**Сидоркин, Валерий Федорович.**

## Теоретические аспекты структурной химии органических производных тригонально-бипирамидального атома кремния : автореферат дис. ... доктора химических наук : 02.00.08 / Иркутский ин-т химии. - Иркутск, 1998. - 64 с.

## Заключение диссертациипо теме «Химия элементоорганических соединений», Сидоркин, Валерий Федорович

ВЫВОДЫ

1. Предложена и детально проанализирована модель. Зс-4е (гипервалентного) связывания X—(Э = О, N. Б, НаГ ) в линейных фрагментах тригонально-бипирамидальных производных кремния и его соседей по подгруппе. Развитая на ее основе концепция гипервалентности заняла лидирующее место в химии и теории строения соединений пентакоординированного кремния. Она позволила объяснить и спрогнозировать наиболее яркие особенности их молекулярно-орбитального и электронно-пространственного строения. В их числе: ослабление обеих ("ковалентной" и "координационной") компонент гипервалентной связи по сравнению с обычными, двухцентровыми; транс - влияние аксиальных заместителей; антибатное взаимное влияние аксиальных связей при варьировании партнёров по трёхцентровому (Х510) взаимодействию; повышение степени "координационного" связывания с увеличением основности донорного центра, электроотрицательности и/или нуклеофугности "ковалентно" связанного заместителя X; упрочнение обеих составляющих Зс-4е фрагмента ХЭЮ при возрастании электроотрицательности экваториальных заместителей.

2. На примере силатранов, (О-БОхелатных и цвиттер-ионных (с "координационной" связью На1Б0 соединений гипервалентного кремния методами квантовой химии, теоретического конформационного анализа и с использованием литературных данных установлено следующее. Гипервалентные связи играют определяющую роль в стабилизации ТБП структуры внутримолекулярных комплексов кремния. Полярность таких комплексов (вне зависимости от статуса - "ковалентного" или "координационного" - XSi и SiD компонент Зс-4е связи X.Si.D) возрастает при упрочнении SiD и ослаблении

XSi составляющих. Степень переноса заряда по аксиальному фрагменту XSiD, определяемая изменением населённости гибридной орбитали НЭП донорного атома является неплохой характеристикой прочности "координационной" компоненты Si<-D наряду с её энергией, порядком (по Бюрги - Деницу) и длиной. Стандартные полуэмпирические (MNDO, РМЗ, AMI) и неэмпирические (3-21G\*, 6-31G\*, 6-311G\*) методы не в состоянии воспроизвести адекватную электронографическому эксперименту геометрию молекул силатранов. Только в неэмпирических расчётах с учётом корреляции можно надеятся на предсказание удовлетворительной газофазной структуры соединений пентакоординированного кремния.

3. Впервые, на примере силатранов, в рамках метода Бюрги-Деница раскрыта на структурном уровне природа антибатности взаимного влияния аксиальных связей ТБП комплексов кремния (и его соседей по подгруппе). Она выражается в независимом от типа координационного узла постоянстве их суммарного порядка. Найдены уравнения, описывающие изменения геометрических характеристик координационного узла атома кремния при его переходе из тетраэдрической в ТБП конфигурацию. Эти соотношения положены в основу нового алгоритма расчёта конформационной энергии соединений гипервалентного кремния в рамках метода атом-атомных потенциалов (ААП). Его использование заметно улучшает описание геометрии гипервалентных молекул. На примере (O-Si)xenaTOB показано, что пути реакции SN2 типа у тетраэдрического Si, рассчитанные квантовохимически и найденные по Бюрги -Деницу находятся в удовлетворительном согласии.

4. Квантовохимическими расчётами продемонстрирована возможность деформации молекул 1-метил- и 1-фторсилатрана при их переходе из газовой фазы в полярный раствор. Раскрыта причина поразительной структурной нежёсткости силатранов и других производных пентакоординированного кремния. Она заключается в эффективном и согласованном перераспределении энергии между слабой ("координационной") и прочной ("ковалентной") составляющими гипервалентной связи X.Si.D при её возмущении слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Проведён анализ отклика колебаний аксиального фрагмента

X-Si<—D ТБП комплексов кремния (в гармоническом приближении) на воздействия полярного растворителя в модели Онзагера. Получение уравнения позволили впервые последовательно объяснить экспериментально установленный сложный характер зависимости степени геометрической перестройки координационного узла от свойств среды и самих соединений.

5. Из-за различий стереоэлектронных взаимодействий (n0,a\*six и n0,a\*si0) в силатранах (I) и модельных триметоксисиланах (III), ожидаемое из модели гипервалентности относительное укорочение связи XSi последних подтверждается квантовохимическими расчетами лишь для энергетически невыгодной для большинства III, но подобной I, конформации (с антиперипланарным расположением связей XSi и ОС). Рассчитанное сродство к протону у III в этой конформации выше, а в равновесной ниже (в согласии с экспериментом), чем у силатранов. Отмеченные "нарушения" структурных следствий модели гипервалентности демонстрируют принципиальную необходимость учёта стереоэлектронных факторов при выборе адекватных модельных соединений для установления и изучения спектральных и структурных проявлений пентакоордининации аномерного атома кремния.

6. В рамках модели Флайгера продемонстрирован определяющий вклад диамагнитной составляющей (адаа) в константу экранирования ядер кремния гипервалентных молекул. Прямые расчёты значений адаа с использованием структурных данных и раскрытых нами закономерностей изменения геометрических характеристик координационного узла ТБП кремния позволили объяснить повышенное экранирование ядер 2SSi в гипервалентных молекулах по сравнению с тетракоординированными, особенности влияния природы заместителей на химические сдвиги ЯМР 29Si силатранов и обосновать куполообразные зависимости констант экранирования от степени искажения ТБП конфигурации атома Si (Asi) в ряду его изоструктурных производных.

7. Изучены зависимости фотоэлектронных спектров силатранов (I) от природы заместителя у атома кремния и степени их чистоты. Показано, что полоса в области 8.2 - 8.9 эв, приписываемая ранее орбитали НЭП атома азота или "координационной" связи Si<-N носит примесный характер. Соответствующее уточнение положения собственных полос I, анализ динамической орбитально-корреляционной диаграммы и результатов квантовохимических расчётов

MNDO) позволили провести корректную интерпретацию низкоэнергетической части их спектров в рамках модели гипервалентных связей. Возрастание первого потенциала ионизации при уменьшении межядерного расстояния SiN вызвано соответствующим повышением степени пирамидализации атома азота при вовлечении его НЭП в Зс-4е взаимодействие XSiN.

8. Проведённое исследование ввело в химию пентакоординированного кремния новые для неё понятия и представления, лежащие в основе предложенной концепции гипервалентности. Оно инициировало развитие ряда новых перспективных направлений, в том числе по изучению влияния внутренних (заместители) и внешних (среда, температура) факторов на структуру внутримолекулярных тригонально-бипирамидальных комплексов кремния, моделированию оптимальных маршрутов реакций нуклеофильного замещения у тетраэдрического и ТБП атома Si. Разработанные методические приёмы нашли широкое применение в теоретической и структурной химии органических соединений гипервалентных атомов элементов 14 группы.