

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.272:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА N-(ТРИФТОРСИЛИЛМЕТИЛ)ГЛУТАРИМИДА.
НЕОБЫЧНАЯ ПЛОСКАЯ КОНФИГУРАЦИЯ ПСЕВДОНАСЫЩЕННОГО
ШЕСТИЧЛЕННОГО ГЕТЕРОЦИКЛА© 2007 М.Г. Воронков¹, Э.А. Зельбст^{2*}, А.А. Кашаев²,
А.В. Каткевич², В.С. Фундаменский², О.М. Трофимова¹,
Н.Ф. Чернов¹¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН²Иркутский государственный педагогический университет

Статья поступила 24 июля 2006 г.

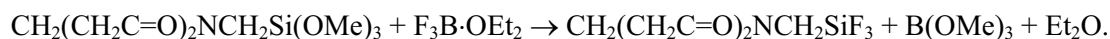
Методом рентгеновской дифракции установлена кристаллическая и молекулярная структура N-(трифторсилилметил)глутаримида. В независимой части элементарной ячейки монокристалла содержится две молекулы, различающиеся конформацией глутаримидного гетероцикла. Координационный полиэдр атома кремния в них — тригональная бипирамида. Проведено сравнение длин связей и валентных углов молекул с кристаллическими структурами родственных соединений.

Ключевые слова: N-(трифторсилилметил)глутаримид, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Ранее нами изучена молекулярная и стереоэлектронная структура N-трифторсилилметильных производных фталимида (I) и сукцинимида (II). В их молекулах реализуются внутримолекулярная координационная связь O→Si и тригонально-бипирамидальное окружение атома кремния [1, 2]. Примечательно, что по данным низкотемпературного ЯМР ¹³C в растворе в этих молекулах проявляется маятниковый эффект — перекоординация атома кремния с одного атома кислорода на другой. По данным ИК спектроскопии и неэмпирических квантовохимических расчетов молекулы I и II необычайно чувствительны к влиянию внешней среды. В изолированных молекулах I и II (газовая фаза) координационная связь O→Si слабее, чем в кристалле и полярном растворителе [3].

Развивая эти исследования, мы впервые синтезировали (O→Si)N-(трифторсилилметил)глутаримид — CH₂(CH₂C=O)₂NCH₂SiF₃ (ТФСГ) и установили методом рентгеновской дифракции его кристаллическую и молекулярную структуру.

Экспериментальная часть. Ранее неизвестный N-(трифторсилилметил)глутаримид синтезирован взаимодействием N-(триметоксисилилметил)глутаримида, полученного по ранее описанной методике [4], с эфиром трифторида бора



ТФСГ — бесцветные кристаллы с $T_{\text{пл}} = 103\text{—}105\text{ }^\circ\text{C}$. Найдено, %: С 34,51; Н 3,58; N 6,72; F 26,47. С₆Н₈NSiF₃O₂. Вычислено, %: С 34,12; Н 3,82; N 6,63; F 26,99.

Данные ЯМР ¹H¹³C¹⁹F и ИК спектроскопии точно соответствовали его строению, а газожидкостной хроматографии — его индивидуальности. Прозрачные, крупные, хорошо ограненные монокристаллы ТФСГ ромбического габитуса легко раскалываются в направлении, перпендикулярном вытянутости. Кристаллы, пригодные для дифрактометрического эксперимента,

* E-mail: zelbst@rambler.ru

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов ($\times 10^4$) в молекулах (α - и β -конформации) N-(трифторсилилметил)глутаримида

Атом		Молекула α			Молекула β		
α	β	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Si	Si'	8566(1)	4418(1)	0915(1)	4528(1)	-2051(1)	1695(1)
F ₁	F ₁ '	8571(2)	5519(2)	0228(1)	4010(2)	-3342(3)	2184(1)
F ₂	F ₂ '	9781(2)	5119(2)	13459(1)	5931(2)	-2040(3)	2084(1)
F ₃	F ₃ '	7237(2)	4934(3)	11944(1)	4433(3)	-2890(3)	0947(1)
O ₁	O ₁ '	8605(2)	3001(2)	17251(1)	5188(2)	-0395(3)	1130(1)
O ₂	O ₂ '	8420(3)	-0046(3)	-01654(1)	1591(2)	1612(3)	1868(2)
N	N'	8617(2)	1446(3)	08052(1)	3466(2)	0680(3)	1531 (1)
C ₁	C ₁ '	8638(3)	2747(4)	0354(2)	3261(3)	-0711(4)	1883(2)
C ₂	C ₂ '	8628(3)	1709(3)	15318(2)	4517(3)	0742(4)	1147(2)
C ₃	C ₃ '	8629(3)	0487(4)	2052(2)	4855(4)	2087(5)	0773(3)
C ₄	C ₄ '	9155(3)	-0894(4)	1747(2)	3999(6)	3236(6)	0794(5)
C ₅	C ₅ '	8514(4)	-1200(4)	1000(2)	2886(4)	3214(5)	1205(2)
C ₆	C ₆ '	8522(3)	0051(4)	0488(2)	2555(3)	1834(2)	1559(2)

Т а б л и ц а 2

Длины связей d , Å и валентные углы ω , град. в молекулах (α - и β -конформации) ТФСГ

Связь	d	Угол	ω	Связь	d	Угол	ω
Si—O ₁	1,977(3)	F ₁ SiO ₁	177,1(1)	Si'—O' ₁	1,992(4)	F ₁ 'Si'O' ₁	177,3(1)
Si—F ₁	1,619(2)	F ₁ SiF ₂	95,1(1)	Si'—F' ₁	1,606(3)	F ₁ 'Si'F' ₂	94,3(1)
Si—F ₂	1,573(2)	F ₁ SiF ₃	96,9(2)	Si'—F' ₂	1,571(2)	F ₁ 'Si'F' ₃	97,3(2)
Si—F ₃	1,578(2)	F ₁ SiC ₁	94,6(1)	Si'—F' ₃	1,574(3)	F ₁ 'Si'C' ₁	96,6(2)
Si—C ₁	1,855(3)	F ₂ SiF ₃	113,5(1)	Si'—C' ₁	1,851(4)	F ₂ 'Si'F' ₃	113,4(1)
O ₁ —C ₂	1,240(4)	F ₂ SiC ₁	123,7(2)	O' ₁ —C' ₂	1,256(4)	F ₂ 'Si'C' ₁	123,7(2)
N—C ₁	1,457(5)	F ₃ SiC ₁	120,1(1)	N'—C' ₁	1,456(6)	F ₃ 'Si'C' ₁	119,4(1)
N—C ₂	1,357(5)	O ₁ SiF ₂	85,4(1)	N'—C' ₂	1,344(5)	O' ₁ Si'F' ₂	82,3(1)
N—C ₆	1,409(5)	O ₁ SiF ₃	85,5(1)	N'—C' ₆	1,423(5)	O' ₁ Si'F' ₃	83,7(1)
C ₂ —C ₃	1,475(6)	O ₁ SiC ₁	82,8(2)	C' ₂ —C' ₃	1,469(6)	O' ₁ Si'C' ₁	85,4(2)
C ₃ —C ₄	1,506(5)	SiC ₁ N	111,1(1)	C' ₃ —C' ₄	1,382(6)	Si'C ₁ N'	111,8(1)
C ₄ —C ₅	1,507(6)	C ₁ N C ₂	114,5(2)	C' ₄ —C' ₅	1,425(7)	C ₁ 'N'C' ₂	114,9(2)
C ₅ —C ₆	1,486(6)	NC ₂ O ₁	117,0(1)	C' ₅ —C' ₆	1,478(8)	N'C' ₂ O' ₁	116,7(1)
O ₂ —C ₆	1,202(7)	C ₂ O ₁ Si	114,5(1)	O' ₂ —C' ₆	1,203(7)	C' ₂ O' ₁ Si'	114,3(1)
		O ₂ C ₆ N	118,7(2)			O' ₂ C' ₆ N'	117,8(2)
		O ₂ C ₆ C ₅	124,9(1)			O' ₂ C' ₆ C' ₅	125,0(1)
		C ₂ NC ₆	124,4(2)			C' ₂ N'C' ₆	123,2(2)
		O ₁ C ₂ C ₃	122,8(1)			O' ₁ C' ₂ C' ₃	122,4(1)
		C ₂ C ₃ C ₄	112,5(2)			C' ₂ C' ₃ C' ₄	117,0(2)
		C ₃ C ₄ C ₅	110,5(2)			C' ₃ C' ₄ C' ₅	123,4(2)
		C ₄ C ₅ C ₆	114,2(2)			C' ₄ C' ₅ C' ₆	118,0(2)
		NC ₂ C ₃	120,2(1)			N'C' ₂ C' ₃	120,9(1)
		NC ₆ C ₅	116,4(1)			N'C' ₆ C' ₅	116,9(1)
		C ₁ NC ₆	121,0(1)			C ₁ 'N'C' ₆	121,3(1)

Длины связей d , Å в глутаримидном гетероцикле ТФСГ, глутаримиде (**III**) и N-гидроксиглутаримиде (**IV**)

R	d					
	C ₂ —C ₃	C ₃ —C ₄	C ₄ —C ₅	C ₅ —C ₆	N—C ₂	N—C ₆
ТФСГ(α)	1,475(6)	1,506(5)	1,507(6)	1,486(6)	1,357(5)	1,409(5)
ТФСГ(β)	1,469(6)	1,382(6)	1,425(7)	1,478(8)	1,344(5)	1,423(5)
H- (III)	1,487(4)	1,504(5)	1,480(5)	1,493(6)	1,380(5)	1,384(4)
HO- (IV)	1,502(5)	1,507(5)	1,521(4)	1,504(5)	1,381(4)	1,403(4)

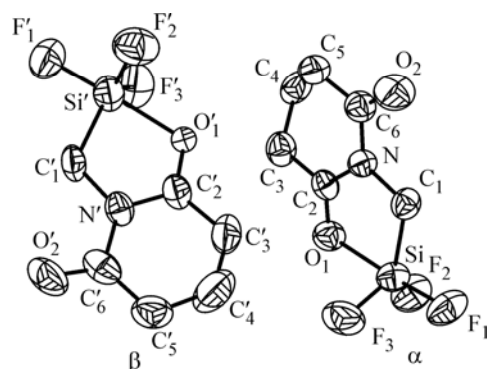
выбраны фотометодом на камерах РКОП, КФОР, Вейсенберга и прецессионной. Определены параметры элементарной ячейки и пространственная группа симметрии.

Элементарная ячейка кристалла ТФСГ: $a = 10,357(4)$, $b = 9,193(3)$, $c = 18,393(6)$ Å, $\beta = 94,32(3)^\circ$, пространственная группа $P2_1/c$, $V = 1746(2)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,595$ г/см³, $Z = 4$ (четыре пары молекул). Набор экспериментальных интенсивностей получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Syntex $P2_1$ (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование до $2\theta_{\text{макс}} = 60^\circ$ при комнатной температуре, коэффициент поглощения $\mu = 0,26$ мм⁻¹ введен из экспериментальных кривых поглощения, GOOF — 1,02).

Молекулярная структура решена прямым методом по программе CSD [8] с $F \geq 4\sigma(F)$, уточнение проведено МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по 852 отражениям. Окончательное значение R-фактора: $R = 0,052$ ($R_w = 0,056$). Координаты атомов приведены в табл. 1 (значения координат атомов водорода и таблицу тепловых факторов всех атомов можно получить у авторов), длины связей и валентные углы — в табл. 2 и табл. 3, нумерация атомов указана на рисунке.

Обсуждение результатов. Независимая часть ячейки монокристалла неожиданно содержит две неидентичные молекулы (α- и β-конформации). Они различаются геометрией шестичленного гетероцикла — конвертообразная (α) и плоская (β) конформация, а также длиной эндоциклических связей.

В α-молекуле двугранный угол между плоскостями C₃C₂NC₆C₅ и C₃C₄C₅ равен 45,5(1)°. Аналогично, этот двугранный угол в молекуле самого глутаримида (**III**) [6] и N-гидроксиглутаримида (**IV**) [7] соответственно равен 44,1 и 47,7°. Длина связи C₂—C₃ (1,475(6) Å) и C₅—C₆ (1,486(6) Å) в α-молекуле несколько короче, чем в модельных молекулах — глутаримиде (1,487(5), 1,493(3) Å [6]) и N-гидроксиглутаримиде (1,502(5), 1,504(4) Å [7]). Длина связи C₃—C₄ в этих трех молекулах практически одинакова (1,506±0,002 Å), что нельзя сказать о связи C₄—C₅ (см. табл. 2). Обращает на себя внимание более короткая связь N—C₂ (1,357(5) Å) в α-молекуле ТФСГ по сравнению с молекулами **III** и **IV** (1,380(2) Å) [6, 7] (см. табл. 3). Ее повышенный порядок обусловлен переносом электронной плотности неподеленной электронной пары атома азота на карбонильный атом углерода во фрагменте N—C=O→Si координационного гетероцикла. В соответствии с этим значительно укорочена связь N—C₂ (1,323(6) Å) и в молекуле N-(трифторсилилметил)сукцинимиде (**II**) [2].



атом азота с углеродным атомом некоординированной карбонильной группы N—C₆ (1,409 Å) в α-молекуле значительно длиннее, чем N—C₂, и длиннее, чем связи N—C в молекулах **III** и **IV**. Аналогично различаются длины связей атома азота с углеродным атомом координированной и некоординированной карбонильных групп в N-(трифторсилил)-производных фталимида (**I**) и сукцинимиде (**II**). Длина связи N—C₁, входящая в

Нумерация атомов в молекулах ТФСГ (α- и β-конформации)

пятичленный гетероцикл, в α - и β -молекулах одинакова (с точностью до третьего знака (1,457 Å)).

Эндоциклический угол C_2NC_6 (124,4(2)°) в α -молекуле почти такой же, как в молекулах **III** и **IV** (126,9 и 127,6° соответственно). Углы C_1NC_2 (114,5(2)°) и C_1NC_6 (121,0(1)°) так же, как и в молекулах **I** и **II**, различаются, что вызвано вхождением атома C_2 в координационный гетероцикл.

Перейдем теперь к наиболее удивительным результатам нашего рентгеноструктурного исследования, а именно — к плоскому строению шестичленного глутаримидного гетероцикла ТФСГ (β -конформация). Тепловые параметры атомов шестичленного гетероцикла ТФСГ свидетельствуют, что, в отличие от α -молекулы, в β -молекуле эллипсоид температурных колебаний атома C'_4 сильно вытянут перпендикулярно средней плоскости шестичленного гетероцикла. Вероятно, вследствие этого глутаримидный цикл в β -молекуле плоский. Бросаются в глаза также, кроме необычного для насыщенных шестичленных циклов плоского строения глутаримидного кольца, существенно короткие связи $C'_3-C'_4$ (1,382(6) Å) (в бензоле 1,397 Å), $C'_4-C'_5$ (1,425(7) Å) и $N'-C'_2$ (1,344(5) Å), которые значительно короче, чем в α -молекуле (1,357(5) Å). В то же время длины связей C_2-C_3 и C_5-C_6 в α - и β -молекулах практически одинаковые и такие же, как в молекулах **III** и **IV**.

В α -молекуле валентные углы $C_2C_3C_4$, $C_3C_4C_5$ и $C_4C_5C_6$ близки к тетраэдрическим, что соответствует sp^3 -гибридизации атомов C_3 , C_4 , C_5 . Валентные углы атомов C'_3 , C'_4 и C'_5 β -молекулы (117,0(2), 123,4(2) и 117,0(2)° соответственно) указывают на sp^2 -гибридизацию этих атомов углерода, когда межуглеродные связи полуторные. Таким образом, полученные данные свидетельствуют об "ароматизации" глутаримидного гетероцикла в β -конформере ТФСГ.

Координационный полиэдр атома кремния (α - и β -молекулы) — несколько искаженная тригональная бипирамида, в аксиальных позициях которой находятся атомы фтора и кислорода. В экваториальной плоскости бипирамиды расположены два атома фтора и атом углерода. Угол между направлениями аксиальных связей $Si-F$ и $Si-O$ в α - и β -молекулах составляет 177,1(1) и 177,3(1)° соответственно. Выход атома кремния ΔSi из экваториальной плоскости бипирамиды в сторону аксиального атома фтора не одинаков в α - и β -молекулах ($\Delta Si = 0,16$ и $0,18$ Å соответственно). Так же не одинакова длина внутримолекулярной координационной связи $O \rightarrow Si$ в α - и β -молекулах ТФСГ $-1,977(2)$ и $1,992(2)$ Å (такое расстояние в драконоидах является обычным [5]). В ряду исследованных нами соединений **I**, **II** и ТФСГ координационная связь $O \rightarrow Si$ укорачивается в порядке их упоминания (2,654(3), 2,096(2) и 1,977(3) Å соответственно).

Четыре валентных угла в пятичленном координационном гетероцикле, замкнутом донорно-акцепторной связью $O \rightarrow Si$ в α - и β -конформерах, практически одинаковы и находятся в пределах 111,1—116,9° (см. табл. 2), а валентный угол C_1SiO_1 значительно меньше тетраэдрического. Геометрия координационного узла атома кремния α - и β -молекул несколько отличается, однако такие характерные для драконоидов параметры, как большая длина аксиальной связи $Si-F$, чем двух одноименных экваториальных, и выход атома кремния из экваториальной плоскости бипирамиды в α - и β -молекулах, идентичны (см. табл. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (гранты НШ-1129.2003.3 и НШ-4575.2006.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 04-03-32673).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Кашаев А.А. и др. // Докл. РАН. — 2003. — **393**, № 4. — С. 493 — 496.
2. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Каткевич Ю.В. и др. // Там же. — 2005. — **402**, № 3. — С. 344 — 347.
3. Аксаментова Т.Н., Воронков М.Г., Трофимова О.М. и др. // Журн. структур. химии. — 2005. — **46**, № 2. — С. 257 — 261.
4. Чернов Н.Ф., Болгова Ю.И., Трофимова О.М., Воронков М.Г. // Журн. общ. химии. — 1999. — **69**, вып. 9. — С. 1453 — 1455.
5. Воронков М.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1991. — № 12. — С. 2664 — 2681.
6. Petersen C.S. // Acta Chem. Scand. — 1971. — **25**. — P. 379.
7. Martinez-Carrera S., Garcia-Blanco S. // An. Quim. — 1982. — **78**. — P. 185.
8. Akselrud L.G., Zavalii P.Y., Grin Yu.N. et al. // Materials Science Forum. — 1993. — **133**. — P. 335 — 340.