитей как в сухом, так и влажном состоянии [1]. Тем не менее данные о его кристаллической и молекулярной структуре в литературе отсутствуют. Нам удалось получить монокристалл (1-силатранилметил)метакрилата, обладающий достаточным дифракционным качеством. Целью настоящей работы является определение его молекулярной и кристаллической структуры.

Экспериментальная часть. (1-Силатранилметил)метакрилат синтезирован перегидрированием (триметоксисилил)метил-2-метилакрилата трис(2-гидроксиэтил)амином.



Реакцию, в отличие от ранее описанных методик [1, 2], проводили при комнатной температуре и удаляли выделившийся спирт, выдерживая реакционную смесь при давлении 2 мм рт. ст. Образовавшийся целевой продукт **1** — кристаллическое бесцветное вещество с $T_{\text{пл}}$ 154—155 °С (столбик Бэтиуса), выход 95 %.

Элементный анализ выполнен на приборе FLASH 2000 CHNS ANALYZER, гравиметрическое определение содержания кремния проведено согласно методике [3]. Для $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_1\text{O}_5\text{Si}_1$ вычислено (мас.%): С 48,33, Н 7,01, N 5,12, Si 10,27; найдено: С 48,54, Н 7,04, N 5,38, Si 10,09. ИК спектр (cm^{-1}) (записан на спектрометре Bruker Vertex 70 в спектральном диапазоне от

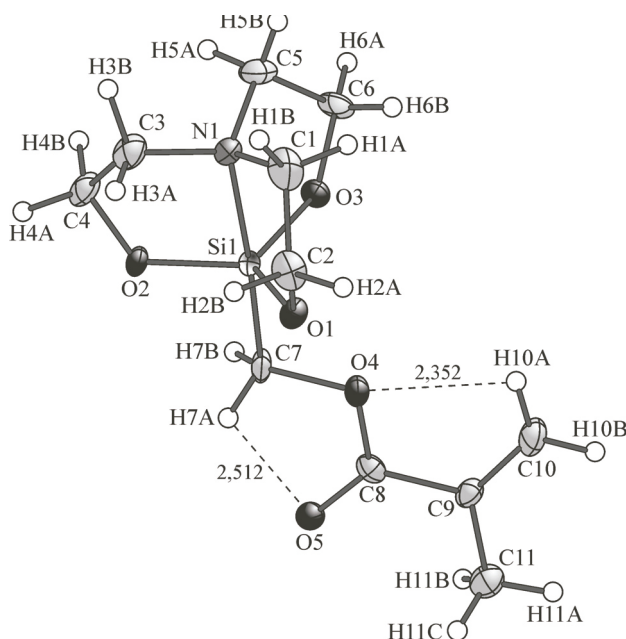
Основные межатомные расстояния (d , Å) и валентные углы (ω , град.)
в молекуле $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Si(1)—N(1)	2,099(3)	N(1)—C(5)	1,488(6)	O(4)—C(7)	1,467(5)
Si(1)—C(7)	1,892(4)	C(1)—C(2)	1,498(7)	O(4)—C(8)	1,331(5)
Si(1)—O(1)	1,662(3)	C(3)—C(4)	1,501(7)	O(5)—C(8)	1,211(5)
Si(1)—O(2)	1,671(3)	C(5)—C(6)	1,505(7)	C(8)—C(9)	1,494(6)
Si(1)—O(3)	1,673(3)	O(1)—C(2)	1,428(6)	C(9)—C(10)	1,318(7)
N(1)—C(1)	1,480(6)	O(2)—C(4)	1,407(6)	C(9)—C(11)	1,485(7)
N(1)—C(3)	1,482(6)	O(3)—C(6)	1,426(5)		
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
N(1)—Si(1)—C(7)	176,5(2)	O(1)—Si(1)—N(1)	85,1(1)	O(1)—Si(1)—O(3)	118,2(2)
O(1)—Si(1)—C(7)	96,5(2)	O(2)—Si(1)—N(1)	84,3(1)	O(2)—Si(1)—O(3)	120,0(2)
O(2)—Si(1)—C(7)	92,2(2)	O(3)—Si(1)—N(1)	85,1(1)	Si(1)—C(7)—O(4)	111,8(3)
O(3)—Si(1)—C(7)	96,8(2)	O(2)—Si(1)—O(1)	119,5(2)	O(4)—C(8)—O(5)	123,0(4)

4000—500 cm^{-1} , таблетки с KBr): 1119, 1096, 1044, 1017, 945, 916, 785, 575 (силатрановый остов), 1699 (C=O), 1634 (C=C). Масс-спектр (GC-MS Agilent 5975C), m/z (%): 273 (9) [M^+], 215 (68), 188 (41), 130 (55).

Бесцветный кристалл размером 0,156×0,164×0,355 мм получен из насыщенного раствора соединения **1** в смеси хлороформ:гексан (1:1). Рентгеноструктурное исследование проведено на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором Photon 100 CMOS (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, φ и ω сканирование) при 100 К. Структура решена прямым методом с использованием программного обеспечения Bruker SAINT и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXL-13 [4]. Корректировку поглощения проводили с использованием программы SADABS [5]. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены изотропно в приближении жесткого тела. Основные кристаллоструктурные данные и параметры PCA эксперимента: $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{Si} \times \text{CHCl}_3$, $M = 392,73$, сингония орторомбическая, пр. гр. $P2_12_12_1$, $a = 9,770(1)$, $b = 10,017(1)$, $c = 17,916(2)$ Å, $V = 1753,3(3)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,492$ г/см³, $\mu = 0,611$ мм⁻¹, число измеренных отражений 44158 ($\theta_{\text{max}} = 26,990^\circ$), из них 3827 независимых, для 2995 отражений с $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0557$, $wR_2 = 0,1557$, $S = 1,114$, $\Delta\rho(\text{max/min}) = 0,429/-0,664$ е/Å³. Основные геометрические параметры молекулы **1** приведены в таблице, нумерация атомов указана на рисунке. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 1473736 (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Результаты и их обсуждение. Полученный монокристалл представляет собой кристалло-сольват с хлороформом, независимая часть ячейки которого содержит одну молекулу целевого соединения и одну молекулу CHCl_3 . Координационный полиэдр атома кремния в молекуле **1** — искаженная тригональная бипирамида, как и в молекулах других силатранов [6]. Атом кремния выходит из экваториальной плоскости бипирамиды, образованной атомами O(1), O(2) и O(3) на 0,15 Å в сторону аксиально расположенного атома C(7). Выход атома азота ΔN из плоскости трех обрамляющих его атомов углерода C(1), C(3) и C(5) составляет 0,383 Å. Аксиальный валентный угол N(1)Si(1)C(7) практически линейный. Длина координационной связи N→Si в молекуле **1** попадает в интервал значений, типичных для слабых электроноакцепторных заместителей при атоме кремния. Такое же короткое межатомное расстояние N→Si наблюдается в синтезированных нами ранее 1-(N-гетерилметил)силатранах (2,088—2,097 Å) [7—12]. Длина всех эндоциклических связей в силатрановом скелете молекулы **1** (Si—O, O—C, C—C и C—N) (см. таблицу) обычная для силатранов [13]. Пятичленные циклы силатранового остова принимают конформацию *конверта*. Метакриловый фрагмент молекулы **1** ха-



Молекулярная структура
(1-силатранилметил)метакрилата **1** (эллипсоиды
тепловых колебаний атомов соответствуют
50%-ой вероятности)

рактируется копланарной конформацией в плоскости O(4)O(5)C(7)C(8), отклонения атомов C(9), C(10), C(11) от плоскости составляют 0,022, 0,038 и 0,084 Å соответственно. Обращает внимание относительно короткая двойная связь C(9)—C(10), что позволяет, согласно литературным данным [14], сделать вывод об отсутствии делокализованной π -системы. Положение метакрилового фрагмента фиксируется внутримолекулярными водородными связями C(10)—H(10A)...O(4) (0,951, 2,352, 2,702(6) Å, 101,1°), C(7)—H(7A)...O(5) (0,991, 2,512, 2,650(5) Å, 86,9°).

Кристаллическая 2D структура организована за счет межмолекулярных водородных связей C—H...O, в которых карбонильный атом кислорода O(5) связан с двумя атомами водорода. Связь C(5)—H(5B)...O(5) (0,990, 2,439, 3,252(6) Å, 139,0°) реализуется с протоном метиленовой группы силатранильного цикла соседней молекулы. Именно эта связь ответственна за образование стопок параллельно оси *b* элементарной ячейки, в которых соседние молекулы силатрана **1** ориентированы по принципу "голова к голове". Вторая водородная связь C(10)—H(10B)...O(5) (0,950, 2,360, 3,274(6) Å, 161,3°), связывающая молекулы в слой, осуществляется с протоном метакрилового заместителя другой молекулы. В формировании слоев существенную роль также играет молекула CHCl₃. Сольватная молекула хлороформа в слое окружена четырьмя молекулами силатрана, с одной из которых он связан посредством межмолекулярной водородной связи C(12)—H(12)...O(3) (1,001, 2,338, 3,235(5) Å, 148,6°), а с другой — коротким контактом C(12)—Cl(3)...O(3) (3,214(3) Å). Кроме того, в межстопочном связывании участвуют короткие контакты C(2)...C(8) (3,352 Å) и C(10)...H(6A) (2,830 Å).

Исследования выполнены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент CS 128408 (1968).
2. Патент DE 2113217 (1971).
3. Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Кипаренко Л.М., Резл В. Методы количественного органического элементного микроанализа. — М.: Химия, 1987.
4. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. — 2008. — **A64**, N 1. — P. 112 — 122.
5. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
6. Pestunovich V., Kirpichenko S., Voronkov M. In: The Chemistry of Organic Silicon Compounds. / Eds. Z. Rappoport and Y. Apeloig. — N.Y.: Wiley & Sons, 1998. — V. 2. Pt. 2. — P. 1447 — 1537.
7. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Кашаев А.А. и др. // Докл. АН. — 2001. — **376**, № 2. — С. 204 — 206.
8. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Фундаменский В.С. и др. // Докл. АН. — 2001. — **381**, № 3. — С. 348 — 350.
9. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Кашаев А.А. и др. // Докл. АН. — 2002. — **386**, № 1. — С. 56 — 60.
10. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Кашаев А.А. и др. // Докл. АН. — 2003. — **389**, № 4. — С. 478 — 481.
11. Воронков М.Г., Фундаменский В.С., Зельбст Э.А. и др. // Докл. АН. — 2005. — **401**, № 1. — С. 41 — 43.
12. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Фундаменский В.С. и др. // Журн. структур. химии. — 2005. — **46**, № 6. — С. 1165 — 1168.
13. Cambridge Structural Data base System. Version 1.17.2014.
14. Allen F.H., Watson D.G., Brammer L. et al. // Internat. Tabl. Crystallogr. — 2006. — Vol. C, Chapter 9.5. — P. 790 — 811.