

Посвящается глубокоуважаемому
академику Я. Страдыню
в связи с его юбилеем

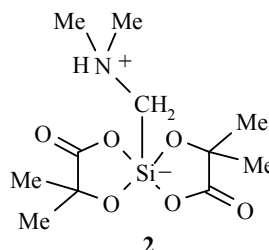
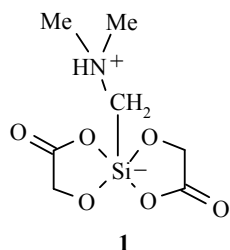
С. Беляков, Н. Ерчак^{a,b}, С. Жеймоте, М. Флейшер, Э. Лукевиц

СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
1-(N,N-ДИМЕТИЛАМИНИОМЕТИЛ)СПИРОБИ(2,5-ДИОКСА-
3-ОКСО-1-СИЛАЦИКЛОПЕНТАН)АТОВ

1-[(N,N-Диметил)аминиометил]спироби(2,5-диокса-3-оксо-1-силациклопентан)ат и 1-[(N,N-диметил)аминиометил]спироби(2,5-диокса-3-оксо-1-сила-4,4-диметилциклопентан)ат — представители класса аминометилспироби(2,5-диокса-3-оксо-1-сила-циклопентан)атов — электростатически стабилизированных силанатов (ЭС-силанатов). Методом РСА и квантовохимических расчетов проведено структурное исследование этих соединений. Рассмотрены факторы, влияющие на геометрию исследуемых молекул.

Ключевые слова: электростатически стабилизированные силанаты, метод РМ6, РСА.

В настоящей работе представлены результаты рентгеноструктурного исследования 1-(N,N-диметиламиниометил)спироби(2,5-диокса-3-оксо-1-силациклопентан)ата (**1**) и 1-(N,N-диметиламиниометил)спироби(4,4-диметил-2,5-диокса-3-оксо-1-силациклопентан)ата (**2**) и дана интерпретация полученных данных.



Соединения **1** и **2** являются представителями электростатически стабилизированных силанатов (ЭС-силанатов). ЭС-силанаты — уникальный класс химических соединений. При наличии в молекуле одной Si—C и четырех Si—O связей соединения обладают повышенной устойчивостью к гидролизу. Первый представитель этих соединений получен в Институте органического синтеза АН ЛатвССР (ныне Латвийский институт органического синтеза) в 1982 г. [1]. Сокращенное название этих соединений (ЭС-силанаты)* введено в применение в середине 90-х гг. XX века [2, 3]. Класс соединений назван по механизму стабилизации молекул, а именно, электростатической стабилизации [6, 7].

* Употребляется также название цвиттерионные λ^5 Si-силикаты, см. например [4, 5].

Вещества **1** и **2** впервые были синтезированы в Латвийском институте органического синтеза в 80-х годах прошлого столетия [2, 8, 9]. В то же время проводилось исследование структуры данных веществ методом РСА. Однако целью этих работ было лишь подтверждение строения синтезированных соединений. Данная работа посвящена рентгеноструктурному и квантовохимическому исследованию строения структурно простейших представителей ЭС-силанатов. Благодаря высокому качеству выращенных кристаллов синтезированных соединений, удалось зарегистрировать дифракционные данные вплоть до $2\theta_{\max} = 65^\circ$; это позволило уточнить все атомы водорода и достигнуть достаточно низких значений *R*-факторов.

На рис. 1 и 2 представлены молекулярные структуры **1** и **2** с обозначением атомов и эллипсоидами тепловых колебаний. Оба соединения характеризуются тригонально бипирамидальной координацией атома кремния. В табл. 1 даны величины, характеризующие координационный полиэдр атома кремния в молекулах **1** и **2**. Атом кремния в обеих молекулах лежит практически в экваториальной плоскости: выходы ΔSi из плоскости O(5), O(9), C(12) составляют 0.018(1) и 0.031(1) Å для соединений **1** и **2** соответственно. По данным Кембриджского банка структурных данных (версия 5.29, ноябрь 2007 г.) в 15 имеющихся спириби(2,5-диокса-1-силациклопентан)атах, устойчивых к гидролизу, координационный полиэдр атома кремния также является тригональной бипирамидой, геометрия которой близка к таковой соединений **1** и **2**. Два пятичленных цикла в молекулах **1** и **2** практически плоские; двугранный угол между плоскостями циклов составляет 53.31(5) (молекула **1**) и 63.43(4)° (молекула **2**).

В молекулах соединений **1** и **2** обнаружена внутримолекулярная водородная связь NH \cdots O типа между группой N–H и атомом O(2). В молекуле соединения **1** параметры этой связи следующие: N(13) \cdots O(2) = 2.804(2), H(13) \cdots O(2) = 2.42(2), N(13)–H(13) = 0.87(2) Å, угол N(13)–H(13) \cdots O(2) = 108(1)°; в молекуле соединения **2** данная связь слабее и ее параметры такие: N(13) \cdots O(2) = 2.875(2), H(13) \cdots O(2) = 2.47(2), N(13)–H(13) = 0.87(2) Å, N(13)–H(13) \cdots O(2) = 109(1)°. Посредством данной связи в молекулах **1** и **2** образуется дополнительный пятичленный цикл O(2)–Si(1)–C(12)–N(13)–H(13), который характеризуется *твист*-конформацией. Атом N(13) в молекуле **1** выходит из плоскости атомов O(2), Si(2), C(12) на 0.317(2) Å, тогда как выход атома водорода H(13) из этой плоскости составляет –0.17(2) Å. В молекуле соединения **2** выходы атомов N(13) и H(13) из плоскости O(2), Si(2), C(12) равны 0.265(2) и –0.18(2) Å соответственно.

На рис. 3 представлена проекция кристаллической структуры соединения **1** на плоскость *yz*. В кристаллах имеется межмолекулярная водородная связь между группой N–H одной молекулы (с координатами атомов *x*, *y*, *z*) и атомом O(10) другой молекулы (с координатами атомов –*x*, –*y*, –*z*). Длина этой связи равна 2.842(2) (H(13) \cdots O(10) = 2.10(2) Å, N(13)–H(13) \cdots O(10) = 143(1)°), что несколько меньше среднестатистического значения (2.89) для водородных связей NH \cdots O типа [10].

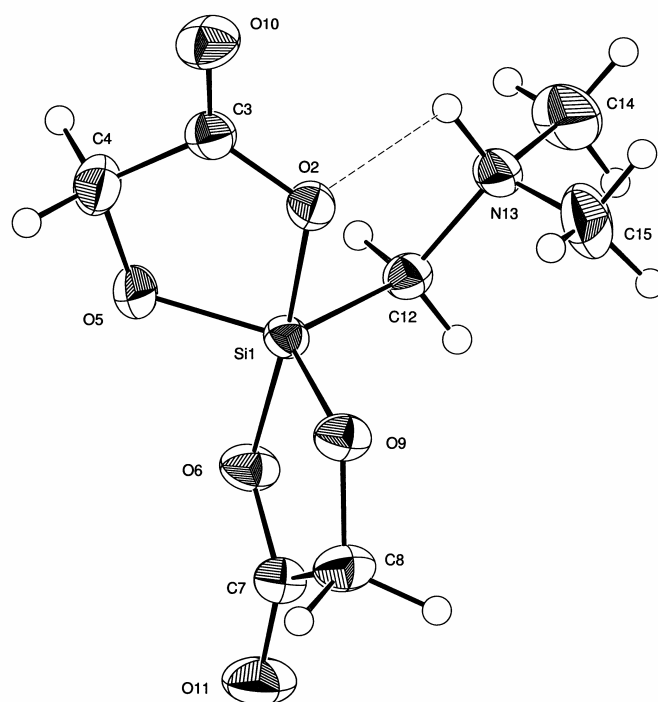


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **1** с обозначением атомов

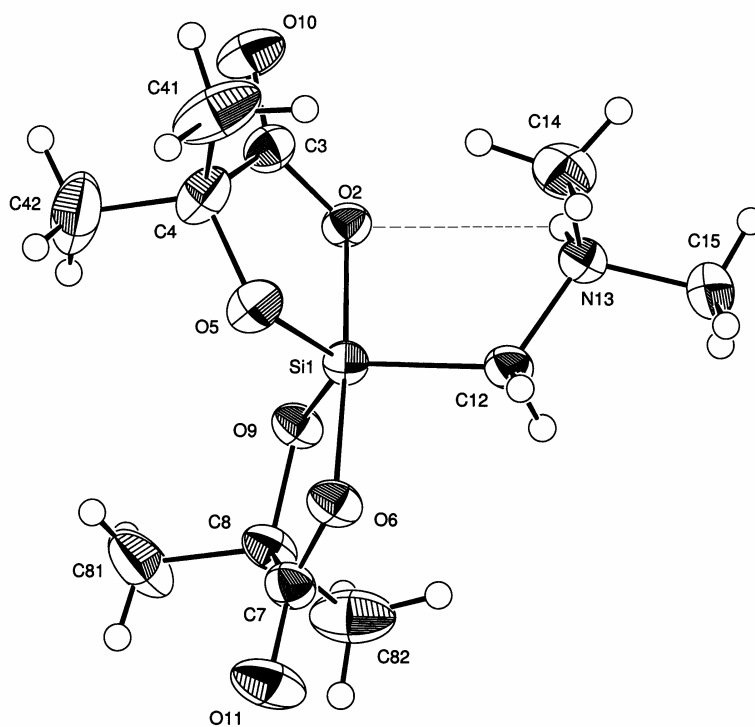


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **2** с обозначением атомов

Посредством межмолекулярных водородных связей молекулы соединения **1** в исследуемых кристаллах объединяются в centrosимметричные димеры (рис. 3). Таким образом, атом Н(13), образуя вилочную водородную связь, участвует как в межмолекулярной, так и во внутримолекулярной водородных связях.

В работе [9] представлены данные РСА совместно закристаллизованных соединения **1** и гликолевой кислоты, где также найдены водородные связи NH \cdots O и OH \cdots O типов; причем само существование кокристалла обеспечивается этими связями.

В кристаллической структуре вещества **2** обнаружена молекула кристаллизационной воды. По-видимому, моногидрат соединения **2** является наиболее устойчивой формой данного вещества. В работе [11], где кристаллы вещества **2** были выращены из воды и исследованы при температуре -70 °С, также исследована структура соединения **2**·H₂O. В настоящей работе установлено, что расплывающиеся кристаллы моногидрата оказались вполне устойчивыми и для исследования при комнатной температуре, для чего перед съемкой монокристаллы были предварительно погружены в силиконовое масло.

На рис. 4 представлен фрагмент упаковки молекул соединения **2**·H₂O, анализ которой не проводился в работе [11]. Один из атомов водорода кристаллизационной воды в **2**·H₂O образует межмолекулярную водородную связь с карбонильным атомом кислорода O(11) (параметры этой связи следующие: O(11) \cdots O(1w) = 2.876(2), O(11) \cdots H(1w) = 1.94(3), O(1w)–H(1w) = 0.96(3) Å, O(11)–H(1w) \cdots O(1w) = 165(2)°). Второй атом водорода также вступает в водородную связь с карбонильным кислородом O(11) от другой молекулы (параметры водородной связи такие: O(11) \cdots O(1w) = 2.941(2), O(11) \cdots H(1w) = 2.10(3), O(1w)–H(1w) = 0.85(3) Å, O(11)–H(1w) \cdots O(1w) = 168(2)°). В свою очередь, аналогично соединению **1** атом Н(13) образует вилочную водородную связь: кроме внутримолекулярной, в структуре имеется и межмолекулярная водородная связь с атомом кислорода O(9) (параметры – N(13) \cdots O(9) = 2.954(2), H(13) \cdots O(9) = 2.13(2) Å, N(13)–H(13) \cdots O(9) = 156(1)°). Посредством данной связи в кристалле образуются centrosимметричные димеры, подобно **1**. Однако в кристаллах **2**·H₂O система водородных связей более сложная, чем в соединении **1**, поскольку в ней участвует также молекула воды. Благодаря этим связям в кристаллической структуре **2**·H₂O образуются цепи (рис. 4), которых нет в **1**. Этим объясняется тот факт, что температура плавления соединения **1** составляет 139 °С, тогда как **2**·H₂O плавится с разложением при 289 °С.

Молекулы в свободном виде и в разбавленных растворах не связываются межмолекулярными водородными связями, однако внутримолекулярные остаются. Для изолированных молекул соединений **1** и **2** проведены квантовохимические расчеты по недавно разработанному методу РМ6, который адаптирован к системам с водородной связью [12]. По данным расчетов в изолированных молекулах водородная связь N(13)–H(13) \cdots O(2) усиливается. Параметры этой связи следующие: N(13) \cdots O(2) = 2.596, H(13) \cdots O(2) = 1.923, N(13)–H(13) = 1.073 Å, N(13)–H(13) \cdots O(2) = 117.18° (для молекулы **1**); N(13) \cdots O(2) = 2.576,

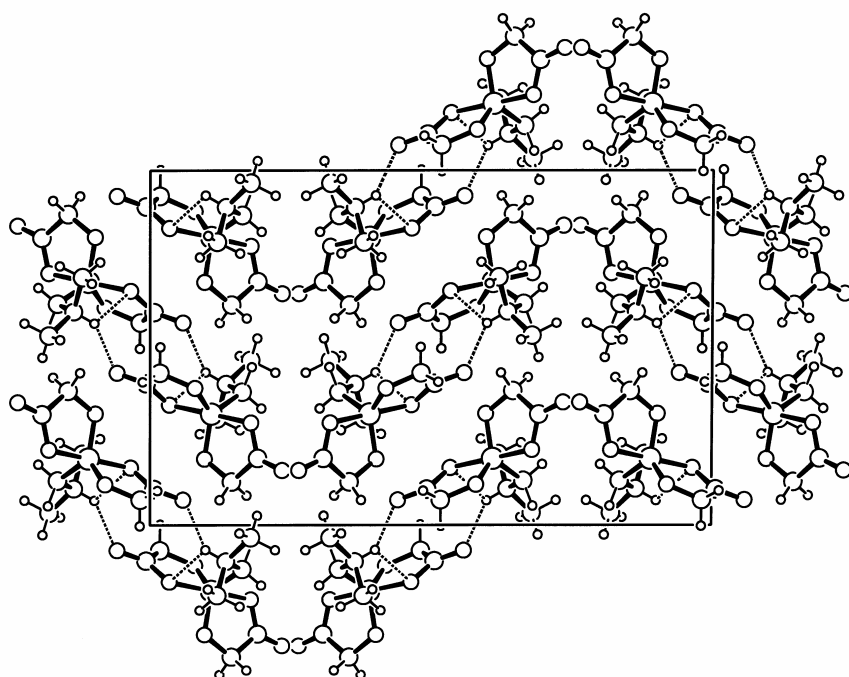


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры **1** вдоль кристаллографической оси x с указанием водородных связей

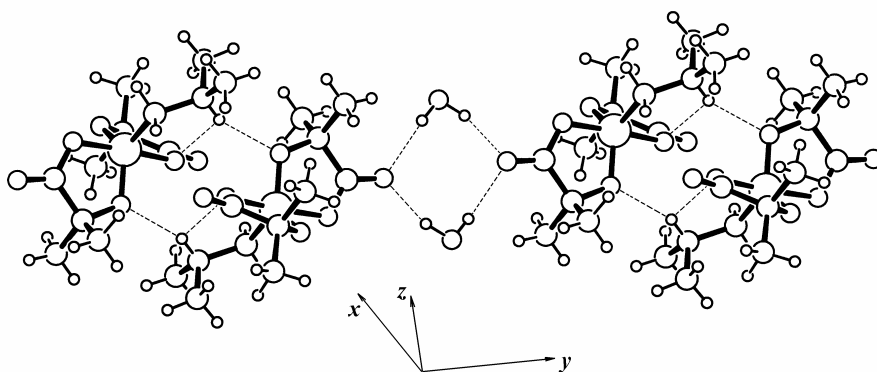


Рис. 4. Фрагмент упаковки молекул в кристалле $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с указанием водородных связей

$\text{N}(13) \cdots \text{O}(2) = 1.857$, $\text{N}(13) - \text{H}(13) = 1.080 \text{ \AA}$, $\text{N}(13) - \text{H}(13) \cdots \text{O}(2) = 120.23^\circ$ (для молекулы **2**). Атомы $\text{N}(13)$ и $\text{H}(13)$ в изолированных молекулах **1** и **2** лежат в плоскости атомов $\text{O}(2)$, $\text{Si}(2)$, $\text{C}(12)$, т. е. образующийся посредством водородной связи дополнительный пятичленный цикл в изолированных молекулах имеет плоскую конформацию. В кристаллической структуре благодаря образованию вилочных водородных связей конформация этих циклов меняется.

Т а б л и ц а 1

Длины связей (d) в координационном полиэдре атома кремния в молекулах 1 и 2*

Связь	d , Å	
	Соединение 1	Соединение 2
Si(1)–O(2)	1.824(1) [1.830]	1.8002(8) [1.831]
Si(1)–O(5)	1.6682(9) [1.710]	1.6588(9) [1.706]
Si(1)–O(6)	1.798(1) [1.778]	1.8031(8) [1.776]
Si(1)–O(9)	1.657(1) [1.717]	1.6753(8) [1.702]
Si(1)–C(12)	1.896(1) [1.921]	1.890(1) [1.921]

* В квадратных скобках даны значения, рассчитанные по РМб.

Т а б л и ц а 2

Валентные углы (ω) в координационном полиэдре атома кремния в молекулах 1 и 2*

Угол	ω , град.	
	Соединение 1	Соединение 2
O(2)–Si(1)–O(5)	88.37(5) [87.22]	89.33(4) [86.80]
O(2)–Si(1)–O(6)	175.40(5) [177.62]	176.05(4) [179.84]
O(2)–Si(1)–O(9)	89.56(5) [89.40]	88.43(4) [90.73]
O(5)–Si(1)–O(6)	87.78(5) [91.70]	89.70(4) [93.22]
O(5)–Si(1)–O(9)	125.46(6) [124.34]	122.24(5) [121.07]
O(6)–Si(1)–O(9)	90.63(5) [89.44]	88.84(4) [89.38]
O(2)–Si(1)–C(12)	94.22(5) [88.56]	95.46(4) [89.22]
O(5)–Si(1)–C(12)	119.57(6) [120.58]	120.66(5) [121.33]
O(6)–Si(1)–C(12)	89.86(6) [93.80]	88.33(4) [90.63]
O(9)–Si(1)–C(12)	114.93(6) [114.82]	117.00(5) [117.47]

* В квадратных скобках даны значения, рассчитанные по РМб.

Теоретически рассчитанные длины связей и углы даны наряду с результатами РСА в табл. 1, 2. Связи Si(1)–O(2) и Si(1)–O(6), которые можно считать координационными, длиннее двух других связей Si(1)–O, причем связь Si(1)–O(6), где атом кислорода не участвует в водородной связи, несколько короче, чем связь Si(1)–O(2). Это наблюдается также и в кристаллической структуре 1. Таким образом, водородная связь весьма заметно влияет на координационные связи Si(1)–O. Координационный полиэдр атома кремния остается тригональной бипирамидой, как в кристалле, так и в изолированной молекуле. Валентный угол O(2)–Si(1)–O(6) в изолированной молекуле еще больше приближается к развернутому.

В работах [3, 6, 7] показано, что стабилизация молекул ЭС-силанатов обеспечивается их тригонально-бипирамидальной структурой. К такому выводу также можно прийти, на основании теории кристаллического поля

[13].

Т а б л и ц а 3

**Кристаллографические данные и параметры уточнения
кристаллических структур**

Характеристика	Кристалл 1	Кристалл 2·H ₂ O
Брутто-формула	C ₇ H ₁₃ NO ₆ Si	C ₁₁ H ₂₁ NO ₆ Si·H ₂ O
<i>M_r</i>	235.27	309.39
Форма кристаллов	Призма	Призма
Цвет кристаллов	Бесцветный	Бесцветный
Размер кристаллов, мм	0.20×0.22×0.25	0.21×0.25×0.31
Кристаллическая сингония	Ромбическая	Моноклинная
Параметры кристаллической решетки		
<i>a</i> , Å	7.81110(10)	9.0821(2)
<i>b</i> , Å	12.8535(3)	12.3219(3)
<i>c</i> , Å	20.5002(5)	13.9886(3)
β, град.	90.0	96.3180(10)
Объем элементарной ячейки, <i>V</i> , Å ³	2058.22(7)	1555.94(6)
Пространственная группа	<i>P bca</i>	<i>P 2₁/c</i>
<i>Z</i>	8	4
<i>F</i> (000)	992	664
Плотность кристаллов		
вычисленная, <i>D_x</i> , г/см ³	1.519	1.321
измеренная, <i>D_m</i> , г/см ³	1.51	1.32
2θ _{max}	65.0	65.0
Интервалы изменения индексов Миллера		
	−11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	−13 ≤ <i>h</i> ≤ 13
	−19 ≤ <i>k</i> ≤ 19	−16 ≤ <i>k</i> ≤ 18
	−30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	−21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Коэффициент поглощения, μ, мм ^{−1}	0.238	0.179
Факторы пропускания:		
<i>T_{max}</i>	0.9539	0.9633
<i>T_{min}</i>	0.9428	0.9465
Число рефлексов		
измеренных	6854	9137
независимых	3720 (<i>R_{int}</i> = 0.033)	5609 (<i>R_{int}</i> = 0.022)
используемых (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	2531	4428
<i>R</i> -Фактор	0.0422	0.0431
Индексы <i>R</i> и <i>wR</i> (<i>F</i> ²) по всем данным	0.0739, 0.1157	0.0596, 0.1230
Число уточняемых параметров	188	273
Goof	1.039	1.008
(Δ/σ) _{max}	0.007	0.005
Δρ _{max}	0.251	0.284
Δρ _{min}	−0.276	−0.262

Расчеты показывают, что свободный энергетический d -уровень атома кремния, именно который и подвергается атаке нуклеофила при гидролизе, при тригонально-бипирамидальной координации на 0.168 выше, чем при квадратно-пирамидальной. Разность энергии приведена здесь в единицах Δ [13]. Речь, конечно, идет о качественном объяснении устойчивости ЭС-силанатов. Для количественной оценки к подобным системам теорию кристаллического поля применять нельзя. Соединения **1** и **2**, являясь примерами простейших представителей ЭС -силанатов, могут оказаться полезными моделями для дальнейшего рассмотрения основных факторов, влияющих на геометрию молекул ЭС -силанатов. Кроме того, молекулы **1** и **2** являются подходящими примерами для вычисления координаты реакции гидролиза и количественного определения энергии активации, а также изучения факторов стабильности ЭС -силанатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **1**, **2** синтезированы по реакции гликолевой кислоты (для **1**) или диметилгликолевой кислоты (для **2**) с диметиламинометилтриэтоксисиланом [8, 9]. Хорошего качества кристаллы соединений выращены медленной кристаллизацией из этанольного раствора при 0 °С. Плотность кристаллов измерена методом флотации: использованы системы хлороформ–четыреххлористый углерод (кристаллы соединения **1**), хлороформ–этанол (кристаллы соединения **2**·H₂O).

Для PCA кристаллов соединений использовался автоматический дифрактометр Nonius КарраCCD (съемка при комнатной температуре, молибденовое излучение с $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом [14] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (для атомов водорода – в изотропном) приближении с помощью комплекса программ SHELXL-97 [15]. Основные кристаллографические характеристики, а также условия съемки и параметры уточнения даны в табл. 3.

Квантовохимические расчеты были выполнены полуэмпирическим методом PM6 с использованием программного пакета MOPAC2007 [16]. Полная оптимизация геометрии соединений проводилась с ключевыми словами программы PRECISE и EF. Верификация точек минимума поверхности потенциальной энергии осуществлялась путем анализа частот колебаний молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. П. Ерчак, Э. Я. Лукевиц, В. Ф. Маторыкина, А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, Авт. свид. СССР № 1059872, 1983; Откр., изобрет., № 45, 239 (1983).
2. N. Erchak, G. Ancens, in: *16th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS)*, Abstr. Book, Merseburg, Germany, 1994, p. 182.
3. N. Erchak, G. Ancens, A. Kemme, E. Lukevics, in: *XIth International Symposium on Organosilicon Chemistry*, Université Montpellier II, France, 1996, p. PA60.
4. R. Tacke, A. Lopez-Mras, P. G. Jones, *Organometallics*, **13**, 1617 (1994).
5. R. Tacke, O. Dannappel, M. Mühleisen, in: *Organosilicon Chemistry II*, N. Auner, J. Weis (Eds.), VCH, Weinheim, 1996, p. 427.

6. Н. П. Ерчак. *Автореф. дис. докт. хим. наук*, Иркутск, 1991, 48 с.
7. Н. П. Ерчак. *Дис. докт. хим. наук*, Рига, 1990, 265 с.
8. Н. П. Ерчак, Г. А. Анценс, А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, Э. Э. Лиепиньш, Э. Я. Лукевиц, Авт. свид. СССР № 1182788, 1985; Откр., изобрет., № 45, 268 (1985).
9. Н. П. Ерчак, А. А. Кемме, Я. Я. Блейделис, Г. А. Анценс. Авт. свид. СССР № 1274271, 1986; Откр., изобрет., № 44, 269 (1986).
10. L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii, *Acta Crystallogr.*, **B37**, 1363 (1981).
11. R. Tacke, V. Pfrommer, M. Pülm, R. Bertermann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 807 (1999).
12. J. J. P. Stewart, *J. Mol. Modeling*, **107**, 1173 (2007).
13. И. Б. Берсукер, *Электронное строение и свойства координационных соединений*, Химия, Ленинград, 1986.
14. А. Ф. Мишнев, С. В. Беляков, *Кристаллография*, **33**, 835 (1988).
15. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).
16. J. J. P. Stewart, *MOPAC2007: Stewart Computational Chemistry*, Colorado Springs, CO, USA, 2007.

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

Поступило 22.07.2008

^aБрестский государственный университет
им. А. С. Пушкина, Брест 224665, Беларусь
e-mail: box@brsu.brest.by

^bПодляский университет,
Седльце 08-110, Польша
e-mail: erchak@ap.siedlce.pl