



Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 548.737

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24003

От тетраэдрической координации атома кремния к тригонально-бипирамидальной в молекулах (органил)трифторсиланов*Э. А. Зельбст¹✉, С. Н. Адамович², Е. Н. Оборина²*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение образования Педагогический институт Иркутского государственного университета, Иркутск, Россия
e-mail: zelbst@rambler.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

Поступила в редакцию: 30.03.2023 г.; после доработки: 10.05.2023 г.; принята в печать: 22.05.2023 г.

Аннотация – Проведен анализ кристаллической структуры молекул (органил)трифторсиланов, содержащих атом кремния в пентакоординированном состоянии. Соединения химически безопасны. Рассмотрена одна из вероятных причин пентакоординации атома Si в них. Установлено, что длина координационной связи O→Si, входящей в пятичленный гетероцикл, зависит от плоскостного состояния этого цикла. Впервые проанализирована слоистая упаковка молекул в кристаллах (циннамоилоксиметил)трифторсилана – C₆H₄CH=CHCOOCH₂SiF₃.

Ключевые слова: N-(трифторсилилметил)имиды, гетероцикл, молекулярная структура, пентакоординация, элементарная ячейка, упаковка.

Materials with new functional properties

UDC 548.737

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24003

From the tetrahedral coordination of the silicon atom to the trigonal-bipyramidal coordination in (organyl)trifluorosilanes molecules*Eleonora A. Zel'bst¹✉, Sergey N. Adamovich², and Elizaveta N. Oborina²*

¹Pedagogical Institute of Irkutsk State University, Irkutsk, Russia

²A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, SB RAS, Irkutsk, Russia

Received: March 28, 2023; Revised: May 10, 2023; Accepted: May 22, 2023

Abstract – One of the probable causes of the pentacoordination of the silicon atom in the compounds (organyl)trifluorosilanes containing the atom in the pentacoordinated state has been established. The length of the O→Si coordination bond included in a five-membered heterocycle depends on the planar state of this cycle. The layered packing of molecules of (cinnamoyloxymethyl)trifluorosilanes – C₆H₄CH=CHCOOCH₂SiF₃ – in its crystals was analyzed.

Keywords: N-(trifluorosilylmethyl)imides, heterocycle, molecular structure, pentacoordination, unit cell, packing

ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические гетероциклические соединения, содержащие гипервалентный атом кремния, представляют большой интерес. Такие соединения, например, силатраны, являются химически безопасными, часто обладают высокой биологической активностью и становятся перспективными в качестве лекарственных препаратов (рострегулирующие, противогрибковые, противомикробные, противопаразитарные, противораковые) и средств химизации сельского хозяйства (рост- и иммуностимулирующие) [1–6].

Знание их молекулярной структуры позволяет расширить представления о строении таких соединений и также установить специфическое влияние Si-органических заместителей на реакционную способность гетероцикла. О расширении координационной сферы атома кремния в силатранах известно давно, но изучение строения таких молекул все еще остается интересным. Другой класс соединений пентакоординированного кремния – (гетерил)алкилтрифторсиланы, названные “драконоидами” широко исследован физико-химическими методами [7, 8]. Они имеют прочную внутримолекулярную координационную связь между карбонильным атомом кислорода и атомом кремния, стабильность их гипервалентной структуры не облегчена конформационными факторами, как в случае силатранов. Эти производные нететраэдрического атома кремния, не только углубляют наши представления о координационных и валентных возможностях кремния, но и имеют большое значение для моделирования путей реакций.

В предлагаемой статье мы описываем вероятную причину перехода атома кремния в (органил)трифторсиланах в пентакоординированное состояние, а также слоистый характер упаковки молекул в одном из них.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцией N-(триметоксисилилметил)имидов дикарбоновых кислот – фталевой, янтарной и глутаровой с эфиром трифторида бора получены N-(трифторсилилметил)фталимид (**2**), N-(трифторсилилметил)-сукцинимид (**3**) и N-(трифторсилилметил)глутаримида (**4**), соответственно, (схема).

Так проведен синтез N-(трифторсилилметил)глутаримида (**4**). К раствору 2,26 г (0,02 моль) глутаримида в метаноле добавляли раствор CH_3ONa (полученный из 0,46 г, 0,02 моль натрия и 3 мл метанола). После испарения метанола на роторном испарителе, к реакционной смеси добавляли ДМФА (10 мл) и (хлорметил)триметоксисилан (3,41 г, 0,02 моль). После перемешивания смеси в течение 1 часа при 80 – 90°C, фильтрации и перегонки в вакууме (т. кип. 154°C/ 6 мм рт. ст.) получали целевой продукт (**4**). Выход 3,51 г, 71%.

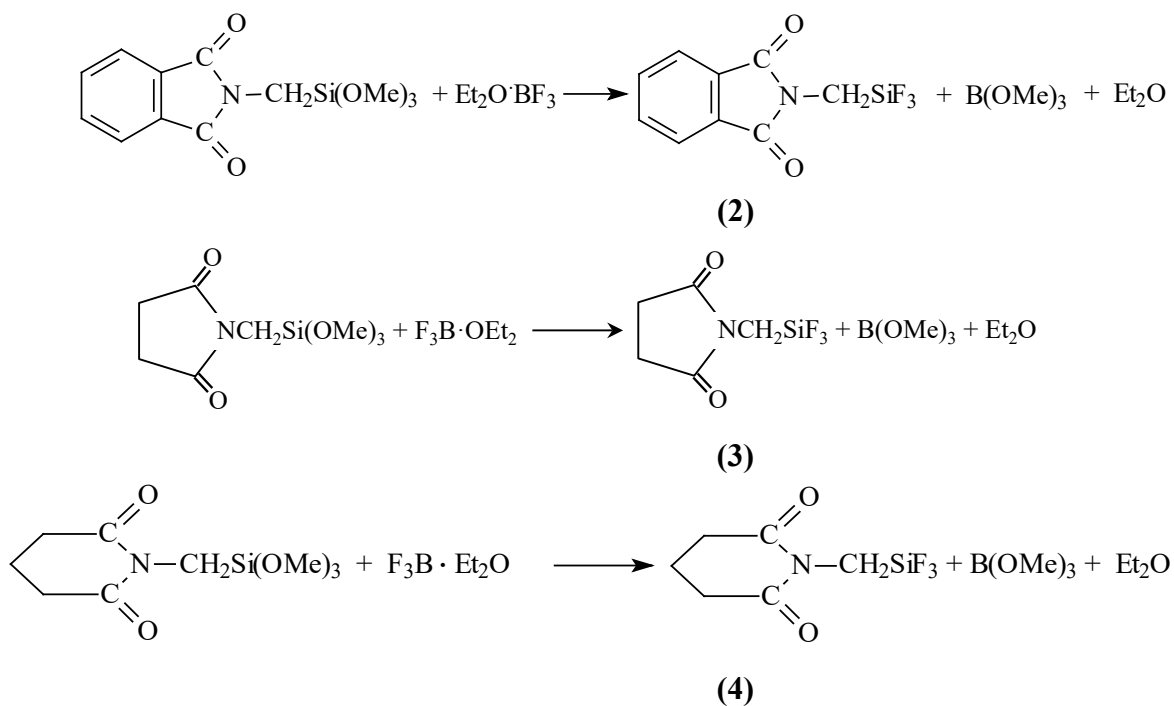


Схема. Реакции синтеза соединений **2** – **4**.

Scheme. Synthesis reaction of compounds **2** – **4**.

В процессе синтеза соединения N-(трифторсилилметил)фталимида (**2**) получены кристаллы самого фталимида – C₈H₅NO₂ (**1**), депонированного нами в CCDC [9] (КБСД) под номером 133150 (рис.1). Определена его кристаллическая структура: параметры элементарной ячейки, равные a=3,803(7), b=7,640(6), c=22,860(13) Å, β=91,42(6)°, пространственная группа симметрии P2₁/n, R=5%, совпадают (в пределах погрешностей) со значениями параметров таких молекул, представленных в КБСД рефкодами PHALIM – PHALIM04.

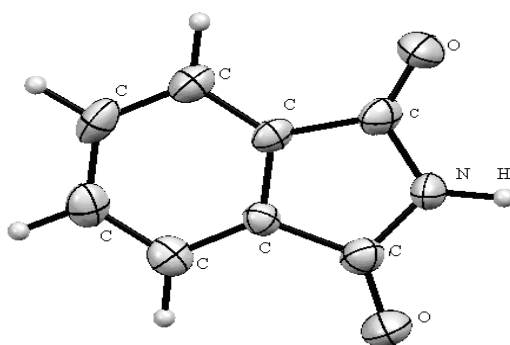


Рис. 1. Молекула фталимида.

Fig. 1. Phthalimide molecule.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важнейших достижений кремнийорганической химии является синтез органических производных кремния с расширенной координацией этого атома. Важную роль здесь играет метод рентгеноструктурных исследований. В недавней обзорной статье [10] приведена история открытия силатранов, их

синтез, особенности уникальной трициклической структуры с пентакоординированным атомом кремния, специфическая биологическая активность и возможности практического применения. Такая редкая координация атома кремния проявляется и в классе молекул (органил)трифторсиланов [8]. Обсуждая кристаллическую структуру некоторых из них, на примере (2), (3) и (4), мы указываем на одну из вероятных причин перехода атома кремния от тетраэдрической координации к тригонально-бипирамидальной.

Ранее нами исследованы кристаллы N-(трифторсилилметил)фталимида (2), где один из атомов кислорода способен образовывать слабую внутримолекулярную координационную связь O→Si (рис. 2).

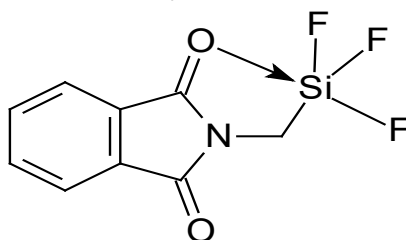


Рис.2. Структурная формула N-(трифторсилилметил)фталимида.

Fig. 2. Structural formula of N-(trifluorosilylmethyl)phthalimide.

Установлено, что межатомное расстояние O→Si (2,654(3)Å) на 1,00 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кремния и кислорода (3,62 Å), и на столько же (1,00 Å) длиннее связи O–Si в соединениях тетракоординированного кремния (1,67Å) [11]. Поэтому можно утверждать, что атом кремния здесь гипервалентен. В молекуле (2) проявляется характерное для соединений тригонально-бипирамидального атома кремния трансвливание координационной связи O→Si, выраженное в заметном удлинении аксиальной связи Si-F1 (1,576(3)Å) по сравнению с экваториальными Si-F2 (1,553(6)Å) и Si-F3 (1,556(3) Å) (рис. 3). Внутримолекулярной координации O→Si здесь также способствует высокая льюисовая кислотность атома кремния, связанного с тремя электроотрицательными атомами фтора. Об этом свидетельствует существенный, несвойственный (органил)-трифторсиланам, выход атома кремния из плоскости атомов C1NC2O1 (угол между этой плоскостью и плоскостью C1SiO1 составляет 26,8° в N-(трифторсилилметил)-фталимиде, (2).

В другой молекуле N-(трифторсилилметил)-сукцинимиде (3) пятичленный координационный гетероцикл также замыкает донорно-акцепторная связь O→Si (2,096(2) Å, (рис. 3). Значительное различие длины связи O→Si в молекулах (2) – 2,654(3) Å и (3) – 2,096(2) Å указывает на большую прочность этой связи в кристаллах (3) [12]. Атом кремния здесь находится в плоскости пятичленного гетероцикла. Этим, возможно, обусловлена меньшая длина координационной связи O→Si. Выход атомов из средней плоскости пятичленного гетероцикла SiC1NC5O1 в молекуле ТФСС (3) имеет значения, не превышающие сотые доли ангстрема: Si – 0,019 Å, C1 – 0,018 Å, N – 0,005 Å, C5 – 0,019 Å, O1 – 0,025Å,

Для сравнения кристаллических структур молекул (2) и (3) изучены кристаллы N-(трифторсилилметил)глутаримида (4). Выход атомов из средней плоскости SiC1NC2O1 в молекуле (4) составляет уже тысячные доли ангстрема: Si – 0,001 Å, C1 – 0,002 Å, N – 0,005 Å, C2 – 0,006 Å, O1 – 0,004 Å, а межатомное расстояние O→Si еще меньше (1,977(2)Å).

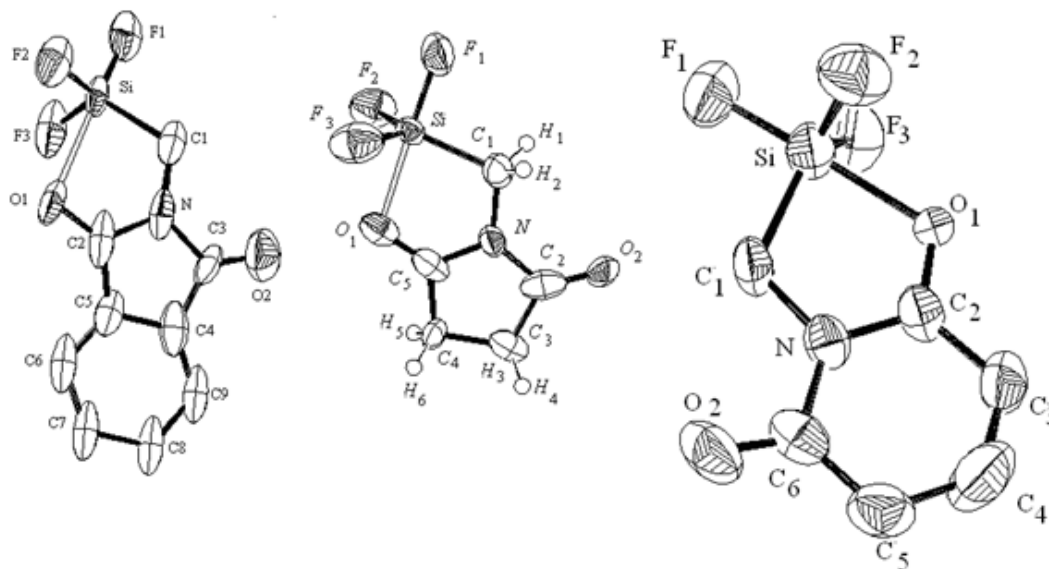


Рис. 3. Молекулы N-(трифторсилилметил)-фталимида (2), -сукцинимида (3) и -глутаримида (4).

Fig. 3. Molecules of N-(trifluorosilylmethyl)-phthalimide (2), -succinimide (3), and -glutarimide (4).

Анализ геометрии молекул (2), (3) и (4) показывает, что шестичленный цикл в (4), а также бензольный цикл в (2) и его отсутствие в (3) не влияет на длину связи O→Si. В этих молекулах координационная связь O→Si укорачивается в порядке ее упоминания (2,654(3), 2,096(2) и 1,977(3) Å) и зависит от степени выхода атома кремния из плоскости пятичленного гетероцикла. Последнее означает, что решающим в существовании внутримолекулярной связи O→Si становится вхождение атома Si в эту плоскость. Скорее всего, атому кислорода O1 «удобнее взаимодействовать» с атомом кремния Si находясь с ним в одной плоскости, в этом случае проявляется стремление в пятичленном гетероцикле SiC1NC2O1 к минимуму потенциальной энергии.

К настоящему времени количество синтезированных (органил)-трифторсиланов существенно расширилось, причем типы упаковок молекул в кристаллах оказались сходными (табл.). По значениям реф-кодов, приведенных в таблице, можно найти все параметры этих молекул, воспользовавшись комплексом программ CCDC из Кембриджского банка структурных данных (КБСД) [9].

Настоящая статья впервые описывает упаковку молекул (циннамоилоксиметил)трифторсилана – C₆H₄CH=CHCOOCH₂SiF₃ (5) (I в таблице.). В отдельной его молекуле бензольное кольцо копланарно плоскому пятичленному гетероциклу СОС=О→Si, отклонения всех атомов обоих циклов

от средней плоскости, проведенной через них, не превышает 0,004 Å. Это убедительно свидетельствует о том, что бензольный и пятичленный циклы находятся в одной плоскости с объединяющим их *E*-виниленовым фрагментом $\text{CH}=\text{CH}$. Примечательно, что молекулы (**5**) упакованы в кристалле так, что их оси параллельны, а вдоль оси «с» сформирована лента в позиции голова-хвост (рис. 4). Сокращенные межмолекулярные контакты $\text{H}_7 \dots \text{F}_{\text{ax}}$ в ней представляют водородную связь $\text{H}_7 \dots \text{F}_{\text{ax}}$ (2,470(4) Å, которая на 0,20 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов H и F) [12].

Таблица. Кристаллографические параметры (органил)трифторсиланов

Table. Crystallographic parameters of (organyl)trifluorosilanes

№	Формула	O–Si, Å	Пространствен. группы	Тип упаковки	Refcod CCDC
I	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOCH}_2\text{SiF}_3$	1,954(1)	$P2_1$	слои	WITLEQ
II	$4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{SiF}_3$	1,996(8)	$P2_1/c$	цепи	BOMFSi01
III	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{SiF}_3$	2,008(8)	$P2_1/c$	слои	DISLAS
IV	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{SiF}_3$	2,0299(6)	$P2_1/n$	каркас	BABZAF
V	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{SiF}_3$	2,090(1)	$P2_1/n$	каркас	BABZEJ
VI	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COSCH}_2\text{SiF}_3$	1,997(5)	$P2_1/n$	лесенка	KEZROW
VII	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SiF}_3$	1,915(5)	$Pca2_1$	цепи	VILJUV
VIII	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{SiF}_2\text{CH}_3$	2,217(3)	$Pbca$	слои	FITJON
IX	$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiF}_3$	2,654(6)	$P2_1/c$	стопки	AZAVAY
X	$\text{H}_3\text{C}_5(\text{O})\text{NOCH}_2\text{SiF}_3$	1,977(2)	$P2_1/c$	стопки	MIRDEX
XI	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NCOCH}_2\text{SiF}_3$	2,095(3)	$P2_1/c$	цепи	NAYDON
XII	$\text{MeOCN}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OSiF}_3$	1,940(5)	$P2_12_12_1$	каркас	TAKKUM
XIII	$\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OSiF}_2\text{Me}$	1,973(4)	Cc	каркас	YEBCAJ
XIV	$\text{MeSCH}_2\text{OCH}_2\text{SiF}_3$	1,917(5)	$P2_1/n$	цепи	FIVNON

Связи $\text{H}_7 \dots \text{F}_{\text{ax}}$, расположенные вдоль оси молекул обеспечивают устойчивую упаковку молекулярных плоских лент в элементарных ячейках этого кристалла (**5**). Соседние ленты в слое симметрично связаны. Выше- и нижележащие слои – параллельны (рис. 5).

Контакты между лентами и слоями ничтожно малы: $\text{F}_{\text{ax}} \dots \text{H}_1$ (H_1 принадлежит группе CH_2 соседней молекулы) и $\text{Si} \dots \text{H}_5$ (H_5 принадлежит соседнему бензольному циклу), и отличаются от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов лишь на сотые доли ангстрема. Параллельные ленты, образующие в моноклинном кристалле слой, расположены на грани (*abc*) элементарной ячейки (позиционные параметры атомов, образующие ось молекулы, по координате «у» близки к нулю). Перпендикулярно этому слою на расстоянии $\frac{1}{2}$ периода *b* на рис. 4 видны ниже- и вышележащие слои, подобно стопке листов бумаги.

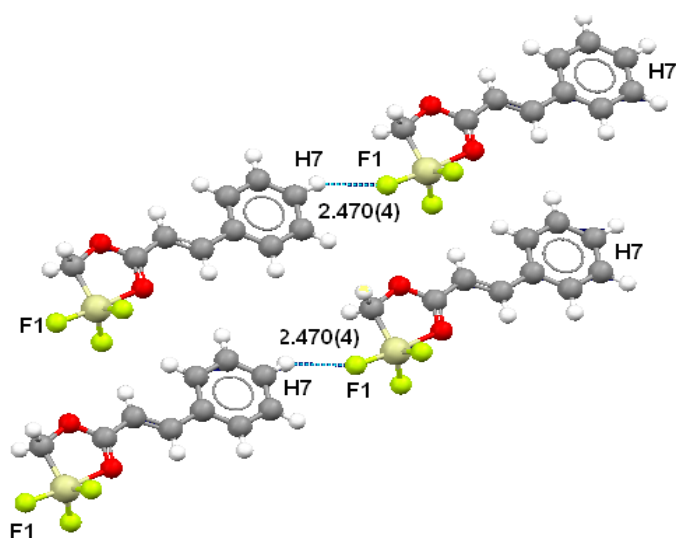


Рис. 4. Параллельные ленты одного слоя молекул $C_6H_4CH=CHCOOCH_2SiF_3$, (5), в плоскости (abc), проекция вдоль оси b элементарной ячейки кристалла.

Fig. 4. Parallel tapes of one layer of molecules (5), in the plane (abc), projection along the axis b into the unit cell of the crystal.

Условно, один лист, избавленный от соседей, представляет собой слой из молекул (5). Толщина этого слоя – она же примерно удвоенная сумма ковалентных радиусов атома кремния и фтора – очень мала по сравнению с его длиной и шириной. Расстояние между слоями составляет $3,42 \text{ \AA}$, как в графите, облик этой упаковки можно назвать «граффено-подобным». Таким «квазидвумерным кристаллам» присущи самые неожиданные свойства, наиболее замечательной их особенностью является анизотропия. Это позволяет рекомендовать кристаллы (5) как полигон для самых разнообразных физических исследований.

Как известно, любая слоистая структура способна интеркалировать малые атомы и молекулы, поэтому мы предполагаем, что в межслойное пространство кристалла (циннамоилоксиметил)трифторсилана $C_6H_4CH=CHCOOCH_2SiF_3$ - (5) могут внедряться молекулы воды.

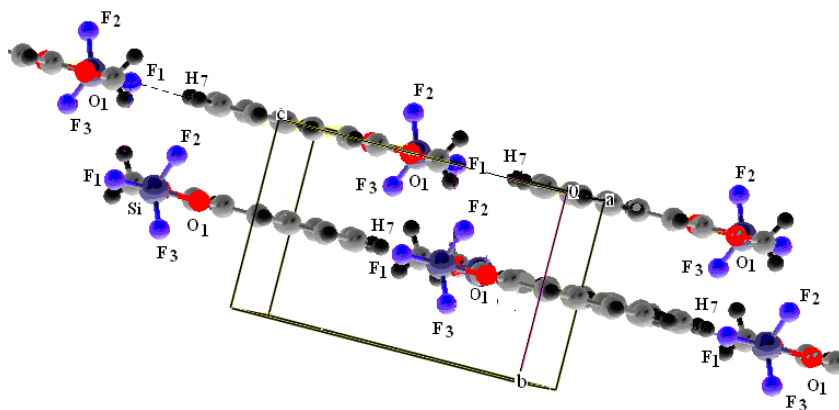


Рис. 5. Бесконечные слои из молекул (циннамоилоксиметил)трифторсилана, (5).

Fig. 5. Infinite layers of (cinnamoyloxymethyl) trifluorosilane molecules, (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследованных N-(трифторсилилметил)имидах решающим фактором для образования внутримолекулярной связи O→Si и перехода атома кремния от тетраэдрической к тригонально-бипирамидальной координации является вхождение атома кремния в плоскость образующегося пятичленного гетероцикла. Упаковка молекул (циннамоилоксиметил)трифторсилана, представленная в этой статье, убедительно свидетельствует об ее слоистом характере.

Основные результаты получены с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения Российской академии наук. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Иркутской области (проект № 23-26-10007). Особая благодарность академику РАН М.Г. Воронкову.

ACKNOWLEDGEMENT

The main results obtained using the equipment of the Baikal Analytical Center for Collective Use of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. This work was supported by RSF and the Government of the Irkutsk region (project No. 23-26-10007). Special thanks to Academician of the Russian Academy of Sciences M.G. Voronkov.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы / References:

1. Adamovich. S.N. (2019). New atranes and similar ionic complexes. Synthesis, structure, properties. *Appl. Organometal. Chem.*, e4940. <https://doi.org/10.1002/aoc.4940>
2. Adamovich. S.N., Kondrashov E.V., Ushakov I.A., Shatokhina N.S., Oborina E.N., Vashchenko A.V., Belovezhets L.A., Rozentsveig I.B., Verpoort F. (2020). Isoxazole derivatives of silatrane: synthesis, characterization, in silico ADME profile, prediction of potential pharmacological activity and evaluation of antimicrobial action. *Appl. Organomet. Chem.*, e5976. <https://doi.org/10.1002/aoc.5976>.
3. Adamovich. S.N., Ushakov I.A., Oborina E.N., Vashchenko A.V. (2022). Silatrane-sulfonamide hybrids: Synthesis, characterization, and evaluation of biological activity. *J. Organomet. Chem.* 957, 122150. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122150>.
4. Adamovich. S.N., Oborina E.N., Nalibayeva A.M., Rozentsveig . (2022). 3- Aminopropylsilatrane and Its Derivatives: A Variety of Applications. *Molecules*, 27, 3549. <https://doi.org/10.3390/molecules27113549>.
5. Zaltariov M.F., Turtoi M., Peptanariu D., Macsim A.M., Bargan A. (2022). Chemical Attachment of 5-Nitrosalicyl-aldimine Motif to Silatrane Resulting in an Organic–Inorganic Structure with High Medicinal Significance. *Pharmaceutics*, 14(12), 2838. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14122838>.

6. Voronkov, M.G., Trofimova, O.M., Chernov, N.F., Bolgova, Y.I., Albanov, A.I., Chipanina, N.N. and Zelbst, E.A. (2006), Pentacoordinate organosilicon compounds molecular structure and stereodynamic behavior of (trifluorosilylmethyl)succinimide and (trifluorosilylmethyl)glutarimide. *Heteroatom Chem.* 17(6), 567–571. <https://doi.org/10.1002/hc.20278>.
7. Zel'bst E.A., Kashaev A.A., Voronkov M.G. Structure peculiarities of (Aroiloximethyl)di- and threefluorosilaes – compound of pentacoordinate silicon. (1989). *Twelfth European Crystallographic Meeting. Collected Abstracts. R. Oldenbourg Verlag* 2, 341. ISBN 9783486642230.
8. Trofimova O.M., Grebneva E.I., Bolgova Y.V., Belogolova E.N., Albanov A, Tat'yana Borodina, et.al. (2021) The synthesis, characterization, and theoretical analysis of novel Si-substituted silylethyl derivatives of 2-mercaptobenzoxazole. *New J. Chem.*, 45, 9416. <https://doi.org/10.1039/D1NJ00793A>.
9. Sheldrick G.M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Cryst. Sect. A.*, 64(1), 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.
10. Singh G, Kaur G, Singh J. (2018). Progressions in hyper-coordinate silicon complexes. *Inorg. Chem. Comm.* 88(11), 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.12.002>.
11. Voronkov M.G, Trofimova O.M, Bolgova Yu.I & Chernov N.F. (2007). Hypervalent silicon-containing organosilicon derivatives of nitrogen heterocycles. *Russian Chemical Reviews*, 76(9), 825–845. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n09ABEH003706>.
12. Zel'bst E.A., Fundamenskii V.S., Voronkov M.G. (2000). Crystal and molecular structure of (cinnamoiloxymethyl)trifluorosilane. *Doklady physical chemistry*, 370(1-3), 8–10.
EDN: [LGBONT](#)