

УДК 541.63

© 1990 г.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Тимофеева Т. В., Стручков Ю. Т.

Рассмотрены результаты использования механической модели молекулы для расчетов конформации и конформационных превращений молекул элементоорганических и металлоорганических соединений. Сопоставляются конформационные особенности молекул углеводородов и их элементоорганических аналогов. Описано современное состояние и перспективы использования механической модели для расчетов молекул π -комплексов и металлокластеров.

Библиография — 134 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	551
II. Механическая модель молекулы	552
III. Конформационные расчеты элементоорганических молекул	553
IV. Конформационные расчеты металлоорганических молекул	572
V. Заключение	585

I. ВВЕДЕНИЕ

Задача конформационного анализа в широком понимании состоит в изучении относительного расположения частей молекулы и возможностей изменения этого расположения, происходящего без разрыва химических связей, а также в поиске зависимости реакционной способности молекул от их конформации. Такой анализ включает рассмотрение как геометрических (длин связей, валентных и торсионных углов, невалентных контактов), так и энергетических характеристик молекул (относительных энергий конформеров и изомеров, барьеров внутреннего вращения и др.). При изучении конформаций используют экспериментальные и расчетные методы, причем доступность последних значительно возросла в связи с существенным развитием вычислительной техники.

Основными экспериментальными методами изучения конформации молекул в настоящее время являются рентгеноструктурный анализ (РСА) и нейтронография (для молекул в кристаллическом состоянии), ЯМР (для молекул в жидком состоянии), газовая электронография (ГЭ) и спектральные методы (для молекул в газообразном состоянии). Все указанные методы имеют свои преимущества и ограничения, причем наиболее существенным ограничением является то, что результаты изучения строения молекул в одном из фазовых состояний (особенно для конформационно нежестких молекул) не могут быть перенесены на другое фазовое состояние без дополнительного (чаще всего расчетного) анализа.

Расчетными методами изучения конформации молекул сейчас являются полуэмпирические и неэмпирические квантовохимические методы, а также эмпирические, которые используют механическую модель молекулы (МММ)¹, базирующуюся на атом-атомном приближении.

Возможность рассмотрения широкого круга объектов и существенная экономия машинного времени (по сравнению с квантовохимическими методами) позволила МММ завоевать в настоящее время значительное

¹ Для названия расчетов такого типа в зарубежной и советской литературе используют ряд эквивалентных терминов: «молекулярная механика», «расчеты с использованием силового поля» и др.

место в ряду других методов, использующихся для изучения молекулярных конформаций. Для простых органических молекул МММ начала использоваться около 40 лет назад [1, 2] и сейчас чрезвычайно широко применяется в органической и биоорганической химии [3—6]. В координационной химии МММ также используется достаточно давно [7, 8]. В этих областях метод, пройдя период своего методического становления и развития, используется для решения конкретных химических задач. В настоящей работе впервые обобщен материал о новых областях применения МММ для изучения конформационных особенностей элементоорганических и металлоорганических молекул (в частности, π -комплексов), которые только в последние годы получили значительное развитие.

II. МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЫ

Механическая модель молекулы является эмпирическим приближением, базирующимся на принципе Борна — Оппенгеймера, который позволяет отдельно рассматривать движение ядер и электронов. В рамках этой модели молекула рассматривается как система взаимодействующих атомов, причем внутримолекулярные невалентные взаимодействия имеют центральный характер. Для каждого типа атомов существуют «идеальные» значения валентных углов и длин связей, отклонения от которых требуют затрат энергии. Чтобы воспроизвести экспериментальные значения двугранных углов и барьеров вращения вокруг связей в молекулах, модель обычно дополняют так называемой торсионной составляющей, характеризующей энергетические затраты, вызванные отклонением от оптимальной взаимной ориентации фрагментов молекул, соединенных химической связью. В случае необходимости в модели учитывают также энергию электростатических взаимодействий, водородных связей и др.

Таким образом, конформационную энергию молекулы (представляющую собой часть ее полной энергии, зависящую от конформации) можно записать в виде

$$U_{\text{конф}} = U_{\text{невал}} + U_{\text{св}} + U_{\text{угл}} + U_{\text{торс}} + U_{\text{эл}} + \dots$$

Здесь энергия невалентного взаимодействия ($U_{\text{невал}}$) представляет собой сумму парных взаимодействий всех атомов (атом-атомное приближение) и чаще всего описывается потенциалами Леннард-Джонса («6-12») или Букингема («6-expr»):

$$U_{\text{невал}} = -Cr^{-6} + Ar^{-12},$$

$$U_{\text{невал}} = -Cr^{-6} + A \exp(-Br),$$

где r — межатомные расстояния, A , B и C — эмпирические константы, получаемые, например из вириальных коэффициентов и равновесных межатомных расстояний для инертных газов.

Члены $U_{\text{св}}$ и $U_{\text{угл}}$ представляют собой энергии, необходимые для деформации всех имеющихся в молекуле связей и валентных углов от идеальных значений (l_0 и θ_0), в качестве которых часто берут среднестатистические², до реальных (l и θ) значений. Для малых деформаций, обычно наблюдаемых при изменении конформации, справедлив закон Гука (гармоническое приближение):

$$U_{\text{св}} = 0,5 K_l (l - l_0)^2,$$

$$U_{\text{угл}} = 0,5 K_\theta (\theta - \theta_0)^2,$$

где K_l и K_θ — константы упругости связей и углов, полученные из колебательных спектров простых молекул. Торсионная энергия ($U_{\text{торс}}$) записывается в виде

$$U_{\text{торс}} = 0,5 U_0 (1 + \cos n\varphi),$$

² Среднестатистические значения геометрических параметров рассчитывают для изолированных молекул в газовой фазе по данным ГЭ или для молекул в кристалле по данным РСА, обобщенным в Кембриджском банке структурных данных.

где U_0 — торсионная постоянная (имманентный барьер), подбираемая на основе экспериментальных или квантовохимических данных о барьерах внутреннего вращения, φ — двугранный (торсионный) угол для k -й связи, n — кратность барьера вращения.

Энергия электростатических взаимодействий ($U_{эл}$) учитывается довольно редко, иногда в диполь-дипольном или, чаще, в монопольном приближении:

$$U_{эл} = q_i q_j / \epsilon r_{ij},$$

где q_i и q_j — заряды на i -м и j -м атомах (получаемые из квантовохимического расчета), находящихся на расстоянии r_{ij} друг от друга, ϵ — диэлектрическая постоянная (обычно $\epsilon = 1$).

Геометрия изолированной (свободной) молекулы отвечает минимуму конформационной энергии. Таким образом, установление оптимальной молекулярной конформации заключается в поиске минимума $U_{конф}$.

В зависимости от формы представления координат атомов в молекуле (декартовы или координаты, выраженные через длины связей, валентные и торсионные углы — так называемая «древовидная схема») используют разные способы минимизации $U_{конф}$, с подробным описанием которых можно ознакомиться в монографиях [3, 4]. В общем случае задача установления оптимальной геометрии молекулы сводится к поиску минимума функции $(3N-6)$ переменных, где N — число атомов в молекуле. Однако довольно часто большую часть геометрических параметров молекулы можно зафиксировать, и тогда задача упрощается и сводится к сканированию значений $U_{конф}$ по нескольким переменным (построение соответствующих графиков и конформационных карт). Понятно, что поиск минимума $U_{конф}$ по всем переменным возможен лишь для молекул с не очень большим числом атомов — до ~ 100 , в то время как при ограничении числа параметров может быть рассмотрена конформация очень больших молекул, например белков. При этом в первом случае обычно молекулу задают в декартовой системе координат, а во втором — с использованием «древовидной схемы». Оба указанных способа задания геометрии и соответствующие пути поиска минимума $U_{конф}$ реализованы в большом числе программ для ЭВМ. Первый из упомянутых способов реализован, например, в широко употребляемых программах MM2 и MMP2 Аллинджера и сотр. [4] и программе MOLBD3 Бойда [9], второй — в программе ЕСЕРР Шераги и сотр. [10] для расчета пептидных структур.

Мы не будем подробно останавливаться на подборе параметров для конформационных расчетов. Укажем только, что наиболее распространенным методом нахождения параметров — постоянных в выражениях для составляющих $U_{конф}$ — является их подгонка, проводимая на серии простых однотипных соединений с целью достижения наилучшего согласия рассчитанных и экспериментальных данных (геометрических параметров молекул, барьеров внутреннего вращения и т. п.) или аналогичных данных, полученных в ходе неэмпирического квантовохимического расчета. Сведения о конкретных наборах параметров, предложенных разными авторами для групп однотипных соединений, будут приведены в соответствующих разделах.

III. КОНФОРМАЦИОННЫЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Сходство в строении углеводородов и элементоорганических соединений, где один или несколько атомов С заменены на атомы элемента $X = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$, достаточно очевидно (тетраэдрическая координация атомов С и X, образование обычных σ -связей, отсутствие свободных электронных пар). Известно, однако, что конформационно молекулы углеводородов и их элементоорганических аналогов (линейных и циклических) могут существенно различаться. Это навело на мысль использовать МММ для расчетов конформаций таких молекул с целью выяснения

причин их сходства и различия [11—13]. Посмотрим на примере двух больших групп соединений, построенных из ациклических и циклических молекул, как удалось решить поставленную задачу.

1. Ациклические элементоорганические молекулы

В работах [11—13] были предложены параметры потенциалов для расчета элементоорганических молекул ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) и проведен ряд расчетов достаточно простых молекул с целью проверки пригодности предложенных параметров. Большинство расчетов относится к кремний-органическим молекулам [11, 12], так как они в большей мере охарактеризованы физико-химическими методами. Хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных позволило с уверенностью использовать предложенные параметры для проведения конкретных расчетов.

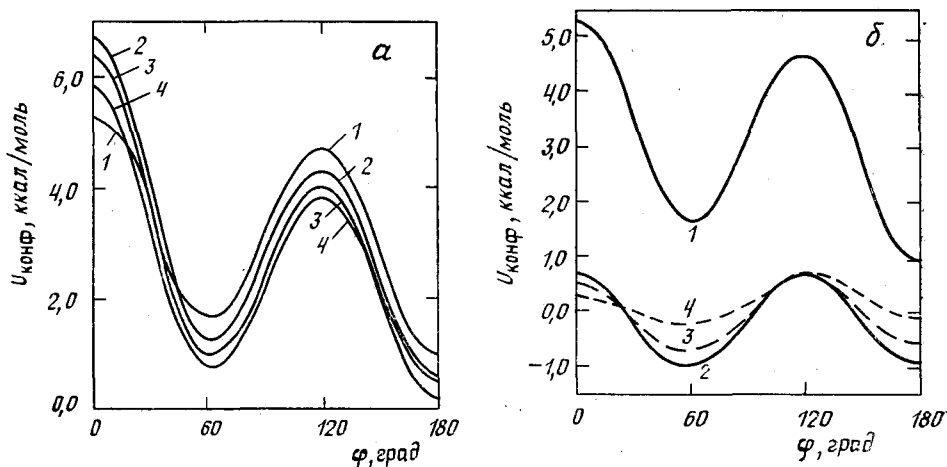


Рис. 1. Зависимость $U_{\text{конф}}$ от угла поворота вокруг центральной связи в молекулах $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{XH}_3$ (а) и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{XH}_2\text{CH}_3$ (б), где $X = \text{C}$ (1), Si (2), Ge (3) и Sn (4) [10]

В работе [13] рассмотрена относительная энергетическая выгодность конформеров и барьеры конформационных превращений в нескольких простых углеводородах и их элементоорганических аналогах, где один из атомов C заменен на атом X . Показано, что в соединениях типа MeXH_3 , Me_2XH_2 и Me_3XH при переходе от $X = \text{Si}$ к $X = \text{Ge}$ и Sn заметно уменьшается барьер вращения вокруг связи $\text{C}-X$, составляющий соответственно 1,6 ($X = \text{Si}$), 1,2 ($X = \text{Ge}$) и 0,65 ккал/моль ($X = \text{Sn}$). Это объясняется уменьшением вклада невалентных взаимодействий в величину барьера, что вызвано удлинением связи $\text{C}-X$, и одновременным уменьшением торсионной константы для этой связи, составляющей 0,5; 0,38 и 0,22 ккал/моль для $X = \text{Si}, \text{Ge}$ и Sn соответственно.

Введение элементоорганического заместителя при одном из атомов C мало влияет на величину барьера вращения вокруг связи $\text{C}-\text{C}$. Так, для молекул типа $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{XH}_3$ такие барьеры составляют 3,78; 3,87 и 3,98 ккал/моль для $X = \text{Si}, \text{Ge}$ и Sn соответственно.

Расчет позволил оценить [10] соотношение относительной энергии *гош*- (или скрещенной, $\varphi = 60^\circ$) и *анти*- (или трансoidной, $\varphi = 180^\circ$) конформаций (поворот вокруг центральных связей) для молекул $\text{MeCH}_2\text{CH}_2\text{XH}_3$ и $\text{MeCH}_2\text{XH}_2\text{Me}$. В первом случае (рис. 1, а) введение атома X в концевую группу не меняет конформацию молекулы по сравнению с *n*-бутаном, а лишь приводит к несколько большему различию в энергиях заслоненной и скрещенной конформаций. Это понятно, поскольку в данном случае центральная связь не меняется, а концевые группы сильнее «расталкиваются» в заслоненной конформации из-за их сближения, вызванного удлинением связей $\text{C}-X$ и $X-\text{H}$. Во втором случае

транс- и *гош*-конформеры $\text{MeCH}_2\text{XH}_2\text{Me}$ (в отличие от тех же конформеров *n*-бутана) близки по энергии (рис. 1, б). Это объясняется тем, что увеличение длины центральной связи в молекуле связано с увеличением вклада в $U_{\text{конф}}$ энергии притяжения между атомами H концевых метильных групп, что делает выгодным сближение этих групп, т. е. приближает по энергии *гош*-конформацию к *транс*-конформации.

В серии работ Мислоу и сотр. [14—19] рассматриваются не только относительная выгодность конформеров и величины барьеров вращения, но и механизм внутреннего вращения в молекулах, в частности, механизм вращения нескольких объемистых заместителей, находящихся у одного центрального атома С или Х. Так, в работе [19] проведен анализ

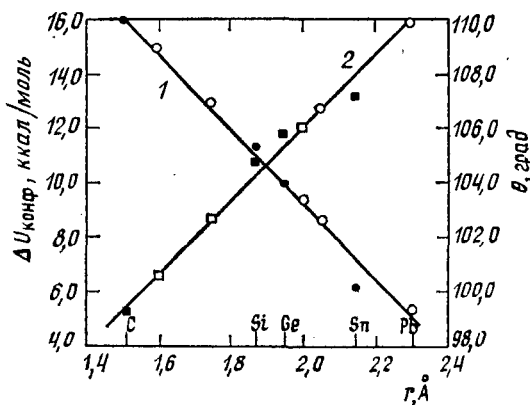
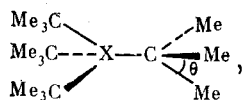


Рис. 2. Зависимость разности энергии $\Delta U_{\text{конф}}$ (1) между *T*- и *S*₄-конформерами и угла θ (2) от длины связи $\text{C}-\text{X}$ в молекулах $\text{X}(\text{CMe}_3)_4$, где $\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ [18]. Темные точки отвечают реальным структурам, светлые — модельным с промежуточными значениями длин связей $\text{C}-\text{X}$

вращения *трет*-бутильных групп в молекуле $\text{HSi}(\text{Bu-трет})_3$. Здесь возможны два механизма внутреннего вращения алкильных заместителей — независимого и взаимосвязанного, под которым понимают вынужденность одновременного поворота по крайней мере еще одного заместителя. В данном случае реализуется только взаимосвязанное вращение. При этом вращение *трет*-бутильных групп может осуществляться двумя путями: либо все три *трет*-бутильные группы одновременно находятся в скрещенной (*S*) ориентации (*SSS*, барьер вращения равен 5,1 ккал/моль) либо одна из групп находится в заслоненной (*E*), а две другие — в скрещенной ориентации (*ESS*, барьер — 6,8 ккал/моль). Близость величины второго барьера к экспериментально полученной по данным ЯМР величине $\Delta G^* = 6,1 \pm 0,3$ ккал/моль позволила авторам считать механизм внутреннего вращения типа *ESS* отвечающим реальной картине.

В работе [18] для двух рядов пространственно перегруженных молекул $\text{X}[\text{CMe}_3]_4$ и $\text{X}[\text{SiMe}_3]_4$, где $\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ и Pb , проведен расчет геометрических параметров молекул (следует заметить, что экспериментальные данные по молекулам первого типа отсутствуют) и сопоставление энергии их конформеров, описываемых симметрией *T* и *S*₄. Обобщенные результаты расчета молекул



где $\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$, представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что разность значений $U_{\text{конф}}$ для более энергетически выгодного (*T*) и менее выгодного (*S*₄) конформеров ($\Delta U_{\text{конф}}$) уменьшается с ростом атомного

номера центрального атома. В то же время происходит увеличение значения угла θ и его величина приближается к обычному тетраэдрическому значению. Для первого члена ряда ($X=C$), у которого пространственная перегруженность наиболее сильна, уменьшение этого угла довольно значительно. Та же тенденция изменения геометрических и энергетических параметров обнаружена и в ряду молекул вида $X[SiMe_3]_4$.

Поиск наиболее выгодных конформаций и анализ путей конформационных перестроек проведен и для арилзамещенных³ производных метана и силана [15, 16]. Для молекулы CPh_4 наиболее выгодной оказалась конформация симметрии D_{2d} , в то время как для $SiPh_4$ — конформация симметрии S_4 [15]. Авторы [15] указывают, что такой результат не был получен для этих соединений в предыдущих расчетах [20], так как авторы этих расчетов варьировали не все геометрические параметры молекул, а лишь значения торсионных углов вокруг связей $C-Ph$ или $Si-Ph$. Для молекул CR_4 и SiR_4 , где R — *o*-толил или 2,6-ксилил, наиболее выгодными оказались S_4 -конформеры [15]. Расчетный анализ

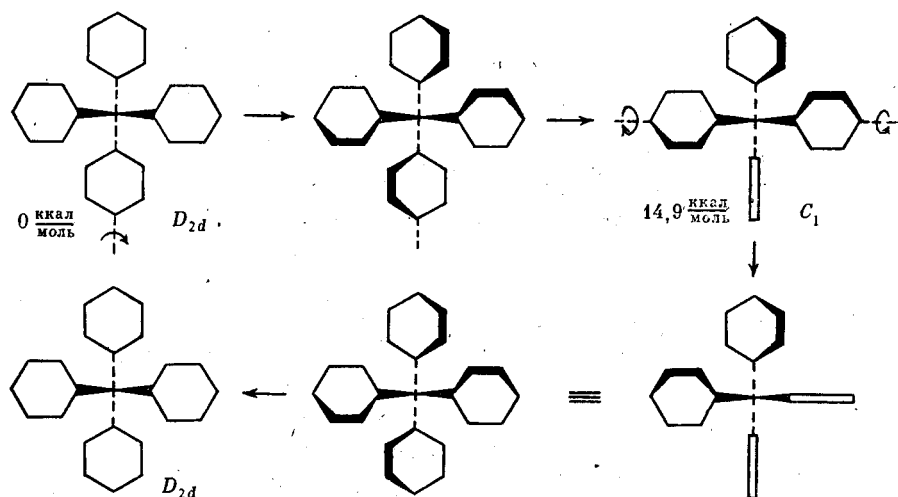


Рис. 3. Путь внутреннего вращения в тетрафенилметане [15]

механизма внутреннего вращения в молекулах этого типа показал [15], что вращение заместителей в этом случае, как и в случае *трет*-бутил-производного силана, не является независимым, и путь конформационного преобразования может быть представлен последовательностью конформеров, показанной на рис. 3. Хотя молекулы с *o*-толильными заместителями менее симметричны и для них возможно существенно большее число путей конформационных преобразований, однако для них наиболее выгодным оказался механизм вращения, аналогичный найденному для *Ph*-производных. Вычисленные значения барьеров внутреннего вращения заместителей для молекул $SiPh_4$ и $Si(o-CH_3C_6H_4)_4$, составляющие 14,9 и 19,6 ккал/моль соответственно, попадают в полученные экспериментально по данным ЯМР интервалы значений энергии активации процесса топоизомеризации.

Стереоризомеризация триарилзамещенных молекул рассмотрена в работе [14] на большом количестве примеров. В данном случае применяли упрощенный подход, в рамках которого для молекул $Z(Mes)_3$, где $Z=B, CH, SiH, GeH, N, P, As$; Mes — мезитил, в расчете использовали одни и те же параметры (как для молекулы $HC(Mes)_3$) и меняли лишь длину связи $Z-Mes$. Расчет путей одновременного внутреннего вращения одного, двух и трех заместителей (рис. 4) показал, что наиболее выгодным в данном случае является одновременное вращение двух арильных фрагментов. На рис. 5 сопоставлены вычисленные и экспери-

³ Параметры потенциалов для конформационных расчетов молекул со связью $Si-Ag$ приведены в работе [15].

ментальные значения барьеров вращения в упомянутых молекулах. Достаточно очевидно, что расчет правильно описывает качественное изменение величины барьера в зависимости от длины связи $Z-Mes$, однако не воспроизводит количественно экспериментальных значений. Последнее (завышение величин барьеров) авторы объясняют упрощенностью модели, а именно тем, что в ходе расчета не варьировали длины связей при центральном атоме Z в молекуле.

Галогензамещенные алкилсиланы типа $Si(CH_2Hal)_4$, $H_2Si(CH_2Hal)_3$ и $Hal_2Si(CH_2Hal)_2$, где $Hal=F, Cl, Br$, были рассмотрены в работах [21, 22]. Показано, что для тетразамещенных молекул [21] при любом Hal наиболее выгодной является конформация симметрии D_{2d} . Однако для разных галогенов ряды относительной выгодности конформеров различны: $D_{2d} > C_s > C_2 > C_1 > S_4$ для F , $D_{2d} > C_s > C_1$ для Cl и $D_{2d} > S_4$ для Br . Для диалкилзамещенных молекул $H_2Si(CH_2Hal)_2$ наиболее выгодна

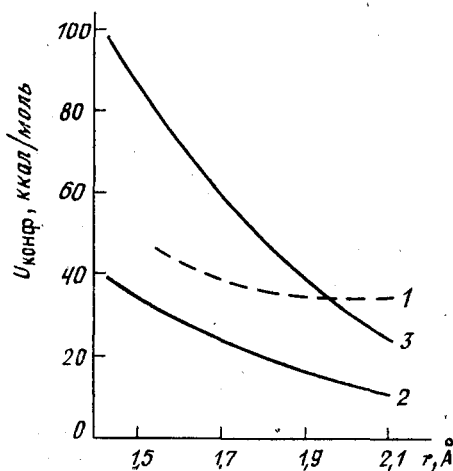


Рис. 4

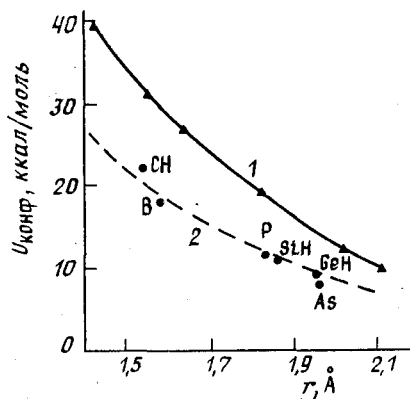


Рис. 5

Рис. 4. Рассчитанные энергии переходного состояния при различных механизмах стереоизомеризации молекул $Z(Mes)_3$: 1 — вращение одного мезитильного заместителя, 2 — двух и 3 — трех заместителей (r — длина связи $Z-C_{Mes}$) [14]

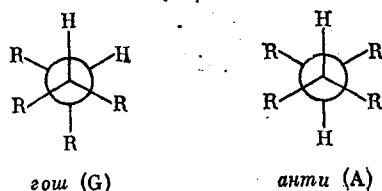
Рис. 5. Рассчитанные (1) и экспериментальные (2) величины энергии стереоизомеризации в молекулах $Z(Mes)_3$ (r — длина связи $Z-C_{Mes}$) [14]

конформация симметрии C_2 , а для $Hal_2Si(CH_2Hal)_2$ — конформация C_{2v} . Барьеры внутреннего вращения заместителей для молекул $H_2Si(CH_2Hal)_2$ согласно расчету составляют 5,7; 14,5 и 14,8, а для $Hal_2Si(CH_2Hal)_2$ — 2,2; 8,2 и 8,5 ккал/моль для F , Cl и Br соответственно.

Параметры, позволяющие применять механическую модель молекулы для расчета аллилсиланов, были предложены в работе [23]. Подбор параметров осуществлялся путем подгонки результатов расчетов с использованием МММ к результатам неэмпирических квантовохимических расчетов, проведенных в разных базисах. Торсионный потенциал вращения вокруг центральной связи во фрагменте $C=C-C-Si$ оказался достаточно обычным для вращения вокруг связи $C(sp^2)-C(sp^3)$. Минимальной энергии отвечает конформация аллилсилана с торсионным углом вращения вокруг центральной связи, равным $\sim 100^\circ$; величины *цис*- и *транс*-барьеров несколько различаются и по данным МММ (в согласии с квантовохимическими расчетами) составляют 2,09 и 2,75 ккал/моль соответственно.

Параметризация, которая позволяет проводить конформационные расчеты молекул, содержащих цепочки из нескольких атомов Si , описана Мислоу и сотр. в работе [24] и развита в более поздних работах, в частности в [25]. Наиболее простые представители этого ряда — тетра-

алкилзамещенные дисиланы типа $(R_2HSi)_2$, где $R=Me$, *трет*-Bu, Cy (циклогексил), рассмотрены в [26]. Для соединения с $R=Me$ энергии *гош*- и *анти*-конформаций



согласно расчету отличаются на 0,2 ккал/моль, а барьеры переходов $G \rightleftharpoons G$ и $G \rightleftharpoons A$ довольно малы: 0,97 и 1,34 ккал/моль соответственно. Для молекулы $[(\text{трет-Bu})_2HSi]_2$ зависимость $U_{\text{конф}}$ от угла поворота вокруг связи Si—Si показана на рис. 6. Видно, что в этом случае барьеры аналогичных конформационных преобразований существенно возрастают: 24,9 ккал/моль для $G \rightleftharpoons G^-$ и 15,1 ккал/моль для $G \rightleftharpoons A \rightleftharpoons A^- \rightleftharpoons G^-$, причем последнее значение близко к экспериментально найденному методом ЯМР ($\Delta G^\ddagger = 13,8 \pm 0,3$ ккал/моль). В случае $(\text{Cy}_2HSi)_2$, где число возможных конформеров существенно больше, чем в предыдущих случаях (45 *гош*- и 27 *анти*-форм), наиболее выгодным также оказался один из *гош*-конформеров, строение которого хорошо согласуется с найденным в кристалле с использованием РСА.

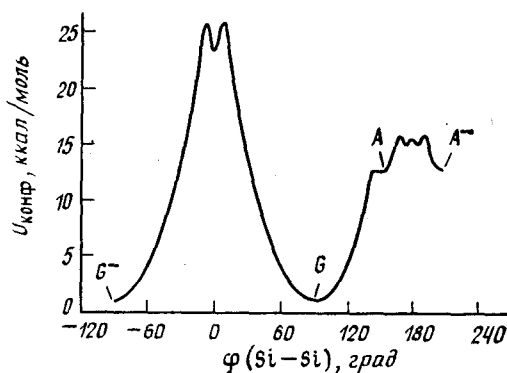


Рис. 6. Зависимость $U_{\text{конф}}$ от угла поворота вокруг связи Si—Si в молекуле $[(\text{трет-Bu})_2HSi]_2$ [26]

Стереохимия сходных тетраарилзамещенных дисиланов была изучена в работе [27] с использованием МММ, РСА и ЯМР. Оказалось, что для молекулы $(\text{Ph}_2HSi)_2$ энергии пяти G- и A-конформеров близки (энергии наиболее выгодных C_2 - и C_1 -конформеров составили $-7,12$ и $-6,68$ ккал/моль соответственно). Для молекул $(\text{Mes}_2HSi)_2$ *анти*-конформация (в отличие от описанных выше алкилпроизводных) становится заметно более выгодной ($U_{\text{конф}}(A) = 10,55$, $U_{\text{конф}}(G) = 13,08$ ккал/моль). Результаты расчета обеих молекул хорошо согласуются с данными ЯМР (в растворе у Ph-производного существует смесь конформеров, а у Mes-производного преобладает *анти*-форма симметрии C_2) и с результатами рентгеноструктурного исследования этих соединений, согласно которым оба производных в кристалле существуют в виде *анти*-конформеров.

Молекулы, содержащие цепочки из нескольких атомов Si, рассмотрены в работах [24, 25]. Изучение таких молекул является необходимым этапом на пути к установлению строения полимерных молекул силанов. Используемая в упомянутых работах параметризация и, следовательно, результаты расчетов несколько различаются. В табл. 1 проводится сопоставление результатов расчетов и имеющихся экспериментальных данных для рассмотренных молекул. Из таблицы видно, что результаты, полученные с параметризацией, предложенной в работе [25], несколько лучше согласуются с экспериментальными данными

Сопоставление результатов конформационных расчетов и экспериментальных данных для молекул силанов

Молекула	Конформация	$U_{\text{конф}}^{\text{отн}}$, ккал/моль		ΔU , ккал/моль (метод) *
		[24]	[25]	
Дисилан **	<i>S</i>	0,0	0,0	1,22 (ИК)
	<i>E</i>	1,20	1,20	
Гексаметилдисилан	<i>S</i>	0,0	0,0	—
	<i>E</i>	1,05	1,20	
Тетрасилан	<i>A</i>	0,10	0,31	0,0 (ЭСХА)
	<i>G</i>	0,0	0,0	
Декаметилтетрасилан	<i>A</i>	0,0	0,0	0,55 (ЯМР, ИК)
	<i>G</i>	0,12	0,55	

* Ссылки на экспериментальные работы см. в работе [25].

** По данным неэмпирического квантовохимического расчета [28] относительные энергии *S*- и *E*-конформеров составляют 0,0 и 3,8 ккал/моль соответственно.

Таблица 2

Относительные энергии различных конформеров полисилана и полидиметилсилана, ккал/моль

Конформер	Полисилан		Полидиметилсилан	
	[23]	[22]	[23]	[22]
<i>AA</i>	0,51	0,7	0,42	0,9
<i>AG</i>	0,21	0,4	0,00	0,8
<i>GG</i>	0,00	0,0	0,08	0,0
<i>G+G⁻</i>	0,41	0,4	см.*	38,4

* Большая величина, не вычислялась.

По-видимому, последнее обстоятельство послужило причиной того, что этот вариант параметров был использован для расчетов конформации полимерных цепей полисилана $\text{H}(\text{H}_2\text{Si})_n\text{H}$ и полидиметилсилана $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Me}$, описанных в работе [29]. В этой работе на примере расчета конформации молекулы полисилана с числом звеньев $n=30$, 10 и 5 был проведен анализ зависимости получаемых качественных результатов от длины рассматриваемой цепи. Оказалось, что минимальной длиной цепи, позволяющей моделировать все ее возможные конформации, является цепь с $n=5$. Пользуясь данными, полученными для цепи с $n=5$, можно достаточно полно описать конформацию цепей большей длины. Это позволило при изучении конформации полидиметилсилана рассматривать лишь фрагмент цепи с $n=5$. Такие расчеты были повторены в работе [30] с некоторыми ограничениями, заключавшимися в том, что учитывали только невалентную и торсионную составляющие энергии, а также в работе [31], где параметризация для силанов (для программы MM2) была откалибрована по результатам квантовохимических расчетов модельных молекул.

Результаты расчетов для цепи с $n=5$, приведенные в работах [29, 30] (табл. 2), а также в работе [31], хорошо согласуются между собой и указывают на наибольшую выгодность *GG*-конформера. Отметим, что приведенные ниже разности конформационных энергий *анти*- (плоский зигзаг) и *гош*-конформеров (спираль) для алкановых и силановых цепей [31] указывают на увеличение энергетической выгоды *гош*-конформера для силана и антиконформера для алкана с ростом длины цепи:

n	4	5	7	13	17	21	30
$\Delta U (\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$, ккал/моль	0,86	1,62	2,99	7,09	10,01	12,88	19,05
$\Delta U (\text{Si}_n\text{H}_{2n+2})$, ккал/моль	0,07	0,02	-0,16	-0,53	-0,83	-1,12	-1,82

В работе [30] проведен статистический анализ конформационной устойчивости полисилановых цепей. Как показал расчет, характеристическое отношение

$$C_{\infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} \langle r^2 \rangle_0 / nL^2,$$

где $\langle r^2 \rangle_0$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи, n — число звеньев и L — длина звена в цепи, для полисилана составляет 4,02, а для полидиметилсилана 12,2—15,0 (в зависимости от способа расчета конформационной энергии). Сопоставление этих величин со значениями C_{∞} для полиэтилена (6,7) и полидиметилсилоксана (6,4), указывает на меньшую гибкость молекулы полидиметилсилана по сравнению с указанными полимерами.

Влияние боковых заместителей на конформацию полисилановой цепи не изучалось расчетным путем, однако его можно проследить по экспериментальным работам, посвященным изучению строения полимеров типа $R-(SiR_2)_n-R$. Оказалось, что для полимера с $R=n$ -пентил характерна спиральная конформация цепи (спираль 7/3), а для $R=n$ -гексил — конформация плоского зигзага, которая стабилизируется, по-видимому, за счет регулярной упаковки боковых заместителей [32, 33]. Наличие протяженных фрагментов цепи с *транс*-конформацией, по мнению авторов работы [32], обуславливает необычные спектральные свойства гексилпроизводного (сдвиг полосы поглощения в низкочастотную область 370—380 нм), не наблюдавшиеся для его гомологов с $n < 6$.

С наличием в n -гексилпроизводном плоских *транс*-фрагментов связывают также его флуоресценцию в ближней УФ-области ($\lambda_{\max} = 300$ —400 нм) [34]. Экспериментальные данные и квантовохимические расчеты позволили предположить, что цепь в этой макромолекуле эффективно разбита на ряд плоских хромофоров, разделенных участками с *гош*-конформацией, между которыми происходит быстрый энергетический обмен [34].

Экспериментальные данные о строении дифенилзамещенных полисиланов вида $R-(SiPh_2)_n-R$ пока не получены, однако их конформацию можно охарактеризовать, основываясь на результатах РСА олигомеров с длиной цепи $n=4$ —7 [35, 36]. Оказалось, что с удлинением цепи олигомера конформация фенилзамещенных полисиланов изменяется от плоской к спиральной. Последнее (с учетом того, что цепь с $n=5$, как было показано выше, повторяет конформацию соответствующего полимера) позволяет предположить наличие фрагментов цепи со спиральной конформацией и в соответствующих полимерах.

2. Элементоорганические молекулы, содержащие циклические фрагменты

В ряде работ [12, 37—41] рассмотрено влияние элементоорганических заместителей на конформацию насыщенных циклических углеводородов, а также относительная выгодность различного расположения заместителей в них, в частности, экваториального (e) и аксиального (a). Как показал расчет [12], в монозамещенном циклогексане для элементоорганических заместителей, так же как и для органических, наиболее выгодным положением является экваториальное расположение, причем его энергетическая предпочтительность по сравнению с аксиальным (ΔE) для разных заместителей составляет:

R	Me	SiH ₃	Me ₂ CH	Me ₂ SiH	Me ₃ C	Me ₃ Si
ΔE , ккал/моль	1,77	1,26	2,05	1,94	5,41	3,41

Экваториальные заместители в этом случае практически не влияют на конформацию цикла, в то время как аксиальные приводят к некоторому его уплощению.

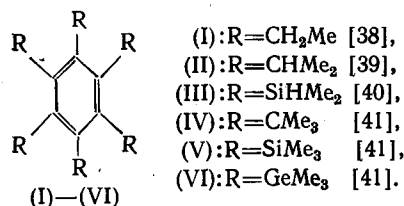
В 1,2-дизамещенных циклогексанах [37] для сравнительно небольших заместителей (Me, SiH₃) наиболее выгодным является диэкватори-

Относительные энергии 1,2-дизамещенных циклогексанов (ккал/моль)
по данным МММ и КХ-расчетов

Конформация	Me		SiH ₃		CMe ₃	SiMe ₃
	МММ	КХ	МММ	КХ	МММ	МММ
<i>e,a-цис</i>	1,62	1,96	0,78	1,16	5,29	1,80
<i>a,a-транс</i>	2,44	2,76	0,70	1,69	0,0	0,0
<i>e,e-транс</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	6,73	1,70
<i>твист-транс</i>	5,40	8,15	5,80	6,50	0,41	2,34

альное *транс*-расположение, на что указывают как расчеты с использованием МММ, так и неэмпирические квантовохимические (КХ) расчеты [37] (табл. 3). В случае объемистых заместителей более выгодна диаксиальная конформация (табл. 3). Однако, если для SiMe₃ это единственная выгодная конформация, то для CMe₃ к ней близка по энергии *твист*-конформация. Результаты расчета хорошо согласуются с данными ЯМР [36], согласно которым в растворе первого соединения присутствует один конформер, а в растворе второго — смесь двух конформеров.

Влияние объемистых заместителей, включающих элементы IV группы, на конформацию ароматического ядра в гексазамещенных бензолах, а также возможность и механизм внутреннего вращения таких заместителей, изучены в цикле работ Мислоу и сотр. [38—41]. Для решения поставленной задачи авторы сочетали экспериментальные методы (ЯМР и РСА) с расчетами. Рассмотрен ряд соединений вида



Согласно расчетам, находящимся в полном качественном согласии с данными РСА, этильный, изопропильный и диметилсилильный заместители не искажают плоского строения ароматического ядра. Однако такие искажения обнаруживаются при введении наиболее объемистого триметилгермильного заместителя. При этом в бензольном цикле заметно удлиняются связи C—C (до 1,418 Å), по сравнению с 1,384 Å в незамещенном бензоле, цикл приобретает конформацию уплощенного кресла, а расположение GeMe₃-заместителей, существенно (на ~0,9 Å) выходящих из средней плоскости центрального цикла, описывают как «суперкресло». Торсионные углы Ge—C—C—Ge составляют в среднем 57,1° (РСА), что хорошо согласуется с данными расчета. Та же тенденция в искажении бензольного цикла найдена по данным расчета и в молекулах (IV) и (V).

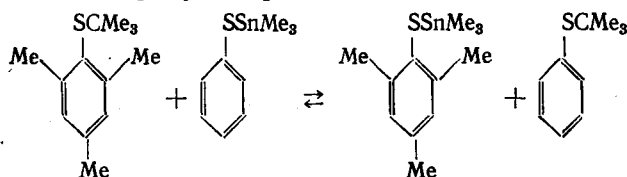
Конформация, отвечающая минимуму энергии для всех трех молекул с заместителями XMe₃ ((IV)—(VI)), описывается симметрией D_{3h}. Вторая возможная конформация для этих молекул, описываемая симметрией S₆, существенно (на 16—18 ккал/моль) менее выгодна.

Молекулы (I)—(III) характеризуются наличием большого числа конформеров (8 для (I) и 9 для (II) и (III)). Расчет их относительных энергий показал, что в случае (I) наиболее выгодная конформация описывается симметрией D_{3d} (чередующееся расположение Me-групп над и под плоскостью бензольного цикла), а в случае (II) и (III) — C_{6h}-конформация (атомы H заместителей лежат в плоскости цикла и занимают полость между Me-группами соседних заместителей). Расчет позволил также сделать заключения о механизме внутреннего вращения

заместителей в молекулах (I)—(III). Рассматривали две возможности — совместное (коррелированное) и «ступенчатое» (некоррелированное) вращение этильной, изопропильной и диметилсилильной групп. Второй вариант вращения позволяет выбрать путь конформационных преобразований с более низким барьером. Так, например, для молекулы (III) совместное вращение заместителей может осуществляться, согласно расчету, с энергетическим барьером ~ 90 ккал/моль, в то время как ступенчатое вращение — с барьером ~ 35 ккал/моль. Данные ЯМР⁴ для этого соединения дают величину барьера $\Delta G \geq 22$ ккал/моль. Значительно лучше согласуются величины барьеров вращения заместителей в молекулах (I) и (II): 11,8 и 15,7 (расчет) и 11,5 и 14,2 ккал/моль (эксперимент) соответственно. Это дает основание считать ступенчатый механизм внутреннего вращения в молекулах (I)—(III) доказанным.

Сопоставление оптимальной ориентации и барьеров внутреннего вращения заместителя R в молекулах типа AgSR ($\text{R} = \text{CH}_3$, CMe_3 , SnMe_3 и SnPh_3) проведено в работе [42]. Расчеты показали, что заместитель R обычно не лежит в плоскости ароматического фрагмента (двугранный угол $\text{C}—\text{C}—\text{S}—\text{R}$ составляет $80—90^\circ$). При $\text{Ag}=\text{Ph}$ возможно внутреннее вращение всех заместителей, кроме CMe_3 . При $\text{Ag}=\text{Mes}$ такое вращение маловероятно для заместителей всех типов.

В работе [42] проведен также расчет конформационной энергии исходных соединений и продуктов реакции обмена:



Оказалось, что обмен *трет*-бутильной группой, испытывающей большие пространственные затруднения, на триметилстанильную сопровождается уменьшением суммы $U_{\text{конф}}$ продуктов реакции по сравнению с суммой для исходных реагентов на ~ 8 ккал/моль, т. е. равновесие должно быть сдвинуто вправо.

Изучение конформационных особенностей насыщенных молекул с одним или несколькими атомами X в цикле проводилось в работах [11, 12, 43, 44]. Достаточно очевидно, что эти молекулы должны отличаться от соответствующих циклоалканов, в первую очередь, из-за неэквивалентности длин связей в цикле. Для силациклопентана относительная выгодность конформеров убывает в ряду [44]:

полукресло (C_2) — 8,42 ккал/моль \rightarrow конверт (C_s) — 11,77 ккал/моль \rightarrow плоская конформация (C_{3v}) — 14,23 ккал/моль,

причем рассчитанные значения геометрических параметров наиболее стабильного конформера (C_2) хорошо согласуются с экспериментальными данными о его строении в газовой фазе [45]. Введение метильных заместителей в разные положения силациклопентана (1-; 1,2-*цис*; 1,2-*транс*) не приводит к заметному изменению его конформации [44]. Следует упомянуть, что при отсутствии в цикле гетероатома (циклопента), конформации C_2 и C_s являются энергетически эквивалентными.

Для силациклогексана энергетическое различие наиболее выгодной конформации кресла и следующей по выгодности *твист*-конформации составляет (по разным данным) 3—4 ккал/моль [11, 43]. У силациклогексана, в отличие от циклогексана, цикл несколько уплощен в области атома Si и «сморщен» в области противолежащего атома C (эндоциклические углы при этих атомах согласно расчету [44] составляют $104,2$ и $113,5^\circ$ соответственно).

⁴ Измерение энергии внутреннего вращения провели методом динамического ЯМР на π -комплексах (I)—(III) с $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [41]. Считают [41], что стерическое влияние трикарбонилхрома мало и выводы о механизме вращения в изолированных молекулах C_6R_6 не изменятся.

Сопоставление энергии монозамещенных силациклогексанов [44] показало, что для 2-, 3- и 4-метилзамещенных наиболее выгодны экваториальные изомеры (их энергия меньше, чем аксиальных на 1,87; 1,66 и 1,27 ккал/моль соответственно). Для 1-метилсилациклогексана данные об относительной выгодности изомеров несколько расходятся — в работе [44] более выгодным считают аксиальный, а в [12] — экваториальный изомер (разность энергий 0,2 и 0,3 ккал/моль соответственно). Оба результата указывают, однако, на энергетическую близость этих изомеров.

Для циклических соединений рассматриваемого типа расчеты хорошо воспроизводят барьеры инверсии цикла. Так, для 1,1-диметилсилациклогексана расчет дает величину 5,46 ккал/моль, а эксперимент 5,5 ккал/моль (в аналогичном углеводороде соответствующие величины несколько выше — 8,99 и 10—11 ккал/моль).

В работе [44] было показано, что МММ можно использовать для установления взаимосвязи между строением и реакционной способностью соединений. Расчеты проведены на примере ряда циклических и полициклических молекул с одним атомом Si в цикле. Ранее считалось, что в таких соединениях процесс гидролиза связи Si—H в условиях основного катализа зависит от степени напряженности координационного узла, включающего атом Si, т. е., на языке молекулярной механики, от вклада $U_{\text{угл}}(\text{Si})$ в общую конформационную энергию. Для проверки этого предположения был проведен анализ корреляции между $U_{\text{угл}}(\text{Si})$ для нескольких молекул и характеристикой скорости реакции гидролиза (соответствующие данные приведены в табл. 4 и на рис. 7). Из графика, приведенного на рис. 7, видно, что напряженность угла при атоме Si линейно зависит от $\lg k_{\text{отн}}$, причем коэффициент корреляции (0,991) указывает на то, что такая связь имеет совсем не случайный характер.

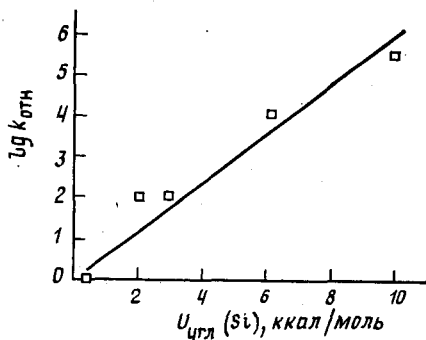
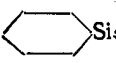
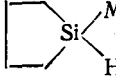
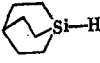
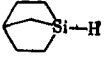
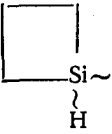


Рис. 7. Зависимость $\lg k_{\text{отн}}$ гидролиза SiH-группы от напряженности валентных углов при атоме Si [44]

Изучение экспериментальными и расчетными методами строения циклических и, в особенности, макроциклических полисиланов в большой степени определяется их необычными свойствами: образованием комплексов с переносом заряда, анион- и катион-радикалов, наличием поглощения в УФ-области [46].

Проведена серия конформационных расчетов [25, 47] циклических силанов $(\text{SiR}_2)_n$ с малыми циклами ($n=4\div 6$) и различными заместителями, в частности с R=H, Me, Cl, Br, I. Авторы сопоставили результаты расчетов с полученными ранее результатами расчетных и экспериментальных исследований. Полученные данные работ [25, 47] суммированы в табл. 5. Из таблицы видно, что для четырехчленных силановых циклов несколько более выгодной (как и для циклобутана) является складчатая конформация. Аналогичный результат для $(\text{SiH}_2)_4$, получен и в ходе неэмпирического квантовохимического расчета [48], согласно которому относительная выгодность D_{2d} -конформации по сравнению с D_{4h} -конформацией составляет 0,54—0,74 ккал/моль (расчеты в разных базисах). Такое различие в энергии указывает на конформационную нежесткость четырехчленных силановых циклов. О конформационной нежесткости 4-членных силановых циклов свидетельствуют и экспериментальные исследования. Так, по данным PCA, молекулы $(\text{SiMe}_2)_4$ [49] и $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ [50] плоские, а молекулы $[\text{Si}(\text{изо-Pr})_2]_4$ [51], $[\text{SiMe}(\text{Бу-трет})]_4$ [52] и $(\text{SiPh}_2)_4$ [53] — складчатые; углы перегиба в трех последних молекулах составляют 37,1, 37,0 и 12,8° соответственно. Для двух последних молекул расчет с использованием МММ

Напряженность углов при атоме Si и реакционная способность ряда
силанов в реакции гидролиза [44]

Молекула, конформация	Эндоциклические углы C—Si—C, град	U _{угл} (Si), ккал/моль	lg k _{отн}
 <i>a</i> <i>e</i>	104,6 104,9	0,4 0,4	0
	91,7	1,9	2
	102,2 102,2 102,2	2,1	2
	94,3 94,3 102,2	6,2	4
 <i>a</i> <i>e</i>	75,0 75,7	10,3 9,9	5,5

[47] привел к хорошему согласию экспериментальных и вычисленных геометрических параметров.

Для циклопентасиланов с различными заместителями, так же как и для цикlopentана, характерна энергетическая близость двух конформеров — *C*₁ и *C*₂. Для Ph-производного, строение которого было изучено в кристалле, была найдена промежуточная конформация [54].

Оптимальной конформацией циклогексасилана и его производных является кресло, что согласуется с экспериментальными данными для (SiH₂)₆ (ГЭ) [55], (SiMe₂)₆ (PCA) [56] и (SiMePh)₆ (PCA) [57]. Молекула циклогексасилана (согласно расчетам [24, 58, 59] и данным ГЭ [55]) менее уплощена, чем молекула циклогексана (валентные углы в циклах (SiH₂)₆ и (CH₂)₆ соответственно составляют 111,4 и 110,3°, торсионные углы — 54,9 и 57,9°). Это понятно, так как в молекуле (SiH₂)₆ связи в цикле существенно длиннее, чем в (CH₂)₆, и поэтому отталкивание групп, занимающих *гош*-положения, будет меньше в (SiH₂)₆, чем в (CH₂)₆ (по аналогии с нециклическим тетрасиланом).

Для семичленного циклосилана (SiMe₂)₇, по данным PCA и расчета [60], характерна конформация скрученного кресла (*TC*). Эта же конформация является наиболее выгодной и для циклогептана. Однако расчет показал, что относительная выгодность прочих конформеров⁵ (табл. 6), а также пути конформационных превращений (SiMe₂)₇ и его углеводородного аналога различны.

Еще большие структурные и энергетические различия с углеводородными аналогами отмечаются в работе [61] для молекулы (SiMe₂)₈. Это достаточно очевидно из сопоставления конформационных энергий (ккал/моль) ряда конформеров:

	<i>TCC</i>	<i>CC</i>	<i>CR</i>	<i>TBC</i>	<i>BC</i>	<i>TB</i>	<i>TC</i>	<i>C</i>	<i>BB</i>	<i>B</i>
(SiMe ₂) ₈ [61]	0,0	0,4	0,9	2,3	2,6	3,7	4,3	6,3	9,2	10,7
(CMe ₂) ₈ [62]	—	—	1,22	2,37	0,0	—	9,96	9,51	1,67	12,13

Авторы [61] указывают также на существенное увеличение валентных

⁵ Торсионные углы и общепринятые обозначения конформеров циклических молекул' (*C* — кресло, *B* — ванна, *TC* — скрученное кресло, *TB* — скрученная ванна, *CR* — корона, *BB* — ванна—ванна, *CC* — кресло—кресло, *TCC* — скрученное кресло—кресло, *TBB* — скрученная ванна—ванна и др.) подробно описаны в работе [63].

Таблица 5

Относительная конформационная энергия циклических силанов $(\text{SiR}_2)_n$, $n=4-6$ (ккал/моль)

Молекула	Конформация (симметрия)	Заместители							
		H [24]	H [25]	Me [24]	Me [25]	Ph [47]	Cl [25] *	Br [25] *	I [25] *
$(\text{SiR}_2)_4$	Складчатая (D_{2h})	—	0,0	—	—	—	0,0	0,0	0,0
	Плоская (D_{4h})	—	0,26	—	—	—	1,17	0,55	1,10
$(\text{SiR}_2)_5$	Конверт (C_s)	0,01	—	0,0	—	—	0,0	0,02	0,0
	Скрученная (C_2)	0,0	—	0,0	—	—	0,0	0,0	0,05
	Плоская (D_{5h})	0,44	—	0,44	—	—	2,08	3,54	4,90
$(\text{SiR}_2)_6$	Кресло (D_{3d})	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Скрученная ванна (D_2)	1,96	2,22	2,34	2,89	18,90	1,58	2,10	2,65
	Ванна (C_{2v})	2,32	2,49	3,83	4,14	—	2,34	3,47	4,88
	Скрученная (C_2)	4,14	3,49	4,11	4,23	—	3,44	2,34	5,07
	Конверт (C_s)	—	3,80	—	4,52	—	3,71	5,65	5,62

* Расчет проведен с учетом электростатической составляющей.

Таблица 6

Относительная энергия (ккал/моль) конформеров
(SiMe₂)₇ и (CH₂)₇ [60]

Конформер	(SiMe ₂) ₇	(CH ₂) ₇ *
ТС	0,0	0,0
С	0,9	0,63—1,58
ТВ	2,6	2,40—5,64
В	4,2	2,60—5,66
ТТ	2,9	8,1—9,6

* Приводится разброс значений по данным разных авторов, цитированных в [60].

углов в цикле при атомах Si (118—123°), превышающих равновесное значение (111,7°), то же отмечалось ранее и для (SiMe₂)₇ [60]. Эти результаты указывают, что по мере увеличения размера цикла различия в строении и конформационном поведении молекул циклических силанов и соответствующих углеводородов возрастают.

Молекулы с большим размером цикла менее изучены. Имеются данные о строении в кристалле молекул (SiMe₂)₁₃ и (SiMe₂)₁₆ [64]. Сопоставление их конформаций с углеводородными аналогами, в которых цикл чаще всего может быть «положен» на решетку алмаза, обнаруживает в обоих случаях заметные различия. Проведенный для молекулы (SiMe₂)₁₃ расчет геометрических характеристик гипотетических конформеров с «пятиугольной» или «треугольной» конформациями (конформер состоит из пяти или трех приблизительно плоских фрагментов), имеющих место в случае углеводородов (CR₂)₁₃, показал, что в случае циклосилана такие конформации реализоваться не могут, так как при этом возникают сокращенные контакты между метильными группами. Величины торсионных углов в циклах (SiMe₂)₁₃ и (SiMe₂)₁₆ существенно отличаются от значений, отвечающих *транс*- и *гош*-расположению звеньев, что еще раз указывает на большую конформационную гибкость силанов по сравнению с углеводородами.

Напомним, что в стандартном варианте МММ электронные эффекты (например, сопряжение) в явном виде не учитываются. Это обстоятельство позволяет использовать механическую модель для выявления тех случаев, где роль электронных эффектов (независимо от их природы) весьма значительна. Примером такого использования МММ являются работы [58, 59], где рассмотрена большая группа алкилзамещенных пента- и гексасиланов. Названные соединения являются продуктами изомеризации перметилированных циклических силанов (SiMe₂)_n с $n=5\div 11$, причем характерной особенностью реакции, идущей в присутствии катализатора AlFeCl₆, является то, что изомеризация каждого из циклов ведет обычно к продукту, представляющему собой единственный изомер (схема 1). На схеме 1 показаны только наиболее энергетически выгодные изомеры (Me-группы не приведены). Приведены величины $\Delta U_{\text{стер}}$ (в ккал/моль). Подчеркнуты изомеры, выход которых составляет 95%.

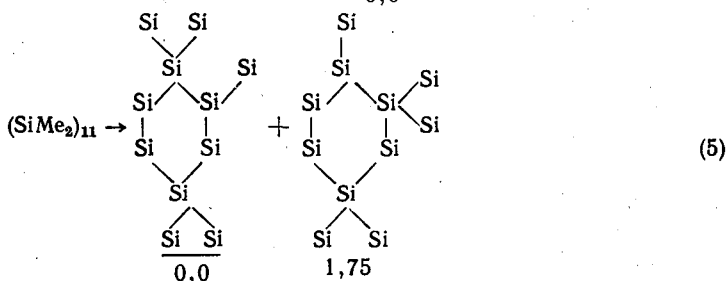
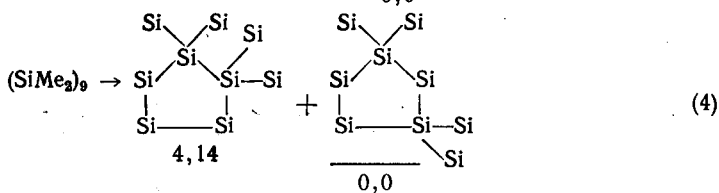
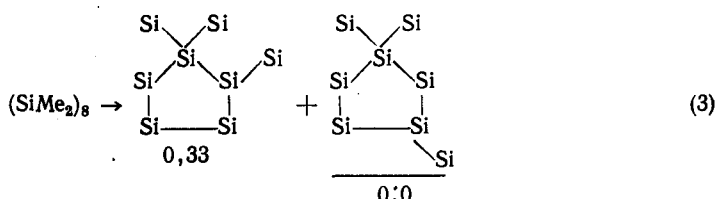
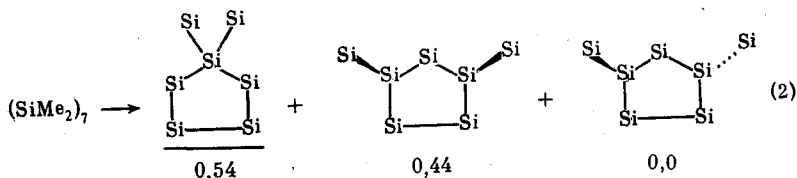
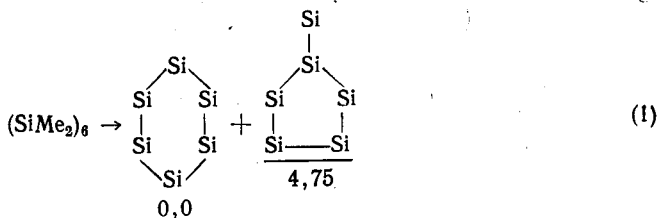
Полагают, что в таких реакциях уменьшение размера цикла приводит к выигрышу в так называемой энергии σ -сопряжения⁶. Оценить энергию σ -сопряжения для рассмотренных молекул можно следующим образом. Запишем выигрыш в свободной энергии образующегося изомера в виде суммы

$$\Delta H = \Delta H_{\text{стер}} + \Delta H_{\text{св}} + \Delta H_{\sigma}.$$

Данные о соотношении изомеров (продуктов реакции) позволяют оценить величину ΔH , МММ — рассчитать $\Delta H_{\text{стер}}$, а величину $\Delta H_{\text{св}}$ (харак-

⁶ Подробно концепция σ -сопряжения изложена в работе [65].

Схема 1



Для $(\text{SiMe}_2)_6$ (схема 1) соотношение исходного и получающегося изомеров составляет 99:1, что дает для ΔH величину 2,7 ккал/моль. С учетом различия $\Delta H_{\text{стер}}$, указанного на схеме, ΔH_0 для этой пары изомеров составляет 7,4 ккал/моль, т. е. в этом случае образование продукта с пятичленным циклом диктуется не стерическими, а электронными факторами. То же характерно и для изомеров, полученных из $(\text{SiMe}_2)_7$; здесь ΔH_0 составляет 3,2 ккал/моль.

В случае продуктов изомеризации 8-, 9- и 11-членного циклосиланов предпочтительность образования того или иного изомера контролируется стерическими факторами. Суммируя результаты расчетов и экспериментального изучения соотношения количества получаемых изомеров, авторы [58, 59] указывают, что при образовании циклических изомеров с одинаковым числом атомов кремния в цикле и различным расположением SiMe_3 -заместителей определяющую роль в «выборе» продукта играют стерические факторы (см. реакции (3)—(5) на схеме 1). В том же случае, когда число атомов кремния в цикле или положение заместителей различаются (реакции (1), (2)), доминирующим является электронный эффект σ -сопряжения.

Однако, по нашему мнению, не следует придавать абсолютный смысл разделению вкладов на стерические и электронные (на это указывает и тщательный квантовохимический анализ таких вкладов в 4- и 5-членных циклосиланах [48]). Из указанных конформационных расчетов может быть сделан и тот вывод, что силовое поле, пригодное для описания циклосиланов с $n \geq 6$, не следует автоматически распространять на описание циклов меньшей размерности.

В круг объектов, рассматриваемых в настоящее время с использованием МММ, входят также соединения со связями $X-O$, $X-N$, $X-S$ и др., такие как элементоорганические пероксиды, силоксаны, силаны.

Силоксаны. В работах [66, 67] МММ была распространена на обширный класс соединений, имеющих широкое практическое применение в химии полимеров [68] — органосилоксаны. Подгонка необходимых

параметров потенциалов, описывающих силоксановую связь, была проведена на ряде простых линейных и циклических силоксанов: $(H_3Si)_2O$, $(Me_3Si)_2O$, $(Me_2SiO)_3$, $(H_2SiO)_4$ и $(Me_2SiO)_4$ [66]. Эти параметры дополняют предложенный ранее Аллинджером и Триблом [11] набор параметров для описания молекул силанов и карбосиланов.

Подробный анализ конформационных возможностей тетрасилоксанового цикла, являющегося основным структурным фрагментом ряда полимеров, был проведен в работах [67, 69]. Известно, что 8-членный цикл с фиксированными длинами связей и валентными углами имеет две степени свободы [70, 71] — два торсионных угла, в то время как значения остальных шести торсионных углов определяются условиями замыкания цикла [72]. Расчет незамещенного циклотетрасилоксана [69] показал, что в пространстве двух независимых торсионных углов (φ_1 и φ_2) разрешенной является обширная область (в пределах изоэнергетической линии 10 ккал/моль), представленная на рис. 8. Значения остальных торсионных углов также попадают в указанные интервалы.

Рис. 8. Область существования циклотетрасилоксана в пространстве торсионных углов φ_1 и φ_2 (запрещенная область заштрихована) [69]

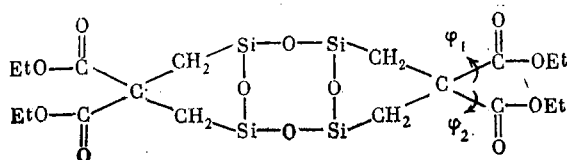
Установлено [69], что тетрасилоксановый цикл значительно более гибкий, чем циклооктановый: типичное значение разности энергий симметричных конформеров⁷ составляет 0,1—0,2 ккал/моль, а наименее выгодный плоский конформер отличается от наиболее выгодных всего на 3,4 ккал/моль. Показано также, что в пределах одной конформации возможно плавное изменение торсионных углов без заметного изменения энергии. С малой разностью конформационных энергий связано большое разнообразие наблюдаемых в кристаллах несимметричных структур тетрасилоксанового цикла (см., например, [74]), которые приближенно можно представить как суперпозицию симметричных канонических форм восьмичленного цикла. Конформационная нежесткость силоксановых молекул, по-видимому, является одной из причин большей «рыхлости» кристаллов силоксанов по сравнению с органическими молекулярными кристаллами [75].

Силоксановый цикл меньшего размера (циклотрисилоксан) характеризуется в отличие от тетрасилоксанового цикла единственной, наиболее энергетически выгодной плоской конформацией [66].

⁷ Рассмотрены канонические симметричные формы восьмичленных циклов по Хендриксону [63, 73].

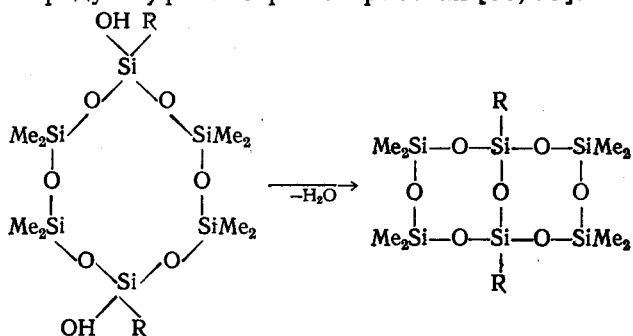
В карбоксилосановом шестичленном цикле молекулы $\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2$, по данным РСА [76] и расчета [76], силоксановый фрагмент CSiOSiC также остается плоским, в то время как «уголок» CCC отогнут от этой плоскости на 57° , т. е. цикл в целом имеет конформацию «софы».

Для некоторых органосилоксанов расчеты позволили установить связь конформационных особенностей молекул с их химическим поведением. Так, в трициклической молекуле



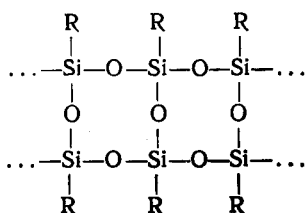
псевдоэкваториальная сложноэфирная группа может практически свободно вращаться (угол φ_1), в то время как для псевдоаксиальной существуют две области разрешенных значений φ_2 вблизи $\sim 60^\circ$ и $\sim 240^\circ$, разделенных высоким барьером [77]. Ориентация псевдоаксиальной группы в кристалле ($\varphi_2 = 60^\circ$ [77]) попадает в одну из разрешенных областей и при переходе в раствор не должна меняться. Положение этой сложноэфирной группы является экранирующим по отношению к карбоксилосановому и отчасти силоксановому кольцу, и, вероятно, объясняет (наряду с перераспределением зарядов на атомах цикла, происходящим под действием сложноэфирного заместителя) пониженную реакционную способность этого соединения в реакции ионного расщепления.

Возможности изменения конформации 12-членного силоксанового цикла в ходе реакции дегидратации, проходящей с образованием бициклического продукта, рассмотрены в работах [78, 79].



Согласно расчету, в цикле с *цис*-расположением OH -групп возможно сближение этих групп без существенного изменения $U_{\text{конф}}$ молекулы до расстояния, отвечающего образованию H -связи между ними ($\text{O} \cdots \text{O}$ равно $\sim 2,94 \text{ \AA}$). По-видимому, дегидратация по этой связи и ведет к бициклическому продукту. Для *транс*-изомера такое сближение невозможно и образование циклического продукта может происходить только при разрыве связей в цикле на промежуточных стадиях реакции. Предсказанная в работе [78] конформация молекулы *цис*-изомера хорошо совпала с найденной впоследствии для него в кристалле [80], где цикл также имеет форму ванны, а OH -группы связаны внутримолекулярной H -связью ($\text{O} \cdots \text{O}$ равна $2,71 \text{ \AA}$).

Получающийся в результате реакции бициклический продукт является простейшим фрагментом лестничного циклолинейного полимера вида



Проведенный для бициклической молекулы расчет [67] показал, что для нее возможны по крайней мере две близкие по энергии конформации (в первой молекуле имеет симметрию C_2 , а оба цикла — конформацию *ВВ*, во второй — один цикл имеет конформацию *СВ*, а второй *LC*), отличающиеся от конформации, найденной в кристалле [81].

Для молекул олигомеров, содержащих три циклических фрагмента, где боковые циклы присоединены к центральному по *цис*- и *транс*-типу, расчетные геометрические параметры (в особенности для центрального цикла) достаточно хорошо совпадают с известными из данных РСА [74, 82]. Эти результаты указывают, что вхождение в бициклическую молекулу не ограничивает подвижности 8-членных силоксановых циклов, в то время как трициклическое (а следовательно, и полициклическое) сочленение делает такой цикл достаточно жестким.

Расчет показал также некоторую энергетическую предпочтительность *транс*-сочленения для трициклической молекулы по сравнению с *цис*-сочленением (8,17 и 7,55 ккал/моль соответственно). Это дает осно-

вание предположить, что для лестничного полимера более выгодным является *транс*-сочленение циклов (рис. 9, а) по сравнению с чередованием *транс*- и *цис*-сочленения (рис. 9, б).

В описанных выше исследованиях о строении полимерной цепи судили по результатам расчетов ее фрагментов, представленных молекулами олигомеров. В работах [83—85] рассмотрено строение бесконечных линейных силоксановых цепей $(R_2SiO)_n$ в изолированном состоянии и в кристаллических областях полимера. Расчет изолированных цепей $(R_2SiO)_n$, где $R=Me, Et, Pr$ [83] и Ph [85], показал, что наибо-

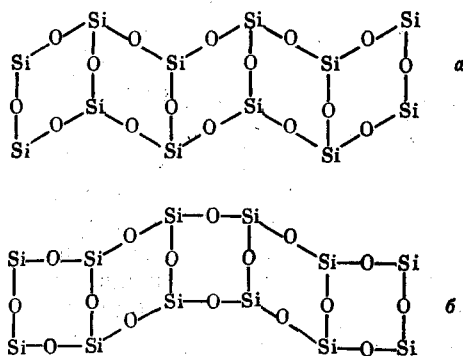


Рис. 9. Циклолинейные полиорганосилоксаны с *транс*- (а) и *цис-транс*-сочленением (б) циклов

лее энергетически выгодной для них является конформация спирали. Для полидиметилсилоксана рассматривали несколько возможных вариантов конформации, отвечающих плоскому зигзагу и спиралью 4₁ и 6₁ (с четырьмя и шестью звеньями на период). Вариант спирали 4₁ оказался наиболее энергетически выгодным, однако его отличие от следующего по выгодности варианта 6₁ невелико (разность энергий ~0,1 ккал/моль), в то время как реализация конформации плоского зигзага маловероятна. Для молекул полидиэтил- и полидипропилсилоксана обнаружено несколько близких по энергии конформаций, имеющих примерно одинаковый шаг спирали (~2,35 Å), но отличающихся ориентацией заместителей и углом поворота вокруг виртуальной связи O...O, характеризующим сочленение звеньев цепи. Окончательный выбор наиболее выгодной конформации в этих случаях позволил сделать поиск оптимальной упаковки молекул в кристалле, отвечающей минимуму $U_{\text{конф}} + U_{\text{межмол}}$, где последний член характеризует межмолекулярные невалентные взаимодействия [84]. Поиск такой упаковки проводился в рамках известных из рентгенографического исследования кристаллических полимеров пространственных групп и параметров элементарной ячейки. Оказалось, что для тетрагонального полидипропилсилоксана и моноклинного полидиэтилсилоксана наиболее выгодной конформацией в кристалле является спираль симметрии 4₁.

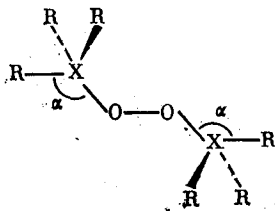
Та же конформация характерна для полидифенилсилоксана в свободном состоянии и в кристалле [85]. В последнем случае авторы указывают на неизменность конформации в обоих упомянутых состояниях. Таким образом, для всех рассмотренных полиорганосилоксанов (по крайней мере, в кристаллическом состоянии) наиболее выгодной является конформация спирали 4₁ с небольшими различиями, вызываемыми

увеличением объема заместителей и заключающимися в увеличении шага спирали и валентных углов при атомах О.

Пероксиды. Конформационные особенности кремнийорганических и органических пероксидов сходного строения рассмотрены в работах [86—89]. Общей чертой молекул простых пероксидов является конформация «полуоткрытой книги» с торсионным углом ω вокруг связи О—О, равным 90—150°. Для молекул с объемистыми элементоорганическими и органическими заместителями этот угол может достигать значения 180°, т. е. молекула в целом имеет *транс*-конформацию.

В работе [86] осуществлен расчет конформаций ряда пероксидов $\text{Me}_2\text{RSiOOSiRMe}_2$, где $\text{R} = \text{Me}$, CH_2Ph и $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$. Значение угла ω в них составляет 143,5 (ГЭ) [90], 180 и 180° (РСА) [88] соответственно. Целью проведенного расчета было выяснение, является ли *транс*-конформация в двух последних случаях вынужденной действием кристаллического окружения, или она присуща таким молекулам и в свободном состоянии. Оказалось, что для молекулы с $\text{R} = \text{Me}$ оптимальным является угол $\omega = 140^\circ$, для молекулы с несколько большим заместителем $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ обнаружены две области выгодных конформаций, отвечающих углам $\omega = 140$ и 180° , причем энергия первой из них меньше на 0,7 ккал/моль, и, наконец, для молекулы с $\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ единственно выгодной конформацией становится *транс*-конформация ($\omega = 180^\circ$). Таким образом, можно заключить, что молекула пероксида с $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ принимает *транс*-конформацию под действием поля кристалла. При наличии более объемистых заместителей такая конформация присуща и изолированной молекуле. Те же закономерности характерны и для органических пероксидов R_2COOCR_2 , расчеты молекул которых проведены в работах [87, 89].

Следует отметить, что МММ не воспроизводит всех особенностей строения молекул пероксидов. Как показали рентгеноструктурные исследования [87—89], в органических и элементоорганических пероксидах

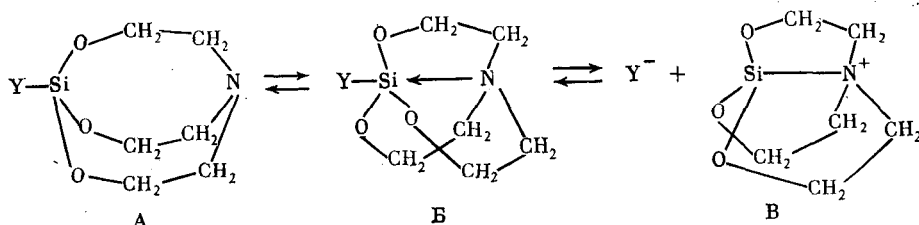


значение валентного угла О—Х—R (α), включающего связь Х—R в *транс*-ориентации к связи О—О, всегда уменьшено по сравнению с тетраэдрическим значением и составляет $\sim 100^\circ$. Тенденция к уменьшению этого угла, как показано в [89], плохо воспроизводится в расчетах с использованием МММ, однако, как показано там же, хорошо описывается полуэмпирическим квантовохимическим методом ППДП/2, что указывает на преимущественно электронную природу этого эффекта.

Отметим, что в молекулах $\text{Me}_2\text{COOCMe}_2$ и $\text{Me}_2\text{SiOOSiMe}_2$, исследованных методом ГЭ [90], уменьшение угла α не было отмечено, тогда как методом РСА для первой молекулы получено значение α , равное $100,7^\circ$ [89]. Такое расхождение вызвано тем, что при уточнении в ГЭ использовали модель с фиксированной симметрией Me_2X -групп (C_{∞}) [90], что заведомо не могло привести к уменьшенному значению одного из валентных углов.

Силатраны. Как отмечалось во Введении, область применения МММ обычно ограничивается теми случаями изменения строения молекул, когда не происходит разрыва и образования химических связей. Однако ранее уже предпринимались попытки модифицировать механическую модель с целью рассмотрения процессов перестройки молекулы, сопровождающихся изменением координации некоторых атомов, т. е. по существу процессов не конформационных, а химических превращений.

Примером таких работ в области элементоорганических соединений является цикл исследований [91—94], в которых на примере молекулы 1-метилсилатрана отработывалась методика проведения упомянутых расчетов. Остановимся подробнее на последней из упомянутых работ [94], в которой используется наиболее завершенная методика расчета. В ней рассмотрен гипотетический процесс перехода энергетически невыгодной *экзо*-формы силатрана А в также невыгодный ионный продукт В через единственно реально существующую *эндо*-форму Б:



Авторы [94] рассматривают этот процесс как модель реакции замещения типа S_N2 . Для учета изменения координационного числа атома кремния в модель введена зависимость равновесных значений и констант упругости валентных углов от порядков связи (P) при атоме Si.

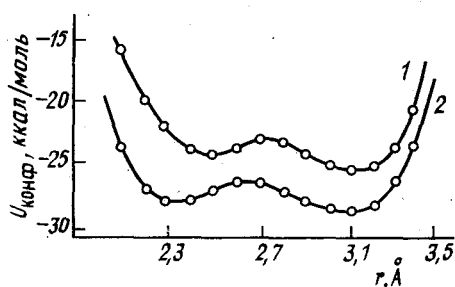


Рис. 10. Зависимость конформационной энергии от расстояния Si...N для молекул 1-метил- (1) и 1-хлорсилатрана (2)

Специально характер изменения порядков связи в ходе этой реакции рассмотрен в работе [95], в частности, в *экзо*-форме $P_{Si-N} = 0$, в *эндо*-форме $P_{Si-N} = P_{Si-Y}$.

Рассчитанная зависимость энергии ($U_{конф}$) от расстояния Si—N (координата реакции) для молекул с $Y=Me$ и Cl показана на рис. 10. Кривые 1 и 2 имеют минимумы, отвечающие реально существующей *эндо*-форме и не зафиксированной *экзо*-форме, причем геометрические параметры первой хорошо согласуются с

найденными для подобных молекул методами ГЭ и РСА. Расчет показал, что при обычной параметризации (тетраэдрическая координация атома кремния) на подобных кривых будет лишь один минимум, отвечающий *экзо*-форме.

Авторы [95] отмечают, что рассчитанные для обеих молекул разности энергий форм и барьеры перехода не объясняют исключительного существования молекул силатранов в *эндо*-форме и что количественное согласие расчета и эксперимента может быть достигнуто лишь при учете энергии гипервалентного связывания $Y-Si \leftarrow N$. Несмотря на указанные недостатки, полученные результаты являются достаточно обнадеживающими, так как позволяют получить близкие к реальным геометрические параметры молекул в точке, отвечающей минимуму на координате реакции.

IV. КОНФОРМАЦИОННЫЕ РАСЧЕТЫ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

В предыдущем разделе рассмотрены молекулы, в которых атом X имеет определенную (чаще всего четверную) координацию, аналогичную координации атома C(sp^3) в органических молекулах, что позволяет исчерпывающим образом описать его непосредственное окружение с помощью длин связей X—R и валентных углов. Рассмотрение структурных данных о характере лигандного окружения атома металла (M) в металлоорганических комплексах (одно- и многоядерных π -комплексах, металлокластерах) с достаточной очевидностью показывает отсут-

ствие в них жестко фиксированной координации атома М [96, 97] и, следовательно, невозможность ее описания через идеальные значения валентных углов при атоме М. Это обстоятельство, а также широко распространенная точка зрения, согласно которой строение таких молекул определяется преимущественно электронными факторами, по-видимому, и были причинами того, что механическая модель до последнего времени практически не применялась при рассмотрении металлоорганических молекул⁸.

1. Моноядерные комплексы металлов

До недавнего времени единственным примером использования МММ применительно к π -комплексам была работа Дашевского и др. [98]. В ней для молекул типа $(C_5H_5)_2M$ проведен расчет зависимости энергии невалентного межлигандного взаимодействия от угла относительного поворота параллельно расположенных циклопентадиенильных (Ср) колец. В согласии с экспериментальными данными показано, что барьер такого поворота невысок, и что в зависимости от расстояния М—С(Ср) молекула характеризуется скрещенной ($\varphi=36^\circ$, $d\leq 2,05$ Å) или заслоненной ($\varphi=0^\circ$, $d>2,05$ Å) конформацией лигандов. В работе [98] был проведен также расчет молекулы $(C_5H_5)_2TiCl_2$ в предположении идеальной тетраэдрической координации атома Ti. Путем минимизации $U_{конф}$ получено расположение лигандов, согласующееся с данными электронографического исследования (угол Cl—Ti—Cl равен 105 и 102° и двугранный угол между Ср-лигандами равен 125 и 121° по данным расчета и ГЭ соответственно).

Позже в работах [100—102] был предложен другой, упрощенный вариант МММ, позволяющий с достаточной достоверностью предсказывать геометрические особенности π -комплексов. Упомянутая модель одноядерного π -комплекса («шарнирная» модель) основана на представлении о равномерном заполнении координационной сферы металла лигандами [99, 103], причем критерием равномерного заполнения считается достижение минимума энергии невалентного межлигандного взаимодействия. В этом случае геометрические характеристики каждого из органических лигандов вычисляют по обычной схеме МММ; константы, характеризующие жесткость валентных углов при атоме металла, считают равными нулю, а расстояния металл—лиганд фиксируют путем задания больших значений констант деформации длин связей М—L.

В работах [101, 102, 104] с целью всесторонней проверки предложенной модели были рассмотрены π -комплексы трех основных типов: а) полусэндвичевые $CrM(CO)_3$ (рис. 11, а); б) сэндвичевые $(C_5R_5)_2M$ с $R=H$, Me (рис. 11, б) и в) клиновидно-сэндвичевые с дополнительными лигандами $(C_5R_5)_2ML_n$, где $L=H$, Cl, CO (рис. 11, в). Для полусэндвичевых молекул расчет проводили при значениях длин связей М—Ср (центроид Ср-лиганда), равных $1,730$ и $1,957$ Å, и связей М—СО, равных $1,826$ и $1,894$ Å, характерных для металлов первого и второго переходных рядов. Рассчитанные значения межлигандных углов α (рис. 11, а), равные $95,2$ — $96,4^\circ$ для первого набора расстояний и $98,7$ — $99,7^\circ$ — для второго, хорошо согласуются с данными РСА для $CrMn(CO)_3$ [105] (М—Ср $1,79$, М—СО $1,79$ Å, $\alpha=91$ — 94°), $[CrFe(CO)_3]+PF_6^-$ (М—Ср $1,68$, М—СО $1,82$ Å, $\alpha=92$ — $95,6^\circ$) и $CrRe(CO)_3$ (М—Ср $1,96$, М—СО $1,90$ Å, $\alpha=89,9$ — $90,5^\circ$). Увеличение ковалентного радиуса атома М приводит к уменьшению стерических напряжений в координационной сфере и несколько ухудшает количественное согласие вычисленных и экспериментальных значений углов α ,

⁸ К молекулам координационных соединений, где значения валентных углов при атомах М фиксированы, МММ применяется достаточно широко [7]. Вместе с тем в координационной химии используются и модели, в которых наиболее выгодное расположение лигандов определяется минимумом энергии взаимодействия точек, расположенных на сфере и аппроксимирующих лиганды [99].

хотя качественно геометрия «рояльной табуретки» воспроизводится правильно.

Расчет [102], проведенный еще для одного комплекса полусэндвичевого типа ($\eta^4\text{-C}_4\text{H}_8$) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (рис. 12), позволил хорошо воспроизвести все экспериментально наблюдаемые структурные особенности.

В сэндвичевых молекулах с параллельным расположением Ср-лигандов межлигандные контакты $\text{C}\dots\text{C}$ обычно близки к нормальным ван-дер-ваальсовым расстояниям и, таким образом, соблюдается равномерность заполнения координационной оболочки атома металла. Вместе с тем известны структуры ряда бис-циклопентадиенильных производных Cr_2M , где $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{As}$ [106—109], молекулы которых

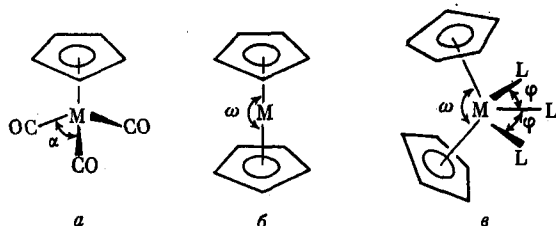


Рис. 11. Типы π -комплексов, рассмотренных в работах [101, 102].

a — полусэндвичевые $\text{CrM}(\text{CO})_3$, b — сэндвичевые $(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{M}$ и c — клиновидно-сэндвичевые с дополнительными лигандами $(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{ML}_n$.

имеют клиновидно-сэндвичевую конфигурацию. В соответствии с квантовохимическими расчетами причиной такого расположения Ср-колец считают наличие локализованной неподеленной электронной пары атома M в экваториальной плоскости клиносэндвича [106]. Предлагается [101, 102] и другое объяснение клиновидности расположения колец, основанное на учете только невалентного межлигандного взаимодействия и заключающееся во взаимном притяжении Ср-лигандов, невалент-

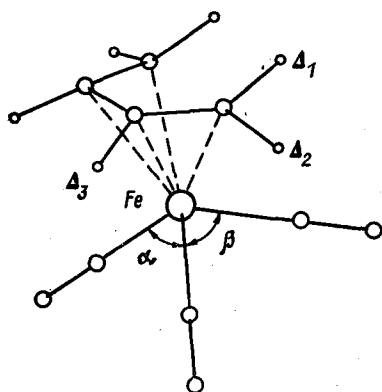


Рис. 12

Рис. 12. Строение молекулы $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$. Геометрические параметры имеют следующие значения: $\alpha=93,7$ и $92,0^\circ$, $\beta=98,3$ и $100,0^\circ$, $\Delta_1=0,65$ и от $0,50$ до $0,65$ Å, $\Delta_2=-0,14$ и от $-0,15$ до $-0,20$ Å, $\Delta_3=-0,48$ и от $-0,05$ до $-0,15$ Å по данным расчета и эксперимента соответственно (Δ — отклонение атома водорода от средней плоскости лиганда) [102]

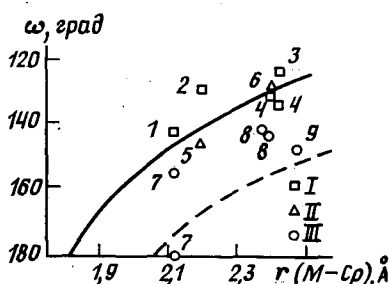


Рис. 13

Рис. 13. Рассчитанная зависимость угла ω от расстояния $\text{M}-\text{Cr}$ в Cr_2M (сплошная линия) и $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}$ (пунктирная линия). I — экспериментальные значения для молекул Cr_2M , II — то же для $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{M}$, III — то же для $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}$. 1 — $\text{Cr}_2\text{As}(\text{PCA})$ [107], 2 — $\text{Cr}_2\text{Ge}(\text{PCA})$ [108], 3 — $\text{Cr}_2\text{Sn}(\text{ГЭ})$ [106], 4 — $\text{Cr}_2\text{Sn}(\text{PCA}, \text{две независимые молекулы})$ [106], 5 — $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ge}(\text{ГЭ})$ [106], 6 — $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Sn}(\text{ГЭ})$ [106], 7 — $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{PCA}, \text{две независимые молекулы})$ [109], 8 — $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sn}(\text{PCA}, \text{две независимые молекулы})$ [106], 9 — $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Pb}(\text{PCA})$ [106]

Рассчитанные [101] и экспериментальные [105] значения геометрических параметров молекул типа $(C_5R_5)_2ML_n$

Соединение	M—Cr, Å	M—L, Å	φ, град		ω, град	
			расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
Cr_2NbH_3	2,06	1,70	73,7	63	138,5	141,5
Cr_2TaH_3	2,07	1,77	71,8	62,9	139,1	139,9
Cr_2ZrCl_2	2,20	2,44	94,7	97,2	134,0	127,0
Cr_2TiCl_2	2,12	2,36	90,4	95,2	135,3	129,1
Cr_2NbCl_2	2,09	2,47	86,9	85,6	138,3	130,5
$[Cr_2MoCl_2]^+$	1,99	2,39	83,1	87,9	140,0	131,5
Cr_2MoCl_2	1,98	2,47	81,9	82,0	141,4	130,5
Cr_2MoH_2	1,94	1,69	81,0	75,5	139,3	145,8
$Cr_2Ti(CO)_2$	2,03	2,03	86,9	87,9	133,4	138,6
$Cr_2Zr(CO)_2$	2,18	2,19	82,5	89,2	132,9	143,4
$[Cr_2V(CO)_2]^+$	1,92	1,96	88,6	92	131,1	137,9
$(C_5Me_5)_2Ti(CO)_2$	2,07	2,01	82,2	83,3	146,1	147,9
$(C_5Me_5)_2Zr(CO)_2$	2,20	2,15	80,8	86,3	147,4	147,4
$(C_5Me_5)_2Hf(CO)_2$	2,17	2,14	81,6	87	146,1	148,2

ные контакты между которыми при большом радиусе М отвечают аттрактивному ван-дер-ваальсову взаимодействию.

Расчет [101] оптимальной конфигурации металлоценов, характеризуемой углом ω (см. рис. 11, б), в интервале расстояний М—Cr от 1,6 до 2,5 Å с шагом 0,05 Å показал предпочтительность клиновидно-сэндвичевой конфигурации для молекул Cr_2M и $(C_5Me_5)_2M$ при расстояниях М—Cr, превышающих 1,80 и 2,05 Å соответственно. Имеется качественное согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями геометрических параметров в таких молекулах (рис. 13). Некоторые количественные расхождения авторы [101, 102] объясняют значительной конформационной гибкостью клиновидного сэндвича и, тем самым, влиянием поля кристалла на его геометрию, найденную методом РСА. Этот эффект хорошо иллюстрируется, например, отличием угла ω в молекуле Cr_2Sn в газовой фазе (ГЭ) и в кристалле (РСА) и сосуществованием в кристалле $(C_5Me_5)_2Si$ [109] двух симметрически независимых молекул с сильно различающимися углами ω , равными 180 и 154,7°. С позиций использованной модели хорошо объясняется также увеличение угла ω при введении объемистых заместителей; этот угол по данным эксперимента составляет в $CrSn$ [106] (ГЭ), $(C_5Me_5)_2Sn$ [105] и $(C_5Ph_5)_2Sn$ [110] 125, 144 и 180°; в Cr_2Ge [108] и $[C_5H_2(SiH_3)_3]_2Ge$ [111] 129,6 и 171° соответственно. Таким образом, в рамках использованного приближения (и в согласии с экспериментом) показано, что молекула металлоцена при увеличении радиуса атома М претерпевает переход от параллельного к клиновидно-сэндвичевому строению под действием ван-дер-ваальсовых сил.

Для клиновидно-сэндвичевых металлоценовых производных с дополнителными лигандами, в которых имеет место более «плотное» заполнение лигандами координационной сферы металла, следует ожидать лучшего совпадения расчетных и экспериментально найденных углов при центральном атоме М. Это подтверждается данными табл. 7, где сопоставлены рассчитанные и экспериментальные значения углов ω и ϕ (см. рис. 11, в). Отметим, что наблюдаемое экспериментально уменьшение угла ϕ при переходе от комплексов с d^0 -электронной конфигурацией атома М к d^1 - и d^2 -комплексам вполне удовлетворительно объясняется в рамках МММ стерическими факторами, хотя обычно это изменение геометрии интерпретируется на основании молекулярно-орбитальной модели, как результат электростатического отталкивания лигандов, находящихся в бисекторной плоскости, и электронов, локализованных на «тыльной» орбитали атома металла [112]. Расхождение рассчитанных и экспериментальных значений углов здесь невелико для ϕ и не-

сколько больше для ω . Этот результат иллюстрирует пригодность расчетов с использованием МММ для качественного воспроизведения достаточно тонких структурных эффектов, ранее относимых к действию электронных факторов.

Результаты работ [101, 102, 104] показывают перспективность применения к металлоорганическим π -комплексам метода МММ, развитие которого, по-видимому, должно осуществляться в направлении поиска более совершенной параметризации.

Здесь следует упомянуть еще об одной чисто геометрической модели, близкой по идеологии к рассмотренной выше, также позволяющей получить характеристику координационного окружения атома металла в молекулах π -комплексов. Такая модель базируется на подходе Толмана [113], позволяющем описывать заполнение координационной сферы атома металла с помощью телесных (конических) углов, характеризующих проекцию лиганда на координационную сферу металла. В работе [114] на основании анализа большого ряда примеров, включающих π -комплексы лантаноидов, сформулировано правило «центра упаковки», согласно которому сумма произведений доли телесного угла, при-

ходящегося на лиганд, на длину вектора, характеризующего относительное расположение лиганда, близка к нулю. Это правило позволяет *a priori* количественно описывать относительное расположение лигандов в одно- и двухъядерных комплексах с достаточно высокой степенью точности. Авторы указывают, что такое правило аналогично требованию минимума энергии невалентного взаимодействия лигандов при их оптимальном расположении.

По нашему мнению, такое правило должно хорошо выполняться только в случае достаточно «плотного» заполнения координационной сферы лигандами (например, для рассмотренных в работе [114] молекул MCr_3 , где М —

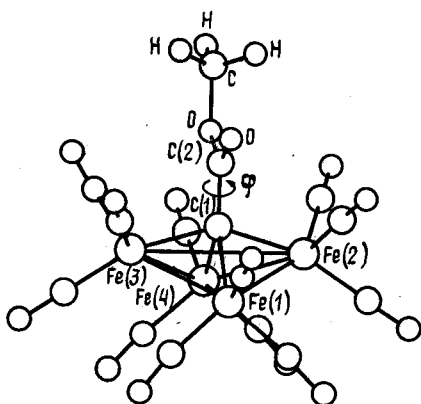


Рис. 14. Строение молекулы $Fe_4(CO)_{12}CC(O)OCH_3$ [115]

лантаноид). Достаточно очевидно, что в клиновидных сэндвичевых молекулах тех же лантаноидов (например, для клиновидно-сэндвичевых $SmCr_2$, $EuCr_2$) это правило не выполняется, но конформация таких молекул хорошо описывается с использованием упомянутой выше шарнирной модели.

В ряде случаев при рассмотрении конформации молекул одно- и многоядерных π -комплексов основной интерес представляет не расположение лигандов, входящих в непосредственное окружение атома металла, а относительное расположение частей комплекса или ориентация заместителей в лигандах. В этих случаях при проведении конформационного анализа координационное окружение чаще всего фиксируют и варьируют лишь ограниченное число рассматриваемых параметров. Примерами таких расчетов, проведение которых начато лишь в последнее время, являются, в частности, работы [115, 116].

В первой из этих работ для установления связи между природой заместителя $R=COOMe$, CH_3 и Me и реакционной способностью кластера железа $Fe_4(CO)_{12}CR$, имеющего форму «бабочки» (рис. 14), был проведен расчет $U_{новф}$. В случае $R=COOMe$ (структура этого кластера установлена экспериментально с помощью РСА [115]) расчет ориентации заместителя показал хорошее согласие с экспериментом. Аналогичное расположение заместителя получено и в модельной молекуле с $R=CH_3$. Для кластера с $R=Me$ общая конформационная энергия во много раз больше, чем $R=CH_3$, за счет коротких контактов атомов водорода CH_3 -группы с карбонильными лигандами. Последнее позволяет

авторам сделать вывод, что присоединение к этому кластеру какой-либо группы через sp^3 -гибридизованный атом С не сможет произойти без изменения строения самого кластера.

С использованием того же подхода изучена возможность вариации относительного расположения частей молекул в двухъядерных комплексах типа $[LMoS(\mu-S)]_2$, где $L=C_2H_4S_2$, C_6H_5 и C_6Me_5 [116]. Для них были рассмотрены *син*- и *анти*-изомеры, в которых при фиксированном лигандном окружении каждого из атомов металла варьировалось относительное расположение этих атомов путем изменения псевдоторсионного угла $Mo-S \dots S-Mo(\varphi)$ (рис. 15). Графики зависимости $U_{конф}$ от φ (рис. 16, *a—в*), включающие только невалентную составляющую, показывают, что в неперегруженных молекулах с $L=C_2H_4S_2$ и C_6H_5 , угол φ изменяется в довольно широких пределах, в которые попадают и значения этих углов для соответствующих изомеров в кристалле. В обеих указанных молекулах *син*- и *анти*-изомеры близки по энергии. Энергетическое различие таких изомеров достаточно заметно только в случае комплекса с более объемистым лигандом C_6Me_5 . Для него характерны узкие области разрешенных значений угла φ . В настоящее время

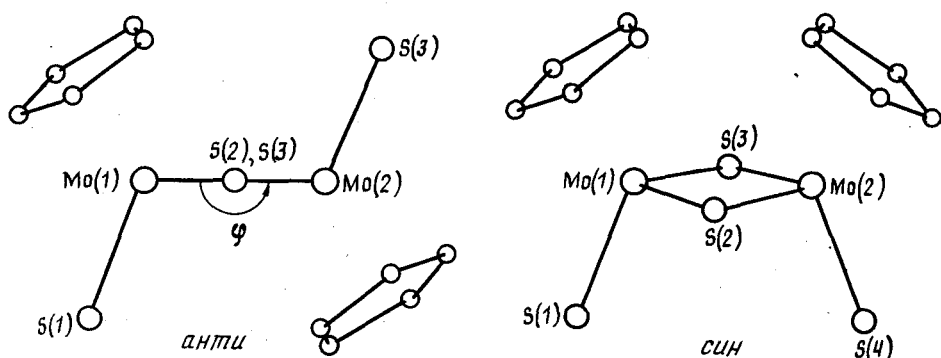
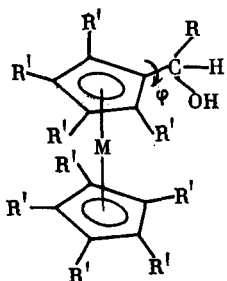


Рис. 15. *Син*- и *анти*-формы молекул $[(C_6R_5)MoS(\mu-S)]_2$, где $R=H, Me$ [116]

для этого комплекса обнаружен лишь наиболее энергетически выгодный *анти*-изомер [116]. Небольшое различие в энергии *син*- и *анти*-изомеров (0,59 ккал/моль) не исключает, однако, существования и второго изомера.

В работах [117—119] с целью изучения необычных внутримолекулярных водородных связей было предпринято комплексное спектральное, рентгеноструктурное и расчетное исследование ряда карбинольных производных металлоценов



где $M=Fe, Ru$; $R=H, Me, Ph, Mes$ и др.; $R'=H, Me$. Конформационный расчет в данном случае должен был выявить стерическую predisposition таких молекул к образованию в них Н-связей разных типов — $OH \dots M$ (с участием атома металла) или $OH \dots \pi$ (с участием π -электронной системы цикlopentadiенильного лиганда). На рис. 17 показаны несколько возможных ориентаций карбинольной группы от-

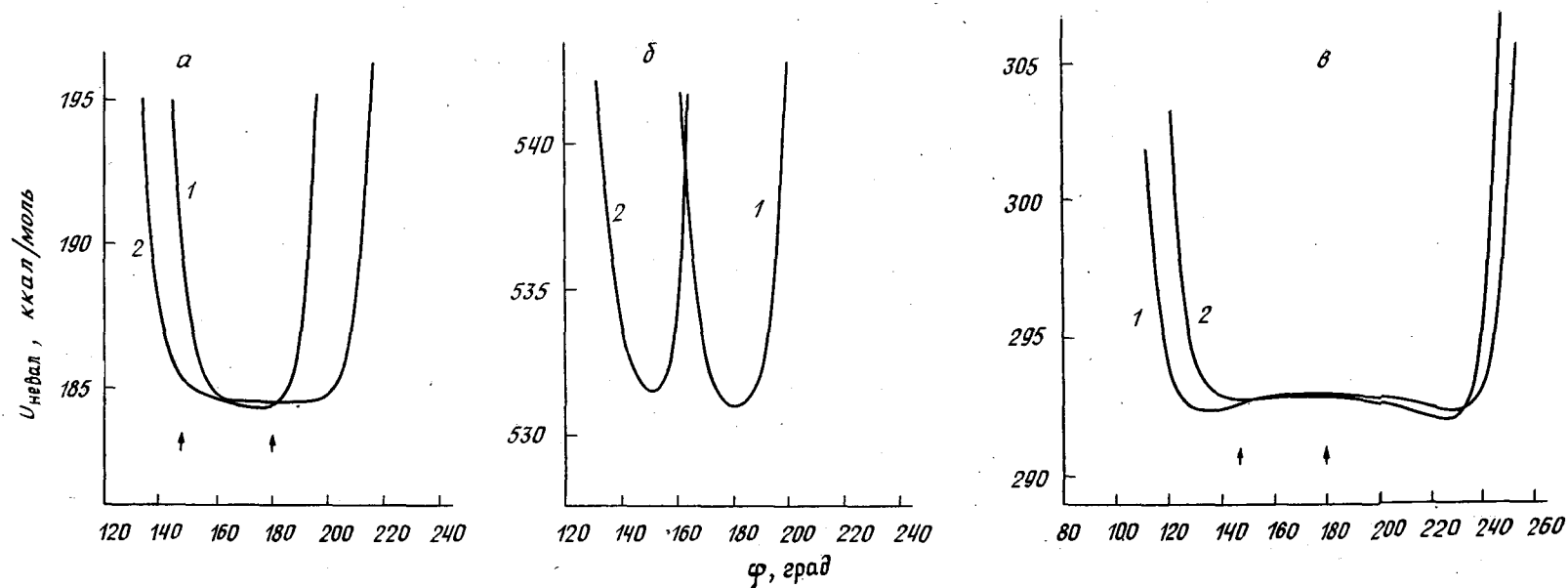


Рис. 16. Зависимость энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия от псевдоторсионного угла ($\text{Mo}-\text{S}\dots\text{S}-\text{Mo}$) в молекулах $[\text{C}_5\text{R}_5\text{Mo}(\mu\text{-S})]_2$ с $\text{R}=\text{H}$ (*a*), Me (*б*), и в молекуле $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2)\text{MoS}(\mu\text{-S})]_2$ (*в*). Стрелками указаны значения φ , найденные экспериментально в кристалле
1 — анти-изомер, 2 — син-изомер [116]

носителю металлоценового ядра. В случае (А) по геометрическим критериям возможно образование связи $O-H \dots M$, в случае (Б) и (В) — связи $O-H \dots \pi$, а в случае (Г) ни один из этих типов связи не реализуется.

Проведен расчет зависимости $U_{\text{ковф}}$ от угла поворота φ ($C-C-C-O$) карбинольной группы. Угол φ имеет отрицательные значения при ориентации ОН-группы в сторону металла и положительные — при расположении ОН-группы над Sr -кольцом. Расчет показал, что для карбинолзамещенных металлоценов и нонаметилметаллоценов ($M=Fe, Ru$) в случае $R=H$ области преимущественной ориентации ОН-группы от-

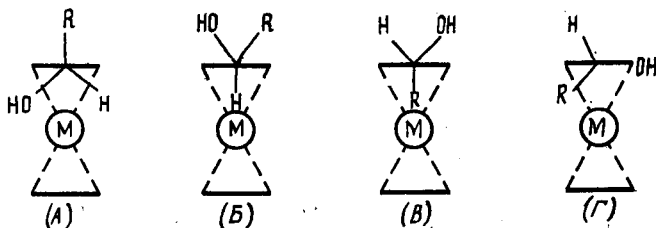
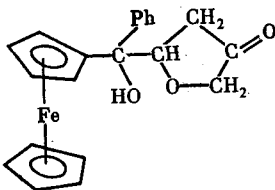


Рис. 17. Схематическое изображение возможных ориентаций карбинольной группы в металлоценах

сутствуют. В случае $R=Me, Ph, Mes$ (рис. 18, а—в) такие области достаточно четко выделяются только для производных нонаметилметаллоценов. Найдено, что при $R=Me$ группа ОН ориентирована в сторону M , если $M=Fe$, и имеет две ориентации, если $M=Ru$; при $R=Ph$ в случае обоих металлов ОН-группа ориентирована в сторону атома M , однако для $M=Ru$ вероятность сближения ОН-группы и металла больше; при $R=Mes$ группа ОН может быть повернута к металлу ($M=Ru$) или лежать в плоскости Sr -лиганда ($M=Fe$), что не благоприятствует образованию внутримолекулярных H -связей. Отметим, что в последнем случае расчет хорошо согласуется с данными РСА [117], по которым торсионный угол φ составляет 7° .

Для молекулы $(C_5Me_5)_2Fe(C_5Me_5CH(OH)Bu-трет)$ с одним объемистым заместителем у карбинольной группы и молекулы



с двумя объемистыми заместителями у карбинольной группы расчет [118] (рис. 19) указывает на ориентацию ОН-группы в сторону металла (отрицательная область значений углов φ), причем для первой молекулы такая ориентация является достаточно «жесткой», а во втором случае — менее «жесткой». Это хорошо согласуется с результатом исследования второго комплекса в кристалле [120] ($\varphi = -50,5^\circ$ — расчет, $\varphi = -42,9^\circ$ — эксперимент). Расположение ОН-группы в этих молекулах делает вероятным только образование связи $O-H \dots M$.

Данные всех проведенных расчетов согласуются с ИК-спектральными исследованиями этого ряда комплексов, свидетельствующими о наличии в них только связи $O-H \dots M$, в тех случаях, когда по стерическим соображениям возможна единственная ориентация ОН-группы в сторону металла, и о наличии двух типов связей $O-H \dots M$ и $O-H \dots \pi$, когда стерических запретов нет.

Известно, что ориентация заместителей при асимметрическом атоме играет важную роль при протекании стереоселективных реакций. Кон-

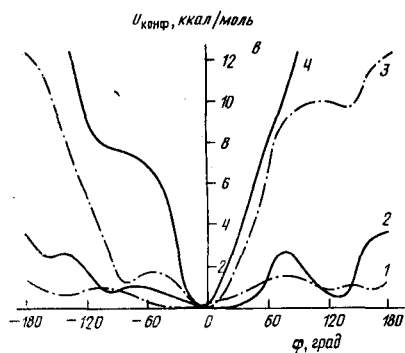
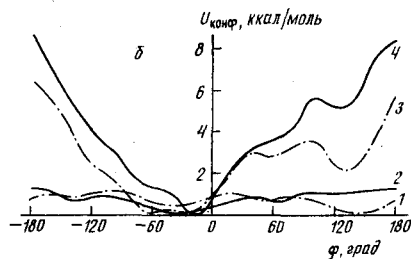
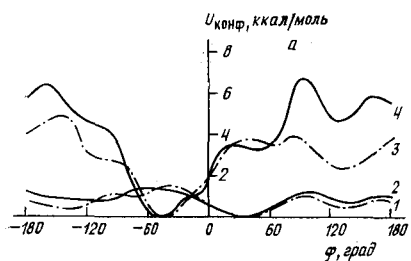


Рис. 18. Зависимость конформационной энергии карбинольных производных металлоценов от угла поворота φ карбинольной группы ($M=Fe$ — сплошная линия, $M=Ru$ — штрих-пунктир): а — $R=Me$, б — $R=Ph$, в — $R=Me$; кривые 1 и 2 характеризуют молекулы с $R=H$, кривые 3 и 4 — с $R=Me$

формационные расчеты, выявляющие роль этого фактора для органических молекул, подробно описаны в монографии [4]. Недавно подобные расчеты были проведены [121] и для большого ряда металлоорганических комплексов, содержащих карбонильные, цикlopentadiенильные, фосфиновые и ацильные лиганды при асимметрическом атоме металла. Целью этих расчетов было установление относительной ориентации ацильных лигандов в предположении жестко фиксированной координации (плоскоквадратной, октаэдрической и пр.) атома металла и фиксированного расположения прочих лигандов. Расчеты проводили с учетом только энергии невалентного взаимодействия на модельных молекулах, в которых в качестве фосфиновых групп были взяты RH_2Ph -группы, а в качестве ацильных — $C(O)Me$. На рис. 20 показаны ньюемовские проекции комплексов разных типов, в которых положение $C(O)Me$ -группы отвечает минимуму энергии. Рассмотрены комплексы типа ML_4 с плоскоквадратной, тетраэдрической и псевдооктаэдрической (для комплексов с Sr -лигандами), комплексы ML_5 с квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной и комплексы ML_6 с октаэдрической координацией.

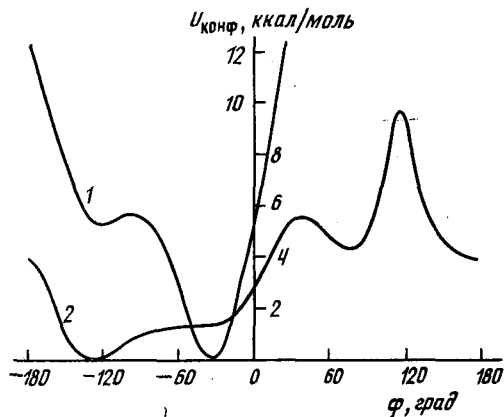


Рис. 19. Зависимость конформационной энергии от угла поворота карбинольной группы φ в молекулах $(C_5Me_5)Fe \cdot [C_5Me_4CH(OH)(Bu-трет)]$ (1) и $(C_5H_5)Fe[C_5H_4CPh(OH) \cdot (C_4H_5O_2)]$ (2)

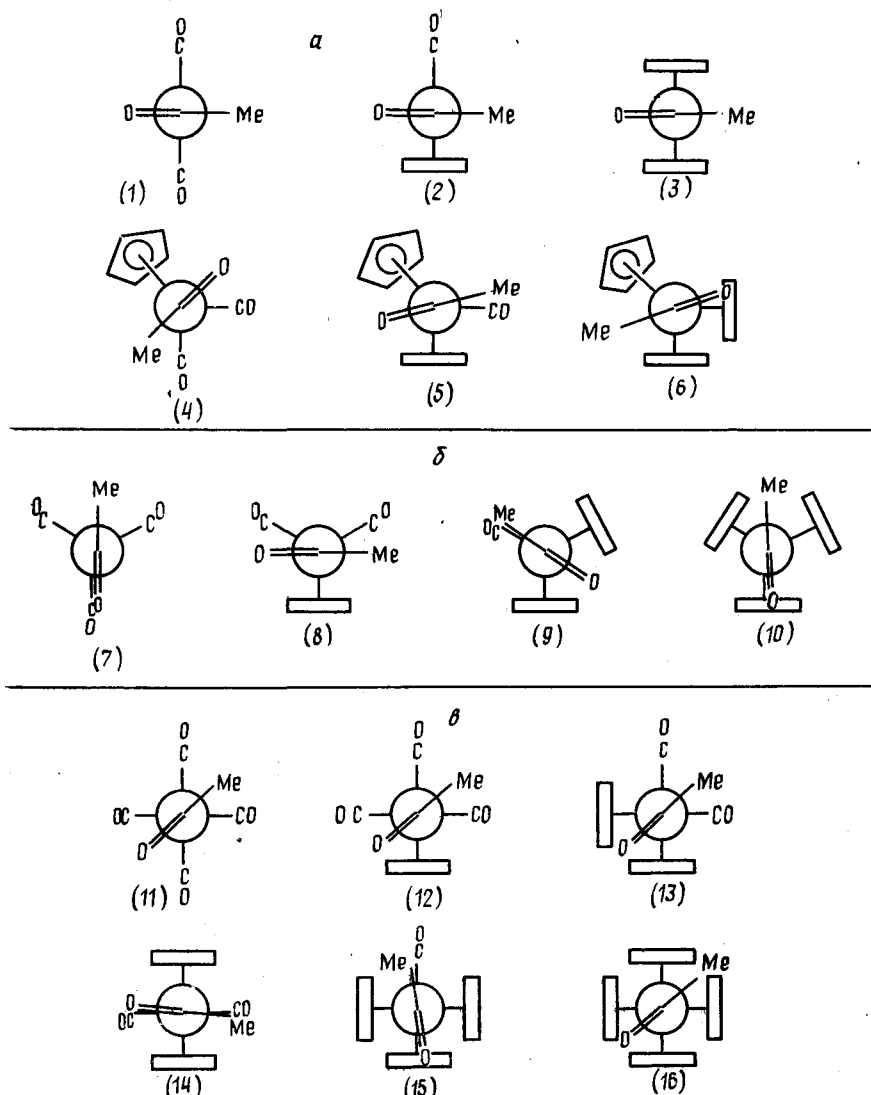


Рис. 20. Ньюменовские проекции ацильных комплексов металлов вдоль линий $[\text{Me}(\text{O})\text{C}-\text{M}-\text{CO}]$, отвечающие минимуму энергии в ML_4 (а), ML_5 (б) и ML_6 (в) комплексах. (1)–(3) — плоскостратные, (4)–(6) — псевдооктаэдрические (тетраэдрические); (7)–(10) — тригонально-бипирамидальные; (11)–(16) — октаэдрические. Прямоугольником обозначен лиганд PPh_3 ; в комплексах (1)–(3) и (7)–(16) не показана CO-группа под плоскостью рисунка

Для всех указанных типов комплексов анализировали [121] зависимость $U_{\text{конф}}$ от угла поворота $\text{C}(\text{O})\text{Me}$ -группы при разном заполнении координационной сферы объемистыми (PPh_3 , Sr) и менее объемистыми (CO) лигандами. Оказалось, что введение объемистых лигандов в большинстве случаев не меняет оптимального положения заместителей, однако делает области разрешенных ориентаций более узкими и, в ряде случаев, уменьшает число таких областей.

Расчет показал сходство ориентации ацильной группы в октаэдрических и псевдооктаэдрических комплексах, где одна из граней координационного полиэдра занята Sr -лигандом, замещающим три CO-группы. Авторы [121] считают, что такое сходство (например, комплексы (4) и (11), (5) и (12), см. рис. 20) является иллюстрацией так называемой изоlobalной аналогии между октаэдрическими и псевдооктаэдрическими комплексами.

Наиболее интересными и сложными из известных к настоящему времени конформационных расчетов металлоорганических молекул явля-

ются расчеты молекулярных комплексов циклодекстринов с ферроценилакриловыми эфирами состава 1:1, проведенные одновременно двумя группами авторов [122, 123]. Целью таких расчетов было нахождение конформации клатрата, а также установление механизма и конформации продукта реакции ацилирования β -циклодекстрина производным ферроцена (рис. 21).

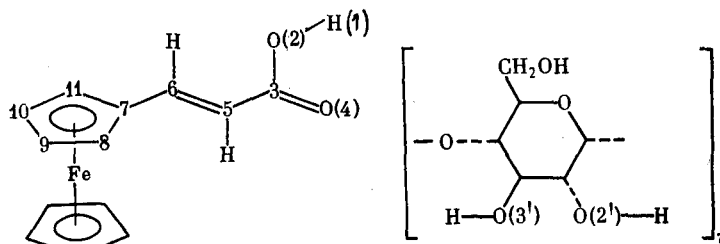


Рис. 21. Строение молекулы ферроценилакрилового эфира и элементарного звена молекулы β -циклодекстрина

На первом этапе расчета были определены конформации изолированных молекул, входящих в комплекс. Оказалось, в частности, что заместитель в производном ферроцена⁹ имеет почти плоское строение, а *цис*- и *транс*-конформеры относительно связи С(3)—С(5) близки по энергии (имеется некоторая предпочтительность последнего). Второй этап расчета состоял в поиске оптимального расположения молекулы ферроценилакрилового эфира в полости молекулы β -циклодекстрина. В процессе такого поиска в каждой из молекул учитывали все составляющие конформационной энергии, а для межмолекулярного взаимодействия — невалентную и электростатическую составляющие.

Расчет показал существование трех наиболее выгодных ориентаций молекулы ферроценилакрилового эфира в полости β -циклодекстрина [122]. В первой из ориентаций атом С(3) ферроценилакрилового эфира сближен с атомом О(2') β -циклодекстрина, во второй и третьей — с О(3') (см. рис. 21). Их относительная выгодность составляет 0,0; 3,0 и 5,0 ккал/моль соответственно. Расчет конформационной энергии образовавшихся продуктов ацилирования (с учетом вариантов расположения частей в непрореагировавшем комплексе) обнаружил некоторую предпочтительность продукта, отвечающего первой из указанных ориентаций. В пользу первого продукта говорит и тот факт, что конформация ацилирующего агента в этом случае (ацилирование по атому О(2')) изменяется минимально. Независимый расчет, проведенный в работе [123], подтверждает эти выводы.

2. Металлокластеры

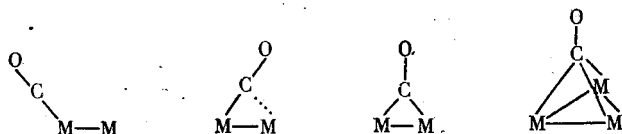
Наиболее сложными металлоорганическими объектами, для которых в настоящее время используют МММ, являются молекулы кластеров. Известно, что расположение лигандов на поверхности металлокластеров, также как и расположение лигандов вокруг одного атома М, не является жестко фиксированным, и может меняться при переходе молекулы из кристалла в раствор, лиганды в растворе могут мигрировать по поверхности кластера, т. е. многие кластеры являются стереохимически нежесткими [124, 125]. Очевидно, что эти обстоятельства затрудняют использование обычного варианта МММ для расчета лигандного окружения кластеров. Однако ранее уже высказывались предположения, что характер лигандного окружения металлического ядра кластера определяется принципом плотной упаковки лигандов на его поверхности [126]. Развитие этого предположения привело в последние годы к созданию модифицированных вариантов МММ, позволяющих расчет-

⁹ В работах [122, 123] приведены параметры потенциалов для производных ферроцена, позволяющие использовать для их расчета программу ММ2.

ным путем вычислять геометрические характеристики лигандной оболочки кластеров, пользуясь при этом (как и для одноядерных комплексов) критерием минимума энергии межлигандного ван-дер-ваальсова взаимодействия [127, 128].

Так, в работах [127, 128] авторы развили модель, в которой лиганды рассматривали как точки на сфере, аппроксимирующей поверхность кластера, между которыми задано только отталкивательное взаимодействие. Оказалось, что предложенная модель качественно правильно описывает кластеры с СО-лигандами, однако не воспроизводит всех деталей их строения. Понятно, что карбонильный лиганд может быть удовлетворительно аппроксимирован точкой на сфере, однако это вряд ли справедливо для более крупных π -связанных углеводородных или фосфиновых лигандов, что существенно ограничивает применение данной модели.

В работе [125] также на примере карбонильных кластеров развит более сложный вариант МММ, который не имеет ограничений, отмеченных выше. Основная сложность при описании лигандного окружения молекул металлокластеров заключается в том, что для связей $M-L$ трудно задать идеальные значения длин связей и константы их упругости, так как само понятие связи в таких молекулах достаточно неопределенно. Например, СО-лиганд может быть концевым, полумостиковым или мостиковым между двумя или тремя атомами металла:



Считается [125], что в кластерных молекулах этого типа лиганды связаны не с одним или несколькими атомами M , а со всем металлическим ядром кластера. Ясно, что угловые характеристики в этом случае также не определены. Таким образом, здесь, как и в одноядерных металлокомплексах, превалирующими являются невалентные межлигандные взаимодействия.

Для учета указанных сложностей в работе [123] предложена следующая модель. Все атомы металла задаются шариками с радиусом r_m , равным половине длины связи $M-M$ (в кластерах обычно $r_m \sim 2,6/2 = 1,3$ Å). Вокруг центров атомов металла описывают сферы радиусом r_t , равным «идеальной» (отвечающей минимуму энергии) длине связи $M-C$ с терминальной СО-группой (1,75 Å). Принимая определенную длину r_b «идеальной» связи $M-C$ с мостиковой СО-группой (в данном случае 2,0 Å), вычисляют радиус так называемой «пробной» сферы r_p (смысл приведенных обозначений ясен из рис. 22). При движении пробной сферы по поверхности металлоостова кластера строится эквипотенциальная поверхность по точкам касания, все точки которой отвечают минимуму энергии взаимодействия металл — карбонил. Примеры таких эквипотенциальных поверхностей для двух- и трехъядерного кластера показаны на рис. 23. Сходное представление поверхности было принято для молекул белков в работе [129] при рассмотрении их сольватной оболочки, откуда и взято математическое описание такой поверхности. Движение карбонильного лиганда, расположенного перпендикулярно к эквипотенциальной поверхности, в любом направлении вдоль металлокластера считается одинаково энергетически выгодным.

Энергия растяжения связей и деформации валентных углов записывается с учетом положения карбонильной группы.

Для терминальной группы СО энергия растяжения связи составляет

$$E_s = 71,94 K_s (r - r_t)^2 [1 - 2,0 (r - r_t)],$$

где r — расстояние $M-C$, K_s — константа упругости связи.

Для мостиковых связей

$$E_s = 71,94 K_s (r' - r_p)^2 [1 + 2,0 (r' - r_p)],$$

где r' — расстояние от атома С до центра пробной сферы.

Зависимость энергии от угла наклона лиганда определяется следующим выражением:

$$E_\theta = 0,021941 K_\theta (\theta - \theta_0)^2 [1 + 7,0 \cdot 10^{-8} (\theta - \theta_0)^4],$$

где θ — угол между связью С—О и нормалью к поверхности кластера, θ_0 — идеальное значение, равное 0. Угловая константа K_θ мала и величины углов С—М—С почти целиком определяются ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Геометрия металлического остова в ходе расчета не варьируется.

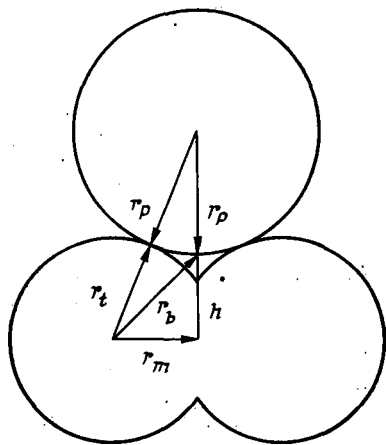


Рис. 22

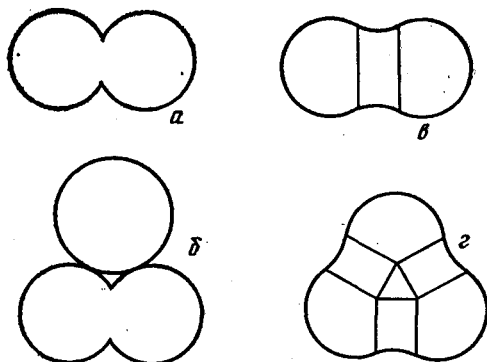


Рис. 23

Рис. 22. Схема (сечение) относительного расположения атомов металла и «пробной» сферы в двухъядерном кластере [123]

Рис. 23. Построение эквипотенциальной поверхности кластеров: а — металлоостов M_2 с пересекающимися (на расстоянии r_m) сферами радиуса r_t ; б — то же с пробной сферой радиуса r_p , касающейся фрагмента M_2 ; в — эквипотенциальная поверхность двухъядерного и г — трехъядерного кластеров [123]

С использованием предложенной модели [125] были проведены расчеты большого числа карбонильных кластеров, содержащих от одного до четырех атомов металла. Для моноядерных комплексов $M(\text{CO})_n$ ($n=4\div 7$) характерно хорошее совпадение расчетной и экспериментально найденной координации. При $n=7$ отмечается энергетическая близость изомеров с координацией разных типов (одношапочный октаэдр, одношапочная тригональная пирамида, пентагональная бипирамида). В двухъядерных молекулах $M_2(\text{CO})_n$ ($n=8, 9$) большее число изомеров обнаруживается для комплексов с менее заполненной координационной оболочкой ($n=8$), что находится в согласии с экспериментальными данными. Трехъядерные кластеры $M_3(\text{CO})_{12}$ характеризуются наличием трех наиболее выгодных типов координации лигандов с общей симметрией молекул D_{3h} , D_3 (все СО-группы терминальные) и C_{2v} (две СО-группы мостиковые). Для четырехъядерных кластеров $M_4(\text{CO})_n$ ($n=12\div 14, 16$) при малом числе лигандов в координационной сфере возможно несколько вариантов окружения, отвечающих минимуму энергии, в то время как увеличение числа лигандов делает обычно наиболее выгодным лишь один тип лигандного окружения.

Автор [125] отмечает, что перспективой развития предложенной им модели является включение в нее лигандов разных типов, что потребует подбора новых параметров взаимодействия металлокластер — лиганд. Параметры, описывающие геометрию самих органических лиган-

дов, могут быть взяты, например, из работ Алинджера и сотр. [4]. Отметим, что проведение расчета лигандного окружения с использованием описанной модели требует специальных достаточно сложных программ.

Упомянем еще одну недавно появившуюся работу [130], где для расчета геометрических характеристик молекулы тетраэдрического кластера $M_4(CO)_{14}$ использован обычный вариант МММ, с предложенными авторами параметрами для взаимодействий, включающих атомы металла. Расчет проведен с целью выяснения влияния стерической перегруженности на увеличение длин связей $M-M$ по сравнению с этими длинами связей в неперегруженных молекулах. В расчете удалось показать, что определенный вклад в дополнительное растяжение связей $M-M$ вносят невалентные взаимодействия $C...C$ сближенных CO -лигандов, однако воспроизвести величины связей $M-M$, характерные для изученного с использованием РСА в той же работе [130] кластера $[Fe_2Cr(CO)_{14}][P(Ph)_3N]_2$, не удалось.

Коротко остановимся на возможностях расчетов конформации изолированных кластеров без лигандного окружения, достаточно подробно описанных в монографиях [131, 132]. Для их описания достаточно давно и успешно применяется атом-атомное приближение. Расчет оптимальной конфигурации кластеров разного размера, состоящих из атомов инертных газов, проводили путем минимизации энергии системы с использованием потенциалов жестких сфер, Леннард-Джонса, Морзе и др. (см. [131]). Оказалось, что использование дальнедействующих потенциалов приводит к существенно меньшему числу возможных изомеров. Для кластеров малых размеров число близких по энергии изомеров достаточно велико и уменьшается с ростом количества атомов, входящих в агрегат. Эти же выводы распространяются и на кластеры металлов, для расчета которых в последнее время используют потенциалы специального вида [133].

Приведенные данные, как и большой экспериментальный материал о строении молекул металлокластеров, характеризующихся разнообразными типами расположения атомов металла [124, 134], позволяют заключить, что лигандная оболочка может оказывать существенное влияние на металлическое ядро кластера. По-видимому, для полного описания строения молекул кластеров необходимо разработать модель, включающую совместный расчет оптимальной конфигурации металлического ядра и лигандного окружения с учетом их постоянного взаимного влияния. Появление такой модели при современном уровне развития компьютерной техники кажется нам делом ближайшего будущего.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный материал позволяет сделать некоторые заключения о современных возможностях расчетного конформационного анализа в области изучения элементоорганических и металлоорганических молекул.

Достаточно очевидно, что для элементоорганических молекул, в которых атом элемента аналогичен по координации атому углерода, рабочий инструмент расчетного конформационного анализа — механическая модель молекулы — имеет достаточно развитую методологическую базу (параметризация, программы). Это позволяет анализировать конформации большого ряда ациклических, циклических и полициклических элементоорганических молекул (в основном, кремнийорганических) и сопоставлять их конформации с конформациями аналогичных углеводородов. Оказалось, что несмотря на сходство координации атома углерода и элемента, для органических и элементоорганических молекул наблюдаются количественные различия в величинах барьеров внутреннего вращения и в соотношении энергии конформеров, а также качественные различия, касающиеся оптимальных конформаций, отвечающих минимуму энергии.

Имеющийся уровень развития методики расчета для молекул такого класса позволяет решать для них не только стереохимические задачи

(поиск наиболее выгодных конформеров, оптимальных путей стереоизомеризации), но и задачи установления относительной реакционной способности молекул, выделения доминирующих факторов (стерических или электронных) в ходе химических превращений. Следует ожидать, что в ближайшее время области использования МММ для элементоорганических молекул будут столь же разнообразны, как и в случае органических соединений.

Для металлоорганических молекул и металлокластеров, конформационные расчеты которых начали активно проводить только в последние несколько лет, ситуация иная. Сейчас показана возможность применения МММ к молекулам такого типа, однако параметризация для одноядерных комплексов отработана пока недостаточно и, по-видимому, требует усовершенствования. То же относится и к молекулам металлокластеров, где кроме усовершенствования параметризации необходимо продолжать поиск моделей, позволяющих совместно описывать расположение атомов в металллическом ядре и в лигандной оболочке.

Приведенные данные расчетов металлоорганических молекул и их сопоставление с результатами экспериментальных исследований молекул такого типа однозначно указывают на полное качественное согласие результатов и безусловно позволяют считать перспективным применение МММ в стереохимии металлоорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hill T. L.//J. Chem. Phys. 1946. V. 14. P. 465.
2. Westheimer F. H., Mayer J. E.//Ibid. 1946. V. 14. P. 733.
3. Дашевский В. Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974. 432 с.
4. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986. 364 с.
5. Дашевский В. Г. Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987. 284 с.
6. Momany F. A. Topics in Current Physics. V. 26. Crystal Cohesion and Conformational energies. Berlin, Heidelberg, N. Y.: Springer-Verlag, 1981. P. 41.
7. Хокинс К. Абсолютные конфигурации комплексов металлов. М.: Мир, 1974. 430 с.
8. Brubaker G. R., Johnson D. W.//Coord. Chem. Rev. 1984. V. 53. P. 1.
9. Boyd R. H.//J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 2574.
10. Sheraga H. A.//QCPE, N 286.
11. Tribble M. T., Allinger N. L.//Tetrahedron. 1972. V. 28. P. 2147.
12. Ouellette R. J., Baron D., Stolfo J. et al.//Ibid. 1972. V. 28. P. 2163.
13. Ouellette R. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 7674.
14. Kates M. R., Andose J. D., Finocchiaro P. et al.//Ibid. 1975. V. 97. P. 1772.
15. Hutchings M. G., Andose J. D., Mislow K.//Ibid. 1975. V. 97. P. 4553.
16. Hutchings M. G., Andose J. D., Mislow K.//Ibid. 1975. V. 97. P. 4562.
17. Hummel J. P., Zurbach E. P., DiCarlo E. N., Mislow K.//Ibid. 1976. V. 98. P. 7480.
18. Iroff L. D., Mislow K.//Ibid. 1978. V. 100. P. 2121.
19. Hounshell W. D., Iroff L. D., Wroczynski R. J., Mislow K.//Ibid. 1978. V. 100. P. 5212.
20. Ahmed N. A., Kitaigorodsky A. I., Mirskaya K. V.//Acta Crystallogr. B. 1971. V. 27. P. 867.
21. Stolevik R., Bakken P.//J. Mol. Struct. 1986. V. 144. P. 281.
22. Stolevik R., Bakken P.//Ibid. 1986. V. 144. P. 287.
23. Profeta S., Unwalla R. J., Cartledge F. K.//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 1884.
24. Hummel J. P., Stackhouse J., Mislow K.//Tetrahedron. 1977. V. 33. P. 1925.
25. Hönig H., Hassler K.//Monatsh. Chem. 1982. B. 113. S. 129.
26. Baxter S. G., Dougherty D. A., Hummel J. P. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 7795.
27. Baxter S. G., Mislow K., Blount J. F.//Tetrahedron. 1980. V. 36. P. 605.
28. Magnusson E.//Austral. J. Chem. 1986. V. 39. P. 735.
29. Damewood J. R., West R.//Macromolecules. 1985. V. 18. P. 159.
30. Welsh W. J., De Bolt L., Mark J. E.//Ibid. 1986. V. 19. P. 2978.
31. Tashiro K., Unno M., Nagase S., Teremal H.//J. Chem. Soc. Jap. 1986. P. 1404.
32. Miller R. D., Hofer D., Rabolt J.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 2172.
33. Miller R. D., Former B. L., Fleming W. et al.//Ibid. 1987. V. 109. P. 2509.
34. Klingensmith K. A., Downing J. W., Miller R. D., Michl J.//Ibid. 1986. V. 108. P. 7438.
35. Ovchinnikov Yu. E., Shklover V. E., Struchkov Yu. T. et al.//J. Organometal. Chem. 1988. V. 335. P. 157.
36. Коршак В. В., Овчинников Ю. Э., Деметьев В. Е. и др.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. С. 140.
37. Unwalla R. J., Profeta S. Jr., Cartledge F. K.//J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 5658.
38. Iverson D. J., Hunter G., Blount J. F. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 6073.
39. Siegel J., Gutierrez A., Schweizer W. B. et al.//Ibid. 1986. V. 108. P. 1569.
40. Schuster I. I., Weissensteiner W., Mislow K.//Ibid. 1986. V. 108. P. 6661.
41. Weissensteiner W., Schuster I. I., Blount J. F., Mislow K.//Ibid. 1986. V. 108. P. 6664.

42. Тимофеева Т. В., Кравцов Д. Н., Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т.//Журн. структур химии. 1977. Т. 18. С. 822.
43. Ouelette R. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2421.
44. Carledge F. K.//J. Organometal. Chem. 1982. V. 225. P. 151.
45. Shen Q., Hilderbrandt R. L., Mastryukov V. S.//J. Mol. Struct. 1979. V. 54. P. 121.
46. West R.//Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 1041.
47. Hönig H., Hassler K.//Monatsh. Chem. 1982. B. 113. S. 285.
48. Grev R. S., Schaefer H. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 6569.
49. Kratky C., Schuster H.-G., Hengge E.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 247. P. 253.
50. Chen Y.-S., Gaspar P. P.//Organometallics. 1982. V. 1. P. 1410.
51. Tatsumoto H., Minemura M., Takatsuna K. et al.//Chem. Lett. 1985. P. 1005.
52. Hurt C. J., Calabrese J. C., West R.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 91. P. 273.
53. Parkanyi L., Sasvari K., Berta I.//Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. P. 883.
54. Parkanyi L., Sasvari K., Declercq J. P., Germain G.//Ibid. 1978. V. 34. P. 3678.
55. Smith Z., Almennningen A., Hengge E., Kovar D.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4362.
56. Carrell H. L., Donchue J.//Acta Crystallogr. B. 1972. V. 28. P. 1566.
57. Chen S.-M., David L. D., Haller K. J. et al.//Organometallics. 1983. V. 2. P. 409.
58. Binka T. A., West R.//Ibid. 1986. V. 5. P. 128.
59. Binka T. A., West R.//Ibid. 1986. V. 5. P. 133.
60. Shafiee F., Damewood J. R., Haller K. J., West R.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 6950.
61. Damewood J. R., Cambogi R.//Tetrahedron. 1986. V. 42. P. 6411.
62. Ivanov P. M., Osawa E.//J. Comput. Chem. 1984. V. 5. P. 307.
63. Hendrickson J. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 7043.
64. Shafiee F., Haller K. J., West R.//Ibid. 1986. V. 108. P. 5478.
65. Dewar M. J. S.//Ibid. 1984. V. 106. P. 669.
66. Тимофеева Т. В., Дубчак И. Л., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т.//Теорет. и эксперим. химия. 1981. Т. 17. С. 674.
67. Timofeeva T. V., Dubchak I. L., Dashevsky V. G., Struchkov Yu. T.//Polyhedron. 1984. V. 3. P. 1109.
68. Коршаков В. В., Жданов А. А.//Успехи химии. 1975. С. 44. С. 468.
69. Дубчак И. Л., Дашевский В. Г., Стручков Ю. Т.//Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 5. С. 114.
70. Bixon M., Lifson S.//Tetrahedron. 1967. V. 23. P. 769.
71. Dunitz J. D., Waser J.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 5645.
72. Gø N., Sheraga A.//Macromolecules. 1973. V. 6. P. 273.
73. Hendrickson J. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 7043.
74. Шкловер В. Е., Тимофеева Т. В., Стручков Ю. Т., Жданов А. А.//Высокомолекуляр. соединения. А. 1983. Т. 25. С. 1406.
75. Дубчак И. Л., Тимофеева Т. В., Шкловер В. Е. и др.//Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 6. С. 112.
76. Дубчак И. Л., Тимофеева Т. В., Шкловер В. Е. и др.//Там же. 1981. Т. 22. № 1. С. 74.
77. Дубчак И. Л., Шкловер В. Е., Тимофеева Т. В. и др.//Там же. 1981. Т. 22. № 5. С. 147.
78. Тимофеева Т. В., Макарова Н. Н., Дубчак И. Л., Стручков Ю. Т.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1871.
79. Макарова Н. Н., Лаврухин Б. В., Тимофеева Т. В., Зеленчева В. Н.//Там же. 1985. С. 1114.
80. Фурманова Н. Г., Андрианов В. И., Макарова Н. Н.//Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. С. 113.
81. Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Makarova N. N., Zhdanov A. A.//Cryst. Struct. Commun. 1980. V. 9. P. 1.
82. Шкловер В. Е., Чехлов А. Н., Стручков Ю. Т. и др.//Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. С. 614.
83. Дубчак И. Л., Перцин А. И., Жданов А. А.//Высокомолекуляр. соединения. А. 1985. Т. 27. С. 2085.
84. Дубчак И. Л., Перцин А. И., Жданов А. А.//Там же. 1987. Т. 29. С. 567.
85. Дубчак И. Л., Бабчицер Т. М., Казарян Л. Г. и др.//Там же. 1989. Т. 31. С. 65.
86. Тимофеева Т. В., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т.//Теорет. и эксперим. химия. 1981. Т. 17. С. 114.
87. Яновский А. И., Тимофеева Т. В., Фурманова Н. Г. и др.//Кристаллография. 1981. Т. 26. С. 203.
88. Шкловер В. Е., Тимофеева Т. В., Стручков Ю. Т. и др.//Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. С. 68.
89. Slovokhotov Yu. L., Timofeeva T. V., Antipin M. Yu., Struchkov Yu. T.//J. Mol. Struct. 1984. V. 112. P. 127.
90. Käss D., Oberhammer H., Brandes D., Blaschette A.//Ibid. 1970. V. 40. P. 65.
91. Воронков М. Г., Кейко В. В., Сидоркин В. Ф. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1974. С. 613.
92. Сидоркин В. Ф., Шагун В. А., Пестунович В. А., Воронков М. Г.//Там же. 1976. С. 1347.
93. Сидоркин В. Ф., Пестунович В. А., Воронков М. Г.//Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 789.

94. Балахчи Г. К., Кейко В. В., Сидоркин В. Ф. и др.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. С. 393.
95. Пестунович В. А., Сидоркин В. Ф., Догаев О. Б., Воронков М. Г.//Там же. 1980. Т. 251. С. 1440.
96. Стручков Ю. Т.//Журн. общ. химии. 1957. Т. 27. С. 2039.
97. Домрачев Г. А., Захаров Л. Н., Шевелев Ю. А.//Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 1260.
98. Дашевский В. Г., Калуски З. Л., Китайгородский А. И.//Rocz. Chem. 1967. V. 41. P. 559.
99. Киперт Д. Неорганическая стереохимия. М.: Мир, 1985. 280 с.
100. Slovochkotov Yu. L., Timofeeva T. V., Struchkov Yu. T.//XII Intern. Conf. on Organometallic Chemistry.: Abstr. Vienna, 1985. P. 497.
101. Тимофеева Т. В., Словохотов Ю. Л., Стручков Ю. Т.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. С. 1173.
102. Словохотов Ю. Л., Тимофеева Т. В., Стручков Ю. Т.//Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. С. 3.
103. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 278 с.
104. Lemenovskii D. A., Nifant'ev I. E., Urazowski I. F. et al.//J. Organometal. Chem. 1988. V. 342. P. 31.
105. Bruce M. I. Comprehensive organometallic chemistry. Oxford: Pergamon Press, 1982. V. 9. P. 1209.
106. Almlöf J., Ferholt L., Faergry K. et al.//Acta chem. scand. 1983. V. A 37. P. 131.
107. Jutzi P., Wiperman T., Krüger C., Kraus H. J.//Angew. Chem. Intern. Ed. 1983. V. 22. P. 250.
108. Grenz M., Hann E., du Mont W.-W., Pichardt J.//Ibid. 1984. V. 23. P. 61.
109. Jutzi P., Kaune D., Krüger C.//Ibid. 1986. V. 25. P. 164.
110. Heeg M. J., Janiak C., Zuckerman J. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 4259.
111. Jutzi P., Schlüter E., Hursthouse M. B. et al.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 299. P. 286.
112. Lauher J. W., Hoffman R. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 1729.
113. Tolman C. A.//Ibid. 1970. V. 92. P. 2956.
114. Feng Xi-Zhang, Guo Ao-Ling, Xu Yung-Ting., Li Xing-Fu.//Polyhedron. 1987. V. 6. P. 1041.
115. Newsam J. M., Bradley J. S.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 759.
116. Newsam J. M., Halbert T. R.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 491.
117. Shubina E. S., Epstein L. M., Yanowsky A. I. et al.//J. Organometal. Chem. 1988. V. 345. P. 313.
118. Shubina E. S., Epstein L. M., Timofeeva T. V. et al.//Ibid. 1988. V. 346. P. 59.
119. Шубина Е. С., Эпштейн Л. М., Тимофеева Т. В. и др.//IV Всесоюз. конф. по металл-лоорганической химии: Тез. докл. Казань, 1988. Ч. 3. С. 133.
120. Struchkov Yu. T., Batsanov A. S., Toma S., Salisova M.//J. Organometal. Chem. 1987. V. 329. P. 375.
121. Blackburn B. K., Davies S. G., Sutton K. H., Wittaker M.//Chem. Soc. Rev. 1988. V. 17. P. 147.
122. Menger F. M., Sherrod M. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 8606.
123. Thiem H.-J., Brandl M., Breslow R.//Ibid. 1988. V. 110. P. 8612.
124. Губин С. П. Химия кластеров. М.: Наука, 1987. 263 с.
125. Lauher J. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1521.
126. Wei C. H., Dahl L. F.//Ibid. 1969. V. 91. P. 1351.
127. Johnson B. F. G.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978. P. 1554.
128. Benfield R. E., Johnson B. F. G.//Ibid. 1980. P. 1743.
129. Connolly M. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 1118.
130. Horwitz C. P., Holt E. M., Shriver D. F.//Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 2491.
131. Петров Ю. И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
132. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.
133. Marville L., Andreoni W.//J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 2645.
134. Словохотов Ю. Л., Стручков Ю. Т.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1987. Т. 32. С. 11.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР, Москва