

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 548.737

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЭФИРА
ПОЛИКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_6\text{Si}_6\text{O}_{15}$**

© 1994 г. Ю. И. Смолин, Ю. Ф. Шепелев, Д. Хоббель*

Институт химии силикатов РАН

* Университет, Саарбрюкен, Германия

Поступила в редакцию 21.12.93 г.

Силикатный анион в виде сдвоенного тройного кольца из кремнекислородных тетраэдров был впервые обнаружен при определении структуры дисиликата этилендиаминникеля [1]. Далее нами была определена кристаллическая структура силиката тетраэтиламмония $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_6\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 57\text{H}_2\text{O}$ [2],

где также реализуется кремнекислородный радикал в виде сдвоенного кольца. Ниже описывается структура эфира поликремниевой кислоты, полученного реакцией триметилсилилирования силиката тетраэтиламмония [3]. Прозрачные бесцветные кристаллы эфира были выращены

Таблица 1. Координаты атомов и эквивалентные температурные факторы

Атом	x	y	z	$B_{\text{экв}}, \text{Å}^2$	Атом	x	y	z	$B_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
Si(1)	0.3472(3)	0.2150(2)	0.8670(5)	4.94	O(12)	0.4794(7)	0.2151(6)	0.693(1)	8.6
Si(2)	0.7718(2)	0.2413(3)	0.5795(5)	3.99	O(13)	0.8598(8)	0.1439(6)	0.115(1)	3.07
Si(3)	0.9291(3)	0.2502(3)	0.7316(5)	5.24	O(14)	0.7324(7)	0.0710(6)	0.626(1)	8.7
Si(4)	0.8579(3)	0.1673(3)	0.9789(5)	5.28	O(15)	0.9995(7)	0.0850(6)	0.885(1)	7.5
Si(5)	0.7837(3)	0.1235(3)	0.6908(5)	4.45	C(1)	0.292(2)	0.050(2)	0.924(5)	20.2
Si(6)	0.9401(2)	0.1321(2)	0.8424(5)	4.35	C(2)	0.416(3)	0.112(2)	0.184(5)	23.0
Si(7)	0.3652(4)	0.0977(3)	0.0098(6)	10.21	C(3)	0.438(2)	0.067(2)	0.986(5)	19.5
Si(8)	0.1391(3)	0.2074(3)	0.3175(6)	7.26	C(4)	0.150(2)	0.166(2)	0.193(3)	12.0
Si(9)	0.5528(4)	0.1837(3)	0.7223(7)	8.49	C(5)	0.102(2)	0.162(1)	0.405(4)	14.4
Si(10)	0.8456(3)	0.1549(3)	0.2428(6)	5.31	C(6)	0.577(2)	0.230(1)	0.235(3)	13.6
Si(11)	0.6879(3)	0.0228(3)	0.5157(7)	8.47	C(7)	0.545(2)	0.165(2)	0.559(4)	16.6
Si(12)	0.0452(3)	0.0416(3)	0.8418(6)	6.31	C(8)	0.623(1)	0.237(2)	0.800(4)	14.4
O(1)	0.2770(5)	0.2256(5)	0.713(1)	4.79	C(9)	0.567(3)	0.126(1)	0.823(6)	21.5
O(2)	0.4174(5)	0.2169(5)	0.849(1)	4.89	C(10)	0.863(2)	0.089(2)	0.343(4)	18.1
O(3)	0.8504(6)	0.2345(5)	0.969(1)	2.84	C(11)	0.928(1)	0.186(1)	0.389(3)	15.8
O(4)	0.8509(5)	0.2440(5)	0.593(1)	4.63	C(12)	0.772(2)	0.196(2)	0.205(3)	17.1
O(5)	0.7519(5)	0.1758(5)	0.587(1)	4.51	C(13)	0.633(2)	0.059(1)	0.339(3)	14.3
O(6)	0.9626(5)	0.1886(5)	0.789(1)	5.36	C(14)	0.254(2)	0.028(2)	0.498(5)	18.5
O(7)	0.8614(5)	0.1108(5)	0.719(1)	4.36	C(15)	0.373(3)	0.009(2)	0.440(6)	19.5
O(8)	0.7909(5)	0.1409(5)	0.837(1)	5.10	C(16)	0.082(2)	0.085(1)	0.751(3)	12.4
O(9)	0.9287(6)	0.1475(5)	0.973(1)	2.77	C(17)	0.121(1)	0.014(1)	0.009(2)	9.0
O(10)	0.3413(8)	0.1561(6)	0.927(2)	10.1	C(18)	0.019(1)	0.015(1)	0.261(3)	13.0
O(11)	0.2143(6)	0.2306(6)	0.435(1)	7.8					

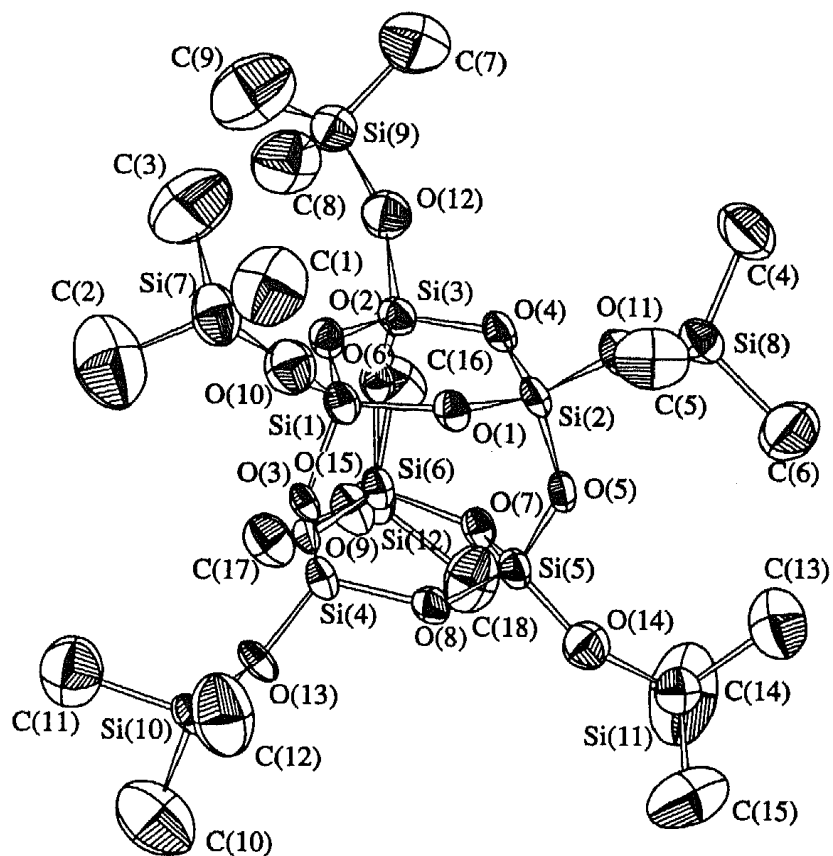


Рис. 1. Молекула $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_6\text{Si}_6\text{O}_{15}$.

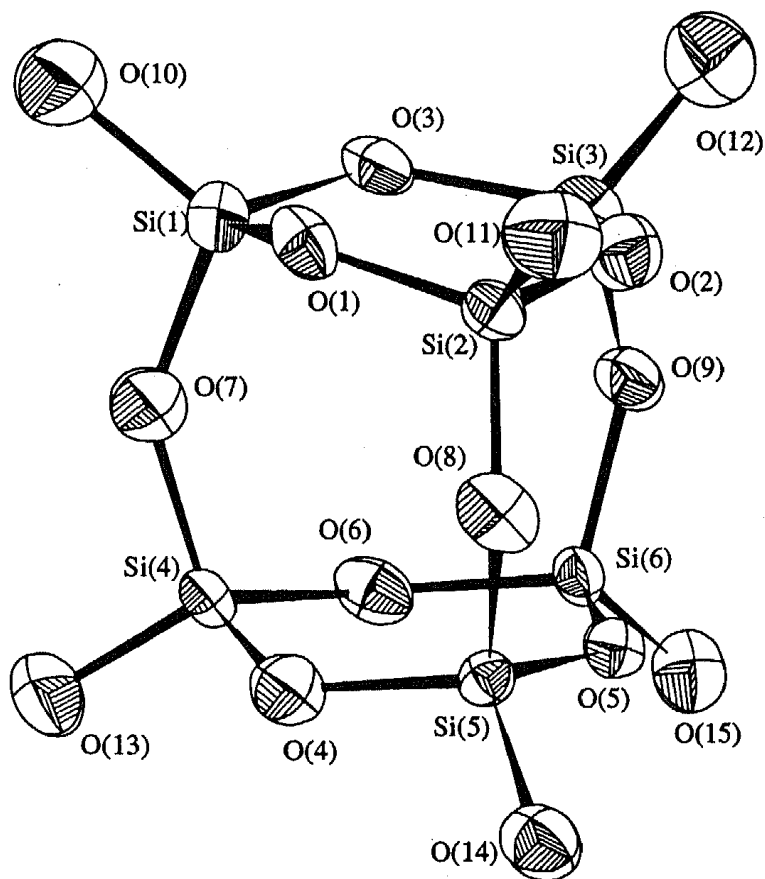


Рис. 2. Кремнекислородный радикал $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ в структуре силиката тетраэтиламмония.

Таблица 2. Межатомные расстояния (Å) и углы (град)

Si(1)–O(1)	1.63(1)	Si(2)–O(1)	1.61(1)	Si(3)–O(2)	1.63(2)
–O(2)	1.60(2)	–O(4)	1.62(1)	–O(4)	1.61(1)
–O(3)	1.62(1)	–O(5)	1.61(1)	–O(6)	1.60(1)
–O(10)	1.57(2)	–O(11)	1.59(1)	–O(12)	1.57(2)
Si(4)–O(3)	1.58(1)	Si(5)–O(5)	1.58(1)	Si(6)–O(6)	1.62(1)
–O(8)	1.63(1)	–O(7)	1.56(1)	–O(7)	1.63(1)
–O(9)	1.61(1)	–O(8)	1.58(1)	–O(9)	1.61(1)
–O(13)	1.58(2)	–O(14)	1.57(1)	–O(15)	1.57(2)
Si(7)–O(10)	1.58(2)	Si(8)–O(11)	1.58(1)		
–C(1)	1.77(4) (1.85)	–C(4)	1.78(4) (1.86)		
–C(2)	1.69(4) (1.87)	–C(5)	1.85(4) (1.94)		
–C(3)	1.84(5) (2.00)	–C(6)	1.89(3) (1.98)		
Si(9)–O(12)	1.62(2)	Si(10)–O(13)	1.59(2)		
–C(7)	1.77(5) (1.89)	–C(10)	1.82(4) (1.94)		
–C(8)	1.82(3) (1.90)	–C(11)	1.84(2) (1.94)		
–C(9)	1.68(5) (1.85)	–C(12)	1.71(4) (1.82)		
Si(11)–O(14)	1.58(1)	Si(12)–O(15)	1.63(2)		
–C(13)	1.89(3) (1.97)	–C(16)	1.84(4) (1.91)		
–C(14)	1.78(5) (2.01)	–C(17)	1.87(2) (1.90)		
–C(15)	1.76(7) (2.01)	–C(18)	1.84(3) (1.92)		
Si(1)–O(1)–Si(2)	128.9(8)	Si(1)–O(2)–Si(3)	129.0(7)		
Si(1)–O(3)–Si(4)	138.4(9)	Si(2)–O(4)–Si(3)	129.4(9)		
Si(2)–O(5)–Si(5)	138.6(6)	Si(3)–O(6)–Si(6)	136.8(8)		
Si(5)–O(7)–Si(6)	131.7(9)	Si(4)–O(8)–Si(4)	131.6(6)		
Si(4)–O(9)–Si(6)	131.1(6)				

изотермическим испарением раствора эфира в ацетоне. Кристаллы моноклинные со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 21.39(1)$, $b = 23.51(1)$, $c = 10.96(1)$ Å, $\beta = 119.75(5)^\circ$; $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/c$. Измерение интенсивностей рентгеновских отражений выполнено на автоматическом трехкружном дифрактометре, работающем по схеме перпендикулярного пучка. Использовалось монохроматическое MoK_α -излучение. Всего измерено 1578 ненулевых неэквивалентных отражений. Измеренные отражения исправлялись на LP фактор, поправка на поглощение ввиду ее малости не вводилась. Определение структуры выполнено с использованием функции Патерсона. Серией последовательных разностных синтезов электронной плотности с промежуточным уточнением МНК определены положения атомов, не локализованных из анализа межатомной функции.

Уточнение структуры МНК [4] с использованием анизотропных температурных факторов привело к окончательному значению R -фактора 0.07 по всем измеренным рефлексам. Результаты уточнения приведены в табл. 1. В ячейке кристалла молекула $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_6\text{Si}_6\text{O}_{15}$ занимает общее положение. На рис. 1 эта молекула представлена в виде эллипсоидов тепловых колебаний атомов.

В табл. 2 приведены межатомные расстояния и углы. Как и в других структурах, температурные факторы атомов триметилсилильных групп весьма велики, поэтому в таблице наряду с расстояниями, вычисленными по координатам, полученным из МНК, приводятся в скобках и расстояния, вычисленные с учетом поправки на тепловые колебания (атом С колеблется в фазе с атомом Si). Ядро молекулы представляет собой sdвоенное тройное кольцо Si_6O_{15} , к концевым атомам О которого присоединены триметилсилильные группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Сопоставление полученных данных с межатомными углами и расстояниями в исходном анионе $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ [2] (рис. 2) показывает, что в ходе реакции триметилсилилирования строение силикатного аниона не претерпевает заметных изменений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смолин Ю.И. // Кристаллография. 1970. Т. 15. № 1. С. 31.
2. Смолин Ю.И., Шенелев Ю.Ф., Ершов А.С. и др. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 4. С. 712.
3. Hoebbel D., Engelhardt G., Samoson A. et al. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1987. В. 552. № 2. S. 236.
4. Андрианов В.И., Сафина З.И., Тарнопольский Б.Л. // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. № 5. С. 911.