

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА  
4-ХЛОР(БЕНЗОИЛОКСИМЕТИЛ)ТРИФТОРСИЛАНА ПРИ 120 КЭ.А. Зельбст<sup>1</sup>, А.А. Корлюков<sup>2</sup>, М.Г. Воронков<sup>3</sup><sup>1</sup>Восточносибирская государственная академия образования, Иркутск, e-mail: zelbst@rambler.ru<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва<sup>3</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Статья поступила 30 августа 2011 г.

Методом рентгеновской дифракции повторно установлена кристаллическая и молекулярная структура 4-хлор(бензоилоксиметил)трифторсилана  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{SiF}_3$ . Координационный полиэдр атома кремния в ней — тригональная бипирамида. Длина аксиальной координационной связи  $\text{O} \rightarrow \text{Si}$  2,074(1) Å.

**Ключевые слова:** молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ, драконоиды, (ароилоксиметил)трифторсиланы.

Продолжая исследования молекулярной структуры (ароилоксиметил)трифторсиланов, позднее названных драконоидами, мы установили методом рентгеновской дифракции при низкой температуре (120 К) кристаллическую и молекулярную структуру 4-хлор(бензоилоксиметил)трифторсилана,  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{SiF}_3$  (**I**) [1]. 30 лет тому назад кристаллическая структура соединения **I** была определена лишь фотометодом при комнатной температуре (293 К) [2]. Это был один из первых представителей нового класса органических соединений пентакоординированного кремния — драконоидов.

**Экспериментальная часть.** Набор экспериментальных интенсивностей от моноклинного кристалла (0,31×0,23×0,21 мм) получен на дифрактометре Smart APEX II с координатным детектором при температуре 120(2) К. Кристаллографические параметры: пространственная группа  $P2_1/n$ ,  $a = 8,9134(9)$ ,  $b = 10,6500(10)$ ,  $c = 10,0133(10)$  Å,  $\beta = 93,63(1)^\circ$ ,  $V = 948,63(16)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $M = 254,67$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,783$  г/см<sup>3</sup>,  $F(000) = 512$ . Измерены интенсивности 10822 отражений (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ , учтено поглощение), 2762 ( $I > 2\sigma(I)$ ) независимых отражения были использованы для дальнейшего уточнения до  $R = 0,0362$ , GOOF = 1,066.

Структура **I** расшифрована прямым методом и уточнена МНК в полноматричном анизотропно-изотропном приближении по  $F^2$ . Все расчеты выполнены на комплексе программ SHELXTL97 V5.1. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 808980 ([www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)). Длины связей в **I** приведены в таблице, нумерация атомов указана на рисунке.

**Обсуждение результатов.** Сравнение геометрических параметров молекулы **I**, расшифрованной фотометодом при 293 К [2], со значениями, установленными на автоматическом дифрактометре при 120 К, приводится в таблице. Их сопоставление свидетельствует о соответствии полученных в обоих случаях результатов.

Координационный полиэдр атома кремния в молекуле **I** — тригональная бипирамида с атомами F1 и O1 в ее аксиальных вершинах, при этом валентный угол F1SiO1 (175,66(6)°) близок

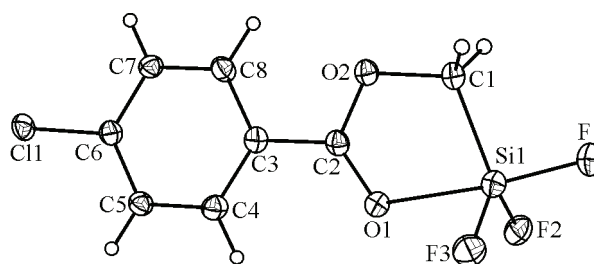
Длины связей  $d$  (Å) валентные углы  $\omega$  (град.) в молекуле 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCH<sub>2</sub>SiF<sub>3</sub> (I)

Связь	$d$		Связь	$d$	
	120 К	Фотометод 293 К		120 К	Фотометод 293 К
Si—O1	2,0737(12)	2,08(2)	C2—C3	1,472(2)	1,43(3)
Si—F1	1,6079(11)	1,56(2)	C3—C4	1,395(2)	1,35(4)
Si—F2	1,5849(11)	1,59(2)	C4—C5	1,391(2)	1,45(4)
Si—F3	1,5894(11)	1,62(2)	C5—C6	1,395(2)	1,30(4)
Si—C1	1,8659(16)	1,84(3)	C6—C7	1,387(2)	1,45(4)
O1—C2	1,2391(19)	1,20(3)	C7—C8	1,389(2)	1,37(4)
O2—C2	1,3157(19)	1,37(3)	C8—C3	1,392(2)	1,41(4)
C1—O2	1,4616(18)	1,54(3)	C11—C6	1,7325(16)	1,76(3)
Угол	$\omega$	$\omega$	Угол	$\omega$	$\omega$
F1SiO1	175,66(6)	173,0(5)	O2C1Si	113,79(10)	113,6(6)
F1SiF2	98,52(6)	101,4(5)	O2C2C3	114,67(13)	111,1(5)
F1SiF3	98,49(6)	99,1(6)	O1C2C3	124,63(14)	128,2(6)
F1SiC1	95,57(6)	92,2(6)	C4C3C2	119,87(14)	120,3(7)
O1SiC1	80,12(6)	81,4(6)	C8C3C2	119,66(14)	119,3(5)
O1SiF2	83,53(5)	82,5(6)	C8C3C4	120,46(14)	121,5(6)
O1SiF3	84,29(5)	83,6(5)	C3C4C5	119,96(15)	118,0(7)
C1SiF2	123,55(7)	122,0(5)	C4C5C6	118,46(14)	118,0(8)
C1SiF3	120,84(7)	123,2(5)	C5C6C7	122,26(14)	126,6(7)
F2SiF3	110,58(6)	109,4(5)	C6C7C8	118,55(14)	113,9(7)
C2O2C1	113,24(12)	112,3(6)	C7C8C3	120,23(14)	121,5(8)
SiO1C2	111,79(10)	113,6(5)	C11C6C7	118,02(12)	119,1(7)
O1C2O2	120,69(14)	120,3(6)	C11C6C5	119,71(12)	118,4(7)

к идеальному 180°. Длине координационной связи Si—O1 (2,0737(12) Å) уделялось особое внимание при изучении кристаллической структуры. Это расстояние значительно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кремния и кислорода (3,6 Å) и лишь несколько превышает расстояние между этими атомами в соединениях тетракоординированного кремния (1,67(3) Å) [3]. Большое влияние на ее длину оказывает вхождение этой связи в пятичленный координационный гетероцикл SiC1O2C2O1.

Выход атома кремния из экваториальной плоскости бипирамиды  $\Delta$ Si, образованной атомами C1F2F3 в сторону атома F1, составляет 0,218(2) Å, атомы F1 и O1 равноудалены от этой плоскости (1,825(5) и 1,853(4) Å соответственно). Обычно считается, что величина  $\Delta$ Si отражает гибридизацию атома кремния в его гипервалентных соединениях, например в силатранах [4].

Отклонения экваториальных валентных углов при атоме кремния от 90° в молекуле I также свидетельствуют об искажении координационного полиэдра атома Si, экваториальные углы, направленные к атому фтора F1, больше 90°, а к атому кислорода O1 — меньше прямого угла в идеальной бипирамиде. Два из трех валентных углов в экваториальной плоскости координационного полиэдра атома кремния близки к 120° (F2SiC1 = 123,55(7); F3SiC1 = 120,84(7)°), а пониженное значение третьего экваториального угла F2SiF3 (110,58(6)°), скорее всего, объясняется большим объемом группы CH<sub>2</sub>. Суще-

Молекула 4-хлор(бензоилоксиметил)трифторсилана, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCH<sub>2</sub>SiF<sub>3</sub>

ственное отличие валентного угла C1SiO1 ( $80,12(6)^\circ$ ) от  $90^\circ$  обусловлено вхождением его в замкнутый пятичленный координационный гетероцикл SiO1C2O2C1.

Двугранный угол между пятичленным гетероциклом и бензольным кольцом составляет  $13,02^\circ$ , торсионные углы C4C3C2O1 и C8C3C2O2 отличаются между собой менее чем на  $1^\circ$  и равны  $12,8(1)$  и  $13,6(1)$  град. Пятичленный гетероцикл имеет слабовыраженную конформацию конверта с углом отгиба  $6,62^\circ$  вершины, занятой атомом углерода C1. Длина связи C2—C3, равная  $1,472(2)$  Å, характерна для связи C<sub>Ar</sub>—C=O, имеющей повышенный порядок вследствие сопряжения в плоской бензоилокси-группе.

Межатомное аксиальное расстояние Si—F1 ( $1,6079(12)$  Å) несколько больше одноименных экваториальных Si—F2 и Si—F3 ( $1,5849(11)$  и  $1,5894(11)$  Å), очевидно, это обусловлено ослабляющим *транс*-влиянием карбонильного кислорода O1 на атом фтора F1. Длина связи Si—C1 ( $1,8659(16)$  Å) близка к верхней границе значений длин связей Si—C в кремнийорганических соединениях с тетраэдрическим атомом кремния ( $1,84$ — $1,88$  Å) [5]. Связь C2—O1 ( $1,239(2)$  Å) слегка удлинена, а C2—O2 ( $1,316(2)$  Å) сокращена относительно соответствующих стандартных значений [6].

Приведенные в таблице данные свидетельствуют, что длины связей и валентные углы при 120 К и 293 К достаточно близки ( $\pm 0,02$ ). Это позволяет утверждать, что геометрия молекулы I при 120 К качественно достаточно хорошо совпадает с ранее определенной фотометодом при 293 К.

В заключение хочется отметить, что рентгеноструктурными данными, ранее полученными фотометодом, не следует пренебрегать.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1991. – № 12. – С. 2664 – 2681.
2. Зельбст Э.А., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т. и др. // Журн. структур. химии. – 1981. – 22, № 3. – С. 82 – 88.
3. Лукевиц Э.Я., Пудова О.А., Стуркович Р.Я. Молекулярная структура кремнийорганических соединений. – Рига: Зинатне, 1988.
4. Pestunovich V.A., Kirpichenko S.V., Voronkov M.G. In: The Chemistry of Organic Silicon Compounds. V. 2. Pt. 2. Silatranes and Their Bicyclic Analogs. – N. Y.: Wiley, 1998. – P. 1447 – 1537.
5. Зельбст Э.А., Овчинников Ю.Э., Каишаев А.А., Стручков Ю.Т., Воронков М.Г. // Журн. структур. химии. – 1997. – 38, № 6. – С. 1184 – 1187.
6. Cambridge Structural Database System. Version 5.31.