

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Архипов Дмитрий Евгеньевич

**Структурное моделирование S_N2 замещения при атоме
кремния и псевдовращения Берри**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2015

Работа выполнена в лаборатории рентгеноструктурных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Научный руководитель : **Корлюков Александр Александрович**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН

Официальные оппоненты: **Фукин Георгий Константинович**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник группы рентгенодифракционных исследований ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Кискин Михаил Александрович
доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Защита диссертации состоится 08 декабря 2015 г. в 11.00 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИНЭОС РАН.

Автореферат диссертации разослан

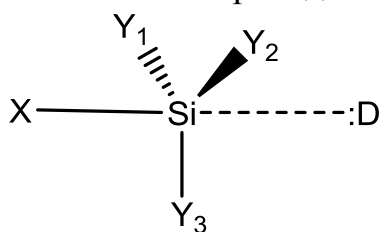
2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.250.01
кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Химия соединений пентакоординированного кремния, для полиэдра которого характерна тригонально-бипирамидальная (ТБП) геометрия, является одной из интенсивно развивающихся областей науки. Соединения этого ряда часто являются интермедиатами в таких промышленно важных реакциях как гидролиз хлорсиланов и гидросилилирование, что обуславливает большой интерес к их строению и поведению в растворах. Более того, стабильность многих соединений пентакоординированного кремния обеспечивает их широкое применение в качестве биологически активных веществ, лигандов в каталитически активных комплексах переходных металлов.



Основной особенностью строения соединений пентакоординированного кремния является наличие фрагмента D–Si–X (D = O, N; X = Hal, OTf, Y_{1,2,3} = C, Hal). В отсутствие влияния среды структура фрагмента D–Si–X подчиняется простым закономерностям, которые определяются близким к единице суммарным значением формального порядка связей Si–X и Si–D. Так, усиление аксиальной связи Si–X вследствие увеличения электроотрицательности атома X всегда приводит к ослаблению связи Si–D и, наоборот, увеличение нуклеофильности атома D приводит к ослаблению связи Si–X. Удобство этой модели обусловило развитие эмпирических методов описания реакций нуклеофильного замещения при атоме кремния, приводящих к отщеплению уходящей группы (заместителя X), на основании рентгеноструктурных данных. С другой стороны для эмпирического описания механизма обмена заместителей при атоме кремния («пермутационная изомеризация»), определяющего стереохимию продуктов нуклеофильного замещения, активно используется представление о т.н. псевдповращении Берри.

Безусловно, развитие более строгих, квантовохимических методов позволило достичь большего прогресса в теоретическом описании превращений в координационном окружении атома кремния. Однако сложности учета межмолекулярных факторов, сильно влияющих на геометрию фрагмента D–Si–X, существенно осложняют подобные исследования: описание многих реакций, например, гидролиза, до сих пор остается неполным. Более того, *ab initio* определение схемы всех возможных превращений соединений пентакоординированного кремния все еще серьезно затруднено, поскольку на поверхности потенциальной энергии реакционных систем зачастую присутствует большое число локальных минимумов, соответствующих различным интермедиатам и продуктам реакции. В то же время, использование рентгеноструктурных данных полезно для установления строения возможных промежуточных соединений и продуктов достаточно сложных реакций.

Другими словами, развитие простых эмпирических корреляционных зависимостей, позволяющих оценку, например, спектральных параметров на основании данных о кристаллической и молекулярной структуре и, наоборот,

определение ближайшего окружения атома кремния на основании спектральных данных, остается *актуальным*.

Эмпирические методы, позволяющие провести оценку свойств или схем превращений пентакоординированного кремния, в данной диссертационной работе обозначены термином «структурное моделирование». Прежде всего, речь идет о методе структурных корреляций, развитом Бюрги и Даницем, и методе диэдральных углов Холмса, применяющимся для описания псевдовращения Берри. Кроме того, к структурному моделированию отнесена и методика, связанная с установлением превращения однотипных соединений и основанная на рентгеноструктурных данных о строении продуктов и интермедиатов различных реакций. Вспомогательными методами являются квантовохимические расчеты, в том числе с учетом сольватации, и данные жидкофазной и твердотельной спектроскопии ЯМР. Объекты исследования (ряды родственных соединений) выбраны таким образом, чтобы различие между ними не оказалось существенным для проведения структурного моделирования.

Цель работы. Систематическое исследование нейтральных, катионных и анионных монохелатных и бисхелатных спироциклических комплексов – производных амидов 2-гидроксикислот, пиридона и родственных соединений, содержащих пентакоординированный атом кремния, с использованием рентгенодифракционных исследований, методов квантовой химии, твердотельной и жидкофазной спектроскопии ЯМР для получения информации об особенностях их строения в кристалле и растворах и выявления для отдельных классов соединений возможных путей обратимой и необратимой трансформации структуры.

Основные задачи диссертационной работы:

- определить молекулярную и кристаллическую структуру моно- и биядерных нейтральных, катионных и анионных производных 2-гидроксикислот, аминокислот и пиридона, содержащих пентакоординированные атомы кремния;
- установить взаимосвязь между величинами химических сдвигов ЯМР на ядрах ^{29}Si и структурными параметрами координационного узла атома кремния в серии фтордиметилсилильных монохелатных комплексов N,N-диметиламинов аминокислот;
- провести структурное моделирование процесса псевдовращения Берри в бисхелатных комплексах 2-гидроксикислот и родственных соединений;
- выявить влияние кристаллической упаковки на характер искажения геометрии координационного узла атома кремния в бисхелатных комплексах 2-гидроксикислот и родственных соединений;
- построить схему структурных превращений хлордиметилсилильных монохелатных комплексов в реакции гидролиза на примере производных 2-пиридона.

Научная новизна и практическая значимость работы. Выявлена и описана взаимосвязь химических сдвигов ЯМР ^{29}Si в зависимости от строения координационного узла атома кремния для серии монохелатных комплексов. Продемонстрирована роль внешних нуклеофилов в процессе пермутационной изомеризации монохелатных комплексов, содержащих пентакоординированный атом кремния со связью Si–F. Проведено структурное моделирование псевдообращения Берри для серии бисхелатных комплексов и установлена зависимость координат Берри от влияния кристаллической упаковки и стерических факторов. Изучены промежуточные соединения и построена схема гидролиза для монохелатных производных, содержащих связь Si–Cl. Изучены молекулярные и кристаллические структуры 36 новых соединений.

Полученные данные могут быть применены для получения структурных данных о строении аналогичных объектам исследования соединений в растворе и развития новых приближений (эмпирических и полуэмпирических) для описания реакционной и каталитической способности кремнийорганических соединений.

Личный вклад автора. Постановка цели и задач исследования, обсуждение и обобщение всех полученных результатов, формулировка научных положений и выводов, которые выносятся на защиту, принадлежат лично автору настоящей работы. Все описанные в диссертации работы, связанные с квантовохимическими расчетами и определением и уточнением кристаллических структур, выполнены автором в сотрудничестве с коллегами, аспирантами и стажерами лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН.

Апробация работы. Основные положения работы и результаты докладывались на XI Всероссийской конференции “Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение” (Москва, 2010), IV, V и VI национальных кристаллохимических конференциях (Казань 2009, Суздаль 2011 и 2013), XXII Конгрессе и Генеральной ассамблее международного союза кристаллографии (Мадрид, Испания, 2011).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано девять статей в рецензируемых журналах и тезисы докладов семи конференций.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 122 страницах, состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы и содержит 58 рисунков, 9 схем и 17 таблиц. Список цитируемых публикаций включает 133 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

Обоснована актуальность темы диссертации, поставлены задачи и сформулирована цель работы, отмечена научная новизна и практическая значимость результатов.

2. Теоретические методы и подходы, применяемые для структурного моделирования (литературный обзор).

В данной главе рассматриваются теоретические представления, лежащие в основе эмпирических методов для описания нуклеофильного замещения и обмена заместителей в пентакоординированных структурах.

Описано использование метода структурных корреляций (МСК), сформулированного Бюрги и Даницем, для соединений пентакоординированного кремния. Рассмотрена корректность основных допущений этого метода на примере соединений кремния, опубликованных в Кембриджском банке структурных данных (КБСД). Эмпирические закономерности, выявленные методом структурных корреляций, сопоставлены с опубликованными результатами квантовохимических расчетов поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции нуклеофильного замещения.

Отдельный раздел посвящен корреляциям структурных и спектроскопических параметров (химические сдвиги ЯМР). Показано, что заметные различия структуры в кристалле и растворе делают невозможным использование корреляции между данными рентгеновской дифракции и жидкофазного ЯМР для надежного описания пути S_N2 реакции при тетраэдрическом атоме кремния. Также отмечено, что подобные структурные корреляции не позволяют надежно определить строение координационного узла по данным жидкофазного ЯМР.

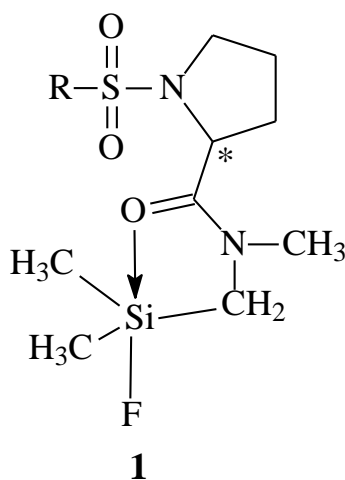
Наряду с методом структурных корреляций проанализированы методы, позволяющие на основании рентгенодифракционных данных описать путь псевдовращения Берри, являющимся наиболее энергетически выгодным механизмом пермутационной изомеризации согласно проведенным автором диссертации квантовохимическим расчетам. Проведенный анализ КБСД, однако, свидетельствует, что использование метода диэдральных углов Холмса, являющегося основным способом описания псевдовращения Берри, оправдано, в основном, для спироциклических комплексов, где фрагмент D–Si–X является симметричным ($X = D$, $Y_1 = Y_2$).

3. Пентакоординированные фторсиланы на основе сульфониламов аминокислот: особенности строения в растворах по данным комбинированного исследования.

Монохелатные комплексы с «мягким» координационным узлом $OSiC_3X$ являются одним из наиболее изученных классов соединений пентакоординированного кремния, что обусловлено, прежде всего, интересом к нежесткости геометрии координационного узла в данных соединениях и его чувствительности к природе заместителя X, эффектам сольватации и

кристаллической упаковки. Наиболее полно охарактеризованы комплексы с ацетамидными и лактамными лигандами: в частности, для этих соединений изучено большое количество кристаллических структур, равно как и явления стереохимической нежесткости в растворах. Последние связаны, с одной стороны, с малой прочностью связи Si–O, а с другой – со способностью связи Si–X к диссоциации в полярной среде. Особенности растворов монокелатных соединений могут быть объяснены возможностью диссоциации координационной связи Si–O, взаимодействием атома кремния с внешним нуклеофилом (например, водой или F⁻), образованием centrosимметричных димеров с гексакоординацией атома кремния, комплексов с полярным растворителем и т. д. Для многих соединений монокелатной структуры такие эффекты приводят к сложной температурной зависимости спектральных параметров, измеренных методом ЯМР. Более сложное строение лиганда, с разветвленными заместителями в хелатных циклах, очевидно, может обеспечивать наличие в растворе не только пермутационной, но и конформационной изомеризации.

Для получения детальной информации о поведении в растворе комплексов с более сложными лигандами нами были изучены комплексы на основе сульфониламидов аминокислот: (O→Si)-хелатные N⁻-(диметилфторсилилметил)-N⁻-метил-N-(органосульфонил)пролин-амиды **1a-f**. Выбор этих соединений обусловлен наличием связи Si–F, которая устойчива к гидролизу и не подвергается электролитической диссоциации, в отличие от связей атома кремния с "хорошо" уходящими группами. В качестве источника данных, позволяющих провести структурные корреляции между твердой фазой и раствором, была использована комбинация физико-химических методов, включающая рентгенодифракционные исследования кристаллов, твердотельную и жидкофазную спектроскопию ЯМР и квантовохимические расчеты.



R = Ph (**a**), 4-MeC₆H₄ (**b**), 4-ClC₆H₄ (**c**), 4-BrC₆H₄ (**d**), 4-NO₂C₆H₄ (**e**), Me (**f**)

По данным рентгенодифракционных исследований в кристаллах исследованных соединений обнаружено различное взаимное расположение

арилсульфонового фрагмента и (O-Si)-хелатного цикла, всегда отвечающее одной из двух возможных конформаций молекулы: *анти*- (структуры **1b-d**, торсионный угол C6-N2-S1-C10 составляет $-75.15 \div -70.73^\circ$) и *син*- (структуры **1a, e**, торсионный угол C6-N2-S1-C10 равен $113.04 \div 138.13^\circ$). Примеры молекул с этими типами конформации приведены на рис. 1.

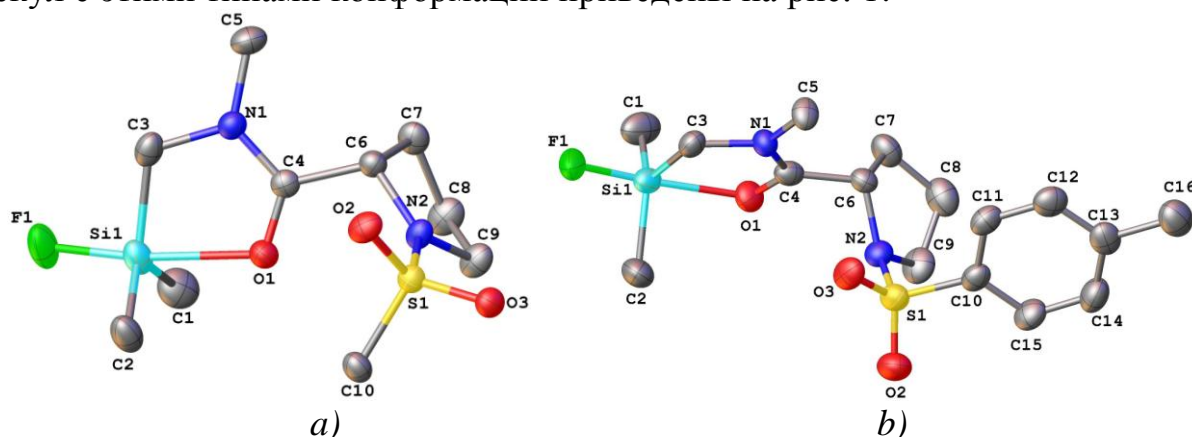


Рис. 1. Общий вид молекул **1f** (a) и **1b** (b), для которых наблюдаются *син*- и *анти*- конформации, соответственно.

В ряду изученных соединений, несмотря на химическую эквивалентность хелатного цикла, наблюдается вариация длин связей Si–O и Si–F, причем интервал значений длины связи Si–O достигает 0.1 Å (2.13–2.22 Å). Подобная вариация может быть обусловлена конформационной подвижностью сульфамидного фрагмента: так, наибольшую длину связи Si–O имеют комплексы с *син*-конформацией.

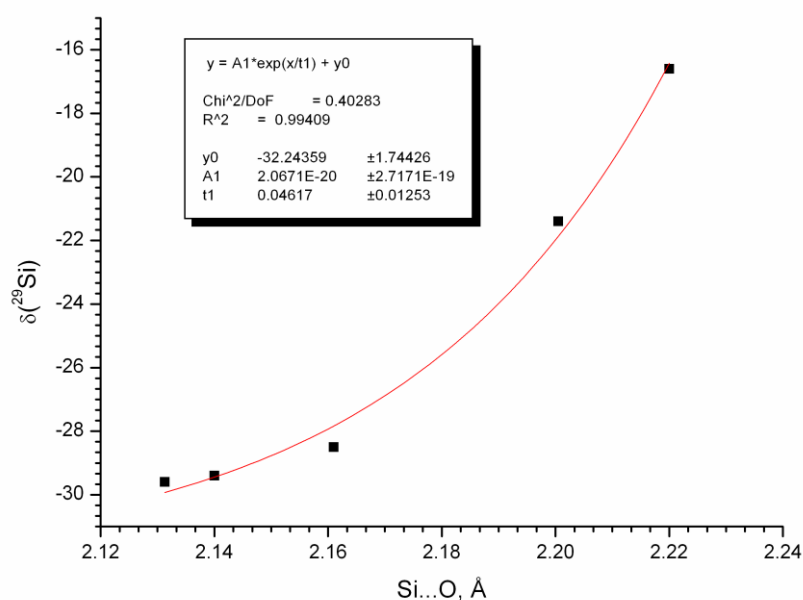


Рис. 2. Зависимость между межатомным расстоянием Si...O и экспериментальными величинами $\delta(^{29}\text{Si})$ для твердого тела.

Сопоставление структурных данных и данных ЯМР твердого тела для соединений **1a-e**, наиболее близких по структуре, позволило установить соответствие между длиной связи Si–O и химическим сдвигом $\delta(^{29}\text{Si})$, которое можно представить пологой экспонентой $y = A1 \cdot \exp(x/t1) + y0$ (полный вид указан на графике, рис. 2). С учетом описанных выше сложностей исследования монокелатных комплексов жидкофазным ЯМР для получения аналогичной корреляции с раствором было предложено использование методов квантовой химии, учитывающих сольватацию.

Действительно, квантовохимическое моделирование необходимо, чтобы оценить возможность диссоциации связи Si–O в условиях сольватации, а также возможность комплексообразования с различными внешними нуклеофилами (донорными растворителями, водой и ионами, содержащими атомы фтора), приводящим к пента- и гексакоординации атома кремния.

Методом PBE0/6-311G(d,p) на примере самого простого соединения в изолированном состоянии установлено, что энергия диссоциации связи Si–O составляет 4.3 ккал/моль. При этом стабилизации ациклической формы молекулы за счет координации атома кремния с молекулами донорных растворителей (ацетон, пиридин) препятствует стерическое отталкивание, а расстояние Si...D между атомом кремния и донорным атомом растворителя превышает 3.5 Å.

В случае внешних нуклеофилов меньшего размера (F^- , H_2O , HF_2^-) установлено, что ациклическая форма может быть стабилизирована и энергия комплексообразования зависит от природы нуклеофила (например, для F^- она составляет 90.8 ккал/моль, а для HF_2^- 40.4 ккал/моль). Отметим, что по литературным данным, барьеры пермутационной изомеризации для соединений этого типа, измеренные методом динамического ЯМР, составляют 23 – 24 ккал/моль.

Для всех изолированных комплексов с донорными растворителями, а также малыми внешними нуклеофилами F^- , H_2O и HF_2^- , были рассчитаны химические сдвиги ЯМР. Однако сравнение с экспериментальными данными показало отсутствие данных комплексов в растворах полярных растворителей. Для минимизации расхождений с экспериментом, эффекты сольватации были учтены при помощи расчетов периодических систем и изолированных состояний в средах с заданной диэлектрической проницаемостью.

Для проведения расчетов $\delta(^{29}\text{Si})$ были использованы только соединения **1a-e**, что определяется их близким геометрическим строением и наличием экспериментальных данных о сдвигах $\delta(^{29}\text{Si})$ в твердом теле и растворах в пиридине, CDCl_3 и ацетоне. Воспроизвести величины $\delta(^{29}\text{Si})$ твердого тела в пределах 1 м. д. удалось при использовании функционала PBE0 и базисного набора IGLO-III (использована геометрия молекул **1a-e** в кристалле, длины связей C–H зафиксированы на идеализированном значении 1.09 Å). Для оптимизации изолированных молекул **1a-e** и последующего учета сольватации (растворители – CDCl_3 , ацетон, пиридин) использовано приближение PBE0/6-

311++G(d,p). Отметим, что химические сдвиги в изолированных молекулах и растворах вычислены аналогично твердотельным.

Квантовохимические расчеты позволили воспроизвести жидкофазные $\delta(^{29}\text{Si})$ в ацетоне и пиридине в пределах 2 м.д. Расчетные значения $\delta(^{29}\text{Si})$ в CDCl_3 оказались систематически заниженными. Для улучшения сходимости экспериментальных и расчетных химических сдвигов в CDCl_3 рассчитаны модели, включающие одну молекулу хлороформа и молекулу **1a-e**, что позволило заметно улучшить согласие с экспериментом. Это позволило сделать вывод о том, каково взаимное расположение арилсульфонового фрагмента и (O-Si)-хелатного цикла в растворе.

Результаты квантовохимических расчетов позволили построить объединенную зависимость между величиной $\delta(^{29}\text{Si})$ и длиной связи Si-O, хорошо описывающую экспериментальные величины твердотельных и жидкофазных химических сдвигов. Такая зависимость, в интервале 2.1 – 2.4 Å является линейной с высокой степенью корреляции ($R^2 = 0.96$, рис. 3). Статистическая достоверность этой зависимости свидетельствует, что структурные параметры фрагмента O-Si-X могут быть достоверно описаны по данным спектроскопии ЯМР, по крайней мере, в начальной стадии $\text{S}_\text{N}2$ -реакции.

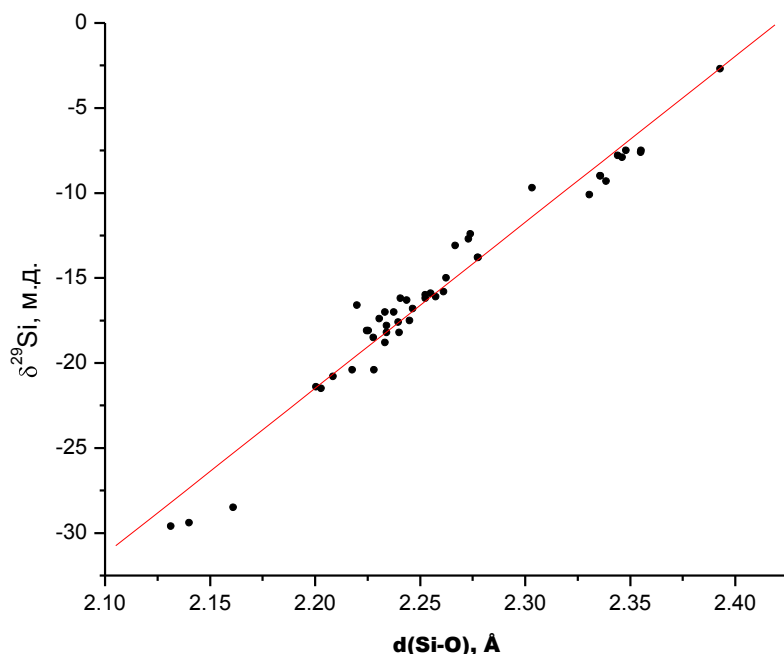


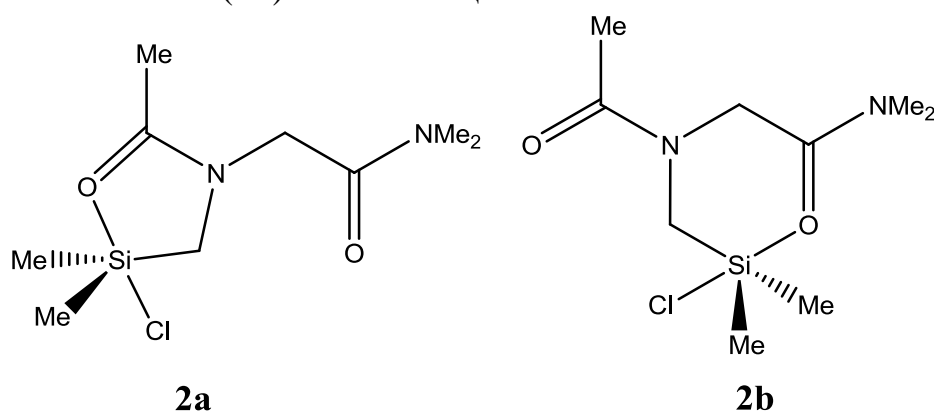
Рис. 3. Зависимость между расстоянием Si...O и $\delta(^{29}\text{Si})$ соединений **1a-e** в кристалле, газовой фазе и растворе. Вид уравнения: $y = 97.67x - 236.35$, $R^2 = 0.96$.

4. Молекулярные и кристаллические структуры (O-Si)-хелатных диметилсилилгалогенидов на основе производных аминокислот и 2-пиридона и продукты их гидролитических превращений

Для установления схемы структурных превращений монохелатных комплексов при нуклеофильной атаке был изучен ряд производных

аминокислот и 2-пиридона, включающих пятичленный (O-Si)-хелатный цикл и связи Si-Cl или Si-F, а также соли аналогичного состава, комплексный катион которых содержит молекулу воды, связанную с атомом кремния. Помимо этого впервые был охарактеризован катионный дисилоксан, являющийся продуктом конденсации вышеупомянутых комплексных катионов.

Разрыв координационной связи Si-O с карбонильной группой в хелатном цикле, увеличивающий вероятность нуклеофильной атаки, формально менее выгоден в случае соединений со связью Si-Cl, чем со связью Si-F. В то же время, при наличии других O-донорных центров в лиганде можно предположить образование новых связей Si-O. Такая конкуренция изучена нами на примере (O-Si)-хелатного N',N'-диметиламида N-диметилхлорсилил-N-ацетилглицина (**2**), который может существовать в виде двух изомеров с пяти- (**2a**) или шестичленным (**2b**) хелатным циклом.

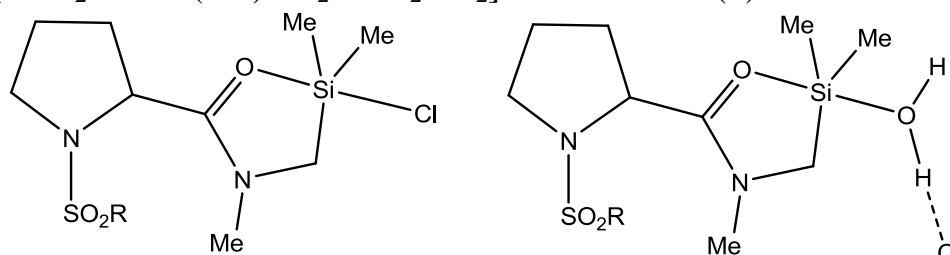


Рентгенодифракционное исследование показало, что строение **2** в кристалле отвечает изомеру **2a**. При этом координационный полиэдр атома кремния отвечает искаженной ТБП, а его выход из плоскости экваториальных атомов углерода составляет 0.0306(4) Å в сторону атома хлора. В соответствии со значениями длин связей Si-O и Si-Cl (1.9414(12) и 2.3564(6) Å) аксиальный фрагмент O-Si-Cl в комплексе **2a** может быть отнесен к средней стадии S_N2-реакции, характеризующейся близостью порядков данных связей.

Как показало квантовохимическое исследование изолированных молекул, энергия изомера **2a** на 4.9 ккал/моль меньше, чем изомера **2b**. Вероятно, в комплексе **2b** затраты на деформацию амидного фрагмента и изменения торсионных углов превышают выигрыш в энергии за счет образования шестичленного хелатного цикла. Учет неспецифической сольватации (хлороформ) приводит в случае **2a** к геометрии аксиального фрагмента, близкой к кристаллической (расстояния Si1-Cl, Si1-O и Si1...O равны 2.294, 2.052 и 4.520 Å). Аналогичный расчет для **2b** дает тетракоординацию атома кремния (соответствующие величины равны 2.131, 3.568 и 3.169 Å). Влияние растворителя стабилизирует более полярный комплекс **2a** (дипольный момент равен 13.4 Д) в большей степени, чем **2b** (11.7 Д): разница в энергии между ними увеличивается до 6.8 ккал/моль. Рассчитанные в среде хлороформа значения δ(²⁹Si) (-36.0 м.д. и +33.0 м.д. для **2a** и **2b**, соответственно) указывают на пентакоординацию атома кремния в растворе (экспериментальный δ(²⁹Si) в хлороформе составляет -34.32 м.д.). Таким образом, на примере молекул **2**

продемонстрировано, что возможностью обмена хлордиметилсилильной группы при описании нуклеофильной атаки можно пренебречь в случае, если альтернативой пятичленному хелатному циклу является шестичленный. Более того, возможность координации галогендиметилсилильной группы по атомам кислорода групп, отличных от карбонильной (например, сульфамидной), можно не учитывать при изучении особенностей строения кремнийорганических производных аминокислот.

Для изучения структурных превращений соединений, содержащих связь Si–Cl, в ходе реакции гидролиза нами изучена серия пентакоординированных хлорсиланов $\text{RSO}_2\text{-Pro-N(Me)CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ с органосульфонильной группой, связанной с атомом азота пролина (**3**), и солей, содержащих комплексный катион $[\text{RSO}_2\text{-Pro-N(Me)CH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}_2]^+$ и анион Cl^- (**4**).



3a R = Me

3b R = Ph

3c R = 4-MeC₆H₄

3d R = 4-ClC₆H₄

3e R = 4-BrC₆H₄

3f R = 4-O₂NC₆H₄

4a R = Me

4c R = 4-MeC₆H₄

4d R = 4-ClC₆H₄

4f R = 4-O₂NC₆H₄

Хлорсиланы **3a-f** очень неустойчивы на воздухе, и поэтому исследование их состава с помощью рентгенодифракционного исследования имело принципиальное значение. В присутствии влаги воздуха происходит отщепление атома хлора и замещение его на молекулу воды с образованием комплексов **4a-f**.

В кристалле **3a-f** и **4a-f** координационный полиэдр атома кремния во всех структурах отвечает искаженной ТБП. Значение выхода атома Si из плоскости экваториальных атомов варьирует в интервале 0.01–0.08 Å (общий вид структур **3a** и **4a** показан на рис. 4). Таким образом, в рамках МСК строение координационного узла атома кремния соответствует средней стадии S_N2-реакции.

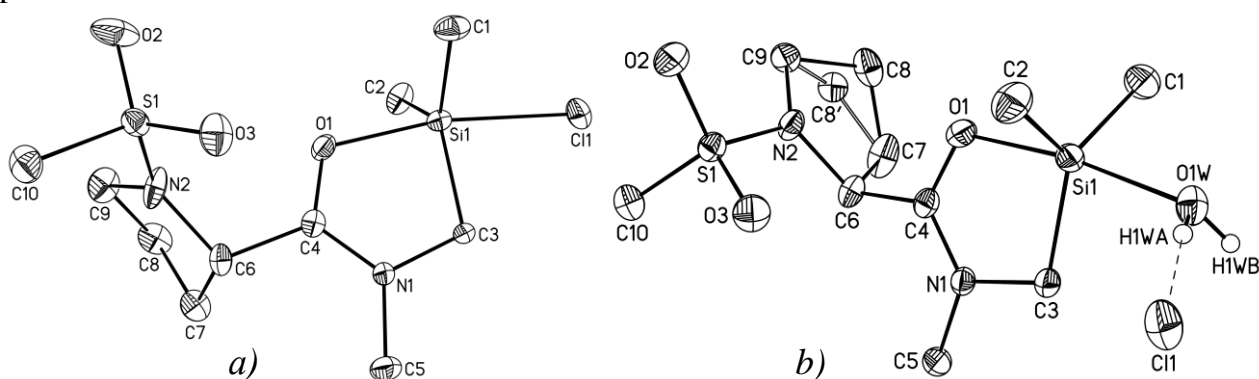


Рис. 4. Общий вид структур **3a** (a) и **4a** (b).

Относительное удлинение связей Si–O и Si–Cl в **3a–f**, **4a**, **4c–d** и **4f** по сравнению со стандартными значениями (1.64 и 2.07 Å) составляет 0.23–0.31 и 0.20–0.29 Å для X = OH₂ и Cl, соответственно. В свою очередь, длина координационной связи Si1–O1 варьирует в более узком интервале 1.91–2.01 Å, причем прямой зависимости между длиной этой связи и электроноакцепторным влиянием (индуктивным эффектом) *N*-органосульфонилпропилового заместителя не наблюдается. Так, наименьшая длина связи Si–O наблюдается в соединении **3a**, а наибольшая – в соединении **3b**. По-видимому, в структурах хлорсиланов **3a–f** заметное влияние на длину связи оказывают также слабые межмолекулярные взаимодействия в кристалле.

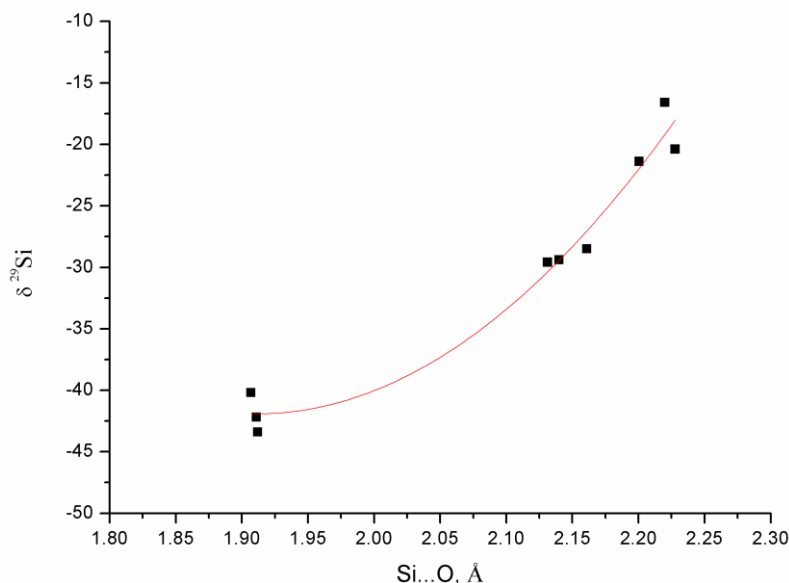


Рис. 5. Зависимость между межатомным расстоянием Si1...O1 и $\delta(^{29}\text{Si})$ для соединений **1a–f** и **4a**, **4f** и **4c** аппроксимированная параболической функцией $y = 827.28 - 909.69x + 238.02x^2$, $R^2 = 0.96$.

Высокая чувствительность к влаге воздуха не позволила получить достоверные значения твердотельных химических сдвигов для хлорсиланов **3**. Напротив, соли **4** достаточно стабильны на воздухе, и для большинства из них удалось измерить величины $\delta(^{29}\text{Si})$ в твердом теле (–40.2, –42.2 и –43.4 м. д., соответственно, для **4a**, **4f** и **4c**). В рамках методологии МСК эти величины были использованы для уточнения зависимости между длиной связи Si...O и $\delta(^{29}\text{Si})$ в твердом теле, полученной для серии соединений **1a–e**, которые также являются производными пролина (рис. 2, глава 3). Экстраполяция этой зависимости предсказывает для соединений **4a**, **4f** и **4c** значения –36.2, –36.0 и –36.0 м.д., соответственно. Аппроксимация зависимости для соединений **1a–e** линейной функцией также приводит к нереалистичным значениям (–59.6, –59.2, –59.1 м.д.), характерным, скорее, для гексакоординированного атома Si. Наилучшей функцией для описания зависимости оказалась параболическая $y = 827.28 - 909.69x + 238.02x^2$ ($R^2 = 0.96$, рис. 5). Так, длина координационной связи Si–O в **2**, рассчитанная по этой зависимости на основании экспериментальных данных твердотельного ЯМР (2.09 Å), оказывается близкой к значению, полученному в квантовохимическом расчете с учетом

неспецифической сольватации (2.052 Å). Аналогичным образом получена зависимость между Δ_{Si} и $\delta(^{29}\text{Si})$, однако минимум параболы в этом случае соответствует $\Delta_{\text{Si}} = 0.044$ Å (рис. 6), что, по-видимому, объясняется отклонением аксиального фрагмента от линейности. Действительно, во всех изученных комплексных катионах **4** угол O1-Si-O1W составляет 9 – 13°, тогда как для идеально линейного фрагмента O–Si–X параболическая зависимость должна быть симметрична оси ординат.

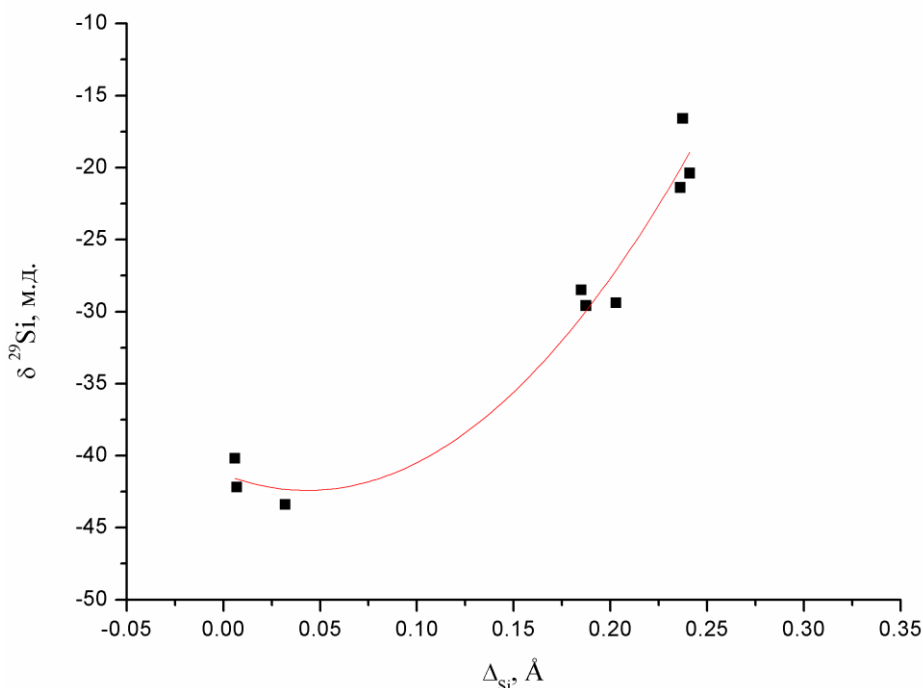


Рис. 6. Зависимость между выходом атома кремния из плоскости экваториальных заместителей (Δ_{Si}) и $\delta(^{29}\text{Si})$ для соединений **1a-f** и **4a**, **4f** и **4c**, аппроксимированная параболической функцией $y = -41.27 - 52.21x + 600.97x^2$, $R^2 = 0.96$.

Величина сдвига $\delta(^{29}\text{Si})$ для **3c** (–36.8 м.д.), которую удалось измерить в растворе CDCl_3 , с учетом значений для соединения **2** и близких по структуре C,O-хелатных пентакоординированных монохлорсиланов указывает на пентакоординацию атома кремния в растворе. В то же время измеренные значения для неочищенных **3a-f** в CDCl_3 , вероятно, соответствуют продуктам гидролиза – комплексным катионам **4a-f**. С использованием приведенных зависимостей (рис. 5 и 6) для этих катионов были вычислены длина связи Si1–O1 и величина Δ_{Si} . Полученные значения свидетельствуют об удлинении связи Si1–O1 в растворе хлороформа на 0.15–0.20 Å, что несколько больше, чем предсказанное квантовохимическим расчетом с учетом неспецифической сольватации для хлорсилана **2** (0.11 Å).

Аналитический вид зависимостей, связывающих геометрические параметры аксиального фрагмента и величины $\delta(^{29}\text{Si})$, несомненно, требует уточнения, особенно в области (1.9 – 2.1 Å). Тем не менее, изменение

геометрии аксиального фрагмента O–Si–X при переходе от изолированной молекулы к кристаллу предсказывается с удовлетворительной точностью.

Катионные комплексы, содержащие молекулу воды, были неоднократно охарактеризованы в литературе. Однако последовательное исследование структуры пентакоординированного хлорида, комплекса, содержащего молекулу воды (продукт гидролиза), и катионного дисилоксана (продукт конденсации) ранее не проводилось. Для получения информации о подобных превращениях в качестве модельных соединений были изучены (O–Si)хелатные хлордиметилсиланы с 2-пиридоновым фрагментом (хлорсиланы **5a–c**), для продуктов гидролиза которых удалось вырастить монокристаллы.

В общем случае хлорсиланы очень чувствительны к присутствию влаги и быстро подвергаются процессам гидролиза и конденсации: исследование кристаллической структуры удалось провести только для соединения **5c** (рис. 7a). Согласно рентгенодифракционным данным в **5c** длины связей Si1–Cl1 и Si1–O1 составляют 2.2911(9) и 1.913(2) Å ($\Delta_{Si} = 0.049$ Å). Координационный полиэдр атома кремния отвечает ТБП, в которой угол O–Si–Cl равен 170.51(6)°.

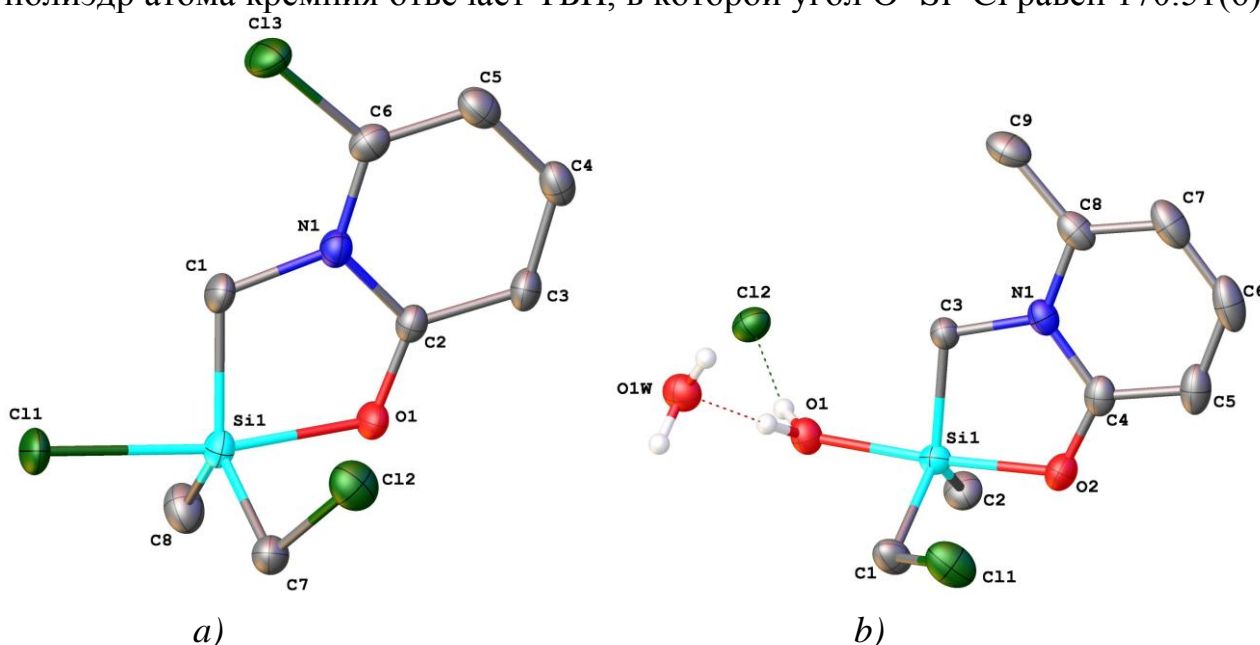


Рис. 7. Общий вид структур **5c** (a) и **5b·H₂O** (b).

Кристаллы солей **5b·H₂O** (рис. 7b) и **5c·H₂O** получены перекристаллизацией соответствующих хлорсиланов из растворителей содержащих следовые количества воды.

Продуктом последней стадии гидролитических превращений для соединений **5a–c** является образование соединений дисилоксановой структуры. С помощью рентгенодифракционного исследования был охарактеризован катионный дисилоксан **6**, являющийся продуктом гидролиза хлорсилана **5a**. Атомы кислорода амидных фрагментов в **6** протонированы, и в кристалле между дисилоксановым катионом и хлорид-анионом обнаружены водородные связи (рис. 8). Как и ожидалось, атомы кремния дисилоксана тетракоординированы: связи Si–O протонированного конденсированного

дисилоксана значительно укорочены (1.6142(6) Å) по сравнению со связями Si–O1 интермедиатов (1.877(2)–1.856(1) Å для **5b**·H₂O и **5c**·H₂O).

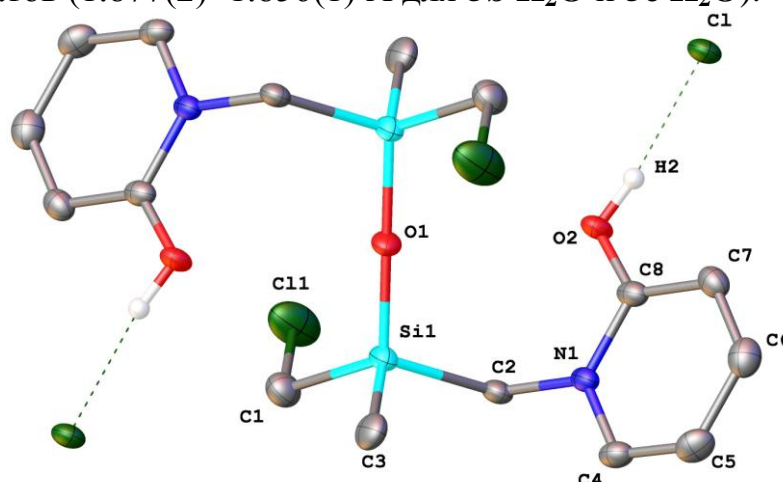


Рис. 8. Общий вид катион-анионной пары **6**.

Таким образом, согласно рентгеноструктурным данным, гидролиз-конденсация изученных монохлорсиланов **5a-c** в дисилоксаны проходит согласно нижеприведенной схеме (рис. 9):

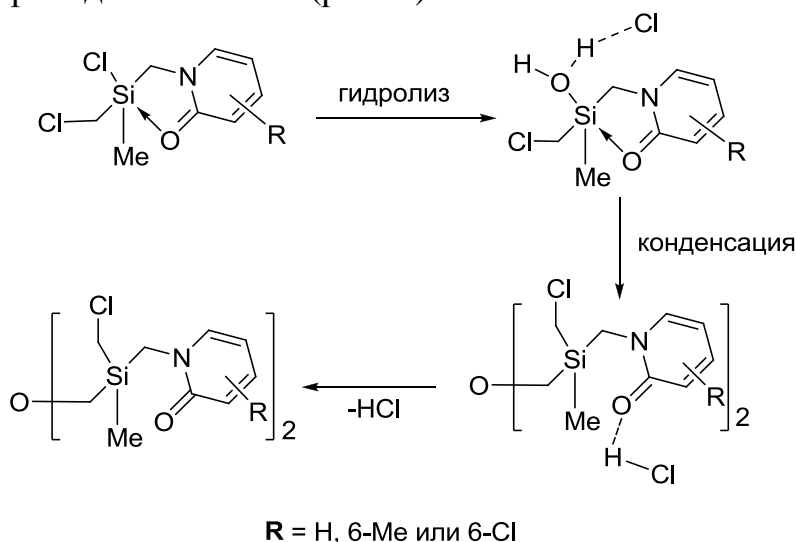


Рис. 9. Схема гидролиза-конденсации пентакоординированных хлорсиланов **5a-c**.

5. Структурное моделирование псевдотвращения Берри на примере серии бисхелатных комплексов с пентакоординированным атомом кремния.

Моделирование псевдотвращения Берри методом диэдральных углов Холмса на основе структурных параметров, полученных в рентгенодифракционных исследованиях, является одним из часто используемых методов описания превращений координационного полиэдра в спироциклических силикат-ионах симметричного строения. В данном разделе этот метод использован для описания структур анионных, катионных и цвиттер-ионных спироциклических симметричных комплексов, полученных на основе 2-гидроксикислот и 2-пиридола и содержащих координационную связь

Si–O. Основной задачей является изучение влияния стерических факторов и влияния кристаллической упаковки на величину координаты Берри.

Рентгенодифракционным методом изучены кристаллы двух солей, содержащие различное число катионов **7** (рис. 10) в независимой части элементарной ячейки (один **7a** и три **7c-d**), хлорид-анионы и некоординированный пиридоновый лиганд. Наличие в общей сложности четырех независимых катионов **7** обусловило удобство использования этих солей в качестве модельных соединений для изучения влияния кристаллической упаковки на степень искажения ТБП.

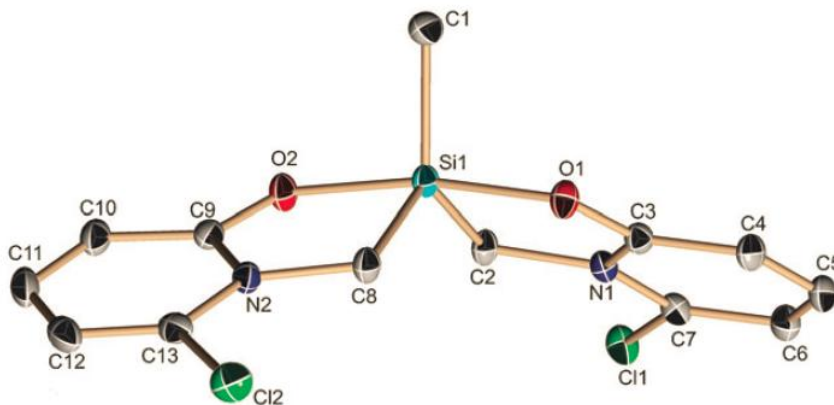


Рис. 10. Общий вид катиона **7** в структуре **7b-d**.

Несмотря на то, что длины связей для всех четырех независимых атомов кремния лежат в узком интервале, величины диэдральных углов, которые могут выступать в качестве координат процесса превращения ТБП в квадратную пирамиду (КП) в ходе псевдотворения Берри, значительно отличаются.

Значения 19, 24, 34.9 и 40% (для независимых атомов кремния в **7a-d**), полученные с помощью метода диэдральных углов, отвечают начальной стадии псевдотворения Берри для катионов **7**. Наблюдаемые различия между координационными полиэдрами атома кремния могут быть объяснены с привлечением анализа кристаллической упаковки. Катионы **7c** и **7d** с наибольшими значениями вклада КП образуют цепи за счет водородных связей C–H...O (расстояния C...O равны 3.480(1) Å). В свою очередь, катионы **7b** почти не образуют прочных межмолекулярных взаимодействий с данными цепями (за исключением слабого взаимодействия C–H...π между метильной группой и фенильным заместителем), участвуя, в основном, в связывании с некоординированным пиридоновым лигандом. Можно предположить, что водородные связи в цепях приводят к уменьшению угла между средними плоскостями хелатных циклов (до 44.02 и 48.9° для катионов **7c** и **7d**, для **7b** эта величина составляет 57.5°), что качественно соответствует изменению вклада КП. Катионы **7a** в кристалле также объединены в цепи за счет аналогичных водородных связей, однако здесь можно выделить и стекинг-взаимодействие между фенильными циклами и некоординированными пиридоновыми лигандами (соответствующие расстояния между плоскостями составляют 3.3581(4) и 3.3172(3) Å). При этом величина угла между плоскостями пятичленных циклов составляет 52.8°, что, по-видимому, обусловлено

конкуренцией упомянутых межмолекулярных взаимодействий. Следует отметить, что атом кремния Si1 в структуре с тремя независимыми катионами, которые характеризуются наименьшим вкладом КП (%КП), вовлечен в укороченные контакты Si...Cl с атомом хлора некоординированного пиридинового лиганда (3.5410(14) Å). По-видимому, участие в слабых катион-анионных взаимодействиях, не приводит к увеличению %КП.

Моделирование начальной стадии псевдовращения Берри также проведено на серии близких по природе моноядерных донорно-стабилизированных пентакоординированных катионных комплексов кремния с координацией O–Si – новых бис-(C,O)-хелатов общей формулы [(LCH₂)₂Si(F)]BF₄ с амидометильными и родственными лигандами LCH₂ (**8a**, **8b** L – лиганд на основе амидов, лактамов и родственных соединений), а также первых представителей бис-O,O'-хелатов {XSi[OCH(R)C(O)NMe₂]₂}Y (**9a-c**, **9d-Cl**, **9d-Br**, **9e**) с фрагментом амида 2-гидроксикислоты в качестве лиганда (X = Cl, Me, t-Bu, Ph, BrCH₂; R = H, Me; Y – низконуклеофильный анион, Cl⁻, ClHCl⁻, HgBr₃⁻ и др.). Кроме того, для сравнения структурных параметров изученных соединений с литературными данными, использованы структурные данные для моно- и биядерных C,O-хелатов, описанных ранее. Для всех соединений методом диэдральных углов Холмса рассчитаны значения координат Берри (рис. 11).

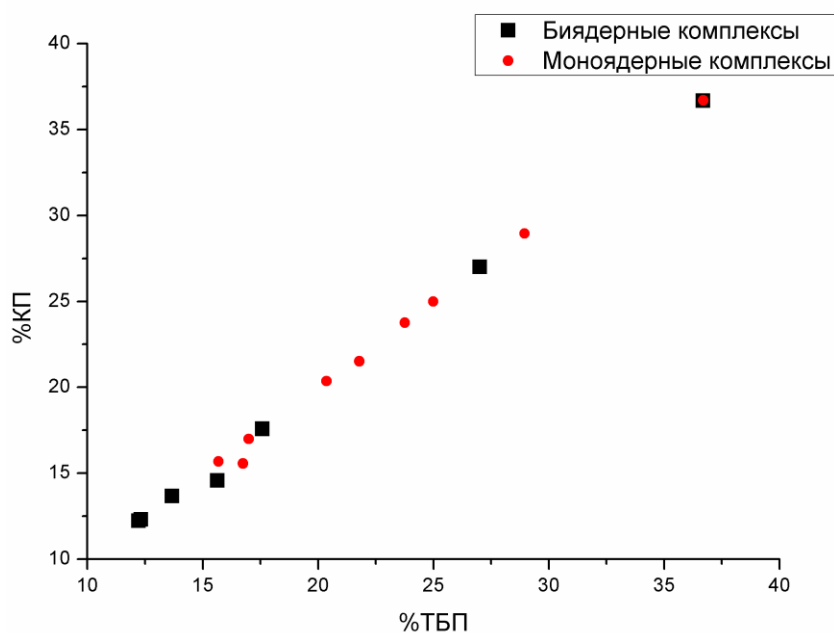
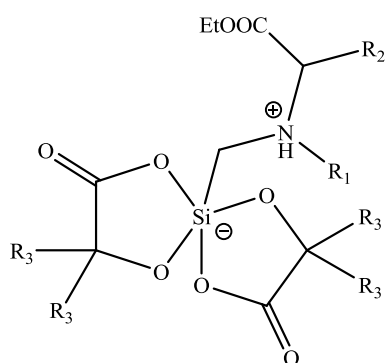


Рис. 11. Зависимость между величинами %КП и %ТБП.

Интервал изменения координат псевдовращения Берри биядерных комплексов, оказался несколько больше чем для моноядерных комплексов (% КП = 12 – 37% и 15 – 37, соответственно). Для структур с несколькими независимыми молекулами значения %КП заметно отличаются, что указывает на существенное влияние кристаллической упаковки. Сравнение геометрии двух моно- и биядерных комплексов с максимальным значением %КП показало, что оба комплекса содержат объемные фрагменты связанные с пятичленными хелатными циклами. В случае биядерного комплекса



- 10a** $R_1 = \text{Me}, R_2, R_3, R_4 = \text{H}$
10b $R_1, R_2 = -(\text{CH}_2)_3-, R_3, R_4 = \text{Me}$
10c $R_1, R_2 = -(\text{CH}_2)_3-, R_3, R_4 = \text{Ph}$

увеличение %КП можно объяснить отталкиванием между объемными спироциклическими фрагментами соединенными мостиковым атомом кислорода. В мооядерном комплексе к такому увеличению значений координат псевдовращения Берри привело отталкивание между объемными 4-метилхинолиновыми фрагментами конденсированными по связи N–C с пятичленными хелатными циклами.

Для дальнейшего анализа стерического отталкивания между заместителями нами были изучены структуры трех цвиттерионных комплексов на основе гликолевой, диметилгликолевой, и дифенилгликолевой (**10a-c**) кислот, а также дианионного каркасного комплекса на основе (*R,R*)-винной кислоты **11** (рис. 12, противоион – дициклогексиламин). Отличительной особенностью соединений **10a-c** является наличие объемных заместителей как при атоме кремния, так и в пятичленных хелатных циклах, что делает их удобными модельными соединениями.

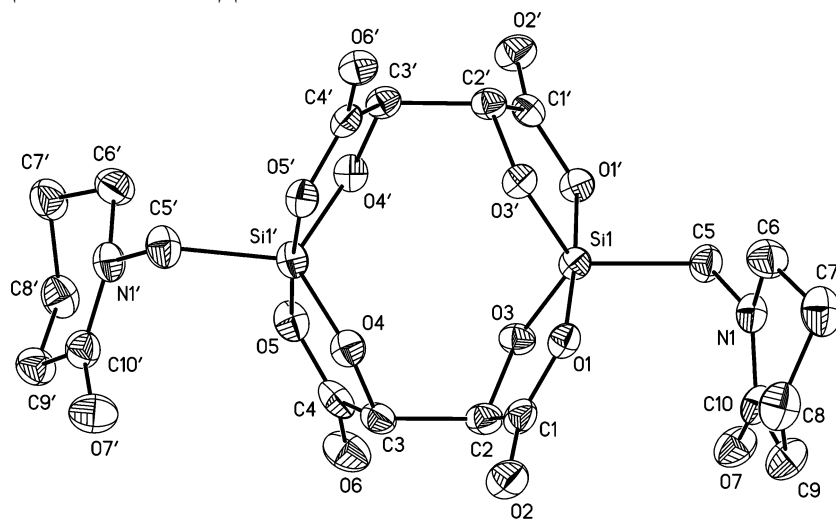


Рис. 12. Молекулярная структура дианиона **11**.

В рамках метода диэдральных углов Холмса было показано, что отклонения полиэдров атома кремния в **10a-c** от идеальной ТБП составляют 13.7, 8.6 и 9.1 %, что соответствует начальной стадии псевдовращения Берри. Аналогичным образом, величины отклонения от идеальной ТБП атомов Si1 и Si1' в структуре **11** составляют 6.1%.

Таким образом, можно заключить, что в мооядерных комплексах стерическое отталкивание между заместителями в пятичленных хелатных циклах не оказывает большого влияния на геометрию координационного полиэдра атома кремния, в случае, если заместители связаны с хелатным циклом σ -связью. По-видимому, гораздо большее влияние на величину отклонения от идеальной ТБП имеют эффекты отталкивания между одинаковыми спироциклическими фрагментами в биядерных мостиковых комплексах. Различия в системе межмолекулярных контактов, образуемых

спироциклическими фрагментами в биядерных соединениях, в свою очередь, способны увеличивать различия в величинах отклонения от идеальной ТБП.

6. Экспериментальная часть и методика квантовохимических расчетов

Экспериментальная часть диссертационной работы выполнена с использованием приборного парка Лаборатории Рентгеноструктурных Исследований ИНЭОС РАН на автоматических дифрактометрах Bruker Smart APEX II, Bruker APEX DUO, Bruker Smart 1000 (температура 100-120 К). Методика расшифровки и уточнения структур описана в диссертации. В табл. 16 диссертации приведены основные кристаллографические и экспериментальные параметры изученных структур.

Для квантовохимических расчетов изолированных молекул и сольватных кластеров использовалась программа GAUSSIAN 03W.

Координаты атомов, параметры атомных смещений и экспериментальные данные для структур всех 36 соединений депонированы в Кембриджскую базу структурных данных. Номера структур: 923368 (**1a**), 927042 (**1b**), 927041 (**1c**), 927042 (**1d**), 927043 (**1e**), 927039 (**1f**), 993829 (**2**), 833653 (**3a**), 833654 (**3b**), 833655 (**3c**), 833656 (**3d**), 833657 (**3e**), 833658 (**3f**), 833659 (**4a**), 833660 (**4c**), 833661 (**4d**), 833662 (**4f**), 799333 (**5c**), 799335 (**5b·H₂O**), 799334 (**5c·H₂O**), 951297 (**6**), 757287 (**7a**), 757286 (**7b-d**), 890353 (**8a**), 890277 (**8b**), 264045 (**8d**), 890275 (**9a**), 890276 (**9b**), 890361 (**9c**), 890362 (**9d·Cl**), 890428 (**9d·Br**), 890429 (**9e**), 1429145 (**10a**), 1429146 (**10b**), 1429147 (**10c**) 766902 (**11**).

7. Выводы

1. Для серии кремнийорганических производных аминокислот установлена зависимость химических сдвигов ^{29}Si от структурных параметров координационного узла $\text{O-SiC}_3\text{-X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}_2$, геометрия тригональной бипирамиды). Полученная зависимость позволила установить структуру координационного узла $\text{O-SiC}_3\text{-X}$ в растворах.
2. Для кремнийорганических производных аминокислот с координационным узлом $\text{O-SiC}_3\text{-F}$ показано, что образование комплексов с донорным растворителем с гекса- и пентакоординацией атома кремния не происходит. Процессы пермутационной изомеризации в этих соединениях сопровождаются разрывом координационной связи Si-O и образованием ациклического пентакоординированного комплекса с внешним нуклеофилом (H_2O или F^-).
3. Установлено, что гидролитические превращения монохелатных комплексов с координационным узлом $\text{O-SiC}_3\text{-Cl}$ протекают в две стадии с образованием двух катионных интермедиатов, один из которых содержит пентакоординированный атом кремния и связанную с ним молекулу воды, а второй характеризуется структурой протонированного дисилоксана с тетракоординированными атомами кремния.

4. Продемонстрировано, что для моноядерных бисхелатных производных, содержащих пентакоординированный атом кремния, величина координаты Берри (описываемая как переход от ТБП к КП) определяется, в первую очередь, влиянием кристаллической упаковки. Увеличению вклада КП в моноядерных соединениях этого типа также способствует отталкивание между объемными ароматическими группами, конденсированными с пятичленными хелатными циклами, а случае биядерных аналогов – отталкивание между заместителями двух бисхелатных фрагментов.

Основные результаты изложены в следующих публикациях:

1. Bassindale A. R., Sohail M., Taylor P. G., Korlyukov A. A., Arkhipov D. E. Four independent structures of a pentacoordinate silicon species at different points on the Berry pseudorotation pathway // Chem. Commun. – V. 46. – 2010. – P. 3274–3276.
2. Shipov A. G., Korlyukov A. A., Arkhipov D. E., Kramarova E. P., Negrebetskii V. V., Bylikin S. Yu., Nikolin A. A., Fan H., Antipin M. Yu., Baukov Yu. I. Synthesis and structural characterization of the anionic chelates of hypercoordinate silicon, the derivatives of glycolic and tartaric acids // Mend. Comm. – V. 20. – №5. – 2010. – P. 273–274.
3. Шипов А. Г., Корлюков А. А., Крамарова Е. П., Архипов Д. Е., Быликин С. Ю., Фан Х., Погожих С. А., Мурашева Т. П., Негребецкий В. В., Хрусталева В. Н., Овчинников Ю. Э., Бассидэйл А., Тэйлор П., Бауков Ю. И. Донорно-стабилизированные пентакоординированные катионные внутрикомплексные соединения кремния с двумя (O–Si)-координирующими лигандами // Ж. Общ. Хим. – Т. 81 – №12. – 2011. – С. 1963–1978.
4. Николин А.А., Архипов Д.Е., Шипов А.Г., Крамарова Е.П., Ковальчук Н.А., Корлюков А.А., Негребецкий В.В., Бауков Ю.И., Бассидэйл А., Тейлор П.Г., Боуден А., Быликин С.Ю. Пентакоординированные хлорсиланы с C,O-хелатными лигандами на основе N-метил-N'-органосульфонилопролинамидов // Хим. Гетероцикл. Соед. – Т. 47. – №12. – 2011. – С. 1869–1891.
5. Nikolin A. A., Kramarova E. P., Shipov A. G., Baukov Yu. I., Negrebetsky V. V., Korlyukov A. A., Arkhipov D. E., Bowden A., Bylikin S. Yu., Bassindale A.R., Taylor P.G. Synthesis, Structures, and Stereodynamic Behavior of Novel Pentacoordinate Fluorosilanes: Fluorosilyl Derivatives of Proline // Organometallics. – V. 31. – 2012. – P. 4988–4997.
6. Николин А. А., Крупина С. И., Архипов Д. Е., Крамарова Е. П., Корлюков А. А., Шкопоров А. Н., Шипов А. Г., Кафарская Л. И., Бауков Ю. И., Негребецкий В. В. Синтез, строение и биологическая активность новых цвиттер-ионных комплексов пентакоординированного кремния на основе α-амино- и α-гидроксикислот // Вестник РГМУ. – 2012. – № 6 – С. 70–75.
7. Николин А. А., Кузнецова О. В., Архипов Д. Е., Крамарова Е. П., Шипов А. Г., Егорочкин А. Н., Корлюков А. А., Бауков Ю. И., Негребецкий В. В. Внутри и межмолекулярные координационные взаимодействия в растворе с

участием пентакоординированных фторсиланов на основе пролина // Изв. АН. Сер. Хим. – 2013. – № 8 – С. 1892–1900.

8. Sohail M., Bassindale A.R., Taylor P.G., Korlyukov A.A., Arkhipov D.E., Male L., Coles S.J., Hursthouse M.B. Synthesis and Hydrolysis–Condensation Study of Water-Soluble Self-Assembled Pentacoordinate Polysilylamides // *Organometallics*. – V. 32. – 2013. – P. 1721–1731.

9. Bylikin S. Yu., Korlyukov A. A., Shipov A. G., Arkhipov D. E., Kalashnikova N. A., Negrebetskii V. V., Baukov Yu. I. Regioselective chelation in the reaction of N-trimethylsilyl-N-acetylglycine N',N'-dimethylamide with chloro(chloromethyl)dimethylsilane // *Mend. Comm.* – V. 25. – №2. – 2015. – P. 114–116.