

На правах рукописи



ДОРОНИНА
Евгения Павловна

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ПЕНТАКООРДИНИРОВАННОГО КРЕМНИЯ,
СОДЕРЖАЩИХ ДАТИВНЫЕ СВЯЗИ $P=O \rightarrow Si$ И $P \rightarrow Si$**

Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Иркутск – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Сидоркин Валерий Фёдорович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Борисов Юрий Андреевич
	доктор химических наук, профессор Тимохин Борис Васильевич
Ведущая организация	НИИ физической и органической химии Южного федерального университета

Защита состоится 24 ноября 2009 года в 9 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 003.052.01 при Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Автореферат разослан 23 октября 2009 г.

Ученый секретарь совета
д.х.н.



Тимохина Л.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Неослабевающий интерес (подкреплённый сотнями публикаций) исследователей к устойчивым внутримолекулярным комплексам кремния (ВКК) с тригонально-бипирамидальным (ТБП) расположением его связей обусловлен, в основном, двумя обстоятельствами. Во-первых, ключевой ролью ТБП интермедиатов в ряде химических превращений (S_N2 замещение, межлигандный обмен и т.д.) соединений элементов 14 группы. Во-вторых, повышенная реакционная способность кремнийорганических гипервалентных структур и продемонстрированная на ряде примеров биологическая активность позволяют отнести их к числу перспективных для практического использования. Поэтому, несомненно, актуальным является поиск и исследование новых классов соединений Si^V .

В литературе хорошо представлены ВКК с дативными контактами $C=O \rightarrow Si$ и $N \rightarrow Si$. Напротив, крайне скудны сведения о пространственном и фактически отсутствуют об электронном строении ВКК, стабилизированных редкими и практически неизученными связями Si с жестким (фосфорильная группа) и мягким (атом трехвалентного фосфора) p -акцепторными центрами. Остается открытым вопрос о возможности существования каркасных структур $XSi(-L-)_3P$ с ориентацией НЭП фосфора внутрь клетки. Неоднократные попытки синтеза $XSi(OCH_2CH_2)_3P$ – силатрановых аналогов были безуспешными.

Цель работы. 1. Определение методами MP2 и DFT (B3LYP) факторов, благоприятствующих существованию эндо изомеров силатранов $XSi(-L-)_3P$ с дативной связью $P \rightarrow Si$. 2. Квантово-химическое исследование строения силатрановых производных фосфорных кислот $R_2P(O)ZCH_2SiMe_{3-n}Hal_n$ ($Z = O, NR', CH_2, S$), устойчивости и чувствительности к эффектам среды их $[P(O) \rightarrow Si]$ -хелатных форм. 3. Изучение природы $P \rightarrow Si$ и $P=O \rightarrow Si$ взаимодействия с привлечением квантово-топологических подходов AIM (атомы в молекулах) и ELF (электронная функция локализации).

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН по теме «Химия органических производных гипо- и гипервалентного кремния: синтез, строение, реакционная способность» (номер государственной регистрации 01200107930). Исследование поддерживалось грантом РФФИ № 04-03-32673-а «Новое поколение органических соединений гипервалентного кремния, содержащих внутримолекулярные координационные связи $P=O-Si$ и $P(III)-Si$ » (2004-2006), Советом по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-7545.2006.3, НШ-255.2008.3).

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые доказана возможность существования каркасных силатранов $XSi(-L-)_3P$ с 1,5 ($X = F, L = C_{10}H_6$; $X = F, Me, L = SC_6H_4$) и 1,6 ($X = F, Me, L = YCH_2CH_2Z, Y = O, NH, CH_2, Z = NH, CH_2$; $X = F, L = YC_6H_4Z, Y, Z = NH, CH_2$; $X = Me, L = NHC_6H_4NH$) мостиковыми атомами Si и P исключительно в форме эндо изомеров с координационным взаимодействием $P \rightarrow Si$. Среди них находится структура $FSi(NHC_6H_4NH)_3P$, примечательная коротким дативным контактом $P \rightarrow Si$ (всего на ~ 0.03 Å! длиннее стандартной связи $Si^{IV}P^{III}$) и конфигурацией связей её пентакоординированного атома кремния, отвечающей практически идеальной ТБП.

Выяснена причина неудачных попыток синтеза потенциально гипервалентных соединений $XSi(OCH_2CH_2)_3P$ – силатрановых аналогов. Она заключается в высокой напряженности трёх пятичленных гетероциклов $SiOCCP$ эндо изомера и, тем самым,

его термодинамической нестабильности по отношению к альтернативному без аттрактивного взаимодействия $P \rightarrow Si$.

Природа связи $P \rightarrow Si$ в эндо формах $XSi(-L)_3P$ в зависимости от свойств окружения мостиковых атомов кремния и фосфора и размеров боковых цепочек L изменяется от ионной до ковалентной.

Получены первые сведения о строении 4с-6с гипервалентного аниона $[FSi(C_8H_5N)_3PF]^-$, устойчивого ($\Delta E = 101.4$ ккал/моль, MP2) к распаду на исходный силарифосфан $FSi(C_8H_5N)_3P$ и F^- . Анион содержит неизвестный ранее ковалентный контакт Si^V-P^V .

Впервые установлено, что факторы, благоприятствующие (интенсивность орбитально-зарядово контролируемой координации $O \rightarrow Si$) и не благоприятствующие (напряжение гетероцикла $\delta PZCSi$) исключительному существованию молекул $R_2P(O)ZCH_2SiMe_{3-n}Hal_n$ в хелатной форме, оптимальным образом сочетаются в Si-содержащих амидах фосфорных кислот $R_2P(O)NR'CH_2SiMe_{3-n}Hal_n$.

Впервые на примере молекул $R_2P(O)NMeCH_2SiMe_{3-n}Hal_n$ установлена тенденция к симбатному изменению энергии образования (ΔE_k) хелатных форм, длины дативного контакта (d_{SiO}) и координационного химического сдвига ($\Delta\delta^{29Si}$). Линейная корреляция величин ΔE_k и $\Delta\delta^{29Si}$ является существенно более грубой ($R = 0.794$), чем $\Delta\delta^{29Si}$ и d_{SiO} ($R = 0.959$). Использование на практике величины $\Delta\delta^{29Si}$ для оценки относительной прочности дативной связи в сопоставляемых ВКК получило теоретическую поддержку.

Проведенное исследование вносит важный вклад в теорию строения органических соединений пентакоординированного кремния. Полученные результаты можно использовать для планирования химического эксперимента и создания новых классов гипервалентных структур.

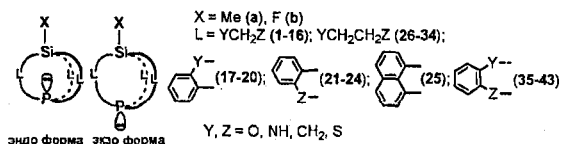
Апробация работы и публикации. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на 5-ой Всероссийской конференции «Молекулярное моделирование» (Москва, 2007) и XV Международном симпозиуме по кремнийорганической химии (Jeju, Korea, 2008). Результаты работы отражены в 2 статьях и тезисах 3 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 96 страницах, содержит 16 таблиц, 26 рисунков и список литературы из 153 наименований. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Глава I представляет собой литературный обзор. В главах II и III изложены и обсуждены полученные результаты. В главе IV кратко описаны используемые методы и подходы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Каркасные силарифосфаны с дативной связью $P \rightarrow Si$

Каркасные силарифосфаны $XSi(-L)_3P$ (1-43) могут, в принципе, иметь геометрию



эндо форма экзо форма

$P \rightarrow Si$ координацию.

с ориентацией НЭП атома фосфора внутрь их полости (эндо), благоприятной для ее взаимодействия с орбиталями фрагмента $XSiY_3$ или вне (экзо), исключаящей

На поверхности потенциальной энергии всех соединений **1-43** методами MP2 и B3LYP с привлечением базисов 6-31G(d) и 6-311+G(d) обнаружены два минимума, отвечающие их эндо и экзо изомерам.

1.1. Силафосфаны, содержащие 1,5 мостиковые атомы Si и P (производные 1-сила-5-фосфабицикло[3.3.3]ундеканов).

Независимо от природы окружения мостиковых атомов Si и P, силафосфаны $\text{XSi}(\text{YCH}_2\text{Z})_3$ (**1-9**) существуют в изолированном состоянии и в полярном растворе (PCM, $\epsilon=46.7$) исключительно в экзо форме. Ее энергетическая предпочтительность над эндо изомерами составляет более 10 ккал/моль (рис. 1)*.

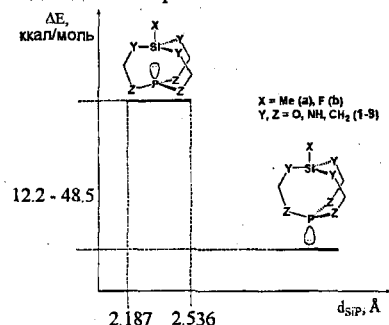


Рисунок 1. Относительная устойчивость (ΔE) и межъядерные расстояния SiP (d_{SiP}) эндо и экзо изомеров $\text{XSi}(\text{YCH}_2\text{Z})_3$.

На первый взгляд ситуация выглядит достаточно неожиданной. Присущие **1(эндо)-9(эндо)** межъядерные расстояния Si...P (d_{SiP}) гораздо меньше суммы ВДВ радиусов Si и P ~ 3.9 Å, что, несомненно, свидетельствует о реальности существования в них дативной связи $\text{P} \rightarrow \text{Si}$. Это поддерживается и AIM анализом молекул **1(эндо)-9(эндо)**, который обнаружил три кольцевые критические точки RCP (3, +1), отвечающие циклам SiYCH_2ZP , и связевую критическую точку BCP (3, -1) в межъядерной области Si...P (рис. 2)**. Экзо формы **1-9** характеризуются тремя RCP (3, +1) и одной клеточной критической точкой CCP (3, +3).

Наличие короткого связывающего Si-P контакта в **1(эндо)-9(эндо)** не смогло обеспечить их повышенную стабильность по сравнению с альтернативными экзо структурами. Вероятной причиной этого являются неблагоприятные стерические факторы для существования **1(эндо)-9(эндо)**. Подтверждение сказанному можно получить с использованием метода AIM при сопоставлении значений сумм отклонений (по модулю) $\sum_i |\alpha'_i - \alpha_i|$ геометрических валентных углов XYZ (α_i) от

углов между связевыми путями XY и YZ (α_b) в рассматриваемых изомерах. Оказалось, что деформация α_e гетероциклических остовов **1(эндо)-9(эндо)** превышает

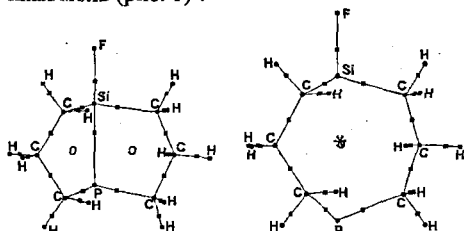


Рисунок 2. AIM ((MP2(full)/6-31G(d)) молекулярные графы эндо и экзо изомеров силафосфана $\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$. Заштрихованными квадратиками обозначены связевые критические точки BCP (3, -1), пустыми кружочками – кольцевые критические точки RCP (3, +1), а звёздочкой – клеточные критические точки CCP (3, +3).

* Значения ΔE и d_{SiP} , рассчитанные методами MP2/6-31G(d) и B3LYP в базисах 6-31G(d) и 6-311+G(d) и PCM B3LYP/6-31G(d), не выходят за границы интервалов, указанных на рисунке 1.

** На рисунке 2 молекулярные графы представлены только для фрагмента SiCCCCP (в эндо форме он естественно бициклический, а в экзо – моноциклический). Каркасное строение силафосфанов **1-9** не позволяет представить их полный молекулярный граф в наглядной форме.

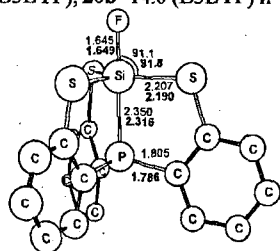
такую, свойственную 1(экзо)-9(экзо). Например, в молекуле $\text{FSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ величина $\sum(\alpha'_b - \alpha'_c)$ для структуры со связью $\text{P} \rightarrow \text{Si}$ составляет 89° , а без – 79° .

Разность энергий атомизации ($\Delta E_{\text{ат}}$) силафосфановых изомеров можно приближённо (Дашевский, 1974г.) представить следующим образом:
 $\Delta E_{\text{ат}} = E_{\text{ат}}^{\text{эндо}} - E_{\text{ат}}^{\text{экзо}} = -E_{\text{SiP}} + (E_{\text{напр}}^{\text{эндо}} - E_{\text{напр}}^{\text{экзо}})$ (1), где E_{SiP} – энергия связи SiP, а $E_{\text{напр}}$ – энергия напряжения соответствующих циклов.

Повышенная стабильность экзо форм 1-9 по сравнению с эндо ($\Delta E_{\text{ат}} > 0$) следует из (1) при выполнении условия: $(E_{\text{напр}}^{\text{эндо}} - E_{\text{напр}}^{\text{экзо}}) > |E_{\text{SiP}}|$. Количественное представление о таком неравенстве становится возможным, если провести оценку E_{SiP} . С этой целью мы воспользовались аппроксимацией MP2/6-31G(d) зависимости относительных энергий ΔE в области минимума 1(эндо)-9(эндо) от d_{SiP} потенциалом Морзе. В нелинейной модели метода наименьших квадратов мы нашли для молекулы $\text{FSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ 3b значение $E_{\text{SiP}} = 44.0$ ккал/моль. Оно является, по понятным причинам, не очень надёжным. Тем не менее, d_{SiP} , свойственное 3b, всего на ~ 0.07 Å превышает среднюю длину одинарной связи $\text{Si}^{\text{IV}}-\text{P}^{\text{III}}$ ($d_{\text{SiP}} \sim 2.3$ Å), энергия которой ~ 72 ккал/моль (Zachariah, 1997г.). Для AIM оценки энергии какого-либо контакта АВ привлекают уравнение: $E_{\text{AB}} = -D(\text{AB}) = V_e/2$ (2) (Espinosa, 2000г.; Zhurova, 2006г.). В нём V_e – плотность потенциальной энергии в BCP, расположенной в межъядерной области А-В. Вычисленная по (2) E_{SiP} для 3b (30.8 ккал/моль) существенна по величине и на ~ 13 ккал/моль меньше E_{SiP} , определенной через потенциал Морзе.

Таким образом, эндо изомеры 1-9 $\text{XSi}(\text{YCH}_2\text{Z})_3\text{P}$ содержат прочную координационную связь $\text{P} \rightarrow \text{Si}$. Однако они являются высоконапряжёнными и, тем самым, термодинамически нестабильными по отношению к альтернативным 1(экзо)-9(экзо). Поэтому становится понятной причина неудачных попыток синтеза потенциально гипервалентных $\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ – силатрановых аналогов.

Может ли это обстоятельство быть непреодолимым препятствием для каркасных соединений $\text{XSi}(-\text{L}-)_3\text{P}$ с 1,5 мостиковыми Si и P находиться исключительно в форме с пентакоординированным атомом кремния? Оказалось, что если в качестве трёх L использовать C_6H_4 или 1,8-нафтильные C_{10}H_6 группировки, то эндо изомеры молекул $\text{XSi}(\text{SC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ (20a, 20b) и $\text{FSi}(\text{C}_{10}\text{H}_6)_3\text{P}$ (25b) в газовой фазе и в полярном растворе энергетически предпочтительней альтернативных экзо: ΔE (ккал/моль): 20a -6.7 (B3LYP); 20b -14.0 (B3LYP) и -9.0 (MP2); 25b -8.9 (B3LYP) и -10.5 (PCM B3LYP, $\epsilon=47$).



$\eta_e = 99\%$

20b(эндо)

Рисунок 3. B3LYP/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) (полужирный шрифт) оптимизированная геометрия (длины связей, Å, и валентные углы, градусы) эндо изомера 20b.

Степень пентакоординации Si, η_e (Татао, 1992г.) в 20a(эндо), 20b(эндо) и 25b(эндо) очень высока, а расстояния SiP незначительно превышают (см. рис. 3) сумму ковалентных радиусов Si и P (2.27 Å). Судя по свойствам BCP (SiP): 20a $\rho(r_c) = 0.516$ $\text{e}/\text{\AA}^3$, $\nabla^2\rho(r_c) = -0.495$ $\text{e}/\text{\AA}^5$, $E(r_c) = -0.33$ hartree/ $\text{\AA}^3$; 20b $\rho(r_c) = 0.537$ $\text{e}/\text{\AA}^3$, $\nabla^2\rho(r_c) = -0.016$ $\text{e}/\text{\AA}^5$, $E(r_c) = -0.35$ hartree/ $\text{\AA}^3$; 25b $\rho(r_c) = 0.489$ $\text{e}/\text{\AA}^3$, $\nabla^2\rho(r_c) = 1.005$ $\text{e}/\text{\AA}^5$, $E(r_c) = -0.30$ hartree/ $\text{\AA}^3$, контакт SiP в 20a, 20b можно уверенно описать как ковалентный, а в 25b – как ковалентно-полярный (Cremer, 1984г., 1995г., 1996г.). Оценка E_{SiP} по (2) для 20a, 20b, 25b и, для сравнения, молекулы H_3SiPH_2 приводит к 31, 32.7, 29.2 и 37.5 ккал/моль, соответственно.

1.2. Силафосфаны, содержащие 1,6 мостиковые атомы Si и P (производные 1-сила-6-фосфабицикло[4.4.4]тетрадеканов).

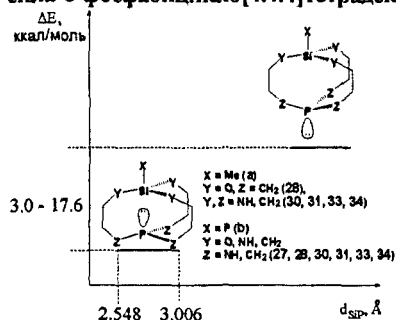


Рисунок 4. Относительная устойчивость (ΔE) и межъядерные расстояния SiP (d_{SiP}) эндо-экзо изомеров $XSi(YCH_2CH_2Z)_3P$.

Значения d_{SiP} в 26(эндо)-34(эндо) являются промежуточными по величине между суммой ВДВ и ковалентных радиусов Si и P, т.е. находятся в интервале $3.9 + 2.27 \text{ \AA}$. Они подчиняются следующим соотношениям: $(3.9 - d_{SiP}) \sim 1 + 1.5 \text{ \AA}$ и $(d_{SiP} - 2.27) \sim 0.2 + 0.8 \text{ \AA}$. По величине такого рода разности характерны также для координационных контактов SiO в (CO-Si) монохелатах (Kost, 1998 г.) и SiN в оксисилатранах (Лукевиц, 1996г.). Замещение Me группы на F у кремния в ряду 26(эндо)-34(эндо) уменьшает d_{SiP} на $\sim 0.2 + 0.4 \text{ \AA}$. Строение координационного узла XS_iY_3P эндо силафосфанов 26-34 отвечает (рис. 5) искажённой тригональной бипирамиде. Значения валентных углов $X-Si-Y$ ($\sim 95 + 104^\circ$) и $Y-Si-Y$ ($\sim 114 + 119^\circ$) в 26(эндо)-34(эндо) находятся между таковыми в идеальной ТБП (90° , 120°) и тетраэдре (109.5°).

Большинство молекул 26-34 существуют, в принципиальном отличии от 1-9, исключительно в эндо форме (см. рис. 4 и сноску на стр.5). Исключение составляют 7 соединений из 18 рассмотренных. В шести из них 26, 29, 32 донорный центр Р окружают атомы кислорода, а в структуре 27а NH группа при Y=O. Экзо изомеры этих 7 молекул энергетически предпочтительнее эндо на ~ 5 – 14 ккал/моль.

Отметим, что для относительно стабильных эндо структур 26-34 выполняется неравенство: $E_{\text{напр}}^{\text{эндо}} < E_{\text{напр}}^{\text{экзо}}$.

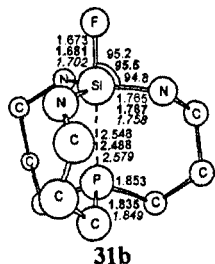


Рисунок 5. B3LYP/6-31G(d), MP2/6-31G(d) (полужирный шрифт) и B3LYP/6-311+G(d) (курсив) оптимизированная геометрия (длины связей, Å, и валентные углы, градусы) соединения **31b**.

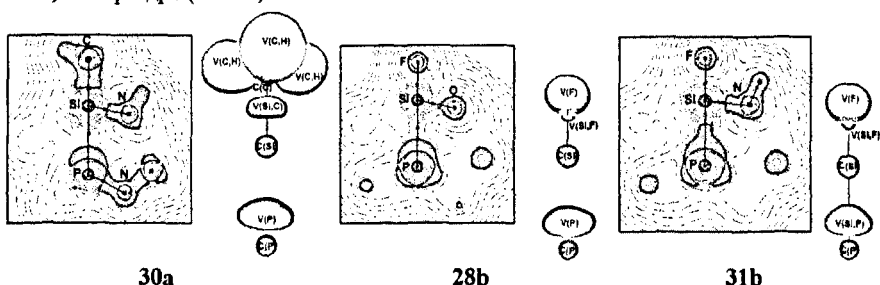
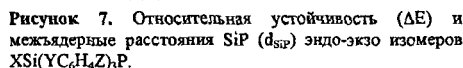


Рисунок 6. AIM (слева, MP2(full)/6-31G(d)). Карты лапласиана электронной плотности для аксиального фрагмента XSiP эндо изомеров силасофсанов **30a** ($Y = Z = \text{NH}$), **28b** ($Y = \text{O}$, $Z = \text{CH}_2$) и **31b** ($Y = \text{NH}$, $Z = \text{CH}_2$). ВСР (3, -1) обозначены заштрихованными квадратами. Пунктирные линии соответствуют $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ (область деконцентрации заряда), а сплошные – $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ (область концентрации заряда). Контуры $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ соответствуют $\pm 0.002 \text{ а.е.}^3$, $\pm 0.004 \text{ а.е.}^3$ и $\pm 0.008 \text{ а.е.}^3$. ELF = 0.83 (справа, HF/6-31G(d)). Красным цветом окрашены остовные бассейны, зеленым – валентные дисинаптические бассейны, голубым – моносинаптические бассейны, а бледнозеленым – домены связи СН.

1.3. Бензоаналоги силафосфанов $\text{XSi}(\text{YCH}_2\text{CH}_2\text{Z})_3\text{P}$.



Структурные параметры силарифосфанов 1-43, рассчитанные трудоёмким методом МР2 и ВЗЛР, находятся в хорошем согласии между собой. Максимальное расхождение по результатам наблюдается для координационного контакта SiP (~ 0.06 Å). По длинам всех остальных связей и по валентным углам оно не превышает 0.02 Å и 3°, соответственно. Различие МР2 и ВЗЛР значений ΔЕ для 1-43 не больше 4 ккал/моль.

1.4. Силафосфановые анионы, стабилизированные четырехцентральной шестизлектронной (4с-6е) связью X-Si-P-Y.

Введение в каждую боковую цепочку соединений **26**(эндо)-**34**(эндо) бензольного кольца приводит к уменьшению числа термодинамически стабильных эндо изомеров от 11 для $\text{XSi}(\text{YCH}_2\text{CH}_2\text{Z})_3\text{P}$ (**26-34**) до 5 для $\text{XSi}(\text{YC}_6\text{H}_4\text{Z})_3\text{P}$ (**35-43**) и к сокращению контакта SiP, Δd_{SiP} (рис. 4, 7 и сноска на стр.5). В максимальной степени этот эффект усиления $\text{P} \rightarrow \text{Si}$ взаимодействия проявился для эндо изомера **39a** ($\Delta d_{\text{SiP}} = 0.49 \text{ \AA}$). Тем не менее, более короткое (на $\sim 0.04 \text{ \AA}$) расстояние Si-P наблюдается для силарифосфана **39b** (рис. 8).

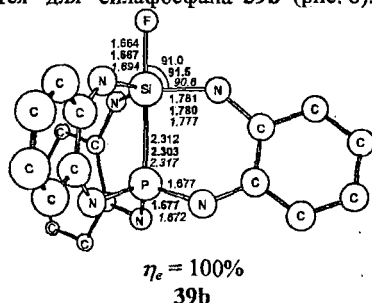


Рисунок 8. B3LYP/6-31G(d), MP2/6-31G(d) (полужирный шрифт) и B3LYP/6-311+G(d) (курсив) оптимизированные геометрии (длины связей, Å, и валентные углы, градусы) силалфосфана **39b**.

геометрию близкую к ТБП (рис. 9). Фрагмент F-Si-P-F 47 характеризуется в AIM подходе (рис. 9) тремя BCP: в междерных областях SiP, SiF и PF. Отрицательный знак лапласиана $\nabla^2 \rho(r_c)$ ($\nabla^2 \rho(r_c) = -0.894 \text{ e/A}^5$) в BCP (SiP) является несомненным сви-

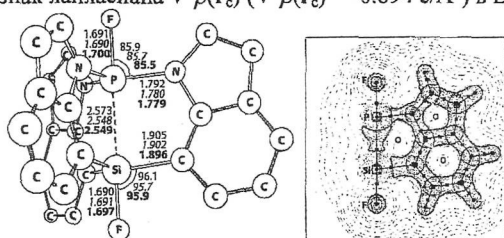


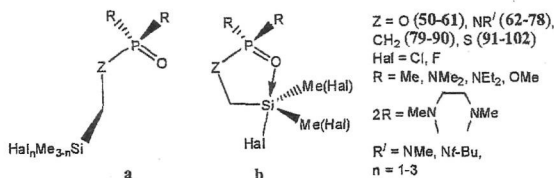
Рисунок 9. B3LYP/6-31G(d), B3PW91/6-31G(d) (курсив) и MP2/6-31G(d) (полужирный шрифт) оптимизированная геометрия (длины связей, Å, валентные углы, градусы) и MP2(full)/6-31G(d) карта лапласиана электронной плотности структуры 47.

дством ковалентной природы контакта $\text{Si}^{\text{V}}\text{-P}^{\text{V}}$ в анионе 47. Обе его аксиальные связи SiF и PF, судя по свойствам BCP (SiF) и BCP (PF), относятся к ионно-ковалентному типу.

Образование 47 при взаимодействии $\text{FSi}(\text{C}_8\text{H}_5\text{N})_3\text{P}$ с анионом F^- является термодинамически выгодным процессом: $E(47) - (E(\text{FSi}(\text{C}_8\text{H}_5\text{N})_3\text{P}) + E(\text{F}^-)) = -101.4 \text{ ккал/моль}$ (MP2/6-31G(d)).

2. Силилметилированные производные фосфорных кислот

На поверхности потенциальной энергии всех соединений из ряда силилметилированных производных фосфорных кислот $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{ZCH}_2\text{SiMe}_{3-n}\text{Hal}_n$ (50-



102) обнаружено два основных минимума (B3LYP/6-31G(d), B3PW91/6-31G(d) и MP2/6-31G(d)), отвечающих их некоординированной (открытой) (a) и координированной (закрытой) (b) формам.

2.1. Координированные формы силилметилированных производных фосфорных кислот $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{ZCH}_2\text{SiMe}_{3-n}\text{Hal}_n$.

Из 53 рассмотренных изомеров b соединений $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{ZCH}_2\text{SiMe}_{3-n}\text{Hal}_n$ в 14 (рис. 10 и подпись к нему) и ещё в трёх ($\text{Z} = \text{Nt-Bu}$; $\text{R} = \text{NEt}_2$ или NMe_2 , $n=1$, $\text{Hal} = \text{Cl}$; $\text{R} = \text{OMe}$, $n=2$, $\text{Hal} = \text{F}$) расстояния SiO (d_{SiO}) на 0.3-0.8 Å превышают длину стандартной SiO связи (1.63 Å) и находятся в интервале 1.9-2.4 Å. Он является типичным для значений d_{SiO} [C(O)-Si]-хелатов (Kost, 1998r.).

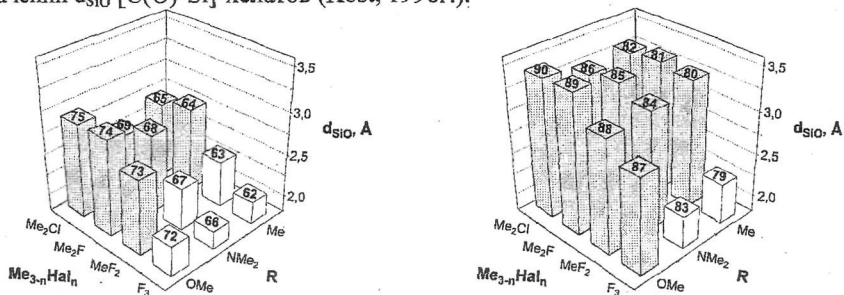


Рисунок 10. Влияние валентного окружения атомов кремния и фосфора на междерное расстояние $\text{Si}\cdots\text{O}$ (d_{SiO} , B3LYP) в закрытых формах b амидов $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NR}'\text{CH}_2\text{SiMe}_{3-n}\text{Hal}_n$ (62-69, 72-75) и фосфинкислов $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_{3-n}\text{Hal}_n$ (79-90) фосфорных кислот. Белые столбики относятся к хелатам (1.9 Å < d_{SiO} < 2.4 Å), серые – к псевдохелатам (d_{SiO} > 2.4 Å). Диаграммы для эфиров $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{SiMe}_{3-n}\text{Hal}_n$ (50-61) и тиоэфиров $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{SCH}_2\text{SiMe}_{3-n}\text{Hal}_n$ (91-102) подобны таковым для амидов 62-69, 72-75 и фосфинкислов 79-90, соответственно.

Геометрия любого типа КУ $\text{OSiC}_{4-n}\text{Hal}_n$ в этих 17 молекулах отвечает искаженной ТБП (66b, рис.11). Атом кремния в ней существенно уплощён ($\Delta_{\text{Si}}^* \sim 0.1 \div 0.3 \text{ \AA}$), а степень его пентакоординации (η_a) больше 50% (в открытых формах а, содержащих Si^{IV} , $\Delta_{\text{Si}} \sim 0.5 \div 0.6 \text{ \AA}$). Дативный контакт $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ в таких структурах имеет (AIM, MP2(full)/6-31G(d); ELF, HF/6-31G(d) анализ) ионно-ковалентную природу.** Закрытые формы б, в которых $\text{PO} \rightarrow \text{Si}$ связывание имеет указанные геометрические и электронные характеристики, мы относим к хелатным.

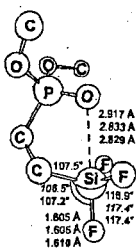
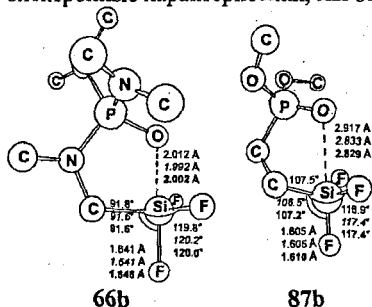


Рисунок 11. ВЗLYP/6-31G(d), ВЗPW91/6-31G(d) (курсив) и MP2/6-31G(d) (полу жирный шрифт) оптимизированные геометрии хелатной 66b и псевдохелатной 87b структур.

Для объяснения зависимости длины контакта SiO в молекулах 50b-102b от валентного окружения их атомов Si и P (рис. 10) были найдены NBO значения (HF/6-31G(d)) средней энергии ($\epsilon(n_0)$) орбитали НЭП фосфорильного кислорода (n_0) и энергии, $\epsilon(\sigma^*_{\text{SiHal}})$, разрыхляющей орбитали связи SiHal (σ^*_{SiHal}) в 48 открытых формах $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{ZCH}_2\text{SiMe}_{3-n}\text{Hal}_n$ 50a-69a, 72a-75a, 79a-102a.****

Полученные результаты свидетельствуют:

а) Независимо от природы Z и $\text{SiMe}_{3-n}\text{Hal}_n$ величина $\epsilon(n_0)$, а значит и донорная способность n_0 , при варьировании R увеличивается в следующей последовательности [для $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NMeCH}_2\text{SiF}_3$ $\epsilon(n_0)$ в эв]: $\text{MeO} [-16.0] < \text{Me} [-15.4] < \text{Me}_2\text{N} [-15.2]$ (3)

б) Независимо от природы R и $\text{SiMe}_{3-n}\text{Hal}_n$, значения $\epsilon(n_0)$ возрастают при варьировании Z следующим образом [для $(\text{NMe}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{ZCH}_2\text{SiF}_3$ $\epsilon(n_0)$ в эв]: $\text{S} [-15.8] < \text{O} [-15.6] < \text{NMe} [-15.2] < \text{CH}_2 [-15.1]$ (4)

Экспериментально установленное влияние заместителей у атома фосфора на основность связи $\text{P}=\text{O}$ (Матросов, 1975г.; Аршинова, 1984г.; Цветков, 1985г.) в

* Δ_{Si} - смещение Si из экваториальной плоскости координационного узла $\text{OSiC}_{4-n}\text{Hal}_n$.

** AIM: по критерию Кремера-Крака (Cramer, 1984г., 1995г., 1996г.) так как в обнаруженных ВСП (SiO): $\rho(r) > 0.2 \text{ e/\AA}^3$, а $|E_i| > 0.04 \text{ hartree/\AA}^3$. ELF: Значения населённости (N) дисвалентических бассейнов V(Si, O) находятся в интервале 1.4-1.6 e (для ковалентной связи N=2).

*** ($\Delta E_k = (E_{\text{эл}}(b) + \text{ZPE}(b)) - (E_{\text{эл}}(a) + \text{ZPE}(b))$)

**** Параметры $\epsilon(n_0)$ и $\epsilon(\sigma^*_{\text{SiHal}})$ орбиталей n_0 и σ^*_{SiHal} , которые по геометрическим причинам не взаимодействуют в ациклических структурах а, предопределяют величину $n_0\sigma^*_{\text{SiHal}}$ сопряжения, т.е. орбитальную стабилизацию альтернативных циклических, б.

соединениях P^{IV} хорошо согласуется с таковым, вытекающим из найденной последовательности (4).

с) С увеличением числа метильных групп во фрагменте $SiMe_{3-n}Hal_n$ величина $\epsilon(\sigma^*_{SiHal})$ [эВ], независимо от природы R и Z, уменьшается, т.е. акцепторная способность связи SiHal возрастает:

$$12.6 (SiF_3) < 11.9 (SiMeF_2) < 11.6 (SiMe_2F) < 8.8 (SiMe_2Cl) \quad (5)$$

Характер изменения $\epsilon(p_0)$ в неkoordinированных структурах а $R_2P(O)ZCH_2SiMe_{3-n}Hal_n$ при варьировании R и Z определяется совокупностью наиболее важных стереоэлектронных взаимодействий, а именно НЭП, принадлежащих окружению P^{IV} , (p_R, n_Z, p_O) с разрыхляющими орбиталями σ связей PR, PZ, и PO. В их числе взаимодействия, способствующие как понижению (p_O, σ^*_{PZ} ; p_O, σ^*_{PR} ; ...), так и повышению (p_R, σ^*_{PO} ; n_Z, σ^*_{PO} ; ...) донорных свойств фосфорильного кислорода. Поэтому назвать какое-либо одно из них ответственным за последовательности (3) и (4) не представляется возможным.

С учётом (3) легко объяснить, почему при R = OMe и прочих равных условиях хелатных изомеров для молекул $R_2P(O)ZCH_2SiMe_{3-n}Hal_n$ заметно меньше, чем при R = NMe₂, Me (рис. 10). Судя по зависимости $\epsilon(p_0)$ от природы Z (4) можно было ожидать, что число координированных форм b фосфиноксидов $R_2P(O)CH_2CH_2SiMe_{3-n}Hal_n$ с относительно сильным взаимодействием SiO ($1.9 \text{ \AA} < d_{SiO} < 2.4 \text{ \AA}$) будет не меньше, чем у амидофосфатов $R_2P(O)NMeCH_2SiMe_{3-n}Hal_n$. На самом деле это не так (рис. 10).

Ориентируясь только на орбитальные характеристики $\epsilon(\sigma^*_{SiHal})$ фрагмента $SiMe_{3-n}Hal_n$ при разном n (см. (5)), нельзя предвидеть, что условия для формирования прочных контактов O→Si в молекулах $R_2P(O)ZCH_2SiMe_2Cl$ менее благоприятны, чем в $R_2P(O)ZCH_2SiF_3$. Тем не менее, в первом случае хелатных структур вообще не обнаружено (рис. 10). Это можно объяснить зависимостью (6) величины NBO заряда на атоме кремния, q_{Si} (практически нечувствительной к природе R и Z) в группировке $SiMe_{3-n}Hal_n$ от числа метильных групп:

$$2.6 (SiF_3) > 2.4 (SiMeF_2) > 2.2 (SiMe_2F) > 1.9 (SiMe_2Cl) \quad (6)$$

Согласно (6) атом кремния в окружении трёх фторов, по сравнению с иным окружением Si, имеет, при прочих равных условиях, преимущество (рис. 10) как партнёр по взаимодействию с фосфорильным кислородом (зарядово-контролируемая координация).

Более высокая акцепторная способность связи SiCl относительно SiF (см. (5)) проявляется в заметном различии величин d_{SiO} в закрытых формах b хлор- и фтор-производных $R_2P(O)ZCH_2SiMe_{3-n}Hal_n$ при одинаковом числе Me групп в окружении Si. Например, в $(NMe_2)_2P(O)NMeCH_2SiMe_2F$ $d_{SiO} = 2.733 \text{ \AA}$, а в $(NMe_2)_2P(O)NMeCH_2SiMe_2Cl$ $d_{SiO} = 2.544 \text{ \AA}$ (B3LYP).

В соединениях $R_2P(O)NMeCH_2SiMe_{3-n}Hal_n$ (62-69 и 72-75) замещение Me у атома азота на более донорные SiR_3 , *t*-Bu... эффективно понижает значимость p_O, σ^*_{PN} сопряжения и, тем самым, способствует усилению координационного потенциала PO диады. Например, если молекула $(Me_2N)_2P(O)NMeCH_2SiMe_2Cl$ (69b) имеет псевдохелатное строение (рис. 10), то $(Me_2N)_2P(O)Nt-BuCH_2SiMe_2Cl$ (77b) — хелатное.*

В качестве меры прочности дативного контакта O→Si в хелатных структурах можно использовать не только расстояние SiO, но и другие его характеристики, в том числе: NBO энергию взаимодействия p_O и σ^*_{SiHal} орбиталей (E(2)) и энергию SiO

* Напомним, что индуктивная константа метильной группы равна нулю, а трет-бутильной — -0.28

связывания (E_{SiO}), оцениваемую в АИМ по (2). Важно, что названные характеристики $O \rightarrow Si$ координации изменяются согласованно: уменьшение d_{SiO} сопровождается возрастанием значений $E(2)$ и E_{SiO} (рис. 12).

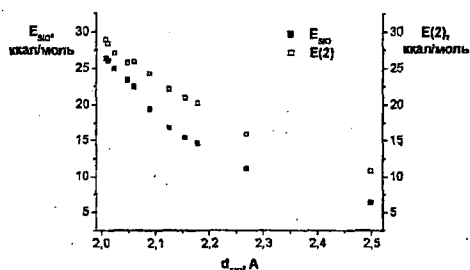


Рисунок 12. Взаимосвязь прочностных характеристик (d_{SiO} , $E(2)$ и E_{SiO}) связи $O \rightarrow Si$ в рассматриваемых (см. рис. 10 и подпись к нему) хелатах.

$R_2P(O)NR'$ - и нет ни одного с $R_2P(O)S$ - и $R_2P(O)CH_2$ -? Ответить на поставленный вопрос можно используя (1), которое, применительно к $(O-Si)$ -хелатам, имеет следующий вид: $\Delta E_k \approx -E_{SiO} + E_{напр}$ (7), где E_{SiO} — энергия связи $O \rightarrow Si$, а $E_{напр}$ — энергия напряжения их гетероциклов. Так как E_{SiO} и $E_{напр}$ входят в выражение для ΔE_k (7) с разными знаками (стабилизирующий вклад E_{SiO} и дестабилизирующий $E_{напр}$), то становится возможным образование слабых ВКК и при значительных по величине E_{SiO} , но сопоставимых с $E_{напр}$.

Ориентируясь на АИМ значения $\sum_i (|\alpha'_b - \alpha'_c|)$, можно получить качественные представления о зависимости величины $E_{напр}$ хелатов (см. рис. 10) от природы их фрагмента $\overline{OPZCSi}$. При варьировании Z , независимо от R , окружения Si и используемых методов оптимизации геометрии, $E_{напр}$ циклов $\overline{OPZCSi}$ уменьшается в следующей последовательности $[\sum_i (|\alpha'_b - \alpha'_c|)$ для $(NMMe)_2P(O)ZCH_2SiF_3$]:

$$E_{напр}(\overline{OPCCSi}) > E_{напр}(\overline{OPoCSi}) > E_{напр}(\overline{OPNCSi}) \approx E_{напр}(\overline{OPSiSi}) \quad (8)$$

$$[107.6^\circ] > [87.7^\circ] > [73.4^\circ] \approx [72.0^\circ]$$

Прочностные характеристики дативного контакта OSi (d_{SiO} , $E(2)$, E_{SiO} ...) в координированных структурах $R_2P(O)ZCH_2SiMe_nHal_{3-n}$ определяются не только интенсивностью орбитально-зарядово контролируемой координации $O \rightarrow Si$, но и величиной циклического напряжения — $E_{напр}$. Последний фактор противодействует сближению O нуклеофильного и Si электрофильного центров. Его деструктивная роль, судя по (8), более значима при образовании гетероцикла $\overline{OPCCSi}$, чем любого другого. Поэтому, при высоких донорных свойствах фосфорильного кислорода группировки $R_2P(O)C$ (см. (4)) число хелатных форм (рис. 10) для $R_2P(O)CH_2CH_2SiMe_{3-n}Hal_n$ заметно меньше, чем таковых для $R_2P(O)NMeCH_2SiMe_{3-n}Hal_n$.

Факторы, благоприятствующие (интенсивность дативного взаимодействия $O \rightarrow Si$) и не благоприятствующие (напряжение гетероцикла $\overline{OPZCSi}$) исключительному существованию молекул 50-102 в хелатной форме, оптимальным

* При $\Delta E_k = 3$ ккал/моль содержание минорной формы в равновесной, $a \leftrightarrow b$, смеси не превышает одного процента.

образом, в соответствии с (4), (7) и (8), сочетаются в Si-содержащих амидах фосфорных кислот $R_2P(O)NR'/CH_2SiMe_{3-n}Hal_n$.

Отнесение закрытых изомеров $R_2P(O)ZCH_2SiMe_{3-n}Hal_n$ к хелатным или псевдохелатным, основанное на геометрических, электронных характеристиках контакта $O \rightarrow Si$ и величине энергии комплексообразования (ΔE_k) практически не зависит от используемого метода расчёта и размеров базиса. Тем не менее, судя по величинам d_{SiO} и ΔE_k , метод B3LYP, в отличие от B3PW91 и MP2 (результаты которых хорошо согласуются между собой), заметно недооценивает дативное связывание $P=O \rightarrow Si$.

Есть основания полагать, что найденные на более высоком уровне теории (например, CCSD(T)) значения d_{SiP} и d_{SiO} для рассматриваемых нами силарифосфанов $XSi(-L-)_3P$ и $[P(O) \rightarrow Si]$ хелатов, соответственно, будут находиться в интервале $d[MP2] < d[CCSD(T)] < d[B3LYP]$ (Trofimov, 2005г.; Hagemann, 2008г.).

2.2. Влияние растворителя на геометрию и химические сдвиги $\delta^{29}Si$ кремнийсодержащих амидов фосфорных кислот $R_2P(O)NR'/CH_2SiMe_{3-n}Hal_n$.

Оценка чувствительности циклических форм 50b-103b к эффекту среды проводилась на примере амидов $R_2P(O)NR'/CH_2SiMe_{3-n}Hal_n$.

При переходе высокополярных (дипольный момент больше 4D) изолированных молекул 62b-77b в полярный раствор (учёт только эффекта неспецифической сольватации в PCM модели) изменение их геометрии в наибольшей степени затронуло структурные параметры координационного узла $OSiC_{4-n}Hal_n$. Различия между газофазными ($d^{г.ф.}$) и жидкофазными ($d^{ж.ф.}$) длинами большинства связей, не принадлежащих кремниевому полиэдру 62b-77b, (рис. 13) сравнительно небольшое ($\Delta d^{г.ф.-ж.ф.} = d^{г.ф.} - d^{ж.ф.} < 0.04 \text{ \AA}$).^{*} За эти рамки существенно выходят значения $\Delta d_{SiO}^{г.ф.-ж.ф.}$ для контакта SiO всех амидов, в которых $d_{SiO}^{г.ф.} < 2.7 \text{ \AA}$.

Наиболее чувствительными к эффекту среды оказались молекулы 65b, 69b, 71b и 77b, содержащие "мягкий" КУ $OSiC_3Cl$ (рис. 13). В изолированном состоянии они имеют псевдохелатное строение ($d_{SiO}^{г.ф.} > 2.4 \text{ \AA}$), в малополярном растворе ($\epsilon = 4.7$) – хелатное ($d_{SiO}^{г.ф.} \sim 2.1 \text{ \AA}$), а в высокополярном ($\epsilon = 46.7$) – цвиттер-ионное с инвертированным, судя по знаку Δ_{Si} , атомом кремния. По всей видимости (Пестунович, 1998г.), 65b, 69b и 71b могут иметь цвиттер-ионное строение не только в высокополярном растворе DMSO, но и в кристаллах. Экспериментальную поддержку сказанному можно увидеть в PCA результатах для структуры 76b (Албанов, 1991).

Только переход относительно прочных ($\Delta E_k > 3 \text{ ккал/моль}$) в газовой фазе хелатов 61b, 66b, 67b и 77b (за исключением 63b) в полярный раствор ($\epsilon = 4.7$ и 46.7) сопровождается их дальнейшей стабилизацией.

Значимой линейной связи между величинами $d_{SiO}^{г.ф.}$ и $\Delta d_{SiO}^{г.ф.-ж.ф.}$ не обнаружено. Высокой чувствительностью геометрии к среде ($\Delta d_{SiO}^{г.ф.-ж.ф.} > 0.1 \text{ \AA}$) характеризуются замкнутые формы амидов $R_2P(O)NR'/CH_2SiMe_{3-n}Hal_n$, в которых расстояния SiO находятся в интервале 2.1-2.7 Å. Напротив, хелатам с коротким ($d_{SiO}^{г.ф.} < 2.1 \text{ \AA}$) и псевдохелатам с длинным ($d_{SiO}^{г.ф.} > 2.7 \text{ \AA}$) контактом SiO присущи относительно небольшие значения $\Delta d_{SiO}^{г.ф.-ж.ф.}$ ($< 0.1 \text{ \AA}$). Характер зависимости величины $\Delta d_{SiO}^{г.ф.-ж.ф.}$ от $d_{SiO}^{г.ф.}$, т.е. от окружения фосфорильной группы и типа КУ $OSiC_{4-n}Hal_n$ в циклических формах b молекул 50-103 является сложным и трудно

^{*} При переходе 62b-77b из г.ф. в ж.ф. изменение валентных углов, не принадлежащих КУ $OSiC_{4-n}Hal_n$, $< 3^\circ$.

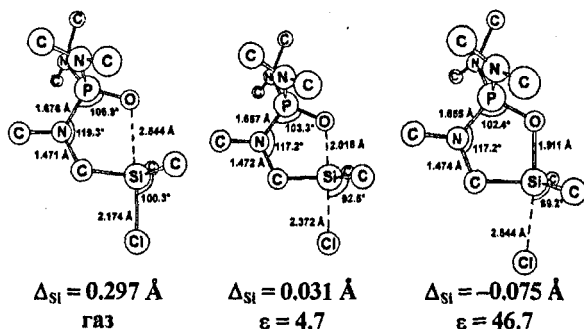


Рисунок 13. Рассчитанная геометрия амида 69b в газовой фазе, в малополярном ($\epsilon = 4.7$) и в высокополярном ($\epsilon = 46.7$) растворах.

ные свойства? Об этом можно судить по качеству линейной взаимосвязи теоретических ($\delta^{\text{теор}}$) и экспериментальных ($\delta^{\text{эксп}}$) значений химических сдвигов ^{29}Si .

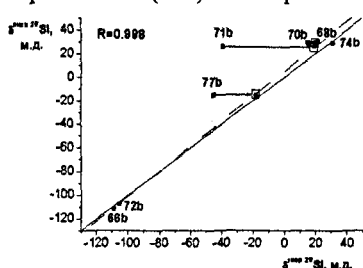


Рисунок 14. Взаимосвязь ('идеальная' представлена сплошной линией) вычисленных $\delta^{\text{теор}}$ ^{29}Si (для закрытых форм b) и опытных $\delta^{\text{эксп}}$ ^{29}Si значений химических сдвигов в хлороформе для амидов $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NR}'\text{CH}_2\text{SiMe}_{3-n}\text{Hal}_n$ (66b, 68b, 70b-72b, 74b и 77b). $\delta^{\text{теор}}$ ^{29}Si (■) рассчитывались в PCM модели и для Н-комплексов HCCl_3 с фосфорильным кислородом (□) (см. рис. 15).

атома кислорода с одной молекулой хлороформа". На образование средних по прочности ($\Delta E_{\text{H}} \sim 5\text{--}7$ ккал/мол)*** Н-комплексов амидов 70b, 71b и 77b с HCCl_3 указывает геометрический (расстояние $\text{O}\cdots\text{H}$ меньше суммы ВДВ радиусов О и Н, 2.7 Å) и AIM (наличие BCP (ОН)) критерии (рис. 15).

В межъядерной области $\text{Si}\cdots\text{O}$ ассоциатов 70b- HCCl_3 , 71b- HCCl_3 и 77b- HCCl_3 , BCP (3,-1) сохраняется (рис. 15), т.е. они содержат своеобразную бифуркационную связь $\text{Si}\leftarrow\text{O}\rightarrow\text{H}$, включающую внутримолекулярную $\text{Si}\leftarrow\text{O}$ и межмолекулярную $\text{O}\rightarrow\text{H}$ координационные компоненты. Понятно, что чем прочнее исходно будет контакт $\text{Si}\leftarrow\text{O}$ (меньше значение $d_{\text{SiO}}^{\text{г.ф.}}$) в амидах 66b, 68b, 70b-72b, 74b и 77b, тем слабее будет взаимодействие $\text{O}\rightarrow\text{H}$ в их комплексах с HCCl_3 (рис. 15). Поэтому и не наблюдается формирование Н-связи $\text{O}\cdots\text{H}$ в структуре 66b ($d_{\text{SiO}}^{\text{г.ф.}} = 2.012 \text{ \AA}$)- HCCl_3 . В ней взаимодействие $\text{O}\cdots\text{H}$ ($d_{\text{OH}} = 2.504 \text{ \AA}$) лучше отнести к Ван-дер-ваальсовому типу.

прогнозируемым. Например, при практически одинаковых по величине $d_{\text{SiO}}^{\text{г.ф.}}$ в амидах 65b и 73b в первом значении $\Delta d_{\text{SiO}}^{\text{г.ф.-ж.ф.}} = 0.614 \text{ \AA}$, а во втором $\Delta d_{\text{SiO}} = 0.086 \text{ \AA}$. Можно ли при рассмотрении влияния хлороформа на строение 62b-77b не учитывать его Н-донорные

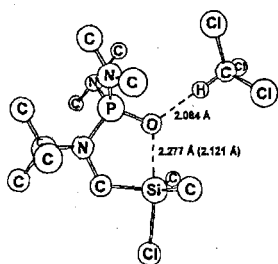
Рассчитанные $\delta^{\text{теор}}$ $^{29}\text{Si}^*$ (GAO B3LYP/6-311++G(2d,p)) в хлороформе (PCM модель) для закрытых форм b синтезированных амидов $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NR}'\text{CH}_2\text{SiMe}_{3-n}\text{Hal}_n$ (66, 68, 70-72, 74 и 77) находятся (рис. 14) в неудовлетворительном согласии с опытными величинами $\delta^{\text{эксп}}$ ^{29}Si . На 'идеальной' прямой, выходящей из начала системы координат под углом 45°, находятся всего три точки (66b, 72b, 74b) из семи.

Для принципиального улучшения качества взаимосвязи $\delta^{\text{теор}}$ ^{29}Si и $\delta^{\text{эксп}}$ ^{29}Si (см. рис. 14) оказалось достаточно вычислить $\delta^{\text{теор}}$ ^{29}Si для простых сольватных комплексов 70b, 71b и 77b с HCCl_3 , т.е. с явным учётом их взаимодействия посредством фосфорильного

* $\delta^{\text{теор}}$ $^{29}\text{Si} = \sigma^{\text{теор}}$ $^{29}\text{Si}(\text{TMS}) - \sigma^{\text{теор}}$ $^{29}\text{Si}(\text{соединения})$; $\sigma^{\text{теор}}$ $^{29}\text{Si}(\text{TMS}) = 327.4$.

** Строение первой сольватной оболочки для 70b, 71b и 77b является, несомненно, более сложным.

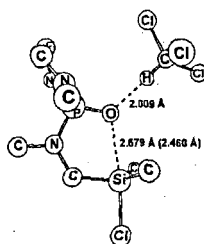
*** $\Delta E_{\text{H}} = E^{\text{компл}} - (E^{\text{амид}} + E^{\text{HCCl}_3})$



$$E_{\text{SiO}} = 10.80 \text{ (18.01), ккал/моль}$$

$$E_{\text{OH}} = 5.66, \text{ ккал/моль}$$

77b-HCCl₃



$$E_{\text{SiO}} = 4.47 \text{ (6.88), ккал/моль}$$

$$E_{\text{OH}} = 6.59, \text{ ккал/моль}$$

71b-HCCl₃

Рисунок 15. Рассчитанная (B3LYP/6-31G(d)) геометрия и молекулярные графы Н-комплексов амидов **71b** и **77b** с молекулой хлороформа. В круглых скобках представлены значения $d_{\text{SiO}}^{\text{r.f.}}$ и E_{SiO} для изолированного состояния **71b** и **77b**. Заштрихованными квадратиками обозначены связываемые критические точки BCP (3, -1), пустыми кружочками – кольцевые критические точки RCP (3, +1). Значения E_{SiO} и E_{OH} оценивались по формуле (3).

в раствор хлороформа в модели неспецифической сольватации (PCM) сопровождается возрастанием экранирования ^{29}Si .

Для установления гипервалентности Si в его органических производных и оценки дополнительной прочности обнаруженных дополнительных связей используют знак и величину координационного сдвига, $\Delta\delta^{29}\text{Si}$ (по определению $\Delta\delta^{29}\text{Si} = \delta^{29}\text{Si}$ (изучаемого соединения) – $\delta^{29}\text{Si}$ (модельного соединения Si^{IV})). При этом молчаливо подразумевается наличие линейной взаимосвязи между устойчивостью ВКК, т.е. ΔE_k и прочностными характеристиками содержащегося в них ДА контакта с одной стороны, и $\Delta\delta^{29}\text{Si}$ с другой. Применительно к ВКК теоретическая поддержка этому предположению в литературе отсутствует.

В этой связи мы нашли зависимость (в газовой фазе) рассчитанных координационных сдвигов $\Delta\delta^{29}\text{Si}$ силилметилированных амидов **62b-69b** и **72b-75b** от энергий их образования (ΔE_k) и межъядерного расстояния SiO (d_{SiO}). Качество ($R = 0.794$) линейной корреляции $\Delta\delta^{29}\text{Si} = f(\Delta E_k)$ для ВКК **62b-69b**, **72b-75b**, как и недавно полученной для межмолекулярных комплексов силанов с аминами ($R = 0.625$,

Степень пентакоординации атома кремния (а значит и положение его сигнала ^{29}Si относительно свойственного соединениям Si^{V} или Si^{IV}) в системах **70b-HCCl₃**, **71b-HCCl₃** и **77b-HCCl₃** зависит от конкуренции силильной группы и хлороформа за ‘обладание’ фосфорильным кислородом. Наличие межмолекулярной составляющей $\text{O} \rightarrow \text{H}$ в триаде $\text{Si} \leftarrow \text{O} \rightarrow \text{H}$, присущей **70b-HCCl₃**, **71b-HCCl₃** и **77b-HCCl₃**, приводит к ослаблению их дативного контакта $\text{Si} \leftarrow \text{O}$, относительно такового в **70b**, **71b** и **77b**. Поэтому $\delta^{\text{теор}}_{29}\text{Si}$ комплексов находится в более слабом поле по сравнению с $\delta^{\text{теор}}_{29}\text{Si}$ свободных молекул. Напротив, переход **70b**, **71b** и **77b**

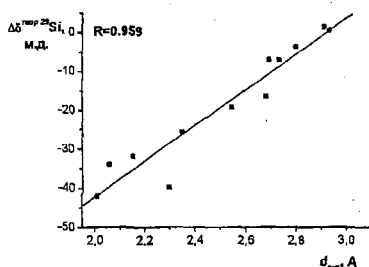
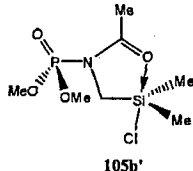
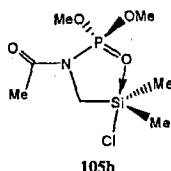
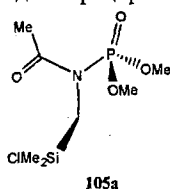


Рисунок 16. Зависимость координационных сдвигов $\Delta\delta^{29}\text{Si}$ изолированных закрытых форм **62b-69b** и **72b-75b** от межъядерного расстояния SiO (d_{SiO}). Величины $\Delta\delta^{29}\text{Si}$ рассчитывались относительно соответствующих некоординированных изомеров **62a-69a** и **72a-75a**; $\Delta\delta^{29}\text{Si} = \delta^{\text{b}}_{29}\text{Si} - \delta^{\text{a}}_{29}\text{Si}$.

Schoeller, 2000), является очень низким. Более надёжной оказалась взаимосвязь между координационным сдвигом и длиной дативного контакта $O \rightarrow Si$ (рис. 16). Поэтому использование на практике величины $\Delta\delta^{29}Si$ для оценки относительной прочности ДА связи в сопоставляемых ВКК получило определённую теоретическую поддержку.

2.3. В какой хелатной форме, $P=O \rightarrow Si$ или $C=O \rightarrow Si$, существует N-[(хлордиметилсилил)метил]-N-бензоиламид диизопропилфосфорной кислоты?

Химический сдвиг кремния ($\delta^{29}Si = -16.6$ м.д., $CDCl_3$) в недавно синтезированном N-[(хлордиметилсилил)метил]-N-бензоиламиде диизопропилфосфорной кислоты **104** смещен в сильное поле относительно такого в модельном силане $ClCH_2SiMe_2Cl$ ($\delta^{29}Si = 23.6$ м.д.). Это свидетельствует, что в **104** атом кремния пентакоординирован. Однако ЯМР данные не позволяют однозначно идентифицировать, с какой группой, карбонильной или фосфорильной, координирует атом кремния. Нами



методом B3LYP/6-31G(d) было изучено строение молекулы **105** в растворе хлороформа (PCM), которая является структурным аналогом **104**.

На поверхности потенциальной энергии **105** обнаружены три минимума, отвечающие двум замкнутым структурам **105b**, **105b'** и открытой **105a**. Первые две имеют заметное энергетическое преимущество (> 3 ккал/моль) над нехелатной формой **105a**, в которой атом Si тетракоординирован. Геометрия кремневого полиэдра в **105b** и **105b'** близка к ТБП, степень пентакоординации Si высока ($\eta_e = 93\%$), а $d_{SiO} = 2.254$ и 2.146 Å, соответственно. Рассчитанные (GIAO B3LYP/6-311++G(2d,p)) химические сдвиги $\delta^{29}Si$ для **105b** (-15.7 м.д.) и **105b'** (-19.7 м.д.) близки по величине и неплохо согласуются с $\delta^{29}Si_{эксп}$, найденной для соединения **104**.

Судя по значениям ΔE и ΔG (стандартные условия), энергетическая предпочтительность хелата **105b'** над **105b** ($\Delta E(\Delta G) = E(G)^{105b'} - E(G)^{105b} = -5.4$ (-5.9), ккал/моль) является значительной. Поэтому молекула **105**, а значит и **104**, существуют исключительно в форме изомера с дативной связью $C=O \rightarrow Si$.

Согласно результатам NBO анализа (HF/6-31G(d)) взаимодействие НЭП атома азота с π разрыхляющей орбиталью связи $C=O$ в нехелатной форме **105a** ($E(2) \sim 70$ ккал/моль) более, чем на 40 ккал/моль превышает ее взаимодействие с разрыхляющими орбиталями PO_3 фрагмента. Это предопределяет (см. раздел 2.1) более сильные донорные свойства карбонильного кислорода по сравнению с фосфорильным и, тем самым, обеспечивает энергетическую предпочтительность **105b'** над **105b**.

Путём замещения в **105** метоксигрупп у атома P на диметиламиногруппы, ацетильной на более σ -акцепторную трифторацетильную и фрагмента $SiMe_2Cl$ на SiF_3 можно прийти к молекуле $(NMe_2)_2P(O)NC(O)CF_3CH_2SiF_3$, **106**, которая, в отличие от **105**, находится ($\Delta E = E^{106b'} - E^{106b} = 5.2$ ккал/моль, B3LYP/6-31G(d)) исключительно в форме $P=O \rightarrow Si$ хелата.

3. Методическая часть

Расчёты проводились с привлечением программных комплексов Gaussian 98, Gaussian 03 и PC GAMESS. Для AIM анализа электронного распределения $\rho(r)$ привлекались программы MORPHY 1.0 и AIMPAC. Функции электронной локализации (ELF) Бекке и Эджекомбе были рассчитаны с использованием программного пакета TopMod и визуализированы с помощью программы gOpenMol.

ВЫВОДЫ

1. Каркасные силарифосфаны $XSi(-L)_3P$ ($X = Me, F; L = YCH_2Z; YC_6H_4; C_6H_4Z; C_{10}H_6; YCH_2CH_2Z; YC_6H_4Z; Y, Z = O, NH, CH_2, S$) могут существовать в эндо форме, допускающей $P \rightarrow Si$ связывание, и экзо, его исключаящей. Относительная устойчивость этих изомеров зависит от свойств окружения мостиковых атомов Si и P, размеров и природы боковых цепочек L.
2. Только 3 структуры ($X = Me$ или $F, L = SC_6H_4$, и $X = F, L = C_{10}H_6$) с 1,5 мостиковыми атомами Si и P из 49 рассмотренных молекул $XSi(-L)_3P$ находятся исключительно в эндо форме. Причина неудачных попыток синтеза потенциально гипервалентных соединений $XSi(OCH_2CH_2)_3P$ - силатрановых аналогов заключается в высокой напряженности трёх пятичленных гетероциклов SiOCCP эндо изомера и, тем самым, его термодинамической нестабильности по отношению к альтернативному без аттрактивного взаимодействия SiP.
3. При переходе от $XSi(-L)_3P$ с 1,5 к $XSi(-L)_3P$ с 1,6 мостиковыми атомами Si и P число стабильных эндо изомеров возрастает до 16. В их число входит и $FSi(NHC_6H_4NH)_3P$, примечательный рекордно короткой длиной дативной связи $P \rightarrow Si$ (2.3 Å). Конфигурация связей его пентакоординированного атома кремния отвечает практически идеальной тригональной бипирамиде.
4. Природа связи PSi (AIM и ELF анализ) в стабильных эндо формах $XSi(-L)_3P$ зависит от окружения атомов кремния, фосфора, размеров боковых цепочек L и изменяется от ионной до ковалентной.
5. Силарифосфан $FSi(C_8H_5N)_3P$ обладает высоким сродством к F^- (-101.4 ккал/моль). Образующийся гипервалентный анион $[FSi(C_8H_5N)_3PF]^-$ стабилизирован 4с-6с связью $[F-Si-P-F]^-$, содержащей неизвестный ранее ковалентный контакт Si^V-P^V .
6. Силилметилированные производные фосфорных кислот $R_2P(O)ZCH_2SiMe_{3-n}Hal_n$ могут существовать в некоординированной (открытой) а и $P(O) \rightarrow Si$ координированной (закрытой) б формах. Относительная устойчивость изомеров б определяется не только интенсивностью орбитально-зарядово контролируемой координации $O \rightarrow Si$ (стабилизирующий фактор), но и величиной напряжения, $E_{напр}$, гетероцикла $OPZCSi$ (дестабилизирующий фактор). Вследствие этого только 9 молекул из 53 рассмотренных существуют исключительно в хелатной форме. Оптимальным образом стабилизирующие и дестабилизирующие факторы сочетаются в Si-содержащих амидах фосфорных кислот $R_2P(O)NR/CH_2SiMe_{3-n}Hal_n$. По данным AIM и ELF анализа, относительно сильные контакты SiO ($1.9 \text{ Å} < d_{SiO} < 2.4 \text{ Å}$) в координированных формах б содержат ковалентный вклад, а слабые ($d_{SiO} > 2.4 \text{ Å}$) – не содержат.
7. Наиболее чувствительными к эффекту полярности растворителя оказались координированные формы силилметилированных производных фосфорных кислот $R_2P(O)ZCH_2SiMe_{3-n}Hal_n$ с 'мягким' координационным узлом $OSiC_3Cl$. В изолированном состоянии они имеют псевдохелатное строение ($d_{SiO}^{r\phi} > 2.4 \text{ Å}$), в

малополярном растворе ($\epsilon = 4.7$) – хелатное ($d_{\text{SiO}}^{\text{r}\Phi} \sim 2.1 \text{ \AA}$), а в высокополярном ($\epsilon = 46.7$) – цвиттер-ионное. Реалистичное описание строения комплексов с сильным ($d_{\text{SiO}}^{\text{r}\Phi} < 2.1 \text{ \AA}$) или слабым ($d_{\text{SiO}}^{\text{r}\Phi} > 2.7 \text{ \AA}$) дативным взаимодействием $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ в среде хлороформа возможно в неспецифической модели сольватации. В остальных случаях ($2.1 \text{ \AA} < d_{\text{SiO}}^{\text{r}\Phi} < 2.7 \text{ \AA}$), как следует из взаимосвязи рассчитанных и экспериментальных значений химических сдвигов ^{29}Si амидов $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NR}'\text{CH}_2\text{SiMe}_{3-n}\text{Hal}_n$ в CHCl_3 , необходим явный учёт взаимодействия молекул с хлороформом.

8. На примере молекулы $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NMeCH}_2\text{SiMe}_{3-n}\text{Hal}_n$ установлена тенденция к симбатному изменению энергии образования (ΔE_k) их хелатных форм, длины дативного контакта (d_{SiO}) и координационного химического сдвига ($\Delta\delta^{29}\text{Si}$). Линейная корреляция величин ΔE_k и $\Delta\delta^{29}\text{Si}$ является существенно более грубой ($R = 0.794$), чем $\Delta\delta^{29}\text{Si}$ и d_{SiO} ($R = 0.959$). Использование на практике величины $\Delta\delta^{29}\text{Si}$ для оценки относительной прочности дативной связи в сопоставляемых ВКК получило теоретическую поддержку.
9. Экспериментально полученный N-[(хлордиметилсилил)метил]-N-бензоиламид диизопропилфосфорной кислоты существует в форме $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$ изомера. Энергетическая предпочтительность $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$ координационного взаимодействия над $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$, по данным NBO анализа, обеспечивается в этой молекуле более сильными донорными свойствами карбонильного кислорода по сравнению с фосфорильным.

Основные научные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Лазарева Н. Ф., Доронина Е. П., Белоголова Е. Ф., Шаинян Б. А., Сидоркин В. Ф. *Синтез и строение кремнийсодержащих N-метил и N-бензоиламидов диизопропилфосфорной кислоты* // ЖОХ. – 2007. – Т. 77, вып. 7. – С. 1094-1102.
2. Sidorkin V. F., Doronina E. P. *Cage silaphosphanes with a P→Si dative bond* // Organometallics. – 2009. – Vol. 28, No. 18. – P. 5305-5315.
3. Доронина Е. П., Сидоркин В. Ф. *Молекулярный дизайн каркасных структур с 1-5 связыванием мостиковых атомов Si и P* // Тез. докл. 5-я Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование». – Москва. – 2007. – С. 56.
4. Doronina E. P., Sidorkin V. F. *Cage silaphosphanes with P→Si dative bond* // Abstr. The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry. – Korea, Jeju. – 2008. – P. 129.
5. Doronina E. P., Lazareva N. F., Belogolova E. F., Sidorkin V. F. *Silicon-containing amides of phosphoric acids stabilized by P=O→Si dative bond* // Abstr. The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry. – Korea, Jeju. – 2008. – P. 129.

Подписано в печать 21.10.09. Формат 210х147 1/16.
Бумага писчая белая. Печать RIZO. Усл. печ. л. 1.6.
Отпечатано в типографии ИП Овсянников А.А.
Тираж 100 экз.
Заказ № 73