

УДК 548.737

**ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ
С НЕСТАНДАРТНЫМИ ТИПАМИ КООРДИНАЦИИ***Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Воронков М. Г.*

Рассмотрено строение кремнийорганических соединений с координационным числом атома кремния, отличным от 4. Среди них наиболее изучены производные пентакоординированного кремния, в которых атом кремния имеет тригонально-бипирамидальную геометрию. Значительно меньше сведений имеется о нестабильных производных трехкоординированного кремния, структура которых близка к плоской. Рассмотрены также примеры соединений с координацией кремния выше пяти. Особое внимание уделено геометрии соединений с повышенной координацией атома кремния как интермедиатов химических реакций.

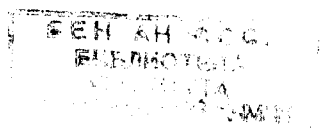
Библиография — 111 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	353
II. Соединения трехкоординированного кремния	354
III. Соединения тетракоординированного кремния с заметно искаженной структурой	357
IV. Соединения пентакоординированного кремния	361
V. Соединения кремния с координационными числами от шести и выше	376
VI. Заключение	380

I. ВВЕДЕНИЕ

Основные достижения химии кремнийорганических соединений (КОС) связаны с исследованиями производных традиционного тетраэдрического кремния. Поэтому и в структурной химии КОС рассматривают главным образом именно это его наиболее распространенное валентное и координационное состояние [1, 2]. Однако сравнительно недавно были синтезированы, теперь уже переставшие быть уникальными соединениями с более высокой координацией кремния (в первую очередь силатраны [3, 4]), а в последние 5—7 лет удалось получить соединения с кратными связями у атома кремния [5—10]. Структура этих новых КОС исследована достаточно подробно (см., например, обзоры [1—6]), однако обобщающих работ по данному вопросу до сих пор нет. Целью настоящего обзора является рассмотрение структурных особенностей всех известных КОС с нететраэдрической или заметно отклоняющейся от тетраэдрической координацией атома Si. Основное внимание в нем уделено соединениям со связью кремний—углерод, но рассмотрены и некоторые новые интересные соединения без таких связей.



Обзор не претендует на охват всех структурных данных по КОС с нететраэдрическим атомом Si. Предпочтение отдано рентгеноструктурным исследованиям (наиболее надежный метод изучения новых структур), новым результатам и собственным данным авторов.

II. СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХКООРДИНИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

1. Силаэтилены

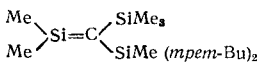
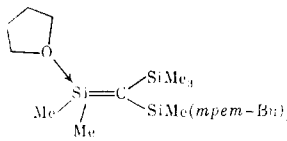
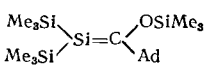
Имеющиеся данные о структурах соединений с двойными связями $\text{Si}=\text{C}$ (силаэтилены) обобщены в табл. 1. Длины связей $\text{Si}=\text{C}$ в них лежат в интервале, близком к предсказанному (1,69—1,73 Å) на основе расчетов МО стерически незатрудненных силаэтиленов [11]. Молекула соединения (I) с самой короткой связью $\text{Si}=\text{C}$ (1,702(5) Å) имеет фактически плоский остов $\text{C}_2\text{Si}=\text{CSi}_2$ (рис. 1), причем сумма валентных углов при каждом из атомов Si(1) и C(1) равна 360° . Торсионное искажение (скручивание) относительно связи $\text{Si}=\text{C}$ составляет лишь $1,6^\circ$. Отклонение валентных углов при ненасыщенных центрах Si(1) и C(1) от стандартных для sp^2 -гибридизации значений достаточно хорошо объясняется стерическим напряжением, которое вносят группы SiMe_3 и особенно $\text{SiMe}(\text{трет-Bu})_2$ при атоме C(1) [8].

Причиной различий длин связей $\text{Si}=\text{C}$ и торсионных искажений в силаэтиленах (I)—(III) являются, вероятно, большие размеры заместителей, а также их электроотрицательность (группа OSiMe_3 в соединении (III)). Поскольку силаэтилен (I) содержит менее объемистые и не слишком электроотрицательные заместители, длина связи $\text{Si}=\text{C}$ в нем, равная 1,702(5) Å, может считаться характерной для силаэтиленов $\text{R}_2\text{Si}=\text{CR}_2$ с заместителями умеренной величины.

Наиболее интересной особенностью молекулы тетрагидрофураната силаэтилена (II) является наличие в нем существенно плоской системы связей при sp^2 -гибридизованном атоме C(1), который образует двойную связь с тетракоординированным атомом Si(1), имеющим необычную координацию (рис. 2). Сумма валентных углов атома C(1) равна $358,8^\circ$, он смещен из плоскости Si(1)Si(2)Si(3) лишь на 0,11 Å. Большие различия валентных углов при атоме C(1), вероятно, вызваны стерическим взаимодействием между заместителями. Самый большой угол из них Si(1)C(1)Si(3), составляющий $126,7(3)^\circ$, обязан своей величиной наличию весьма объемистой группы $\text{Si}(3)\text{MeBu}_2$, связи Si(3)—C(8) и Si(3)—C(12) которой находятся в *gash*-конформации относительно связи Si(1)—C(1).

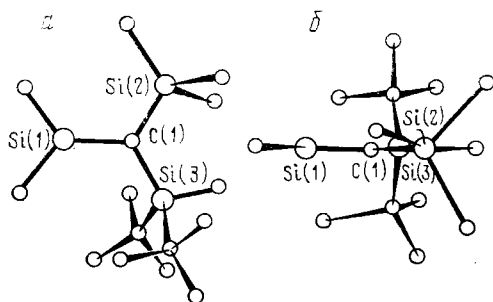
Таблица 1

Основные геометрические параметры молекул с двойными связями $\text{Si}=\text{C}$

Номер соединения	Соединение	Симметрия молекулы	$r(\text{Si}=\text{C})$, Å	τ^* , град	Ссылка
(I)		C_1	1,702 (5)	1,6	[8]
(II)		C_1	1,747 (5)	22,4	[9]
(III)	 Ad = 1-адамантил	C_1	1,764 (3)	14,6	[10]

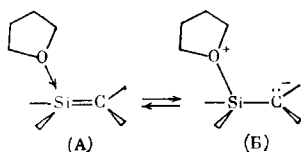
* τ — угол скручивания вокруг двойной связи $\text{Si}=\text{C}$.

Рис. 1. Строение молекулы (I): проекции на плоскость Si_3C (а) и на поверхность, перпендикулярную к плоскости π -системы двойной связи $\text{C}(1)=\text{Si}(1)$ (б) [8]



Координация атома $\text{Si}(1)$ не соответствует идеальной тетраэдрической геометрии, что трудно объяснить стерическими затруднениями. Валентные углы $\text{C}(1)\text{Si}(1)\text{C}(2)$ и $\text{C}(1)\text{Si}(1)\text{C}(3)$, равные соответственно $119,7$ и $124,1(3)^\circ$, неожиданно мало отличаются от 120° , обычной величины угла при sp^2 -гибридизации. Угол $\text{C}(2)\text{Si}(1)\text{C}(3)$ ($104,9(3)^\circ$) заметно меньше тетраэдрического. Углы при кислородном атоме молекулы ТГФ можно разделить на две группы: угол $\text{OSi}(1)\text{C}(1)$ [$107,9(2)^\circ$] намного больше углов $\text{OSi}(1)\text{C}(2)$ [$97,9^\circ$] и $\text{OSi}(1)\text{C}(3)$ [$96,5(2)^\circ$]. Расстояние $\text{Si}(1)-\text{O}$ [$1,878(4) \text{ \AA}$] намного больше длин связей $\text{Si}-\text{O}$, характерных для двухкоординированного атома O в силиконах ($1,68-1,68 \text{ \AA}$) [12—15], и связей с участием трехкоординированного атома O , например в алюмосилоксанах ($1,66-1,76 \text{ \AA}$) [16], хотя в последних атом O в некоторых случаях входит в напряженный четырехчленный цикл Al_2O_2 .

Длины связей $\text{Si}(1)-\text{C}(2)$ и $\text{Si}(1)-\text{C}(3)$ (соответственно $1,850$ и $1,858(5) \text{ \AA}$) несколько больше, чем связей $\text{C}(1)-\text{Si}(2)$ и $\text{C}(1)-\text{Si}(3)$ (соответственно $1,835$ и $1,836(5) \text{ \AA}$), и немного меньше длин связей $\text{Si}-\text{Me}$ в силильных группах ($1,879-1,907(6) \text{ \AA}$). Связи $\text{Si}(3)-\text{C}(\text{трет}-\text{Bu})$ [$\text{Si}(3)-\text{C}(8)$ и $\text{Si}(3)-\text{C}(12)$] имеют еще большую длину ($1,939$ и $1,927(6) \text{ \AA}$ соответственно), что, возможно, обусловлено стерической напряженностью [9]. Необычную геометрию (II) можно объяснить равновесием форм (А) и (Б) [9]:



Каноническая форма (А) соответствует образованию аддукта с ТГФ, вследствие чего атом Si приобретает 10 электронов, что требует участия

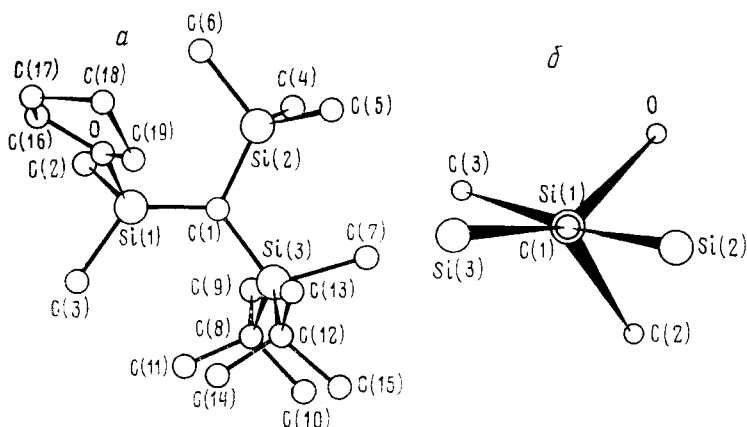
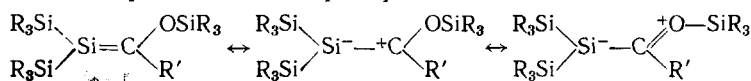


Рис. 2. Строение молекулы (II): проекция на плоскость Si_3C (а) и вид вдоль связи $\text{C}(1)=\text{Si}(1)$ (б) [10]

его d -орбиталей в связывании. Важно подчеркнуть, что наличие избыточной связи Si—O в соединении (II) не вызывает резкого увеличения длины связи Si=C , которая остается более короткой, чем, например, в силаэтилене (III), несущем громоздкие заместители (табл. 1). Вторая каноническая форма Б предполагает разделение заряда между атомами 1 и 3 вследствие образования ковалентной связи Si—O , подобно тому, как это происходит в фосфорных илидах $\text{R}_3\text{P}^+ \text{---} \ddot{\text{C}}\text{R}_2^-$. Удлинение связи Si—O в молекуле (II) согласуется с относительно малой прочностью аддукта А, в котором подходящие d -орбитали атома Si могут перекрываться с донорными орбиталями атома О, а приблизительно тетраэдрическая, хотя и заметно искаженная, координация атома Si(1) согласуется с цвиттер-ионной формой (Б).

Конформация молекулы (II), по-видимому, определяется стерическими взаимодействиями заместителей у атомов Si(1) и C(1). В частности, скручивание вокруг двойной связи (торсионный угол $\text{C}(3)\text{Si}(1)\text{C}(1)\text{Si}(3)$ равен $22,4^\circ$), вероятно, обусловлено минимизацией стерических взаимодействий между метильными группами при Si(1) и трет-бутильными группами при Si(3). По данным ЯМР ^1H , обе Мегруппы у атома Si(1) молекулы (II) в растворе в ТГФ при 30°C эквивалентны [9]. Это сильный аргумент в пользу существования формы (Б), илидный тип связывания в которой предполагает свободное вращение вокруг связи $\text{Si}(1)\text{—C}(1)$.

Высокая стабильность силаэтилена (III) может быть объяснена отчасти стерическими причинами (объемистые заместители, в частности адамантильный, препятствуют димеризации и другим превращениям), а отчасти электронным влиянием заместителей Me_3SiO и Me_3Si при двое-связанных атомах С и Si соответственно. Вследствие индуктивных эффектов заместителей и существования резонансных форм поляризации двойной связи оказывается намного меньшей, чем следовало бы ожидать, исходя из разницы электроотрицательностей атомов Si и C:



Квантовохимические расчеты подтверждают упрочняющее влияние на двойную связь Si=C силильной группы при атоме Si и силокси-группы при атоме C (за счет электронных эффектов) [9].

2. Дисилены

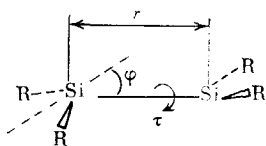
Первым стабильным дисиленом, изученным рентгеноструктурным методом, оказался тетраметилдисилен (IV) [17], синтезированный фотолизом полисиланового предшественника [18]. Расстояние Si—Si ($2,160(1) \text{ \AA}$) в молекуле (IV) на $0,19\text{—}0,20 \text{ \AA}$ короче, чем в тетраметилдисилане [19], что согласуется с наличием в (IV) двойной связи.

Из рентгеноструктурных данных для гетерозетиленов M_2R_4 следует, что при увеличении атомного номера атома М существует тенденция к увеличению пирамидальности его координации (сумма валентных углов при атоме М равна 360° в C_2Ph_4 , $355,3^\circ$ в (IV), $348,5^\circ$ в $\text{Ge}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ и 342° в $\text{Sn}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_4$) и к укорочению связи M—M по сравнению с принятой за стандартную длиной связи $\text{M}(sp^3)\text{—M}(sp^3)$ в алмазоподобной модификации $\text{M}(\text{C}(12\%) > \text{Si}(8\%) > \text{Ge}(4\%) > \text{Sn}(2\%))$ [20].

Обе эти особенности указывают на наличие сильного, хотя и меньшего, чем в олефинах π -вклада в связь Si—Si в дисиленах [21]. Эти выводы согласуются с результатами большого числа теоретических исследований, в которых энергия π -связи в модельном дисилене Si_2H_4 оценивается приблизительно в 30 ккал/моль [22, 23], что примерно вдвое меньше энергии π -связи в этилене.

Более слабое π -взаимодействие в дисиленах по сравнению с олефинами обычно приписывают менее эффективному перекрыванию $3p$ -орбиталей атомов Si [21]. Перекрывание $4p$ - или $5p$ -орбиталей Ge- или

Основные геометрические параметры молекул с двойными связями Si=Si



Номер соединения	Соединение	Симметрия молекулы	r , Å	τ , град	φ^* , град	Ссылка
(IV)	$\begin{array}{c} \text{Mes} \quad \text{Mes} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Si}=\text{Si} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Mes} \quad \text{Mes} \end{array}$ $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$	C_2	2,160 (1)	6,5	18	[17]
(V)	$\begin{array}{c} \text{Mes} \quad \text{Bu-mpem} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Si}=\text{Si} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{mpem-Bu} \quad \text{Mes} \end{array}$	C_i	2,143 (1)	0	0	[21]
(VI)	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Si}=\text{Si} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ $\text{R} = 2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3$	C_i	2,15	0	10	[5]

* φ — угол между плоскостью и связью Si=Si.

Sp-аналогов олефинов должно быть еще слабее. Отчетливо антипирамидальная структура дистанненов, вероятно, возникает вследствие неэффективности $p_\pi-p_\pi$ -связывания: расстояние Sp—Sp в тетракис-(триметилсилил)дистаннене совпадает с длиной одинарной связи Sp—Sp в гексафенилдистаннате [21].

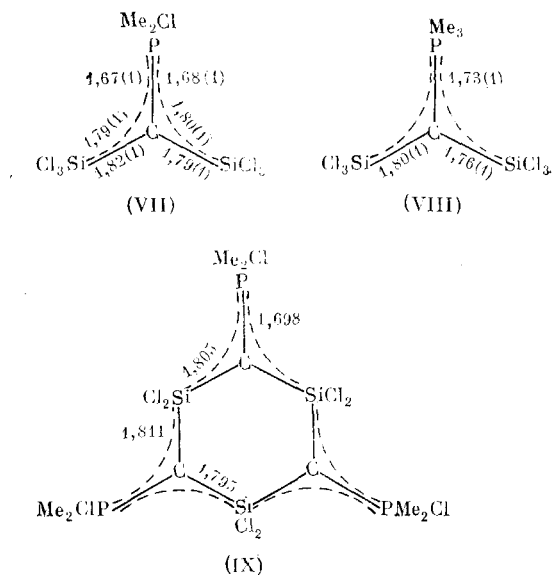
Как видно из табл. 2, молекулы трех представленных в ней дисиленов характеризуются очень близкими длинами связей Si=Si, но существенно различаются деформированностью центрального фрагмента. По данным расчетов *ab initio* дисилены значительно восприимчивее к деформациям, чем олефины, и различия молекулярной геометрии окружения двойной связи Si=Si в соединениях (IV)—(VI) могут быть объяснены эффектами упаковки [21]. Поэтому вполне возможно, что в растворе преобладают иные конформации (IV)—(VI), чем в твердой фазе. Согласно расчетам структуры молекулы Si_2H_4 в основном состоянии, уровень ее потенциальной энергии описывается пологой поверхностью с двумя минимумами, отвечающими антипирамидальной и плоской геометриям, причем первая форма стабильнее второй на $\sim 0,5$ ккал/моль [21].

Квантовохимический расчет [24] энергии молекул M_2H_4 ($\text{M}=\text{C}$, Si и Ge), как функции угла пирамидализации φ , показал, что «этой функцией для этилена служит парабола с минимумом при $\varphi=0^\circ$, для дисилена — U-образная кривая с пологим дном, что указывает на вклад структуры с большим углом φ , а для дигермена кривая имеет максимум при $\varphi=0^\circ$ и минимумы при $\varphi=\pm 40^\circ$. Последнее можно рассматривать как возможность промежуточной структуры с одинарной связью Ge—Ge и резонансом неподеленной электронной пары, что отвечает углу $\varphi \approx 55^\circ$ » [25].

III. СОЕДИНЕНИЯ ТЕТРАКООРДИНИРОВАННОГО КРЕМНИЯ С ЗАМЕТНО ИСКАЖЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

1. Дисилафосфорановые илиды

Неожиданной особенностью дисилафосфорановых илидов (VII)—(IX) [26]



оказалась значительно меньшая длина связей Si—C (1,76—1,82 Å) и P—C (1,67—1,73 Å) с участием центральных плоско-тригональных атомов C по сравнению со стандартными расстояниями Si—C (1,84—1,87 Å) [12—15] и P—C (1,78—1,82 Å) [27]. Это указывает на повышенный порядок илдных связей при фактически не искаженной тетраэдрической координации атомов Si и P. Используя уравнение $n_i = (d_i/d_s)^5$ [28, 29] (d_i — длина связи порядка $n=1$, взятая как сумма ковалентных радиусов с поправкой на разность электроотрицательностей по Шомейкеру—Стивенсону), авторы [26] рассчитали приближенные порядки n_i укороченных связей Si—C и P—C. Для всех трех структур (VII)—(IX) средняя сумма порядков связей илдных атомов углерода составляет ~ 4 , а для атомов Si и P $\sim 4,33$. Таким образом, порядки укороченных связей Si—C и P—C близки между собой и равны $n \approx 1,33$. Следовательно, усиление взаимодействия илдного атома C с окружающими атомами Si и P обусловлено не ослаблением взаимодействия последних с периферическими заместителями (например, расстояния Si—Cl в молекулах (VII)—(IX) обычные — 2,024—2,098 Å), а дополнительным p_π — d_π -связыванием [26].

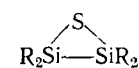
Представление о p_π — d_π -взаимодействии использовано также для объяснения укорочения связей Si—C с участием карбанионного атома C (до 1,799(2) и 1,816(4) Å) в димерном литийкремнийорганическом соединении $[\text{Li}^+\text{C}^-(\text{SiMe}_2\text{OMe})_3]_2$ [30].

2. Малые циклы

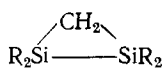
Известно много кремнийорганических соединений, содержащих малые трех-, четырех- и пятичленные Si-гетероциклы, в которых валентные углы при атомах Si значительно меньше стандартных. В этих системах атом Si сохраняет искаженную тетраэдрическую координацию и длины связей с его участием обычно имеют нормальные значения, характерные для ненапряженных циклов. Однако в некоторых случаях, например в циклодисилоксанах $(\text{R}_2\text{SiO})_2$ и циклодисилатиранах $\text{R}_2\text{Si—SiR}_2\text{—S}$, молекулярная геометрия менее тривиальна, и можно предполагать наличие в этих соединениях не искаженной тетраэдрической, а какой-то иной координации атома Si.

Неожиданной структурной особенностью молекулы 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дисилатирана (X) [31] оказалась малая длина связи Si—Si. Она составляет 2,289(2) Å, что на 0,05 Å меньше типичной длины связи

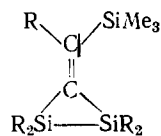
Si—Si в производных дисилана (2,34 Å) [1].



(X): R = Мезитил



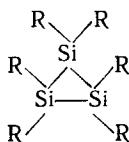
(XI): R = 2,6-диметилфенил



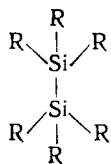
(XII): R = мезитил

Расстояние Si—Si в дисилациклопропане (XI) еще меньше (2,272 Å) [32], а соответствующая связь в молекуле (XII) (2,327 Å) [33] по длине почти совпадает с нормальной. Во всех трех молекулах (X)—(XII) расположение второго атома Si и экзоциклических атомов C вокруг первого атома Si трехчленного цикла является почти планарным [31]. Например, в соединении (X) сумма двух валентных углов CSiSi и угла CSiC вокруг обоих атомов Si равна 357,4(4)°. Соответствующие величины в молекуле (XI) составляют 357,4(2) и 357,7(1)°, а в (XII) 356,6°. Эти структурные особенности показывают, что во всех трех молекулах гибридизация атома Si скорее sp^2 — p -, чем sp^3 -типа. Тогда взаимодействие атома Si с атомами S и C трехчленных циклов осуществляется в основном за счет $3p$ -орбиталей кремния. Кроме того, малая длина связи Si—Si в молекулах (X)—(XII) позволяет предположить, что происходит некоторое перекрывание $3p$ -орбиталей соседних атомов Si, приводящее к π -взаимодействию между ними и, следовательно, к увеличению порядка связи Si—Si ($n > 1$) [31].

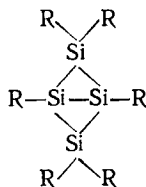
Малая длина связи Si—Si характерна не для всех соединений, содержащих трехчленный цикл: так в молекулах гексакис-(2,6-диметилфенил)циклотрисилана (симметрия C_1) [34] и особенно гекса-(трет-бутил)циклотрисилана [35] ((XIII), симметрия D_3) длины связей Si—Si больше нормальных (2,407(4) и 2,511(3) Å соответственно). Обращает на себя внимание большая длина связи Si—Si (2,511(3) Å) в содержащей объемистые заместители молекуле циклотрисилана (XIII).



(XIII): R = Bu-*трет*



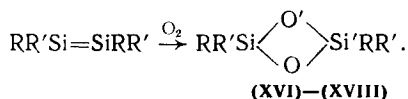
(XIV): R = Bu-*трет*



(XV): R = 2,6-Et₂C₆H₃

Значительное удлинение связи Si—Si до 2,697 Å обнаружено в стерически очень перегруженной ациклической молекуле (XIV); порядок этой связи по Полингу $n = 0,45$ [36]. Изменчивость длин связей Si—Si, как правило, находит объяснение в особенностях пространственного строения молекул. Так, в бициclosилане (XV) [37] центральная мостиковая связь Si—Si несколько удлинена (она легко разрывается под действием кислорода и хлора; кроме того бициклическая система претерпевает быструю инверсию), в то время как периферические связи в целом несколько укорочены.

1,3-Циклодисилоксаны (табл. 3) образуются при окислении на воздухе соответствующих дисиленов [38, 39]:



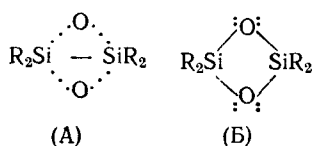
Особенностью этих структур является малое трансаннулярное расстояние Si...Si: в соединении (XVIII) оно равно 2,349(1) Å, т. е. совпадает с длиной одинарной связи Si—Si (2,34—2,35 Å) [38], в молекуле (XVI) несколько короче (2,306(3) Å), а в молекуле (XVII) немного длиннее (2,396 Å) нормальной связи Si—Si. В молекулах (XVI)—(XVIII) трансаннулярные расстояния O...O также меньше удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома кислорода (3,40 Å) [40]. Длины связей Si—O в цик-

Основные геометрические параметры 1,3-циклодисилоксанов ($R\text{MesSiO}$)₂
[38, 39]

Соедине- ние	R	Сим- метрия моле- кулы	Межатомные расстояния, Å				Угол OSiO', град	Угол SiOSi, град
			Si...Si	O...O	Si—O	Si—O'		
(XVI)	Me	C ₂	2,306 (3)	2,480 (8)	1,721 (4)	1,658 (4)	95,5 (1)	86,2 (2)
(XVII)	трет-Бу	C _i	2,396 (1)	2,349 (3)	1,676 (2)	1,679 (2)	88,87 (7)	91,13 (7)
(XVIII)	(Me ₃ Si) ₂ N	C ₁	2,349 (1)	2,358 (4)	1,663	1,668	90,2	89,7
					1,667 (3)	1,672 (3)	89,8 (1)	89,4 (1)

лодисилоксанах несколько больше, чем в циклосилоксанах с большим размером цикла (1,61—1,65 Å [1, 2]). Углы SiOSi в них вынужденно уменьшены до 86,2(3)° в (XVI), 91,13(7)° в (XVII), 89,7 и 89,4° в (XVIII) (в циклосилоксанах валентные углы SiOSi обычно составляют 130—150° [1, 2]).

Имеются две альтернативные точки зрения на строение циклодисилоксанов [38, 39]. Согласно первой между атомами Si имеется σ-связь, поэтому связи Si—O электронодефицитны (структура (A)); согласно второй существует сильное расталкивание атомов O, которое вынуждает атомы Si сблизиться, но связи между ними нет (структура (B)).

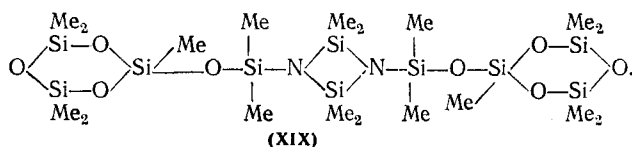


Если принять первую точку зрения, то присоединение кислорода к дисиленам при окислении вызывает разрыв только π-, но не σ-составляющей двойной связи Si=Si [38]. Первые расчеты по методу MNDO модельной молекулы H₄Si₂O₂ не подтвердили наличия связи между атомами Si, но, как указывают авторы [38, 39], этот вопрос еще не решен окончательно.

Для объяснения структуры циклодисилоксанов используют также модель связывания в циклобутadiене [39]. У атома кремния имеется 3p-орбиталь (π-типа), которая характеризуется меньшей электронной плотностью, чем 2p-орбитали атома O, поэтому диагональные антисвязывающие взаимодействия атомов O сильнее, чем атомов Si, что приводит к ромбовидному искажению, наблюдаемому в молекулах циклодисилоксанов, например в молекуле (XVI). Различия углов SiOSi и расстояний Si...Si в молекулах (XVI)—(XVIII) — результат действия сил упаковки или стерических факторов.

Искажения, наблюдаемые в циклодисилоксанах, характерны и для циклодисильтианов, например, для (Me₃SiS)₂ [41], в котором угол SiSSi, равный 82,41(6)°, еще меньше, чем в (Me₃SiO)₂ (86,2(2)°), поскольку ван-дер-ваальсов радиус атома серы больше, чем кислорода.

Напротив, в циклодисилазанах (R₂SiNR)₂ углы SiNSi всегда больше 90°, например, в соединении (XIX) этот угол составляет 91,3(1)° [42].



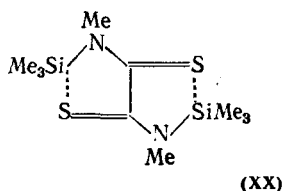
Причиной растяжения циклодисилазановых колец в противоположном направлении (вдоль диагонали Si...Si) может быть тенденция к увеличению валентных углов при атомах N в результате удаления неподеленных электронных пар атомов N друг от друга. Это связано с тем, что

длины связей Si—N в циклодисилазанах (1,71—1,75 Å) несколько больше длин связей Si—O в циклодисилоксанах (1,663(3)—1,721(4) Å, см. табл. 3) [39].

IV. СОЕДИНЕНИЯ ПЕНТАКООДИНИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

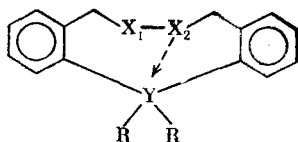
1. Дибензохалькогенсилонины

Впервые дополнительное внутримолекулярное взаимодействие Si←S было обнаружено в молекуле (XX), расстояния Si...S в которой составляют 3,718 и 3,719 Å (для двух симметрически независимых молекул) [43].



Более сильное внутримолекулярное трансаннулярное взаимодействие Si←S наблюдается в дибензохалькогенсилонинах (табл. 4). Расстояния Si...S и Si...Se в молекулах (XXI)—(XXIII) меньше сумм соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов на 0,4—0,5 Å. Примерно такими же расстояниями Si...S и Si...Se (3,55 и 3,60 Å соответственно) характеризуются межмолекулярные вторичные (донорно-акцепторные) связи в кристаллах H₃SiSSiH₃ и H₃SiSeSiH₃ [48]. Энергия этого взаимодействия невелика.

Анализ конформаций рассматриваемых гетероциклов с использованием параметров складчатости [47] показал, что все они имеют форму, промежуточную между конформациями скрученной сдвоенной ванны и сдвоенной ванны. Однако расположение гетероатомов по периметру циклов этой общей для них формы зависит от трансаннулярного донорно-акцепторного взаимодействия между атомами кремния и халькогена: цикл, в котором такое взаимодействие имеет место, отличается от цикла, где его нет, сдвигом атомов X₁, X₂ и Y на два положения.



Интересно, что двугранный угол между фениленовыми кольцами фактически одинаков во всех молекулах (XXI)—(XXIII) этого ряда (97—99°). Несмотря на это общая форма молекулы сильно зависит от наличия донорно-акцепторной связи (между атомами кремния и халькоге-

Таблица 4

Трансаннулярные взаимодействия Si←S в молекулах дибензохалькогенсилонинов

Соединения	X ₁ = X ₂	Y	R	Межатомные расстояния, Å		Σ *	Взаимодействие X ₂ → Y	Ссылка
				X ₁ ...Y	X ₂ ...Y			
(XXI)	S	Si	Ph	4,493	3,372	3,90	Есть	[44]
(XXII)	S	Si	Me	4,490	3,438	3,90	»	[45]
(XXIII)	Se	Si	Ph	4,382	3,608	4,00	»	[46]
(XXIV)	Se	Si	Me	4,322	4,228	4,00	Нет	[47]
(XXV)	Se	Ge	Me	4,327	4,216	4,10	»	[46]

* Σ — сумма ван-дер-ваальсовых радиусов.

на): если такая связь отсутствует, молекула имеет приближенную симметрию C_2 ; если она имеется, молекула становится несимметричной (рис. 3).

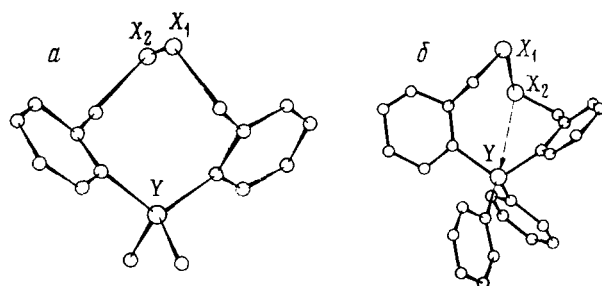


Рис. 3. Общий вид молекул ряда (XXI)–(XXV) при наличии (б) и в отсутствие (а) донорно-акцепторной связи $X_2 \rightarrow Si$ [44–47]

Сопоставление длин донорно-акцепторных связей в соединениях (XXI)–(XXIII) приводит к следующим заключениям: 1) взаимодействие $X \rightarrow Si$ значительно усиливается при переходе от $X=Se$ к $X=S$; 2) замена метильных групп у атома Si и Ge на фенильные также усиливает донорно-акцепторную связь; 3) атом Ge обладает такими же акцепторными свойствами (по силе), что и атом Si. Замена метильных групп на фенильные сказывается по-разному в парах (XXI)–(XXII) и (XXIV)–(XXIII): во втором случае эта замена приводит к возникновению донорно-акцепторной связи, тогда как в первом случае соответствующее расстояние $X_2 \dots Si$ укорачивается только на 0,06 Å.

Кроме того, в структуре (XXII), где межмолекулярное расстояние $S \dots S$, равное всего 3,456 Å (удвоенный ван-дер-ваальсов радиус атома S равен 3,60 Å [40]), возникает возможность более сложного межмолекулярного взаимодействия $Si \leftarrow S \dots S \rightarrow Si$ [44].

2. Пентамер (диметиламино)силана и димер (диметиламино)хлорсилана

Одним из первых доказательств наличия пятерной координации атома Si было рентгеноструктурное исследование (диметиламино)силана (XXVI), структура которого в кристаллическом состоянии оказалась пентамерной (рис. 4), в газовой фазе молекулы (XXVI) мономерны [49]. Это позволило объяснить аномально высокую температуру плавления соединения (XXVI) (276 K) по сравнению с другими соединениями $Me_{3-n}N(SiH_3)_n$ ($n=0 \div 3$) [50], которые мономерны в твердом состоянии [51]. Обсуждение кристаллической структуры (XXVI) проводится на основании повторного более точного рентгеноструктурного исследования [51].

В кристалле молекула (XXVI) занимает частное положение на плоскости симметрии и имеет весьма необычную структуру: атомы N расположены в вершинах правильного пятиугольника, а атомы Si — на серединах его сторон, слегка смещаясь от центра цикла. Средние плоскости двух кристаллографически независимых половин молекулы пентамера пересекаются по линии $Si(2) \dots N(2)$, образуя двугранный угол 170,5°.

Если в газовой фазе «изолированная» молекула Me_2NSiH_3 характеризуется пирамидальной геометрией атома N и тетраэдрической геометрией атома Si при длинах связей $Si-N$ и $N-C$ соответственно 1,712(3) и 1,459(3) Å [21], то в кристаллическом состоянии атомы Si имеют тригонально-бипирамидальную координацию, а атомы N — тетраэдрическую; при этом средние межатомные расстояния $Si-N$ и $N-C$ возрастают до 1,976(4) и 1,476(4) Å соответственно. Таким образом, расстояния $Si-N$ в пентамере, отвечающие пентакоординированному атому Si, на 0,26 Å больше соответствующего расстояния в мономерной молекуле с тетраэдрической координацией Si в газовой фазе. В то же время рас-

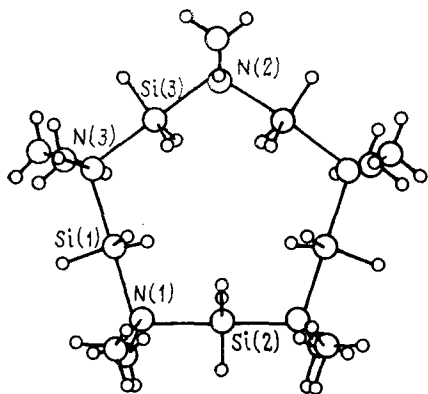


Рис. 4

Рис. 4. Строение пентамера (диметиламино)силана (XXVI) [51]. Молекула имеет симметрию C_5 .

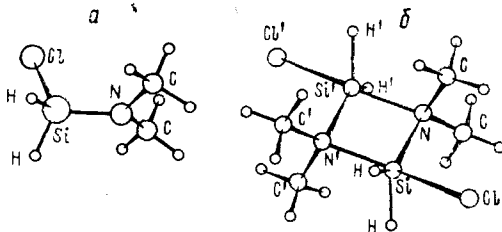


Рис. 5

Рис. 5. Структура (диметиламино)хлорсилана (XXVII) в газовой (а) и твердой (б) фазах [54]

стояния N—C при изменении координации N от пирамидальной до тетраэдрической увеличиваются лишь на 0,02 Å.

Еще раз отметим, что атом кремния в структуре этого пентакоординированного производного имеет строго тригонально-бипирамидальную геометрию и находится точно в плоскости трех экваториальных атомов H, а обе аксиальные связи Si—N одинаковы по длине. Таким образом, атом Si в этом соединении имеет координацию [3+2].

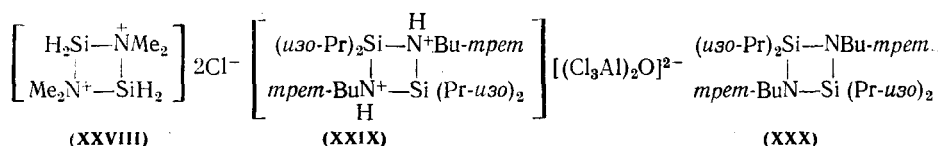
Искажения геометрии тетраэдрических молекул вследствие взаимодействия их центральных атомов с относительно близко расположенным нуклеофилом могут быть описаны как начальные стадии реакций S_N2 нуклеофильного замещения, переходные состояния или интермедиаты которых имеют тригонально-бипирамидальную геометрию [51—53]. В таком контексте пентамер диметилсилиламина можно рассматривать как «замороженный» ансамбль из пяти молекул полностью симметричного интермедиата.

Колебательные спектры (диметиламино)хлорсилана (XXVII) в газообразном и твердом состояниях резко различаются, в частности, в области валентных колебаний связи Si—N (600—900 см^{-1}) [54]. По электронографическим данным в газовой фазе молекула (XXVII) мономерна и содержит тетраэдрический атом Si (рис. 5, а). Длины связей Si—N и Si—Cl, составляющие соответственно 1,689(4) и 2,070(2) Å, близки к найденным в родственных соединениях. Координация атома N слегка пирамидальная, плоскости ClSiN и CNC почти перпендикулярны друг другу.

Кристаллическая структура (XXVII) включает дискретные димеры (рис. 5, б) [54], имеющие кристаллографическую симметрию C_{2h} : плоскость симметрии совпадает с плоскостью цикла Si_2N_2 . В этом цикле два противоположных расстояния Si—N равны 1,81(1) Å, тогда как два других расстояния Si—N намного больше — 2,05(1) Å. Следовательно, димер может быть описан как ассоциат двух сильно взаимодействующих мономерных молекул. Это взаимодействие проявляется в сильном искажении тетраэдрической координации атома Si в димере. Угол N—Si—Cl (96,1(5)°) в димере намного меньше угла 113,0(6)° в мономере, что допускает образование координационной связи между атомами Si и N. Угол N...Si—Cl составляет 179,0(4)°, т. е. он фактически линейный, и атом Si принимает тригонально-бипирамидальную координацию, хотя линия N...Si—Cl, проходящая через аксиальные атомы N и Cl, не строго перпендикулярна экваториальной плоскости, в которой находятся атом N и два атома H, связанные с атомом Si. Аксиальное (а не экваториальное) положение атома Cl отвечает условиям образования гипер-

валентной связи, перечисленным в работе [3], в частности, стремлению наиболее электроотрицательных заместителей занимать аксиальные положения тригонально-бипирамидальной молекулы. Координационное взаимодействие $\text{Si} \dots \text{N}$ приводит к значительному удлинению связей $\text{Si}-\text{Cl}$ и $\text{Si}-\text{N}$ в кристалле (соответственно на 0,16 и 0,12 Å) по сравнению с газовой фазой, причем связь $\text{S}-\text{Cl}$ находится в *транс*-положении к координационной связи $\text{Si}-\text{N}$, а связь $\text{Si}-\text{N}'$ почти перпендикулярна ей. Длина связи $\text{Si}-\text{Cl}$ приближается к длинам связей $\text{Si}-\text{Cl}$ в других производных пента- (2,148—2,307 Å) или гексакоординированного Si (2,199—2,392 Å) [55]. Угол $\text{Si}-\text{N} \dots \text{Si}$ ($97,0(6)^\circ$) оказывается промежуточным между прямым и тетраэдрическим.

Авторы [54] предлагают рассматривать димер (XXVII) в качестве «замороженного» интермедиата реакции $\text{S}_\text{N}2$, которая сводится к атаке атома Si атомом N . В качестве уходящей группы выступает атом Cl , а предположительный «продукт» реакции (соединение (XXVIII)) представляет собой ионную форму димера с равными по длине связями $\text{Si}-\text{N}$



Нивелирование расстояний $\text{Si}-\text{N}$ в цикле $(\text{SiN})_2^{2+}$ доказано рентгеноструктурным исследованием соли (XXIX) [56]. Интересно, что в молекуле (XXIX) эти расстояния (среднее значение 1,792 Å) заметно больше, чем в обычных силанах, например в (XXX) (1,747 Å) [56].

3. Силатраны

Силатраны — наиболее изученный класс производных пентакоординированного Si , в том числе и в структурном отношении (см., например, обзоры [1—4]). Трансаннулярное взаимодействие $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в силатранах с участием координированного по тригональной бипирамиде атома Si объясняют участием в связывании d -орбиталей атома кремния (см., например, [3]), гипервалентным взаимодействием во фрагменте $\text{N} \rightarrow \text{Si}-\text{R}$ [3, 57], а также рассматривают с точки зрения взаимодействия кислот и оснований Льюиса [4].

Прочность трансаннулярной связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ зависит от структуры силатранов, в первую очередь от электроноакцепторных свойств аксиальных заместителей у атома Si . Усиление электроноакцепторных свойств (при любом из трех упомянутых объяснений) должно упрочнять связь $\text{Si} \leftarrow \text{N}$.

Поскольку имеется большое число обзоров по структуре силатранов (см., например [1—4]), мы сосредоточили здесь внимание на самых последних (преимущественно собственных) результатах.

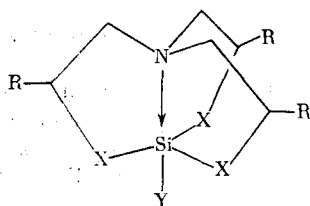
Определено строение двух силатранов, в которых атом Si связан с четырьмя атомами O : 1-(*м*-хлорфенокси)- (XXXI) [58] и 1-(*трет*-бутоксисилатранов (XXXII) [59]. В силу большей электроакцепторной способности *м*-хлорфенокси-группы расстояние $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в силатране (XXXI) (2,079(2) Å) заметно меньше, чем в (XXXII) (2,189(4) Å), где оно фактически совпадает с расстоянием $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в α -модификации 1-фенилсилатрана (XXXIII) [60]. Аксиальное расстояние $\text{Si}-\text{O}$ в молекуле (XXXI), напротив, больше, чем в (XXXII) (соответственно 1,690(2) и 1,659(4) Å). Поскольку, судя по межатомным расстояниям, в соединении (XXXI) порядки аксиальных связей ближе друг к другу, чем в (XXXII), смещение атома $\text{Si}(\Delta_\text{Si})$ из плоскости трех экваториальных атомов O в силатране (XXXI) меньше, чем в (XXXII) (соответственно 0,136(1) и 0,201(2) Å). Смещение атома N из плоскости трех связанных с ним атомов $\text{C}(\Delta_\text{N})$, напротив, меньше в (XXXII), чем в (XXXI) (соответственно 0,371(4) и 0,407(2) Å), хотя уменьшение Δ_N выражено менее отчетливо,

чем увеличение Δ_{Si} . Значения Δ_{Si} и Δ_N , наблюдаемые в XXXII, хорошо согласуются с величинами, вычисленными по эмпирическим уравнениям [59]:

$$\Delta_{Si} = 0,479d_{Si-N} - 0,840 = 0,206\text{Å},$$

$$\Delta_N = -0,385d_{Si-N} + 1,200 = 0,357\text{Å}.$$

Замена экваториальных атомов О в 1-фенилсилатране на NH-группы (переход к 1-фенилтриазасилатрану (XXXIV)) фактически не сказывается на трансаннулярном взаимодействии: длина связи Si←N в силатране (XXXIV) (2,132(4) Å) [60] совпадает с длиной соответствующей связи в γ-модификации (XXXIII) [61] и несколько меньше, чем в двух других α- и β-модификациях (XXXIII) (2,193(5) [62] и 2,156(4) Å соответственно [63]).



(XXXIII): X = O, Y = Ph, R = H;

(XXXIV): X = NH, Y = Ph, R = H;

(XXXV): X = O, Y = C₆H₄Me-*n*, R = H;

(XXXVI): X = O, Y = C₆H₄Me-*n*, R = Me.

(XXXIII) - (XXXVI)

В то же время длина связи Si—C(Ph) в соединении (XXXIV), которая составляет 1,922(5) Å, больше, чем в α-, β- и γ-модификациях (XXXIII) (1,882(6); 1,908(4) и 1,894(5) Å соответственно). Смещение атома Si из плоскости трех экваториальных атомов в сторону фенильной группы в соединении (XXXIV) больше (0,24 Å), чем в α-, β- и γ-формах (XXXIII) (0,20; 0,20 и 0,18 Å соответственно), что при приблизительно одинаковых расстояниях Si←N приводит к значительному смещению аксиального атома N из плоскости трех связанных с ним атомов C в сторону атома Si (0,42 Å против 0,34; 0,38 и 0,39 Å).

Некоторое различие параметров, характеризующих трансаннулярное взаимодействие в α-, β- и γ-модификациях (XXXIII), указывает на их лабильность, на возможную зависимость от эффектов упаковки и на необходимость использования при интерпретации данных о большем числе соединений.

Длины экваториальных связей Si—N в молекуле (XXXIV) (1,731—1,754(4) Å) находятся вблизи верхней границы интервала расстояний Si—N в силанах [64] и совпадают с длиной экваториальной связи 1,746(2) Å в молекуле 1-(трихлорсил)-1,2,3,4-тетрагидро-1,10-фенантролина (см. раздел 5), содержащего пентакоординированный атом Si. Такое увеличение экваториальных связей в (XXXIV) аналогично незначительному увеличению длин экваториальных связей Si—O, характерному для «кислородных» силатранов (так в α-, β- и γ-модификациях (XXXIII) они составляют 1,656; 1,657 и 1,656 Å соответственно), тогда как для производных тетраэдрического кремния (RO)_nSiR'_{4-n} с *n* > 1 типичным является интервал 1,61—1,65 Å [2].

Трансаннулярное взаимодействие Si←N ослабляется при введении метильных групп в 3,7,10-положения силатранового ядра: расстояния Si—N в двух симметрически независимых молекулах 1-(*n*-толил)силатрана (XXXV) равны 2,171 и 2,167(1) Å, а в молекуле 1-(*n*-толил)-3,7,10-триметилсилатрана (XXXVI) — 2,236(3) Å [65]. Этот эффект объясняют как электронодонорным влиянием групп CH₃ (понижающим электроноакцепторное действие экваториальных атомов O), так и обусловленным ими конформационным различием пятичленных хелатных циклов в силатранах (XXXIV) и (XXXV).

Примечательно также впервые наблюдавшееся в соединении (XXXVI) нарушение симметрии C₃ силатранового ядра, вызванное разным направлением отклонения атомов C_β (и соответственно находящихся

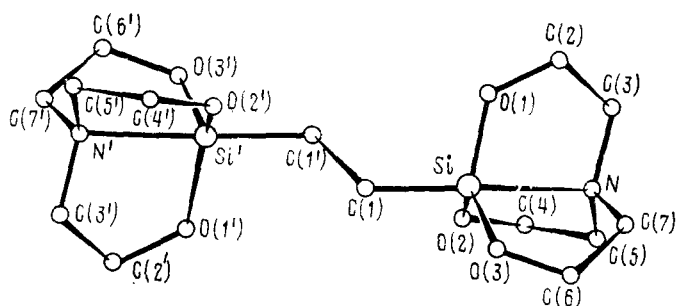


Рис. 6. Строение центросимметричной молекулы (XXXVII) [64]

ся при них метильных групп) от плоскостей остальных атомов пятичленных циклов [65, 66].

Естественно, что введение атомов С в экваториальные положения атома Si (переход к трикарбсилатранам) приводит к ослаблению трансаннулярного взаимодействия Si←N. Так, в молекуле $[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]_2\text{O}$ [67] расстояние Si...N составляет 2,477(5) Å, что указывает на слабую координацию Si←N (формальный порядок связи 0,35). Координация атома Si в этом соединении является промежуточной между тетраэдрической и тригонально-бипирамидальной (различие сумм экваториальных и апикальных валентных углов 40,2°). Валентные углы NSiO и SiOSi равны 180° (собственная симметрия молекулы C_{3i}).

Связывание двух силатранильных групп в молекуле 1,2-бис-(1-силатранил)этана (XXXVII) мостиком CH_2CH_2 почти не отражается на их геометрии. Длина трансаннулярной связи Si←N (2,230(5) Å) и смещение атома Si из плоскости экваториальных атомов O ($\Delta_{\text{Si}} = 0,24$ Å) в центросимметричной молекуле (XXXVII) (рис. 6) [64] близки к наблюдаемым в 1-этилсилатране, для которого соответствующие величины равны 2,21(1) и 0,23 Å [68]. Итак, взаимное влияние силатранильных групп в молекуле (XXXVII) практически отсутствует. Напротив, наличие метиленового мостика в какой-то степени обеспечивает это влияние. Длина связи Ge←N и величина Δ_{Ge} в бис-(1-герматранил)метане [69] больше, чем в 1-этилгерматране на 0,05 и 0,08 Å соответственно.

В ряду ониевых производных типа $[\text{RCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]^+\text{I}^-$ ($\text{R} = \text{Me}_2\text{S}^+$ (XXXVIII) [70], Me_3N^+ (XXXIX) [71] и Ph_3P^+ (XL) [72]) длины трансаннулярных связей Si←N, которые коррелируют с электроноакцепторными свойствами заместителя R, равны соответственно 2,046(2) Å в (XXXVIII), 2,08(1) Å в (XXXIX) и 2,07 и 2,12(1) Å в (XL) (в последнем случае имеются две независимые молекулы). В самом деле, например для (XXXIX), согласно уравнению $l_{\text{Si-N}} = 2,20(1) - 0,063(6)\sigma_{\text{X}}^*$ [71] (σ_{X}^* — индуктивная константа Тафта), при $\sigma_{\text{Me}_2\text{S}^+\text{NCH}_2}^* = 1,90$, расстояние $l_{\text{Si-N}}$ должно составлять 2,08(2) Å, что совпадает с рентгеновскими данными [71]. Из всех рассматриваемых ониевых производных внутримолекулярные стерические затруднения наблюдаются только в молекуле (XXXIX). Так углы SiCR в этих молекулах имеют следующие значения: 114,4(1)° в (XXXVIII), 121,2(9)° в (XXXIX) и 113,6 и 115,3(6)° в (XL).

Среди структурно исследованных силатранов кратчайшее расстояние Si←N ($l = 2,023$ Å) отмечено в 1-хлорсилатране, хотя в соответствии с корреляционными уравнениями, используемыми для предсказания значений l , исходя из индуктивной константы Тафта σ^* [73] и средней электроотрицательности заместителя в положении 1 [4], в 1-фторсилатране (XLI) эта величина должна быть еще меньше (2,007 и 1,927 Å соответственно) [74]. Однако, согласно рентгеноструктурным данным, расстояние Si←N в молекуле (XLI) оказалось равным 2,042(1) Å, что несколько больше, чем в 1-хлорсилатране.

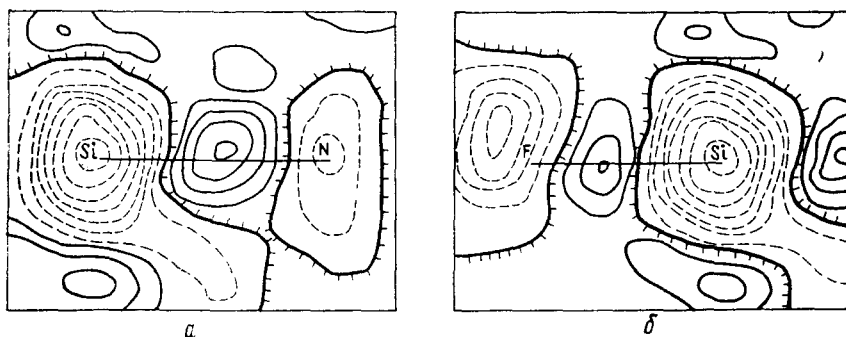


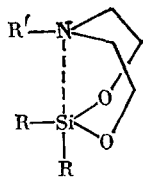
Рис. 7. Распределение деформационной электронной плотности в плоскостях Si(1)O(2)N(5) (а) и Si(1)O(2)F (б) молекулы (XLI) в кристаллическом состоянии. Изолинии проведены с интервалом $0,1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, пунктирные линии отвечают отрицательным значениям плотности, «зазубренная» — нулевому [74]

Поскольку механизм взаимодействия атомов N и Si в силатранах все еще остается дискуссионным, особое значение приобретает экспериментальное (рентгенодифракционное) исследование распределения электронной плотности в области связи Si \leftarrow N [74]. Две карты деформационной электронной плотности в плоскостях, проходящих через связи Si \leftarrow N и Si—F, приведены на рис. 7. В области между атомами N и Si, фактически на соединяющей их линии, имеется отчетливый максимум высотой $0,4 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, причем расстояния его от атомов Si и N примерно отвечают соотношению ковалентных радиусов. Достоверность этого экспериментального проявления гипервалентного взаимодействия Si \leftarrow N подтверждается наличием сравнимого максимума на линии, отвечающей ковалентной связи Si—F.

Прецизионное рентгеновское исследование позволило изучить также распределение деформационной электронной плотности в кристалле хлорметилсилатрана [75]. Пик, отвечающий неподеленной электронной паре атома N, удален от него по направлению к атому Si на $0,7 \text{ \AA}$, что больше обычно наблюдающихся расстояний между атомом N и пиками его неподеленных электронных пар ($0,40\text{--}0,42 \text{ \AA}$). Этот факт можно интерпретировать как подтверждение трансаннулярного взаимодействия Si \leftarrow N.

4. 1,3-Диокса-6-аза-2-силациклооктаны

В зависимости от электронных и стерических свойств заместителей при атомах Si и N в молекулах 1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктанов расстояние Si...N изменяется от $2,30 \text{ \AA}$ (при $R=\text{Ph}$, $R'=\text{H}$), что отвечает трансаннулярному взаимодействию, до $3,19 \text{ \AA}$ (при $R=\text{Me}$, $R'=\text{Ph}$), когда это взаимодействие отсутствует [76].



По мере усиления взаимодействия Si...N координация атома Si все больше отклоняется от тетраэдрической, при этом увеличивается вклад в форму восьмичленного цикла конформации «короны» [76]. Замена атома N в рассматриваемых молекулах, у которых $R=\text{Ph}$, $R'=\text{H}$, на атом O (переход к 1,3,6-триокса-2-силациклооктану) приводит к заметному ослаблению трансаннулярного взаимодействия. Соответствующее расстояние Si...O составляет $2,976(5) \text{ \AA}$, что всего на $0,5 \text{ \AA}$ меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Si и O [40, 44—47]. В результате взаимодействия Si \leftarrow O 8-членный цикл в 1,3,6-триокса-2-силациклооктане принимает невыгодную коронообразную конформацию [77].

5. 1-(Трихлорсил)-1,2,3,4-тетрагидро-1,10-фенантролин

Для выяснения электронной природы резкого различия длин аксиальной (донорно-акцепторной) и экваториальной (ковалентной) связей Si—N при пентакоординированном атоме Si в молекуле 1-(трихлорсил)-1,2,3,4-тетрагидро-1,10-фенантролина (XLII) (рис. 8) (соответственно 1,979(2) и 1,746(2) Å) проведено прецизионное рентгеноструктурное исследование распределения электронной плотности в кристалле (XLII) [78].

Молекула (XLII) располагается в кристаллографической плоскости симметрии m , а атом Si имеет тригонально-бипирамидальную координацию с атомами N(10) и Cl(1) в аксиальных положениях. Как видно из рис. 8, a , неподеленная пара электронов пиридинового атома N(10) сильно поляризована соседним атомом Si. Максимум деформационной электронной плотности между этими атомами отстоит от атома N(10) на $\sim 0,7$ Å, он сильно деформирован и более полого понижается в направлении к атому Si, чем к атому N(10). Напротив, максимум плотности на связи Si—N(1) убывает намного резче в направлении к Si, чем к N(1), и расположен на расстоянии ~ 1 Å от атома N(1). Наблюдается сходство в характере распределения электронной плотности неподеленной электронной пары атома N(10) и пиридинового атома азота в структуре 2-амино-5-хлоропиридина, участвующего в образовании межмолекулярной связи N—H...N [79].

Авторы [78] считают, что донорно-акцепторную связь N(10)→Si в (XLII) образуют неподеленная пара электронов пиридинового атома N(10), сильно поляризованная атомом Si. Это взаимодействие может увеличивать барьер вращения группы SiCl₃ вокруг связи Si—N(1). Кроме того, неподеленная пара аминного атома N(1) насыщенного гетероцикла смещена к атому Si и к связи Si—N(1) (рис. 8, б). Такой анизо-

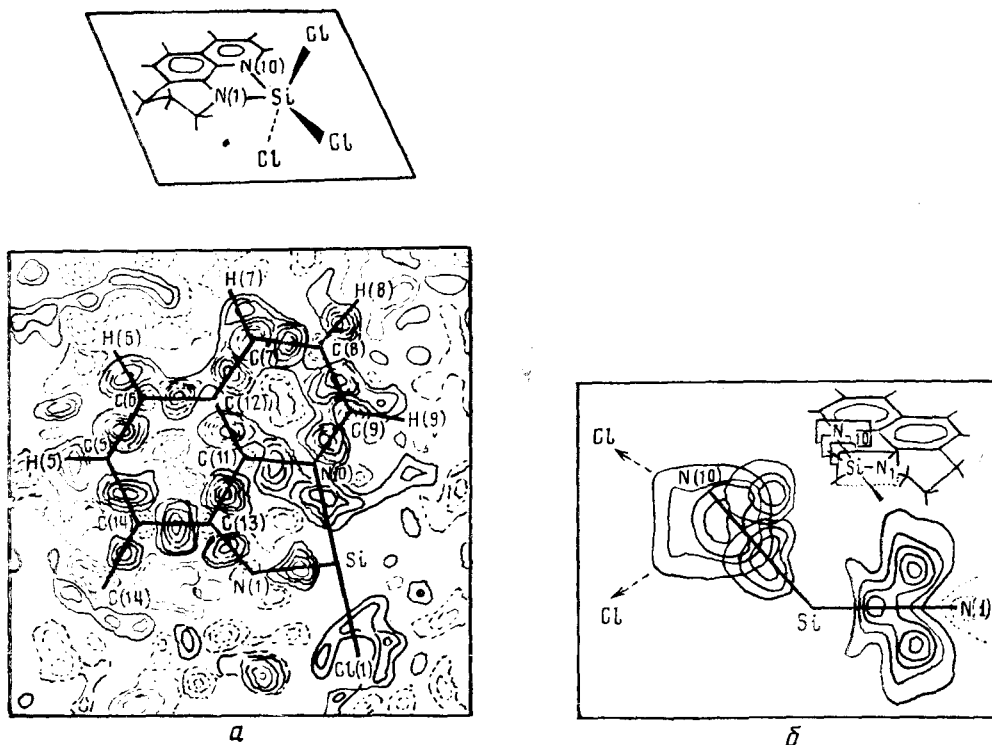
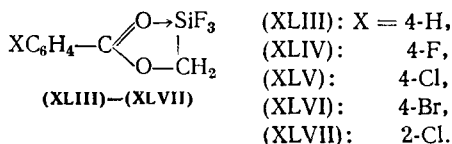


Рис. 8. Распределение деформационной электронной плотности в молекуле (XLII) в кристаллическом состоянии: a — сечение кристаллографической плоскостью m , проходящей как показано сверху рисунка (два атома С тетрагидропиридинового цикла разупорядочены над и под этой плоскостью); b — сечения, перпендикулярные связи Si—N(10) (слева), и сечение вдоль связи Si—N(1) (справа). Изолинии проведены через $0,1 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ [78]

тропный характер распределения электронной плотности между атомами Si и N(1) также может увеличивать барьер вращения вокруг связи Si—N(1), что подтверждается данными ЯМР для растворов [78].

6. (Ароилоксиметил)трифторсиланы

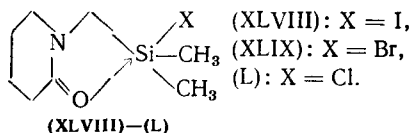
Длина связи Si←O в (ароилоксиметил)трифторсиланах (XLIII)—(XLVII) изменяется в пределах от 1,95(2) до 2,08(2) Å [72, 80, 81].



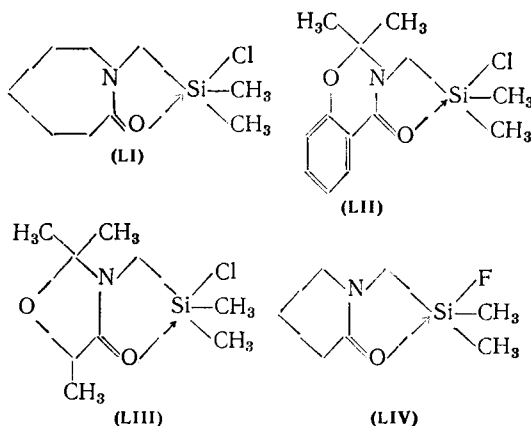
В наиболее точно установленной структуре (XLIV) она составляет 2,029(2) Å. Длина аксиальной связи Si—F в (XLIII)—(XLVII) больше экваториальных приблизительно на 0,03 Å и достигает 1,59(2)—1,61(1) Å, что согласуется с представлением о трехцентровой гипервалентной связи F—Si←O. Введение атома Cl в орто-положение бензольного кольца (соединение (XLVII)) увеличивает угол между плоскостью кольца и средней плоскостью пятичленного цикла, замыкаемого связью Si←O, от 5—7° до 17,5° [81].

7. N-(Галогендиметилсилилметил)лактамы

Соединения (XLVIII)—(L) представляют собой новый класс производных пентакоординированного Si. Как показало измерение электропроводности растворов и анализ ИК-спектров, взаимодействие Si←O уменьшается с понижением атомного номера галогена X в ряду I→Br→Cl [57, 82].



Авторы настоящего обзора выполнили рентгеноструктурное исследование соединений (XLVIII)—(L) и родственных им соединений (LI)—(LIV), отличающихся структурой лактамного фрагмента [82].



Атом Si имеет фактически неискаженную тригонально-бипирамидальную [3+2]-координацию в Cl-производных (L)—(LII) и заметно искаженную, почти тетраэдрическую [4+1]-координацию в I- (XLVIII), Br- (XLIX) и F-производных (LIV), а также в Cl-производном (LIII) с модифицированной бициклической лактамной системой (табл. 5).

Аксиальные положения при атоме Si во всех исследованных структурах заняты атомами O и X, а экваториальные — тремя атомами C. Рас-

Таблица 5

Основные геометрические параметры молекул N-(галогендиметилсилилметил)лактамов

Соединение	l , Å	r , Å	Δl , %	Δr , %	ω , град	Δ , Å	n_o	n_x
(XLVIII)	1,749 (2)	3,734 (1)	7,3	51,8	161,90 (7)	0,348 (1)	0,82	0,12
(XLIX)	1,800 (4)	3,122 (2)	10,4	41,3	162,6 (6)	0,218 (2)	0,71	0,18
(L)	1,954 (2)	2,307 (2)	19,9	13,3	171,16 (5)	—0,058 (2)	0,46	0,55
(LI)	1,950 (2)	2,315 (1)	19,6	13,7	171,70 (7)	—0,055 (1)	0,47	0,53
(LII)*	1,989	2,313	22,0***	13,4***	172,06	—0,074 (1)	0,43	0,55
	1,990 (2)	2,305 (2)			170,67 (9)	—0,060 (1)		
(LIII)	2,425 (4)	2,148 (2)э	48,8	5,5	171,8 (1)	—0,451 (1)	0,16	0,79
(LIV)**	2,316	1,656	46,9***	6,6	172,8***	—0,238	0,17	0,73
	2,350	1,665				—0,305		
	2,451	1,658				—0,302		
	2,461 (8)	1,630 (7)				—0,297 (3)		

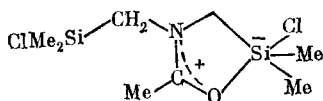
Примечание. Принятые обозначения: l — длина связи Si—O; r — длина связи Si—X; Δl и Δr — увеличение l и r относительно длин ковалентных связей тетраэдрического Si [13,83]; ω — аксиальный угол OSiX; Δ — смещение атома Si из экваториальной плоскости по направлению к атому O; n_o и n_x — порядки связей Si—O и Si—X, вычисленные согласно [28].

* Приведены данные для двух независимых молекул; ** то же для четырех независимых молекул; *** приведено среднее значение для независимых молекул.

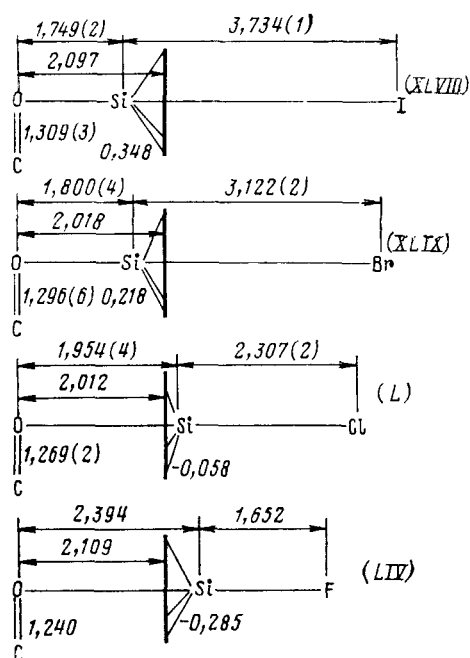
стояние Si—O в аксиальных фрагментах O—Si—X варьирует в очень широких пределах от 1,749(2) Å в иодпроизводном (XLVIII) (что близко к расстояниям Si—O в соединениях тетраэдрического кремния, например, 1,690(5) Å в молекуле 2',2'-диметил-5,10-диоксоантра[1,2-*e*][1',4',2']диоксасилаина [83]) до 2,316—2,461(8) Å во фторпроизводном (LIV). Характер лактамного цикла и природа заместителей также оказывают сильное влияние на взаимодействие Si←O: расстояние Si←O в Cl-производных изменяется от 1,954(2) Å в (L) до 2,425(4) Å в (LIII) [82, 84].

Найдено, что чем сильнее взаимодействие Si←O, тем слабее взаимодействие Si—X. Так, в соединении (XLVIII) расстояние Si—I лишь на 0,3 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Si и I (4,08 Å [85]); напротив, в (LIV) расстояние Si—F (1,652 Å) близко к длине ковалентной связи Si—F (1,55 Å) в производных тетраэдрического кремния [37].

Увеличение размера лактамного цикла (до семичленного в (LIII)) и конденсация с ним бензольного цикла (в (LII)) почти не влияют на структуру аксиального фрагмента. Так, расстояния Si—O, равные 1,950(2) Å в (LII) и 1,989(4) Å в (LIII), мало отличаются от величины 1,954(2) Å в (L). В то же время, согласно данным [86], в родственной структуре (LV), где лактамный цикл отсутствует, длина связи Si—O заметно меньше (1,918(3) Å), чем в лактамном Cl-аналоге (L) с 6-членным лактамным циклом (1,954(2) Å).



В ряду (XLVIII)—(L), (LIV) при замене атома I на Br, Cl и F происходит как бы «перемещение» атома Si вдоль линии O...X от атома O к атому X относительно плоскости трех экваториальных атомов C (рис. 9). Примечательно, что при этом перемещении расстояние от карбонильного атома O до экваториальной плоскости остается почти неизменным (2,097 Å в (XLVIII) и 2,109 Å в (LIII)).



Кристалл (LIV) (со слабым взаимодействием Si←O) построен из четырех симметрически независимых молекул, разное окружение которых приводит к различию геометрических параметров аксиального фрагмен-

та $O-Si-F$. В частности, длина связи $Si \leftarrow O$ заметно изменяется от 2,316 до 2,461(8) Å, хотя длина связи $Si-F$ остается фактически неизменной.

Еще раз отметим необычность структуры (LIII). В противоположность структурам (L)–(LII), расстояние $Si-Cl$ в соединении (LIII) близко к величинам, типичным для производных тетраэдрического Si, тогда как расстояние $Si \leftarrow O$ приближается к значениям, наблюдаемым в F-производном (LIV). Возможно, это вызвано сопряжением неподеленной пары эфирного атома кислорода с π -плотностью карбонильной связи. Уменьшение размера лактамного цикла (или его отсутствие в структуре (LIV)) менее существенно.

В соединениях (XLVIII)–(LIV) наблюдается очень большое и согласованное изменение длин и порядков связей $O-Si$ и $Si-X$, сопровождающееся также «инверсией» координационного полиэдра атома Si, что позволяет рассматривать геометрию этих соединений как составную часть модели гипотетической реакции S_N2 при атоме Si.

8. $(O-Si)$ -Хлор-[1-(1,1-диметил-2-трифторацетилгидразоний)-метил]диметилсилан

Первым примером производного пентакоординированного кремния, в котором «дополнительная» (координационная) связь $Si \leftarrow O$ входит не в пяти-, а в шестичленный хелатный цикл, служит $(O-Si)$ -хлор-[1-(1,1-диметил-2-трифторацетилгидразоний)-метил]диметилсилан (LVI) (рис. 10) [87]. Правда, в молекуле (LVII) пентакоординированный атом Si также входит в шестичленный гетероцикл, но в этом случае дополнительное взаимодействие $O \rightarrow Si$ с карбонильной группой является

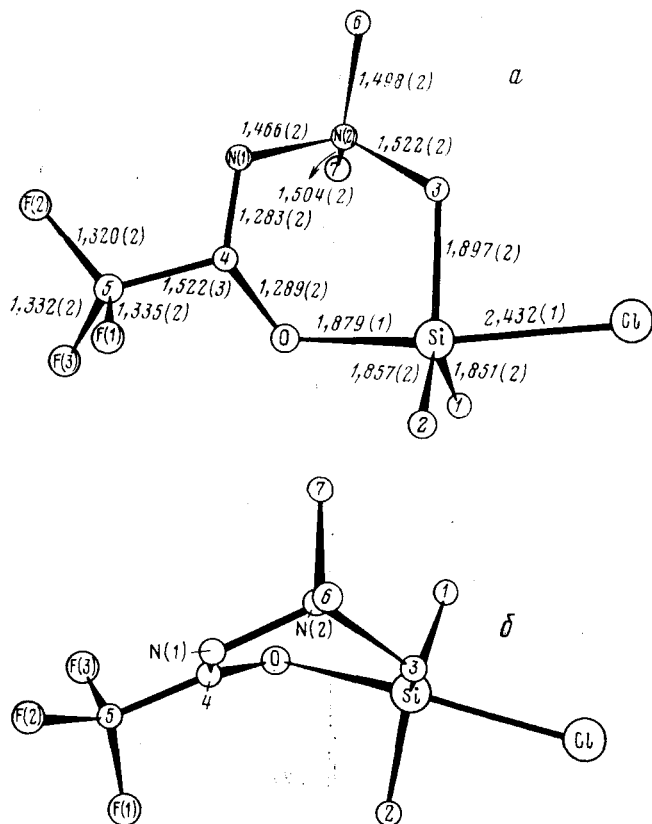
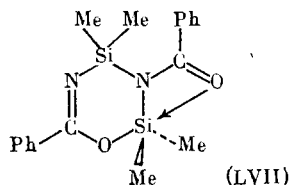


Рис. 10. Строение молекулы (LVI): *a* — проекция на среднюю плоскость, *b* — проекция на плоскость, перпендикулярную средней плоскости и проходящую через атомы N(1) и C(3) [87].

очень слабым (расстояние $\text{Si} \dots \text{O}$ равно $2,613(2) \text{ \AA}$) и эндоциклическая (вторая аксиальная) связь $\text{Si}-\text{O}$ по длине ($1,670(2) \text{ \AA}$) и прочности близка к обычной ковалентной связи [88]. Слабое дополнительное взаимодействие $\text{Si} \dots \text{O}$ в молекуле (LVII) сопровождается значительным отклонением от 180° угла $\text{O}_a-\text{Si} \dots \text{O}_a$, который составляет 161° .



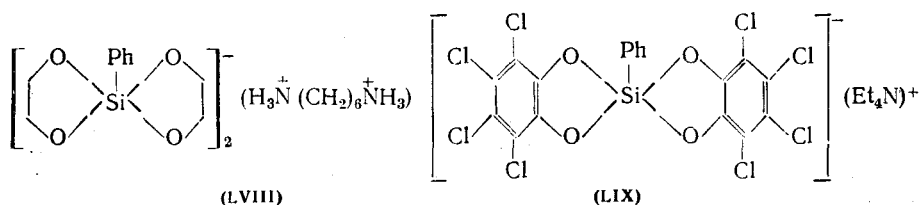
Координация атома Si ($[3+2]$) в соединении (LVI) близка к его координации в рассмотренных выше производных пентакоординированного кремния с аксиальным фрагментом $\text{O}-\text{Si}-\text{X}$, где связь $\text{O}-\text{Si}$ входит в пятичленный цикл. Смещение атома Si из экваториальной плоскости (по направлению к атому Cl) очень мало ($\Delta_{\text{Si}} = 0,078(1) \text{ \AA}$). Удлинение аксиальной связи $\text{Si}-\text{Cl}$ ($2,432(1) \text{ \AA}$) относительно «нормальной» связи $\text{Si}-\text{Cl}$ ($2,048(1) \text{ \AA}$ в молекуле H_3SiCl [89]) несколько больше удлинения аксиальной связи $\text{Si}-\text{O}$ ($1,879(1) \text{ \AA}$) относительно «нормальной» связи $\text{Si}-\text{O}$ ($1,68 \text{ \AA}$ в молекуле 2',2'-диметил-5,10-диоксоантра-[1,2-e][1',4',2']диоксасилаина [83]). Угол $\text{O}-\text{Si}-\text{Cl}$ равен $172,20(5)^\circ$.

Однако при всем сходстве координации атома Si в соединении (LVI) и в производных лактамов (L) и (LV) взаимодействие $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ в (LVI) несколько сильнее, что, возможно, обусловлено большей электронной

плотностью на сопряженном фрагменте $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ в (LVI).

9. Фенилспиросиликаты

Изменение координационной геометрии атома Si в циклических анионных фенилспиросиликатах типа (LVIII) и (LIX) от квадратной пирамиды (КП) до тригональной бипирамиды (ТБП) позволяет проследить гипотетический путь перегруппировки лигандов типа псевдовращения Берри [90].



Координационный полиэдр атома Si в обоих фенилспиросиликатах (LVIII) и (LIX) представляет собой искаженную КП, хотя структура последнего значительно ближе к идеальной геометрии [91]. Лучше всего об этом свидетельствуют величины *транс*-базальных углов $1-\text{Si}-5$ (θ_{15}) и $2-\text{Si}-4$ (θ_{24}), которые в случае соединения (LIX) ближе друг к другу ($152,9$ и $147,3(2)^\circ$), чем в случае (LVIII) ($159,2$ и $143,6(1)^\circ$) (рис. 11). Длины связей $\text{Si}-\text{O}$ в этих соединениях также указывают на большую близость координационного полиэдра атома Si в (LIX) к идеальной КП. Если описывать структуру (LVIII) как ТБП, то средние длины аксиальных связей $\text{Si}-\text{O}$ должны были бы составлять $1,748(3) \text{ \AA}$, а экваториальных — $1,701(3) \text{ \AA}$. Соответствующие значения для спиросиликата (LIX) составляют $1,756(6)$ и $1,752(6) \text{ \AA}$, т. е. в пределах погрешности определения они равны. В соединении (LIX) четыре атома, образующие базальную плоскость КП, в пределах $\pm 0,05 \text{ \AA}$ копланарны

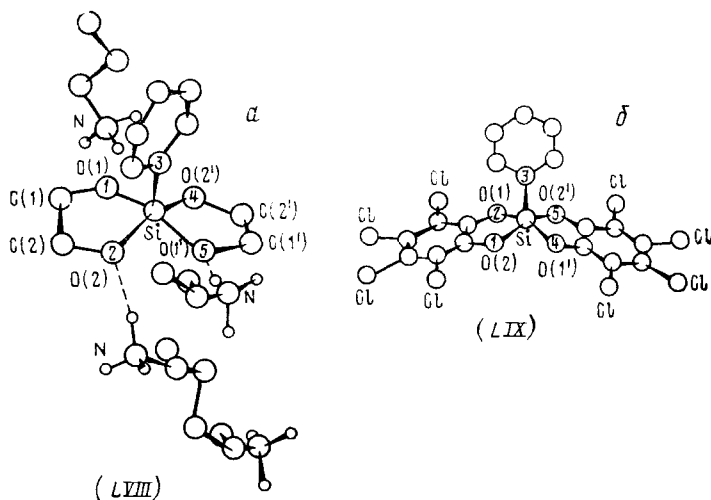


Рис. 11. Структура анионов (LVIII) (а) и (LIX) (б) [91]

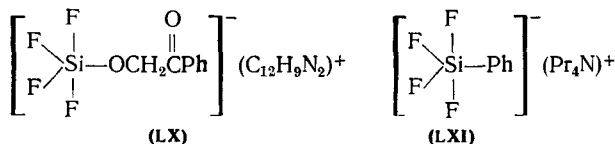
с атомом Si, смещенным из этой плоскости в сторону апикального атома C. Расстояния Si—C в соединениях (LVIII) и (LIX), составляющие соответственно 1,854(4) и 1,883(3) Å, близки к типичным для производных тетраэдрического Si [84].

Для более строгого количественного описания структурных искажений в родственных соединениях была рассмотрена зависимость *транс*-базальных углов θ_{15} и θ_{24} в КП (которые в ТБП становятся аксиальным и экваториальным углом соответственно) от угла δ_{24} между нормальными к граням (124) и (245) ТБП с общим экваториальным ребром (24) [85]. Этот двугранный угол, который можно рассматривать как координату псевдотвращения Берри, равен 53,1° в идеальной ТБП и обращается в нуль при исчезновении ребра (24) в КП.

В работе [91] представлены результаты применения метода сумм двугранных углов [92] для оценки геометрического искажения молекул пентакоординированных силикатов. Этот метод позволяет оценить (в процентах) степень перехода реальной структуры от ТБП к КП. Например, для (LVIII) и (LIX) степени перехода ТБП→КП составляют 72,1 и 89,8% соответственно [91].

10. Органилтетрафторсиликаты

Атомы Si в обоих структурно изученных соединениях этого класса — бензилоксиметилтетрафторсилкате 1,10-фенантролина (LX) [93] и в фенилтетрафторсилкате тетрапропиламмония (LXI) [94] — образуют сходные тригонально-бипирамидальные системы с органическими лигандами в экваториальных положениях.



Аксиальные связи Si—F (1,686 и 1,662(1) Å) в соединении (LX) на 0,05—0,06 Å длиннее экваториальных (1,615 и 1,621(1) Å). Приблизительно такая же картина наблюдается и в анионе (LXI), где это различие составляет 0,067 Å. Аксиальные расстояния Si—F в анионах (LX) и (LXI) даже больше, чем в производных гексакоординированного Si (см. ниже). Например, в бипиридинкремнийтетрафториде длина связи Si—F_a составляет 1,656(3) Å, а связи Si—F_e 1,630(2) Å [95].

В молекуле (XLIV) аксиальная связь Si—F (1,602(2) Å) также длиннее экваториальных (1,582 и 1,585(2) Å), но это различие меньше,

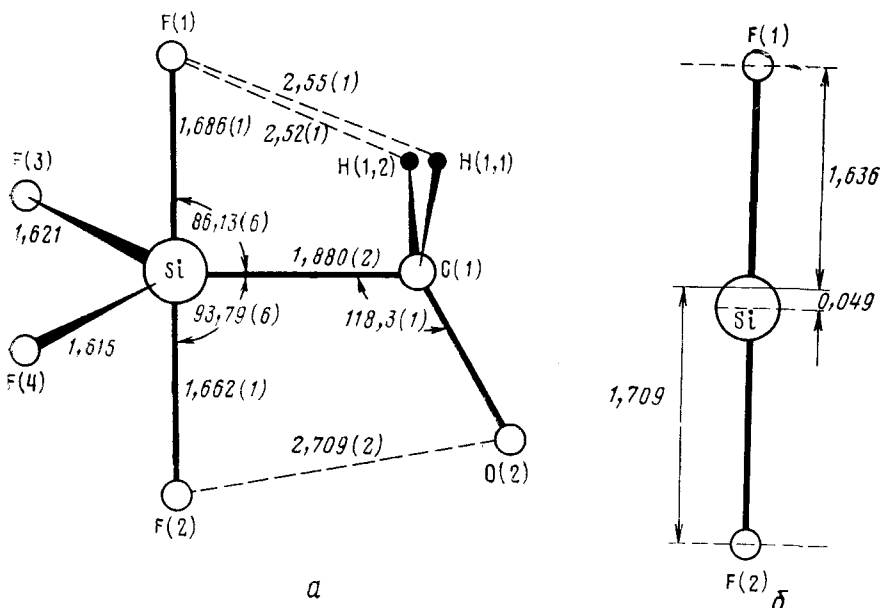


Рис. 12. Координационное окружение атома Si в анионе (LX) (а) и смещение атомов F(1), Si и F(2) из экваториальной плоскости, проходящей через атомы F(3), F(4) и C(1) (сплошная горизонтальная линия) (б) [93]

чем в анионах (LX) и (LXI). В целом расстояния Si—F в соединении (XLIV) заметно короче, чем в анионах (LX) и (LXI), хотя они и превосходят расстояния Si—F в производных тетраэдрического кремния (например, 1,56 Å в SiF_4 или 1,55(1) Å в $\text{F}_3\text{SiOSiF}_3$ [93]).

Группировка F(1)—Si—F(2) в анионе (LX) фактически линейна (угол F(1)SiF(2) равен 179,74(5)°). В то время как в анионе (LXI) из-за наличия невалентных контактов типа $\text{F}_a \dots \text{H}-o(\text{Ph})$ (2,48 и 2,55 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов F и H 2,67 Å [40]) угол F_aSiF равен 174,6(2)°, как и в изоэлектронной соединении (LXI) молекуле PhPF_4 (174,0°) [96].

В анионе (LX) невалентные контакты F(1)...H (рис. 12, а) приводят к появлению заслоненной ориентации связей Si—F(2) и C(1)—O(2) (торсионный угол F(2)SiC(1)O(2) составляет 3,29(9)°). Однако такая координация аниона (LX) в свою очередь способствует появлению короткого контакта F(2)...O(2) (2,709(2) Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов O и F 2,99 Å [40]), что вызывает увеличение валентных углов F(2)SiC(1) и SiC(1)O(2). Последнее можно интерпретировать как смещение атома Si из экваториальной плоскости (рис. 12, б). В то же время смещение атома Si в сторону атома F(2) усиливает невалентные взаимодействия с участием атома F(1), что приводит к увеличению расстояния Si—F(1).

11. Комплексы с трехцентровой связью $\text{Mn}-\text{H}-\text{Si}$

Окислительное присоединение силанов HSiR_3 к 16-электронному координационно ненасыщенному комплексу марганца $\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}$; $\text{L}=\text{CO}, \text{PR}_3, \text{P}(\text{OR})_3, \text{CNR}$) приводит к образованию соединений $\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ с двухэлектронной трехцентровой связью $\text{Mn}-\text{H}-\text{Si}$. Они могут рассматриваться как «замороженные» интермедиаты этой реакции [97].

В комплексах этого типа «агостический» атом H [98] занимает мостиковое положение между атомами Mn и Si. В структуре $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiFPh}_2$ (LXII) расстояния Mn—H(1) и Si—H(1) по нейтронографическим данным равны 1,569(4) и 1,802(5) Å соответствен-

но (рис. 13) [99]. Найденное расстояние Si—H(1) заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Si и H (около 3,20 Å [40, 85]) и только на ~0,40 Å превышает длину ковалентной связи Si—H, которая, согласно данным электронографии и микроволновых спектров тетраэдрических производных силана, составляет $1,40 \pm 0,02$ Å. Расстояние Mn—H(1) в молекуле (LXII) оказалось даже несколько меньше расстояния Mn—H (1,601(16) Å) в $(\text{CO})_5\text{Mn—H}$, где H — концевой лиганд [100]. Расстояние Mn—Si (2,352(4) Å) в (LXII) приходится приблизительно на середину интервала изменения расстояний Mn—Si (2,254(1) — 2,461(7) Å) в комплексах типа $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn(H)SiR}_3$ с трехцентровой системой Mn—H—Si [99].

Атом Si в комплексе (LXII) за счет указанного взаимодействия Mn—H—Si приобретает пятерную координацию. Координационный по-

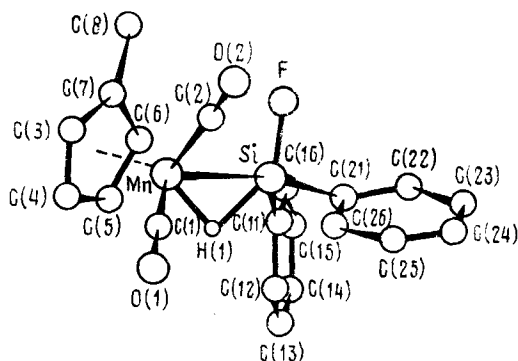
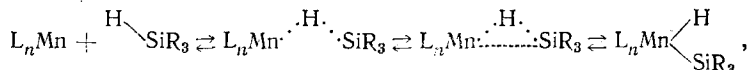


Рис. 13. Строение молекулы (LXII) [99]

лиэдр атома Si может быть описан как сильно искаженная тригональная бипирамида с атомами H(1) и F в аксиальных положениях (валентный угол H(1)SiF равен $148,8(2)^\circ$) и атомами Mn, C(11) и C(21) (см. рис. 13) в экваториальных положениях (MnSiC(11) $115,8(1)^\circ$, MnSiC(21) $117,3(1)^\circ$ и C(11)SiC(21) $109,0(1)^\circ$). Отсутствие заметного удлинения аксиальной связи Si—F в соединении (LXII) (1,634(3) Å по сравнению с 1,624(2) Å в $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeSiFPh}_2$ [99]) не противоречит такому описанию из-за большого различия электроотрицательностей апикальных атомов H и F.

Сравнение аддукта (LXII) с родственными комплексами $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mn(H)·SiR}_3$ показывает, что если заместители R приводят к укорочению расстояния Mn—Si, то при этом уменьшается и расстояние Mn—H, в то время как расстояние Si—H слегка увеличивается. Окислительное присоединение силана HSiR_3 к фрагменту $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ предположительно протекает по схеме



что согласуется с наблюдаемыми изменениями расстояний между атомами Mn, H и Si в ряду комплексов типа (LXII).

V. СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ С КООРДИНАЦИОННЫМИ ЧИСЛАМИ ОТ ШЕСТИ И ВЫШЕ

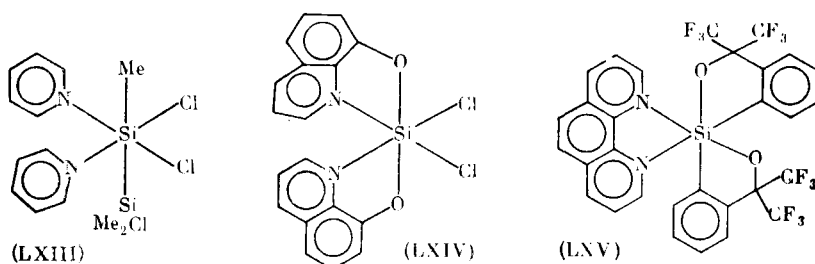
1. Производные гексакоординированного кремния

Известны только три структурно подтвержденных примера кремний-органических соединений с гексакоординированным атомом кремния (LXIII) — (LXV) [102—104].

Длины связей атома Si в его гексакоординированных производных (LXIII)—(LXV) [102—104] и их отличие от длин связей тетраэдрического кремния

Соединение	Аксиальная связь	$l, \text{\AA}$	$\Delta, \text{\AA}$	Экваториальная связь	$l, \text{\AA}$	$\Delta, \text{\AA}$
(LXIII)	Si—Si	2,367	0,03	Si—Cl	2,274	0,24
	Si—C	1,888	0,02		2,392	0,36
(LXIV)	Si—O	1,763	0,08	Si—N	2,007	0,28
					2,029	0,30
		1,766	0,09	Si—Cl	2,199	0,17
				Si—N	2,016	0,29
(LXV)	Si—O	1,772 (7)	0,09		2,014	0,28
				Si—C	1,940	0,07
	Si—C	1,93 (1)	0,06	Si—O	1,772 (7)	0,09
				Si—N	2,051 (9)	0,33
					2,089 (9)	0,36
				Si—C	1,91 (1)	0,04

Примечание. Типичные длины связей с участием тетраэдрического кремния: Si—Si 2,34 [1], Si—Cl 2,03 [89], Si—N 1,73 [66], Si—O 1,68 [81], Si—C 1,87 Å [1]. Разделение на аксиальные и экваториальные связи проведено по [102—104].



Строение этих соединений дает важную информацию для понимания структуры интермедиатов, образующихся в результате разнообразных превращений кремнийорганических соединений.

В соответствии с моделью гипервалентного связывания атом кремния в гексакоординированном состоянии образует две ковалентные и две трехцентровые четырехэлектронные связи [3]. Поэтому его координационный полиэдр должен представлять собой октаэдр с четырьмя экваториальными связями большей длины, чем аксиальные связи.

Как видно из табл. 6, экваториальные связи в молекулах (LXIII) и (LXIV) действительно более удлинены по сравнению с соответствующими связями тетраэдрического Si, чем аксиальные. Однако в случае молекулы (LXV) ситуация осложняется: удлинение экваториальных и аксиальных связей здесь одинаково. Эта структура может быть описана как тригональная бипирамида с фенантролиновым лигандом, занимающим одно координационное место. Такая трактовка согласуется со способностью комплекса (LXV) (согласно данным ЯМР ^1H) к энантиомерным и диастереомерным превращениям в растворе в результате диссоциации связей Si—N с фенантролиновым лигандом [104].

В отличие от соединений пентакоординированного Si, координация которого в большинстве случаев может быть описана приблизительно как [4+1] только с одной удлиненной аксиальной связью (например, связью Si←N в силатранах), в соединениях гексакоординированного Si обнаружено удлинение четырех (LXIII), трех (LXIV) или двух (LXV) экваториальных связей.

2. Кластер $[\text{Co}_9\text{Si}(\text{CO})_{21}]^{2-}$

Большие координационные возможности атома Si могут быть проиллюстрированы на примере кобальт-карбонильного кластера $[\text{Co}_9\text{Si}(\text{CO})_{21}]^{2-}$ с инкапсулированным атомом кремния (рис. 14) [105].

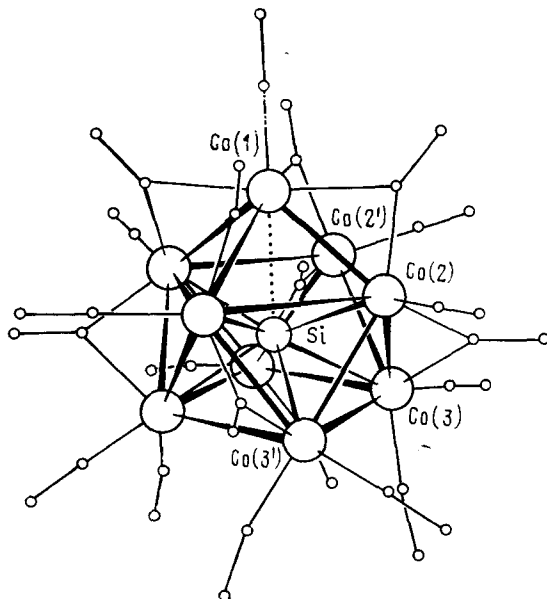


Рис. 14. Строение аниона $[\text{Co}_9\text{Si}(\text{CO})_{21}]^{2-}$ [105]. Вектор Si—Co(1) совпадает с кристаллографической осью четвертого порядка

Девять атомов Co образуют одношапочную тетрагональную антипризму с атомом Si, занимающим полость внутри антипризмы. Восемь расстояний Si—Co (ср. 2,299(2) Å) находятся в обычном для более простых соединений интервале длин связей Si—Co. Расстояние Si—Co(1) до атома шапки намного больше (2,527(4) Å) и может отвечать только слабому взаимодействию. Расстояния между атомами кобальта (Co(1)—Co(2), 2,613, Co(2)—Co(2') 2,940, Co(2)—Co(3) 2,688, Co(2)—Co(3') 2,593 и Co(3)—Co(3') 2,808(1) Å) указывают на значительное расширение каркаса из атомов Co при включении в него атома Si. Полость внутри правильной квадратной антипризмы из атомов Co (ковалентный радиус Co равен 1,35 Å) имеет радиус $\sim 0,85$ Å, что значительно меньше ковалентного радиуса атома Si (1,12 Å). Не удивительно, что попытка получения аналогичного кластера с инкапсулированием более крупного атома Ge ($r_{\text{Ge}}=1,22$ Å) оказалась неудачной [106]. Напротив, атом C, который имеет меньший размер ($r_{\text{C}}=0,77$ Å), образует стабильный инкапсулированный квадратно-антипризматический кластер $[\text{Co}_8\text{C}(\text{CO})_{18}]^{2-}$, в котором расстояния Co—Co составляют 2,47—2,59 Å [107].

3. Сэндвичевые комплексы кремния

Неожиданные результаты были получены при рентгеноструктурном исследовании недавно синтезированного декаметилсиликоцена $(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{Si}$ (LXVI) [108]. Это первый силандиил, стабильный в обычных условиях, и первый π -комплекс, где центральным атомом является Si. В кристалле (LXVI) имеется две кристаллографически независимые молекулы А и Б (А:Б=1:2, рис. 15). Одна из них находится в центре симметрии, другая — в общем положении (пространственная группа $C2/c$, $Z=12$). В молекуле А пентаметилциклопентадиенильные кольца антипараллельны, т. е. находятся в скрещенной конформации. Напротив, в молекуле Б при сохранении скрещенной конформации кольца образуют двугранный угол $25,3^\circ$. Если в молекуле А расстояния Si—C выравнены (ср. 2,42(1) Å), то в молекуле Б они неодинаковы и составляют 2,324(8) Å [Si(2)—C(22) и Si(2)—C(28)], 2,526(7) Å [Si(2)—C(25)] и 2,541(7) Å [Si(2)—C(26)]. Приблизительная собственная симметрия этой молекулы C_{2h} . В то же время расстояния от атомов Si до центров

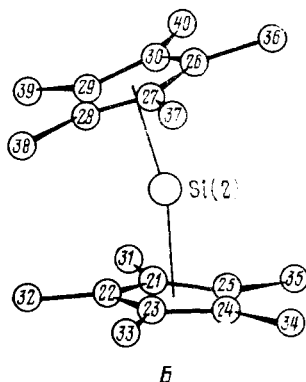
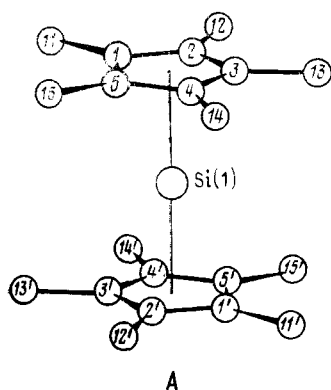


Рис. 15

Рис. 15. Строение кристаллографически независимых молекул (LXVI) в кристалле [108]: А — в центре симметрии, Б — в общем положении

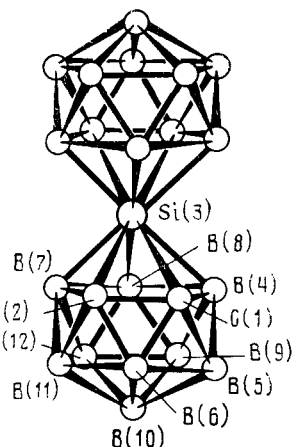


Рис. 16

Рис. 16. Строение центросимметричной молекулы (LXVIII) [110]

колец Me_5C_5 в молекулах А и Б очень близки (2,11 и 2,12 Å). Характер расположения молекул в кристалле (LXVI) показывает, что непараллельность колец Me_5C_5 в молекуле Б вызвана межмолекулярными взаимодействиями [108].

Интересно, что бис-[(1,2,4-триметилсил)циклопентадиенил]германий (LXVII) также существует в кристалле в виде двух конформеров [109], в которых близкие по величине углы $\text{Cr}-\text{Ge}-\text{Cr}$ мало отклоняются от линейного угла 180° (10,5 и $8,2^\circ$ соответственно). Расстояния $\text{Ge}-\text{Cr}$ (Cr — центр кольца) также почти одинаковы (2,250—2,256 Å), и расстояния $\text{Ge}-\text{C}$ для всех четырех независимых Cr -колец различаются очень мало (2,556—2,574 Å).

С использованием программы EENY2 была рассчитана конформационная энергия молекулы (LXVII) при варьировании угла $\text{Cr}-\text{Ge}-\text{Cr}$, углов наклона $\text{Ge}-\text{Cr}-\text{C}$, ориентации циклов и групп Me_5Si [109]. Оказалось, что конформация, реализующаяся в кристалле, действительно обладает низкой энергией, которая, однако, не имеет четкого минимума. Таким образом, не исключена возможность некоторых изменений молекулярной геометрии (LXVII) под действием поля кристалла.

Вторым подтверждением возможности существования стабильных π -комплексов кремния явилось рентгеноструктурное исследование сэндвичевого производного *о*-карборана — *коммо*-3,3-Si-(1,2- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$) ((LXVIII), рис. 16) [110]. Молекула (LXVIII) центросимметрична, следовательно, атом Si(3) находится на одинаковом расстоянии от плоскостей обоих координирующих его антипараллельных пятичленных C_2B_3 -циклов, но смещен относительно их центров к атомам B(8) и B(8'): Si—B(8) 2,05(1), Si—B(4) и Si—B(7) 2,14(1), Si—C(1) и Si—C(2) 2,22(1) Å. Таким образом, расстояния Si—C в (LXVIII) заметно меньше, чем в (LXVI).

Предложена модель связывания атома Si с дикарболлидными лигандами в (LXVIII) [111]. Эти лиганды в момент связывания характеризуются наличием комбинаций заполненных лигандных орбиталей (ЛО): a_g , a_u , e_{1g} и e_{1u} . Лигандные орбитали e_{1u} подходят по симметрии для связывающего взаимодействия с атомными орбиталями (АО) кремния p_x и p_y по π -типу, а a_u -ЛО взаимодействуют с p_z -АО атома Si по σ -типу. Если предположить участие в связывании d -АО кремния, то d_{xz} - и d_{yz} -АО кремния имеют подходящую симметрию для перекрывания с e_{1g} -ЛО по π -типу. Если же разность энергий этих АО и ЛО велика, две электронные пары атома Si остаются несвязывающими, а электроны лигандов

остаются на e_{1g} -ЛО. Наконец, с a_g -ЛО могут взаимодействовать либо комбинация s - и d_{z^2} -АО, кремния, либо только s -АО, что приводит к σ -связыванию.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За последние годы получена обширная информация о структуре разнообразных кремнийорганических соединений, в которых реализуется отличная от тетраэдрической координация Si. Наиболее изученными из них безусловно являются силатраны. В последнее время нами получены данные о структуре N-(галогендиметилсилилметил)лактамов. В то же время другие классы соединений нететраэдрического кремния изучены недостаточно и представлены одной-двумя структурами.

Примечательно, что интерпретация строения органических соединений кремния с нетривиальной геометрией атома Si (дисилафосфорановые илнды, комплекс силэтилена с ТГФ и другие) оказывается затруднительной без возврата к представлениям о p_π — d_π -связывании с участием d -орбиталей атома Si. В то же время, если пользоваться данными прецизионного исследования распределения электронной плотности, как это было в случае 1-(трихлорсил)-1,2,3,4-тетрагидро-1,10-фенантролина и 1-фторсилатрана, то для объяснения механизма образования связей с участием пентакоординированного атома Si нет необходимости в рассмотрении его d -орбиталей.

Наиболее интересную для химии информацию дает анализ геометрии соединений с расширенной координацией атома Si как промежуточных форм в химических реакциях. Структурные корреляции для ряда рассмотренных соединений изучены в разной степени. Наиболее подробно они исследованы для N-(галогендиметилсилилметил)лактамов (реакции S_N2) и фенилспиросиликатов (псевдовращение Берри).

Таким образом, структурные исследования производных нететраэдрического кремния не только углубляют наши представления о координационных и валентных возможностях этого элемента, но и имеют определенное общее значение для моделирования и картирования путей реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shklover V. E., Struchkov Yu. T.//J. Organometal. Chem. 1987. V. 322. P. 269.
2. Shklover V. E., Struchkov Yu. T.//Advances in organosilicon chemistry/Ed. Voronkov M. G. Moscow: MIR, 1985. P. 11.
3. Tandura S. N., Voronkov M. G., Alekseev N. V.//Topics Current Chemistry. Heidelberg: Springer, 1986. V. 131. P. 101.
4. Hencsei P., Parkanyi L.//Reviews on silicon, germanium, tin and lead compounds/Ed. Gielen M. Tel-Aviv: Freund Publishing House, 1985. P. 191.
5. West R., Fink M. J., Michalczyk M. J., De Yung D. J.//Organosilicon biorganic chemistry/Ed. Sakurai H. N. Y.: John Wiley and Sons, 1985. P. 3.
6. Brook A. G.//Ibid. P. 15.
7. Wiberg A.//Ibid. P. 25.
8. Wiberg N., Wagner G., Müller G.//Angew. Chem. Int. Ed. 1985. V. 24. P. 229.
9. Wiberg N., Wagner G., Müller G., Riede J.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 271. P. 381.
10. Brook A. G., Nyburg S. C., Abdesaken F. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 5667.
11. Schaefer H. F.//Account. Chem. Res. 1982. V. 15. P. 283.
12. Овчинников Ю. Е., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. и др.//Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 6. С. 125.
13. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т.//Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 518.
14. Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Kudiyakov N. M., Voronkov M. G.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 303. P. 83.
15. Ovchinnikov Yu. E., Shklover B. E., Struchkov Yu. T. et al.//Z. anorg. und allgem. Chem. 1985. B. 523. S. 14.
16. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Левицкий М. М., Жданов А. А.//Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 6. С. 120.
17. Fink M. J., Michalczyk M. J., Haller K. J. et al.//Chem. Commun. 1983. P. 1010.
18. West R., Fink M. J., Michl J.//Science. 1981. V. 214. P. 1343.
19. Baxter S. G., Mislow K., Blount J. F.//Tetrahedron. 1980. V. 36. P. 605.
20. Hitchcock P. B., Lappert M. F., Miles S. J., Thorne A. J.//Chem. Commun. 1984. P. 480.
21. Fink M. J., Michalczyk M. J., Haller K. J. et al.//Organometallics. 1984. V. 3. P. 793.
22. Daubel R., Kari R. E., Poirier R. A. et al.//J. Mol. Struct. 1978. V. 50. P. 115.

23. Poirier R. A., Goddard J. D.//Chem. Phys. Lett. 1981. V. 80. P. 37.
24. Fjeldberg T., Haaland A., Lappert M. F. et al.//Chem. Commun. 1982. P. 1407.
25. Pauling L.//Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1983. V. 80. P. 3871.
26. Fritz G., Braun U., Schick W. et al.//Z. anorg. und allgem. Chem. 1981. B. 472. S. 45.
27. Бокій Н. Г., Стручкова Ю. Т., Калинин А. Е. и др.//Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1977. С. 56 (Итоги науки и техники).
28. Allmann R.//Monatsh. Chem. 1975. B. 106. S. 779.
29. Hönle W., Schnering H. G.//Z. anorg. und allgem. Chem. 1978. B. 464. S. 171.
30. Buttrus N. H., Eaborn C., Gupta S. H. et al.//Chem. Commun. 1986. P. 1043.
31. West R., De Yong D. J., Haller K. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 4942.
32. Masamune S., Murakami S., Tobita H.//Ibid. 1983. V. 105. P. 7776.
33. Ishikawa M., Sugisawa M., Higuchi T. et al.//Organometallics. 1983. V. 2. P. 174.
34. Masumune S., Hanazawa T., Murakami S. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 1150.
35. Schäfer A., Weidenbruch M., Peters K., Schnering H. G. v.//Angew. Chem. Int. Ed. 1984. V. 23. P. 302.
36. Wiberg N., Schuster H., Simon A., Peters K.//Ibid. 1986. V. 25. P. 79.
37. Jones R., Williams D. J., Kabe Y., Mesamune S.//Ibid. 1986. V. 25. P. 173.
38. Fink M. J., Haller K. J., West R., Michl J.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 822.
39. Michalczyk M. J., Fink M. J., Haller K. J. et al.//Organometallics. 1986. V. 5. P. 531.
40. Bondi A.//J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 441.
41. Shklover V. E., Strutschkow Y. T., Guselnikov L. E. et al.//Z. anorg. und allgem. Chem. 1983. B. 501. S. 153.
42. Шкловер В. Е., Адьясурен Р., Котрелев Г. В. и др.//Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. С. 94.
43. Halder T., Schwarz W., Weidlein J., Fischer P.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 246. P. 29.
44. Ovchinnikov Yu. V., Shklover V. E., Struchkov Yu. T. et al.//Ibid. 1988. V. 347. P. 33.
45. Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Rodin O. G. et al.//Ibid. 1984. V. 266. P. 117.
46. Shklover V. E., Ovchinnikov Yu. E., Struchkov Yu. T. et al.//Ibid. 1986. V. 301. P. 273.
47. Ovchinnikov Yu. E., Shklover V. E., Struchkov Yu. T. et al.//Ibid. 1985. V. 290. P. 25.
48. Barrow M. J., Ebsworth E. A. V.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. P. 211.
49. Rudman R., Hamilton W. C., Novick S., Goldfarb T. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 5157.
50. Sujishi S., Witz S.//Ibid. 1954. V. 76. P. 4631.
51. Blake A. J., Ebsworth E. A. V., Welch A. J.//Acta crystallogr. C. 1984. V. 40. P. 895.
52. Bürgi H.-H.//Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 2321.
53. Bürgi H.-B.//Angew. Chem. Int. Ed. 1975. V. 14. P. 460.
54. Anderson D. G., Blake A. J., Gradock S. et al.//Ibid. 1986. V. 25. P. 107.
55. Sawtzki G., Schnering H. G.//Chem. Ber. 1976. B. 109. S. 3728.
56. Kliebisch U., Starke D., Sheldrick H. G.//Angew. Chem. Int. Ed. 1986. V. 25. P. 915.
57. Мачарашвили А. А., Байков Ю. И., Крамарова Е. П. и др.//Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 4. С. 107.
58. Parkanyi L., Hencsei P., Bitatsi L.//J. Organometal. Chem. 1982. V. 232. P. 315.
59. Мачарашвили А. А., Шкловер В. Е., Стручков В. П., Барышок В. П.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. С. 1123.
60. Macharashvili A. A., Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Likevics E.//J. Organometal. Chem. 1988. V. 349. P. 23.
61. Parkanyi L., Simon K., Nagy J.//Acta crystallogr. B. 1974. V. 30. P. 2328.
62. Turley J. W., Boer F. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 4026.
63. Parkanyi L., Nagy J., Simon K.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 101. P. 11.
64. Овчинников Ю. Е., Ковязина Т. Г., Шкловер В. Е. и др.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. С. 108.
65. Parkanyi L., Hencsei P., Bitatsi L. et al.//Polyhedron. 1985. V. 4. P. 243.
66. Glidewell C., Rankin D. W. H., Pobietto A. G., Sheldrick G. M.//J. Mol. Struct. 1970. V. 6. P. 231.
67. Jurkschat K., Tzschach A., Meunier-Piret J. et al.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 317. P. 147.
68. Атовмян Л. О., Блейделис Я. Я., Кемме А. А., Шибаева Р. П.//Там же. 1970. Т. 11. С. 318.
69. Гуркова С. Н., Тандура С. Н., Кисин А. В.//Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 4. С. 101.
70. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Сорокин Н. С., Воронков М. Г.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. С. 615.
71. Демидов М. П., Шкловер В. Е., Фролов Ю. Л. и др.//Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 4. С. 103.
72. Shklover V. E., Demidov M. P., Zelbst E. A. et al.//VII Intern. Meeting on Organosilicon Chem.: Abstr. Kyoto, 1984. P. 243.
73. Кемме А. А., Блейделис Я. Я., Пестунович В. А. и др.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. С. 688.
74. Parkanyi L., Hencsei P., Bitatsi L., Müller T.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 269. P. 1.
75. Najue Z., Yumin L.//Intern. Symp. Molecular Structure: chemical reactivity and biological activity: Abstr. China, 1986. P. 272.
76. Kurpe E., Liepins E., Lukevics E.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 258. P. 131.
77. Чукланова Е. Б., Гусев А. И.//Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 6. С. 147.

78. Klebe G., Bats J. W., Fuess H.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 5202.
79. Kvick A., Thomas R., Koetzle T. F.//Acta crystallogr. B. 1976. V. 32. P. 224.
80. Зельбст Е. А., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. и др.//Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. С. 1369.
81. Зельбст Е. А., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. и др.//Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 3. С. 82.
82. Shklover V. E., Macharashvili A. A., Ovchinnikov Yu. E., Struchkov Yu. T.//X Europ. Crystallogr. Meeting: Abstr. Wroclaw, 1986. P. LA-09.
83. Овчинников Ю. Е., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. и др.//Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 6. С. 125.
84. Мачарашвили А. А., Бауков Ю. И., Крамарова Е. П. и др.//Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 5. С. 114.
85. Bondi A.//J. Phys. Chem. 1986. V. 70. P. 3006.
86. Onan K. D., McPhail A. T., Yoder C. H., Hillard R. W.//Chem. Commun. 1978. P. 209.
87. Macharashvili A. A., Shklover V. E., Struchkov Yu. T. et al.//J. Organometal. Chem. 1987. V. 340. P. 23.
88. Boer F. P., Van-Remoortere F. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 801.
89. Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Садова Н. И.//Определение геометрической структуры свободных молекул. М.: Химия, 1978. С. 184.
90. Berry R. S.//J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 933.
91. Holmes R. R., Dau R. O., Harland J. J. et al.//Organometallics. 1984. V. 3. P. 341.
92. Holmes R. R., Deiters J. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 3318.
93. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Губанова Л. И., Воронков М. Г.//Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 1. С. 118.
94. Schomburg D.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 221. P. 137.
95. Adley A. D., Bird P. H., Fruser A. R., Onyszcuk M.//Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 1402.
96. Ditterbrandt C., Oberhammer H.//J. Mol. Struct. 1980. V. 63. P. 227.
97. Speier J. L.//Adv. Organometal. Chem. 1979. V. 17. P. 407.
98. Brookhart M., Green M. L. H.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 250. P. 395.
99. Wörle B.//Ibid. 1986. V. 306. P. 303.
100. La Placa S. J.//Inorg. Chem. 1969. V. 8. P. 1928.
101. Schubert U., Kraft G., Walter E.//Z. anorg. und allgem. Chem. 1984. B. 519. S. 96.
102. Sawitzky G., Schnering H. G.//Chem. Ber. 1976. B. 109. S. 3728.
103. Klebe G., Qui D. T.//Acta crystallogr. C. 1984. V. 40. P. 476.
104. Farnham W. B., Whitney J. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3992.
105. Mackay K. M., Nicholson B. K., Robinson W. T., Sims A. W.//Chem. Commun. 1984. P. 1276.
106. Groft R., Duffy D. N., Nicholson B. K.//J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1982. P. 1023.
107. Albano V. G., Chini P., Martinengo S., Sansoni M.//J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1978. P. 463.
108. Jutzi P., Kanne D., Krüger C.//Angew. Chem. Int. Ed. 1986. V. 25. P. 184.
109. Jutzi P., Schlüter E., Hursthouse M. B. et al.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 299. P. 285.
110. Rees W. S., Schubert D. M., Knobler C. B., Hawthorne M. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 5369.
111. Hosmane N. S., Meester P. de, Siriwardane U. et al.//Chem. Commun. 1986. P. 1421.

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва
Иркутский институт органической химии СО АН СССР