

сутствует исключительно  $\gamma$ -оксикетон **3**, а при замене растворителя на  $\text{CDCl}_3$  в спектрах появляются сигналы, характерные для циклической формы **4**. Так, в  $\text{CDCl}_3$  сигналы протонов группы  $\text{PCH}_2$  имеют химический сдвиг 2.32 м. д. с  $J_{\text{P-H}} = 12.0$  и  ${}^2J_{\text{HH}} = 10.0$  Гц. Но наиболее информативной для подтверждения циклической формы **4** является спектроскопия ЯМР  ${}^{13}\text{C}$ , в частности эксперимент DEPT, с помощью которого доказано присутствие в молекуле четвертичного атома углерода. Соотношение между цепной и циклической формами определено данными спектроскопии ЯМР  ${}^{31}\text{P}$  и составляет 3:2.

Спектры ЯМР  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{31}\text{P}$  и  ${}^{13}\text{C}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker CXP-200 (200, 81 и 50 МГц соответственно). Химические сдвиги для спектров ЯМР  ${}^1\text{H}$  и  ${}^{13}\text{C}$  измерены относительно ТМС как внутреннего стандарта. Спектры ЯМР  ${}^{31}\text{P}$  записаны относительно 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в  $\text{H}_2\text{O}$  (внешний стандарт).

**Диэтиловый эфир (5-гидрокси-2-оксопентил)фосфоновой кислоты (3).** В раствор 1.00 г (4.2 ммоль) фосфоната **2** в 20 мл MeOH добавляют катализатор гидрирования (0.10 г 10% Pd/C), реакционную колбу соединяют с газометром и выдерживают при перемешивании. После поглощения расчётного количества водорода (1 ч), катализатор отфильтровывают, растворитель удаляют в вакууме, а остаток хроматографируют на силикагеле ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH, 20:1). Получают 0.76 г (76%) фосфоната **3** в виде бесцветного масла. Спектр ЯМР  ${}^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.34 (6H, т,  $J = 7.0$ ,  $2\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.78 (2H, кв,  $J = 7.8$ ,  $\text{CH}_2$ ); 2.72 (2H, т,  $J = 7.8$ ,  $\text{C(O)CH}_2$ ); 3.28 (2H, д,  $J = 12.5$ ,  $\text{PCH}_2$ ); 3.53 (2H, т,  $J = 7.8$ ,  $\text{HOCH}_2$ ); 4.15 (4H, м,  $2\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  ${}^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 16.2 (д,  $J_{\text{C-P}} = 3.0$ ,  $2\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 26.2 (с,  $\text{CH}_2$ ); 40.2 (д,  $J_{\text{C-P}} = 1.0$ ,  $\text{C(O)CH}_2$ ); 42.3 (д,  $J_{\text{C-P}} = 126.6$ ,  $\text{PCH}_2$ ); 61.9 (с,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 62.5 (д,  $J_{\text{C-P}} = 5.0$ ,  $2\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 202.2 (д,  $J_{\text{C-P}} = 6.0$ ,  $\text{C=O}$ ). Спектр ЯМР  ${}^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м. д.: 23.0. Спектр ЯМР  ${}^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения **3**,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 16.2 (д,  $J_{\text{C-P}} = 3.0$ ,  $2\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 26.2 (с,  $\text{CH}_2$ ); 40.2 (д,  $J_{\text{C-P}} = 1.0$ ,  $\text{C(O)CH}_2$ ); 42.4 (д,  $J_{\text{C-P}} = 126.7$ ,  $\text{PCH}_2$ ); 60.9 (с,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 62.6 (д,  $J_{\text{C-P}} = 5.0$ ,  $2\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 202.2 (д,  $J_{\text{C-P}} = 6.0$ ,  $\text{C=O}$ ). Спектр ЯМР  ${}^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения **4**,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 16.0 (д,  $J_{\text{C-P}} = 3.4$ ,  $2\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 23.9 (д,  $J_{\text{C-P}} = 1.5$ ,  $\text{CH}_2$ ); 39.0 (д,  $J_{\text{C-P}} = 135.3$ ,  $\text{PCH}_2$ ); 38.4 (д,  $J_{\text{C-P}} = 7.0$ ,  $\text{CH}_2$ ); 67.5 (с,  $\text{CH}_2$ ); 102.9 (д,  $J_{\text{C-P}} = 7.0$ ,  $\text{C=O}$ ). Спектр ЯМР  ${}^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения **3**,  $\delta$ , м. д.: 23.0. Спектр ЯМР  ${}^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения **4**,  $\delta$ , м. д.: 29.3. Найдено, %: С 45.22; Н 8.08.  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_5\text{P}$ . Вычислено, %: С 45.39; Н 8.04.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-00162).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. K. Brel, *Synthesis*, 1539 (2001).

**В. К. Брель\***

*Институт физиологически активных веществ РАН,  
Северный проезд, 1, Черноголовка 142432, Россия  
e-mail: brel@ipac.ac.ru*

*Поступило 6.10.2011*

#### **ХЛОРМЕТИЛТРИ(ТИОФЕН-2-ИЛ)СИЛАН: АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ**

**Ключевые слова:** хлорметилтри(тиофен-2-ил)силан, рентгеноструктурный анализ,  $\alpha$ -эффект.

Гетероатомы в  $\alpha$ -положении по отношению к атому кремния могут оказывать специфическое влияние на строение и в целом на свойства молекул

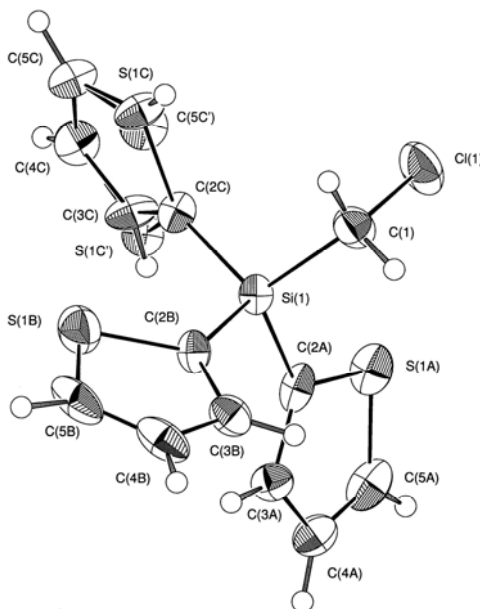
производных кремния, называемое  $\alpha$ -эффектом. Это взаимодействие продолжает оставаться в центре внимания исследователей [1].

Ранее на примере фурилсилильных производных нами были обнаружены структурные проявления  $\alpha$ -эффекта [2, 3]. Так, для моно- и ди(фуран-2-ил)-силильных производных кремния наблюдается значительное уменьшение угла Si–C–O по сравнению с углом Si–C–C. Например, у модельных соединений силатрана (1-сила-2,8,9-триокса-5-азабицикло[3.3.3]ундекана) – 1-(фуран-2-ил)силатрана и 1-{2-[диметил(фуран-2-ил)силил]этил}силатрана это различие достигает  $16^\circ$ . В случае ди(фуран-2-ил)силана различия углов для одной и второй фурильных групп составляют  $15$  и  $12^\circ$ , для двух фурильных групп в три(2-фурил)силане различия для упомянутых выше углов составляют также  $15$  и  $12^\circ$ , а проявление  $\alpha$ -эффекта для третьей фурильной группы минимально – разница углов составляет всего  $4.2^\circ$ . Отсутствие гетероатома в  $\alpha$ -позиции относительно атома кремния в 1-(фуран-3-ил)силатране приводит к практически полному выравниванию углов Si–C–C: различие между ними составляет лишь  $1^\circ$ . Поэтому представлялось интересным исследовать пространственное строение 2-тиенильных производных кремния, содержащих атом серы в  $\alpha$ -позиции относительно атома кремния.

Методом РСА проанализированы монокристаллы хлорметилтри(тиофен-2-ил)силана с целью установления молекулярной и кристаллической структуры (рисунок).

Было установлено, что длина связи Si(1)–C(1) составляет  $1.874(5)$  Å, длины связей Si–C( $sp^2$ ) несколько короче: Si(1)–C(2A)  $1.869(5)$ , Si(1)–C(2B)  $1.860(5)$ , Si(1)–C(2C)  $1.854(5)$  Å. Следует отметить, что углы Si–C–S и Si–C–C тиенильных групп в молекуле отличаются несущественно, что свидетельствует об отсутствии значительного влияния  $\alpha$ -эффекта на геометрию молекулы.

В кристаллической структуре наблюдается статическая разупорядоченность: в основном в кристалле присутствуют молекулы (их 80%) с торсионным углом  $\tau$  (C(1)–Si(1)–C(2C)–S(1C)) равным  $-46.6(2)^\circ$ , однако имеются



Строение молекулы хлорметилтри(тиофен-2-ил)силана в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

молекулы (20%) с другой конформацией, где значение торсионного угла C(1)–Si(1)–C(2C)–S(1C') отличается на 180° от значения  $\tau$ . Такая разупорядоченность характерна для кристаллических структур с 2-тиенильными заместителями [4]. Упаковка молекул осуществляется на расстояниях не меньших сумм ван-дер-ваальсовых радиусов контактирующих атомов.

Хлорметилтри(тиофен-2-ил)силан был синтезирован по известной методике [5].

Монокристаллы, полученные кристаллизацией из хлороформа, принадлежат моноклинной сингонии. Параметры кристаллической решётки  $a = 6.746(1)$ ,  $b = 29.944(1)$ ,  $c = 7.451(2)$  Å,  $\beta = 97.589(2)^\circ$ ;  $V = 1491.9(3)$  Å<sup>3</sup>,  $F(000) = 672$ ,  $\mu = 0.735$  мм<sup>-1</sup>,  $d_{\text{выч}} = 1.456$  г·см<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ , пространственная группа – P2<sub>1</sub>/a. При съёмке дифракционной картины кристалл гидролитически неустойчивого соединения находился в оболочке эпоксидного клея в потоке сухого азота. Интенсивности 1549 независимых отражений измерены на автоматическом дифрактометре Nonius KappaCCD (молибденовое излучение с  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор) до  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$  при температуре –50 °С. В процессе расчётов использовалось 1734 рефлекса с  $I > 2\sigma(I)$ . Структура расшифрована с использованием программного комплекса SIR97 [6].

Уточнение проведено МНК в полноматричном анизотропном приближении по SHELXL97 [7]. Окончательное значение фактора расходимости  $R = 0.074$ . Данные РСА депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 824665).

Авторы благодарят за финансовую поддержку Европейский социальный фонд (проект № 2009/0197/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/014).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N. W. Mitzel, K. Vojinović, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *Chem. Eur. J.*, **11**, 5114 (2005).
2. N. P. Erchak, E. Lukevics, M. Y. Antipin, Y. I. Struchkov, S. V. Belyakov, in *5th International Symposium on Furan Chemistry Abstracts Book*, Riga, 1988, p. 160.
3. Н. П. Ерчак, Дис. докт. хим. наук, Рига, 1990, 265 с.
4. Э. Лукевиц, Л. Игнатович, С. Беяков, *ХГС*, 299 (2007). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **43**, 243 (2007).]
5. Э. Лукевиц, Н. П. Ерчак, В. Ф. Маторыкина, И. Б. Мажейка, С. Х. Розите, *Журн. общ. химии*, **53**, 2058 (1983).
6. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 115 (1999).
7. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

Н. Ерчак<sup>а</sup>, М. Зелёнка<sup>б</sup>, С. Беяков\*

Латвийский институт органического синтеза,  
ул. Айзкрауклес, 21, Рига LV-1006, Латвия  
e-mail: serg@osi.lv

Поступило 11.05.2011

<sup>а</sup>Брестский государственный университет,  
бул. Космонавтов, 21, Брест 224016, Беларусь  
e-mail: bio@brsu.brest.by

<sup>б</sup>Университет естествознания и гуманитарных наук в Седльцах,  
ул. 3 Мая, 54, Седльце 08-110, Польша  
e-mail: erchak@uph.edu.pl