

Molecular Structure determination of Trimethy [α -(benzoylmethyl)] benzyl Silane

Taeb, A.* , Bolourtchian, M.** and Tadjarodi, A.*

*Iran University of Science & Technology, Tehran, Iran

**Chemistry & Chemical Engineering Research Center, Tehran, Iran

Keywords: *benzoyl methyl, benzyl, Silane, Crystal Structure*

Abstract : The Crystal Structure of [α - (benzoylmethyl) benzyl] Silane ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$) has been determined by direct method (Sir). The dimensions of used crystal were $0.7 \times 0.3 \times 0.2$ mm. The molecular structure has been determined by MolEN program. This compound crystalizes in monoclinic space group $P2_1/n$ (14) with four molecules per unit cell. Lattice parameters of this compound are :

$a = 6.0938 \text{ \AA}$, $b = 22.8465 \text{ \AA}$, $c = 12.0533 \text{ \AA}$, $\beta = 92.0605^\circ$

After last least - square cycle, the final R and R_w values are 0.087 and 0.093 , respectively.

پژوهشی

تعیین ساختار مولکولی تری متیل [α] (بنزوئیل متیل) بنزیل سیلان

عباس طائب* محمد بلورچیان** آزاده تجردی*

*دانشکده مهندسی شیمی - دانشگاه علم و صنعت ایران

**پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

چکیده: ساختار بلورین ترکیب سنتز شده جدید تری متیل [α] - (بنزوئیل متیل) بنزیل سیلان $((CH_3)_3SiCH(C_6H_5)CH_2COC_6H_5)$ به روش پراش سنجی پرتو ایکس تعیین شده است. بلورهای این ترکیب در سیستم بلوری تک میل با گروه فضایی $P2_1/n(14)$ با چهار مولکول در یاخته یک متبلور می شود. پارامترهای یاخته یک عبارت اند از:

$$a = 6/0938 \text{ \AA}, b = 22/8465 \text{ \AA}, c = 12/0533 \text{ \AA} \text{ و } \beta = 92/0605^\circ$$

ساختار بلور با روش سر (Sir) و استفاده از مجموعه برنامه کامپیوتری مولن (MolEN) تعیین شده است و ثابتهای R و R_w به ترتیب تا میزان ۰/۰۸۷ و ۰/۰۹۳ کاهش یافته اند.

واژه های کلیدی: بنزوئیل متیل، بنزیل، سیلان، ساختار بلورین

مقدمه

ترکیب تری متیل α - (بنزوئیل متیل) بنزیل سیلان به روشهای متفاوتی تهیه شده است که می توان از طریق سیلیلاسیون بنزال استوفنون با معرف هگزامتیل فسفری تری آمید $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/(HMPT)}$ و یا با معرف $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ انجام داد [۱ تا ۴] و یا از روش سیلیلاسیون ۳ - فنیل، ۲ - ۳ - اپوکسی پروپیوفنون با معرف $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ و یا با معرف $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/HMPT}$ آن را به دست آورد [۵ و ۶].

در این مقاله تعیین ساختار مولکولی این ترکیب مورد بررسی قرار می گیرد.

تعیین ساختار مولکولی

بلور مناسبی از نمونه، به ابعاد $0.7 \times 0.3 \times 0.2$ میلی متر انتخاب شد و در دستگاه پراش سنج تک بلور پرتوایکس از نوع Enraf-Nonious CAD-4 تحت تابش پرتوایکس $\text{Mo-K}\alpha$ قرار گرفت.

روی اطلاعات به دست آمده، با استفاده از کامپیوتر VAX ۳۱۰۰ و برنامه کامپیوتری MolEN محاسبات انجام شد [۷]. نوع یاخته یکه و ابعاد آن و سایر اطلاعات به دست آمده در جدول ۱، مختصات اتمها، ضرایب گرمایی، فاصله پیوندها و زاویه های پیوندی در جدولهای ۲، ۳، ۴ و ۵ مشاهده می شوند. بلور در طول مدت جمع آوری داده ها پایدار بوده است. تصحیح های جذب، لورنس، قطبش و خاموشی انجام گرفتند. ضرایب پراکندگی اتمی مورد استفاده، از جدول بین المللی بلورشناسی استفاده شد و کلیه اتمها (به استثنای هیدروژن ها) نخست به صورت همسانگرد و سپس ناهمسانگرد تصحیح شده اند.

جدول ۱ پارامترها و داده های تجربی.

$\text{SiC}_{18}\text{O}_1\text{H}_{22}$	فرمول شیمیایی:
۲۸۲/۴۶۱	جرم مولکولی:
$a = 610.938 (1) \text{ \AA}$	ثابت های یاخته یک:
$b = 221.8465 (12) \text{ \AA}$	
$c = 121.0533 (3) \text{ \AA}$	
$\beta = 921.0605 (15)^\circ$	
$V = 16771.0 (110) \text{ \AA}^3$	
تک میل	سیستم بلوری:
$P2_1/n (14)$	گروه فضایی:
۴	تعداد مولکولها در یاخته یک:
$1/120 \text{ mg/m}^3$	چگالی محاسبه شده:
$0.7 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$	ابعاد بلور:
293 ± 5	دما K:
$10 < 2\theta < 55$ $-7 \leq h \leq 0$ $-26 \leq k \leq 0$ $-14 \leq l \leq 14$	محدوده جمع آوری داده ها:
Omega/Theta Scan	شیوه پیمایش:
۵۷/۲۰۰	نسبت تعداد بازتاب های استاندارد به تناوب اندازه گیری آنها:
۳۵۶۳	تعداد بازتاب های اندازه گیری شده:
۱۳۰۷	بازتاب های مستقل:
۱۲۷۳	$F_o > 3\sigma F_o $
Mo-k α	پرتو:
۱/۳	ضریب جذب (cm^{-1}):
$1/61123 \times 10^{-4}$	ضریب خاموشی (استهلاک):
International Tables (1974)	ضریب های پراکندگی اتمها:
۱۸۲	پارامترهای حداقل مربعها:
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o = 0.0866$	ثابت های درستی ساختار:
$R_w = [\sum W(F_o - F_c)^2 / \sum F_o^2]^{1/2}$	
$= 0.0931$	
$2151 / \sigma^2 F_o $	تابع وزن:
۰/۴۲۶	قله بیشینه در آخرین نقشه اختلاف فوریه
	($\text{e. \AA}^{-3}$):
Sir	روش تعیین ساختار:

جدول ۲ پارامترهای مکانی و انحراف معیار تقریبی آنها.

اتم	X	Y	Z	B(A2)
Si	۰/۳۶۳۹(۵)	۰/۲۴۱۰(۱)	۰/۷۳۵۷(۳)	۴/۴۶(۶)
C ₁	۰/۶۱۶(۱)	۰/۳۸۴۶(۴)	۰/۹۱۶۰(۷)	۴/۰(۲)
C ₃	۰/۴۸۳(۲)	۰/۳۱۷۱(۴)	۰/۷۶۰۸(۷)	۳/۶(۲)
C ₇	۰/۵۹۱(۲)	۰/۴۱۷۰(۴)	۱/۰۲۲۶(۷)	۳/۹(۲)
O	۰/۷۸۴(۱)	۰/۳۹۱۱(۳)	۰/۸۶۴۶(۵)	۶/۲(۲)
C ₁₃	۰/۴۰۷(۱)	۰/۳۵۹۳(۴)	۰/۶۶۹۸(۷)	۳/۵(۲)
C ₁₁	۰/۷۴۶(۲)	۰/۴۸۴۲(۴)	۱/۱۵۹۹(۸)	۵/۷(۳)
C ₈	۰/۴۰۳(۲)	۰/۴۱۳۰(۵)	۱/۰۸۰۷(۷)	۵/۱(۲)
C ₁₀	۰/۵۵۵(۲)	۰/۴۸۱۵(۵)	۱/۲۱۸۰(۸)	۵/۶(۳)
C ₁₄	۰/۵۴۸(۲)	۰/۳۷۱۹(۴)	۰/۵۸۵۷(۸)	۴/۷(۲)
C ₉	۰/۳۸۳(۲)	۰/۴۴۴۵(۵)	۱/۱۸۳۰(۸)	۶/۳(۳)
C ₁₆	۰/۲۷۳(۲)	۰/۴۳۵۳(۵)	۰/۴۹۶۰(۹)	۶/۱(۳)
C ₁₈	۰/۱۹۶(۲)	۰/۳۸۴۲(۴)	۰/۶۷۱۳(۸)	۴/۴(۲)
C ₂	۰/۴۴۵(۲)	۰/۳۴۰۳(۴)	۰/۸۷۹۳(۷)	۴/۳(۲)
C ₆	۰/۴۸۲(۲)	۰/۱۸۹۰(۵)	۰/۸۴۶(۱)	۷/۱(۳)
C ₁₂	۰/۷۶۶(۲)	۰/۴۵۳۳(۴)	۱/۰۵۸۴(۸)	۵/۵(۳)
C ₁₅	۰/۴۸۳(۲)	۰/۴۱۰۰(۵)	۰/۴۹۶۴(۹)	۶/۲(۳)
C ₅	۰/۰۵۸(۲)	۰/۲۴۰۷(۶)	۰/۷۴۰(۱)	۷/۹(۳)
C ₁₇	۰/۱۳۳(۲)	۰/۴۲۲۹(۴)	۰/۵۸۰۵(۹)	۶/۰(۳)
C ₄	۰/۴۵۳(۲)	۰/۲۱۷۳(۵)	۰/۵۹۳۴(۹)	۶/۵(۳)

اعداد درون پرانتز، انحراف معیارهای تقریبی با کمترین ارقام با معنی هستند.

نتایج

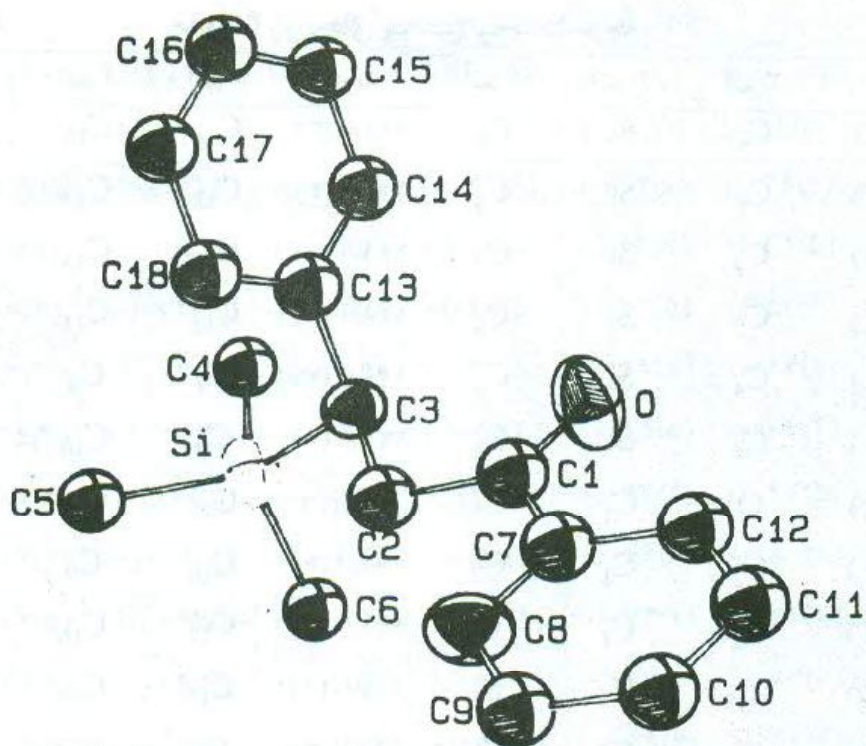
ساختار مولکولی تری متیل α -(بنزوئیل متیل) بنزیل | سیلان $(CH_3)_3SiCH(C_6H_5)CH_2COC_6H_5$ در شکل ۱ نشان داده شده است. بلورهای این ترکیب در سیستم بلوری تک میل (مونوکلینیک) و گروه فضایی $P2_1/n$ تبلور می‌شوند. مقادیرهای نهایی R و R_w برای ۳۵۶۳ بازتاب اندازه‌گیری شده به ترتیب ۰/۰۸۶۶ و ۰/۰۹۳۱ است. تعداد مولکولهای در یاخته یک چهار است که در شکل ۲ عرضه شده است. براساس داده‌های جدولهای ۳ و ۴، اتم Si ساختار چهار وجهی دارد. ثر Me_3SiH ، طول پیوند $Si-C = 1/873 \text{ \AA}$ است. [۸] ولی در این ترکیب به دلیل اتصال گروههای بزرگ به اتم Si، طول پیوند $Si-C_3$ به $1/905 \text{ \AA}$ (۹) می‌رسد. همانگونه که در ترکیب تریس (تری متیل سیلیل) متان مشاهده می‌شود با جایگزینی گروه حجیم تری مانند دی متیل فنیل سیلیل به جای اتم هیدروژن، باعث می‌شود که طول پیوند $Si-C$ از $1/88$ به $1/915 \text{ \AA}$ برسد. [۹]

در مولکول تری متیل α -(بنزوئیل متیل) بنزیل | سیلان، حلقه‌های بنزنی تا حدی از حالت مسطح خارج شده‌اند و زاویه صفحه‌های این دو حلقه $99/8^\circ$ است.

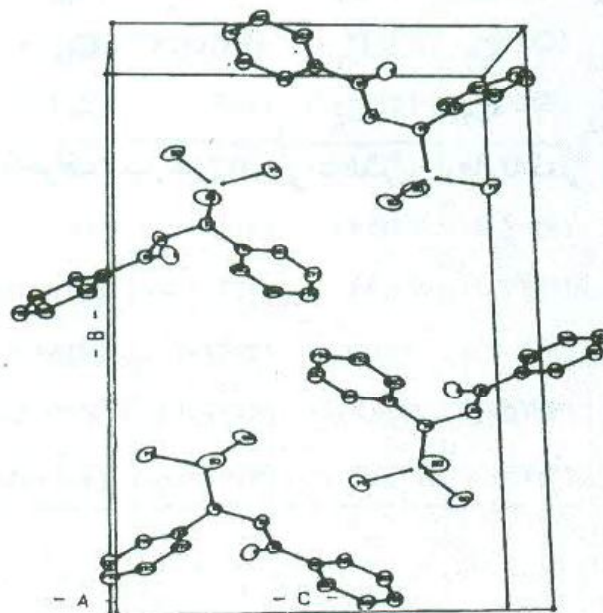
جدول ۳ فاصله پیوندها بر حسب آنگستروم.

فاصله	اتم ۲	اتم ۱	فاصله	اتم ۲	اتم ۱
۱/۹۰۵(۹)	C_3	Si	(۰)	C_{14}	C_{13}
۱/۹۰۰(۳)	C_6	Si	۱/۳۸۱	C_{18}	C_{13}
۱/۸۶۷(۳)	C_5	Si	۱/۴۱۰(۰)	C_{10}	C_{11}
۱/۸۹۶(۳)	C_4	Si	۱/۳۸۱(۰)	C_{12}	C_{11}
۱/۴۹۵(۰)	C_7	C_1	۱/۴۲۱(۰)	C_9	C_8
۱/۲۲۵(۷)	O	C_1	۱/۴۳۷(۹)	C_9	C_{10}
۱/۵۰۹(۰)	C_2	C_1	۱/۴۰۰(۰)	C_{15}	C_{14}
۱/۵۱۸(۸)	C_{13}	C_3	۱/۴۲۸(۰)	C_{15}	C_{16}
۱/۵۴۹(۸)	C_2	C_3	۱/۴۰۰(۰)	C_{17}	C_{16}
۱/۳۷(۱)	C_8	C_7	۱/۳۸۳(۰)	C_{17}	C_{18}
۱/۴۰۶(۰)	C_{12}	C_7	۱/۴۴۶(۰)		

اعداد درون پرانتز، انحراف معیارهای تقریبی با کمترین ارقام با معنی هستند.



شکل ۱ تصویر ORTEP ترکیب تری متیل α - (بنزوئیل متیل) بنزیل سیلان



شکل ۲ تصویر یاخته یک ترکیب تری متیل α - (بنزوئیل متیل) بنزیل

سیلان که چهار مولکول را در بر می گیرد

جدول ۴ زاویه‌های پیوندی بر حسب درجه.

زاویه	اتم ۳	اتم ۲	اتم ۱	زاویه	اتم ۳	اتم ۲	اتم ۱
۱۰۹/۱(۳)	C ₆	Si	C ₃	۱۱۸/۸(۳)	C ₁₄	C ₁₃	C ₃
۱۱۲/۱(۳)	C ₅	Si	C ₃	۱۲۰/۱(۳)	C ₁₈	C ₁₃	C ₃
۱۰۶/۵(۳)	C ₄	Si	C ₃	۱۲۱/۰(۰)	C ₁₈	C ₁₃	C ₁₄
۱۰۹/۳(۱)	C ₅	Si	C ₆	۱۲۱/۰(۰)	C ₁₂	C ₁₁	C ₁₀
۱۰۹/۸(۱)	C ₄	Si	C ₆	۱۲۰/۲(۷)	C ₉	C ₈	C ₇
۱۱۰/۰(۱)	C ₄	Si	C ₅	۱۲۰/۰(۰)	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
۱۱۹/۳(۳)	O	C ₁	C ₇	۱۲۱/۰(۰)	C ₁₅	C ₁₄	C ₁₃
۱۱۹/۰(۰)	C ₂	C ₁	C ₇	۱۱۸/۴(۴)	C ₁₀	C ₉	C ₈
۱۲۰/۹(۳)	C ₂	C ₁	O	۱۲۰/۰(۰)	C ₁₇	C ₁₆	C ₁₅
۱۱۱/۰(۵)	C ₁₃	C ₃	Si	۱۱۶/۰(۰)	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₃
۱۱۲/۸(۵)	C ₂	C ₃	Si	۱۱۱/۸(۳)	C ₃	C ₂	C ₁
۱۱۳/۴(۵)	C ₂	C ₃	C ₁₃	۱۱۷/۰(۰)	C ₁₁	C ₁₂	C ₇
۱۲۱/۳(۴)	C ₈	C ₇	C ₁	۱۱۸/۰(۰)	C ₁₆	C ₁₅	C ₁₄
۱۱۷/۰(۰)	C ₁₂	C ₇	C ₁	۱۲۱/۰(۰)	C ₁₈	C ₁₇	C ₁₆
۱۲۱/۶(۴)	C ₁₂	C ₇	C ₈				

اعداد درون پرانتز انحراف معیارهای تقریبی با کمترین ارقام با معنی هستند.

جدول ۵ پارامترهای جابجایی عمومی - U

اتم	۱) و	۲) و	U(۳ و ۳)	U(۱ و ۲)	U(۱ و ۳)	U(۲ و ۳)
	U(۱)	U(۲)				
Si	۰/۰۴۴(۱)	۰/۰۴۷(۱)	۰/۰۷۹(۲)	۰/۰۰۱(۲)	۰/۰۰۱(۱)	-۰/۰۰۳(۲)
C ₁	۰/۰۳۹(۵)	۰/۰۶۴(۶)	۰/۰۵۰(۵)	۰/۰۰۵(۵)	۰/۰۰۵(۵)	۰/۰۰۵(۵)
C ₃	۰/۰۵۳(۶)	۰/۰۴۳(۵)	۰/۰۴۰(۵)	-۰/۰۰۴(۵)	-۰/۰۰۲(۴)	۰/۰۰۰(۴)
C ₇	۰/۰۶۶(۶)	۰/۰۳۹(۵)	۰/۰۴۳(۵)	۰/۰۰۷(۵)	-۰/۰۰۴(۵)	۰/۰۰۳(۴)
O	۰/۰۶۴(۴)	۰/۰۹۵(۵)	۰/۰۷۷(۴)	-۰/۰۲۲(۴)	۰/۰۱۸(۴)	-۰/۰۳۵(۴)
C ₁₃	۰/۰۴۷(۵)	۰/۰۳۷(۴)	۰/۰۴۹(۵)	-۰/۰۰۶(۴)	۰/۰۰۴(۵)	-۰/۰۱۰(۴)
C ₁₁	۰/۰۸۰(۸)	۰/۰۶۴(۶)	۰/۰۷۱(۷)	۰/۰۰۳(۶)	-۰/۰۰۴(۷)	-۰/۰۰۷(۶)
C ₈	۰/۰۷۴(۷)	۰/۰۷۶(۷)	۰/۰۴۳(۵)	۰/۰۰۰(۶)	۰/۰۱۶(۵)	-۰/۰۰۳(۵)
C ₁₀	۰/۰۸۳(۷)	۰/۰۷۳(۷)	۰/۰۵۷(۶)	۰/۰۰۱(۷)	۰/۰۰۴(۶)	-۰/۰۰۸(۶)
C ₁₄	۰/۰۶۰(۶)	۰/۰۵۹(۶)	۰/۰۵۸(۶)	-۰/۰۰۳(۶)	۰/۰۰۵(۵)	-۰/۰۰۲(۵)
C ₉	۰/۰۹۹(۹)	۰/۰۷۶(۷)	۰/۰۶۶(۷)	-۰/۰۱۳(۷)	۰/۰۱۱(۷)	-۰/۰۰۴(۶)
C ₁₆	۰/۰۹۰(۸)	۰/۰۶۲(۶)	۰/۰۸۱(۷)	-۰/۰۰۳(۷)	-۰/۰۰۸(۷)	-۰/۰۰۲(۶)
C ₁₈	۰/۰۵۰(۶)	۰/۰۴۴(۵)	۰/۰۷۳(۶)	-۰/۰۰۱(۵)	-۰/۰۱۱(۵)	-۰/۰۱۰(۵)
C ₂	۰/۰۵۳(۶)	۰/۰۵۵(۵)	۰/۰۵۴(۵)	-۰/۰۰۹(۵)	-۰/۰۰۳(۵)	-۰/۰۱۳(۵)
C ₆	۰/۰۸۵(۸)	۰/۰۷۱(۷)	۰/۱۱۴(۹)	۰/۰۰۳(۷)	-۰/۰۰۹(۸)	۰/۰۲۹(۷)
C ₁₂	۰/۰۸۴(۷)	۰/۰۵۰(۶)	۰/۰۷۴(۷)	-۰/۰۰۹(۶)	-۰/۰۲۱(۶)	-۰/۰۰۹(۵)
C ₁₅	۰/۰۹۸(۸)	۰/۰۷۲(۷)	۰/۰۶۶(۶)	-۰/۰۰۴(۷)	۰/۰۰۱(۷)	۰/۰۰۷(۶)
C ₅	۰/۰۴۲(۶)	۰/۱۰۳(۸)	۰/۱۶(۱)	-۰/۰۱۶(۷)	۰/۰۱۵(۷)	-۰/۰۲۳(۹)
C ₁₇	۰/۰۸۳(۸)	۰/۰۵۳(۶)	۰/۰۹۰(۷)	-۰/۰۰۳(۶)	-۰/۰۲۳(۷)	-۰/۰۰۴(۶)
C ₄	۰/۰۸۸(۹)	۰/۰۶۷(۶)	۰/۰۹۲(۸)	-۰/۰۰۱(۶)	۰/۰۰۱(۷)	-۰/۰۳۵(۶)

مراجع

1. Bazant Marcel Dekker inc (Bolourtchian, M., UR-11) (1983) *Hand book organosilicon compounds Advance* , Vol.3, P.504.
2. Weber, W., Bolourtchian, M., (1983) *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, P.302, 303.
3. Calas, R., Dunogues, J., and Bolourtchian, M., (1971) *J. Organometal. Chem.*, 26, P.195-206.
4. Bolourtchian, M., and Saednya, A., (1978) *Bul. Soc Chim. France II*, P.170.
5. Bolourtchian, M., and Saednya, A., (1990) *J.Sci. R.Iran*, Vol.1, No.4
6. Bolourtchian, M., and Davarani, S., *J. Sci. R.Iran*, in Print.
7. MolEN; *Crystal Structure Analysis, Enraf - Nonious* (1990).
8. Bond, A.C., and Brockway, L.O., (1954) *J.Am. Chem. Soc.*, vol.76, P.3312
9. Lukevics, E., Pudova, O., and Sturkovich, R., (1989) *Molecular Structure of organosilicon Compounds*, P.13