

Э. Лукевиц, О. А. Пудова

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДНЫХ ГИПЕРКООРДИНАЦИОННОГО КРЕМНИЯ

В обзоре обобщены и систематизированы результаты литературных данных и собственных исследований молекулярных структур гетероциклических производных гиперкоординационного кремния.

В большинстве исследованных кремнийорганических производных атом кремния тетраэдричен, соединения с координационным числом меньше четырех необычны и изучение их строения началось в начале 80-х годов. С другой стороны, атом кремния способен увеличивать свою координацию до пяти, шести и даже семи, особенно в тех случаях, когда связан с электроноакцепторными заместителями. Соединения кремния с повышенной координацией можно подразделить на нейтральные, образованные за счет внутримолекулярных взаимодействий донорно-акцепторного типа, и анионные или катионные комплексы. Синтез и структурные аспекты различных гипервалентных производных кремния широко изучались [1—12]. Настоящий обзор посвящен структурным исследованиям гетероциклических производных гиперкоординационного кремния.

1. СОЕДИНЕНИЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ТИПА

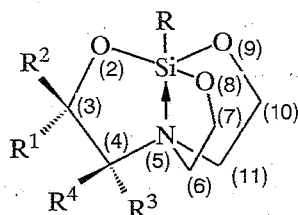
1.1. Увеличение координации за счет $N \rightarrow Si$ связи

Наиболее широко в ряду соединений пятикоординационного кремния изучены структуры кремнийорганических производных триэтанолamina (силатраны) и диэтанолamina (силоканы). В большинстве исследований использован метод рентгеноструктурного анализа, особенности строения метил- [13], фенил- [14] и фторсилатранов [15—17] изучены с помощью квантово-химических расчетов и конформационного анализа. Ценную информацию о природе координационной $N \rightarrow Si$ связи и строении молекул силатранов и силоканов в растворах дают константы спин-спинового взаимодействия $^{29}Si-^{15}N$ [18—21]. Спин-спиновое взаимодействие через координационную связь $N \rightarrow Si$ сложным образом зависит от природы заместителей у атомов азота и кремния. С одной стороны, $^1J_{SiN}$ увеличивается с ростом прочности связи $N \rightarrow Si$. На это указывает увеличение $^1J_{SiN}$ в силатранах с более короткой связью $N \rightarrow Si$, а также при увеличении полярности растворителя. С другой стороны, данные, полученные для силоканов, показывают, что абсолютное значение $^1J_{SiN}$ через координационную связь $N \rightarrow Si$ увеличивается при понижении электроотрицательности заместителей у атома кремния. Используя метод прогнозирования SN_2 реакции замещения, для силатранов получено соотношение между $^1J_{SiN}$ и длиной связи $N \rightarrow Si$ (r) в растворах.

$$r_{N \rightarrow Si} = 2,291 - 0,084 (^1J_{SiN})^{0,5}$$

По данным рентгеноструктурного анализа, в системах с силатрановым гетероциклом 1 атом кремния имеет тригонально-бипирамидальное окружение с заместителем R и атомом азота в аксиальных положениях.

Смещение атома кремния из экваториальной плоскости в сторону заместителя R (ΔSi) составляет 0,11...0,12 Å. Атом азота в силатранах пирамидален, а его отклонение ΔN от плоскости, образуемой связанными с ним атомами углерода, так же как и ΔSi , коррелирует с расстоянием $N \rightarrow Si$ [22]. Для трех 5-членных гетероциклов, составляющих силатрановый остов, характерна конформация конверта, причем кислород, азот, кремний и β -углеродный атом лежат в одной плоскости, а находящийся в α -положении относительно азота атом углерода образует угол конверта. Основные геометрические параметры исследованных соединений 1 приведены в табл. 1, 1а.



1

В работах, посвященных строению силатранов, наибольшее внимание уделено расстоянию между атомами кремния и азота, поскольку оно позволяет судить о степени их трансаннулярного взаимодействия. В кристаллическом состоянии длина $N \rightarrow Si$ связей для силатранов в пределах 1,965...2,24 Å, что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кремния и азота (3,5 Å). Значительное удлинение $N \rightarrow Si$ расстояния до 2,455 [13] и 2,324 Å [15] наблюдается для метил- и фторсилатранов в газовой фазе, что согласуется с результатами *ab initio* и полуэмпирических расчетов [77]. В целом можно отметить уменьшение межатомного расстояния $N \rightarrow Si$ в силатранах с сильными электроакцепторными заместителями. Наименьшая величина $N \rightarrow Si$ связи (1,965 Å) зафиксирована для диметилсилатранильного оксониевого катиона [63], далее следует хлорсилатран (2,020 Å). В молекуле *транс*-бис[(диметилфенил)фосфин]-1-силатранилхлорплатины расстояние $N \rightarrow Si$ увеличено до 2,89 Å, группировка NC_3 имеет практически планарную конфигурацию с выходом атома азота лишь на 0,07 Å, а для атома кремния характерно тетраэдрическое окружение. Такая структура, по-видимому, обусловлена сильным положительным индукционным эффектом и большим объемом платинового заместителя у атома кремния. Кроме того, для всех трех колец $Si-O-C-N$ характерна конформация не α - (как в обычных силатранах), а β -конверта.

Проведено исследование влияния на структуру силатранового фрагмента таких факторов, как введение метильных [54, 78—81], оксо [74—76, 82, 83] и карбоксильных групп [71—73], конденсированных по C—C связи бензогрупп [80, 84, 85], удлинение одного из трех гетероциклов на CH_2 [34, 86] или $SiMe_2$ группу [87], замена одного [34, 81, 88, 89] или трех атомов кислорода [90] на метиленовые группы, а также металлизирование фенильных заместителей в фенилсилатране [56—59].

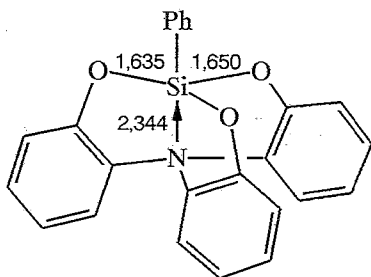
Для атома кремния в молекуле 3,7,10-триметилсилатрана характерна обычная для силатранов координация тригональной бипирамиды с длиной связи $N \rightarrow Si$ 2,146 Å. Однако наблюдаются некоторые особенности строения: во-первых, величина $Si-O$ связи (1,594 Å) меньше, чем в силатранах; во-вторых, 5-членные гетероциклы имеют конформацию β -конверта; в-третьих, из-за разупорядоченности молекулы в кристалле присутствуют несколько различных стереоизомеров [79]. Длина координационной связи $N \rightarrow Si$ в фенил- и 1-(4-толил)-3,7,10-триметилсилатранах 2,167 Å (2,182 Å для второй независимой молекулы) и 2,236 Å, соответственно. Пятичленные гетероциклы молекул этих соединений, как и в 3,7,10-триметилсилатране имеют конформацию β -конверта [54—81].

Наличие карбоксильной группы в (3R,4S)-1-хлорметил-3-метил-4-карбоксилатране, (3R,4S)-1-хлорпропил-3-метил-4-карбоксилатране и (3R,4S)-1-винил-3-метил-4-карбоксилатране не вызывает существенных изменений в структуре силатранового гетероцикла. В твердом состоянии молекулы (3R,4S)-1-хлорметил- и (3R,4S)-1-хлорпропил-3-метил-4-карбоксилатранов связаны межмолекулярными водородными связями за счет карбоксильной группы одной молекулы и атома кислорода в экваториальном положении силатранового остова другой молекулы [71—73].

По данным рентгеноструктурного анализа ОН-группа метилфенил(силатранилметил)силанола [31] также образует водородную связь с атомом кислорода силатранового гетероцикла, однако в данном случае за счет внутримолекулярного взаимодействия. Образующийся в результате этого взаимодействия шестичленный цикл имеет конформацию кресла.

В метилсилатран-3-оне [74] (2,134 Å) и фенилсилатран-3-оне (2,126 и 2,111 Å) [75] расстояния N → Si короче, чем в соответствующих силатранах. Замещение атома водорода в *n*-положении фенильного кольца фенилсилатранона атомом фтора (2,129 Å) [76] или трифторметильной группой (2,106 Å) в *m*-положении [76] незначительно влияет на N → Si связь. Выход атомов азота и кремния (ΔSi и ΔN) мало отличаются от таковых в метил- и фенилсилатранах. Длина донорно-акцепторной N → Si связи в метилсилатран-3,7-дионе (2,146 Å) [82] только на 0,03 Å короче соответствующей длины в метилсилатране. Длина Si—O связи в 5-членных гетероциклах SiOC(O)CH₂N силатранонов и силатрандиона больше (~1,720 Å), чем в гетероциклах SiOCH₂CH₂N (~1,658 Å) и в силатранах.

В фенилтрибензосилатране 2 [84] расстояние N → Si увеличено (2,344 Å) по сравнению с фенилсилатраном.



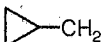
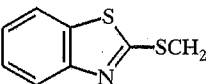
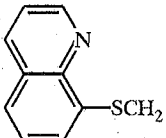
2

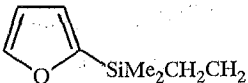
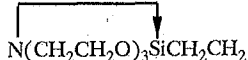
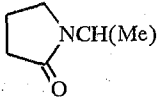
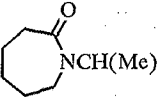
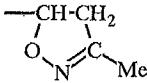
π -Комплексация фенильной группы в фенилсилатране с переходными металлами [(MeO)₃PMn(CO)₂⁺, Cr(CO)₃, W(CO)₃] существенно не влияет на геометрию силатранового гетероцикла, можно лишь отметить весьма незначительное укорочение связи N → Si (2,064...2,108 Å) и удлинение связи Si—C (1,902...1,921 Å) [56, 57, 60].

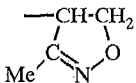
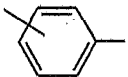
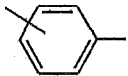
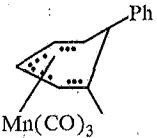
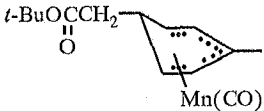
Замена одного атома кислорода силатранового гетероцикла в метил-, фенил- и *n*-толилсилатранах на менее электроотрицательную метиленовую группу ведет к ослаблению электроноакцепторного действия кремния и удлинению N → Si связи соответственно до 2,336 Å [88], 2,291 Å [89] и 2,290 Å [81]. Кроме того, для 5-членного гетероцикла метилкарбасилатрана, не содержащего атома кислорода, характерна конформация β -конверта. Изменения в гетероцикле, проведенные с сохранением окружения атома кремния, не вызывают столь существенных изменений расстояния N → Si; в метокси-2-карбасилатране [34] оно равно 2,22 Å. Еще большее удлинение N → Si связи (2,477 Å) отмечено для трикарбасилатрана [N(CH₂CH₂CH₂)₃Si]₂O, а атом кремния в этом соединении имеет координацию промежуточную между тригональной бипирамидой и тетраэдром [90].

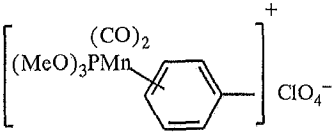
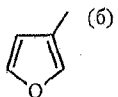
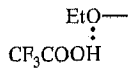
В хлорметил-3-гомосилатране — силатрановом аналоге с одним 6-членным гетероциклом SiOCH₂CH₂CH₂N — 5-членные циклы имеют

Геометрические параметры силатранов 1 ($R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$)

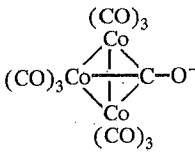
R	$r(N-Si)$ (Å)	$r(Si-R)$ (Å)	$r(Si-O)$ (Å)	$N-Si-R$ (°)	$O-Si-O$ (°)	Δ_{Si} (Å)	Δ_N (Å)	Лит.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Me	2,175(4)	1,870(6)	1,670(4)	179,4(2)	118,4(4)	0,211	0,379	[23]
Me ^(a)	2,453(47)	1,853(15)	1,656(3)		116,5(9)			[13]
	2,149(4)	1,874(5)	1,659(3)	177,7(2)	118,59(20)	0,2		[24]
ClCH ₂	2,120(8)	1,912(11)	1,676	176,4(4)	119,1	0,163(3)	0,385(8)	[25]
ΓMe ₂ S ⁺ CH ₂	2,046(2)	1,930(3)	1,667(2)	179,1(1)	119,5(1)	0,115	0,396	[26]
ΓMe ₃ N ⁺ CH ₂	2,080(13)	1,915(15)	1,662(11)	175,7(6)	119,3(5)	0,13	0,41	[27]
ΓPh ₃ PCH ₂	2,098	1,92		178,3				[28]
	2,100(2)	1,912(2)	1,663(1)	176,7(1)	119,2(1)			[29]
	2,111(3)	1,795(4)	1,667(3)	175,0(2)	119,0(2)	0,18	0,41	[30]
MePhSi(H)CH ₂ ⁽⁶⁾	2,208(9)	1,864(10)	1,638(8)		118,2(4)	0,222(3)		[31]
	2,240(9)	1,869(10)	1,642(7)		117,9(4)	0,241(3)		
MePhSi(OH)CH ₂	2,214(9)	1,864(16)	1,655(10)		118,3(5)	0,218(3)		[31]
PhCOOCH ₂	2,122(7)	1,954(5)	1,661(7)	174,0(1)	119,1(1)	0,16	0,36	[32]
CH ₂ CHO	2,108(6)	1,914(8)	1,660(5)	179,4(3)	119,1(1)			[33]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
E1	2,214(8)	1,881(10)	1,658	178,7(1)	117,8	0,229	0,342	[34]
	2,230(7)	1,874(7)	1,654	178,9(3)	118,0	0,233	0,362	[35,36]
	2,230(5)	1,870(6)	1,650(5)	177,5(2)	117,9(3)	0,24		[37]
HOCH ₂ CHBr	2,123(9)	1,928(7)	1,655(11)	177,6(9)	119,0(9)			[38]
	2,126(9)	1,94(1)	1,674(8)	178,5(4)	119,0(4)	0,169	0,380	[39]
	2,122(2)	1,909(3)	1,665(2)	177,3(1)		0,176	0,386	[40]
HO(CH ₂) ₃	2,173(2)	1,869(2)	1,665(1)	179,4(2)	118,4(1)	0,21(1)	0,372(3)	[41]
HS(CH ₂) ₃	2,177(4)	1,872(4)	1,652(4)	178,6(5)	118,4(5)	0,21	0,37	[42]
Cl(CH ₂) ₃	2,181(7)	1,875(8)	1,662	178,2(6)	118,6	0,199	0,368	[43]
NC(CH ₂) ₃	2,164(4)	1,884(5)	1,659(5)	178,9(4)	118,6			[44]
NCS(CH ₂) ₃	2,209(4)							[45]
	2,228(9)	1,94(1)	1,664(8)	176,0(7)	117,9(5)	0,24	0,35	[46]
	2,150(3)	1,877(4)	1,664(3)	178,7(2)	118,7(2)			[47]
	2,118(2)	1,897(3)	1,657(2)	176,1(1)	119,(1)	0,168(8)	0,386(2)	[48]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	2,119(2)	1,920(8)	1,644(7)	177,5(4)	119,0(3)	0,170(6)	0,363(6)	[48]
CH ₂ =CH	2,150(6)	1,880(8)	1,664(5)	178,72(25)	118,60(52)	0,20	0,40	[49]
Ph(α)	2,193(5)	1,882(6)	1,656(5)	177,90(22)	118,51(28)	0,204	0,34	[50]
Ph(β)	2,156(4)	1,908(5)	1,657(5)	177,04(29)	118,64(30)	0,195	0,379	[51, 52]
Ph(γ)	2,132(4)	1,894(5)	1,656(4)	179,0(2)	118,8(2)	0,183	0,39	[51, 53]
p-MeC ₆ H ₄ ⁽⁶⁾	2,171(1)	1,887(1)	1,556	178,8(1)	118,5	0,204	0,366	[54]
	2,167(1)	1,892(2)	1,557	179,1(1)	118,5			
m-NO ₂ C ₆ H ₄	2,116(8)	1,904(9)	1,656(6)	177,4(3)	118,94(35)	0,17	0,39	[55]
(CO) ₃ Cr 	2,108(5)	1,907(6)	1,656(5)	176,4(3)	119,2(3)			[56]
(CO) ₃ W 	2,102(18)	1,902(7)	1,667(9)	176,6(4)	119,1(5)	0,15		[57]
	2,170(3)	1,896(3)	1,653(3)	177,7(2)	118,5(2)			[58]
	2,127(6)	1,898(6)		176,9(3)				[59]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	2,064(3)	1,921(4)	1,657(3)	179,2(1)	119,5(1)	0,13		[60]
	2,112(5)	1,894(6)	1,656(6)	177,2(2)	119,1	0,144	0,387	[35, 36]
 (6)	2,130(9) 2,168(9)	1,892(11) 1,859(11)	1,675 1,661	177,7(4) 178,7(4)	118,9 118,6	0,175 0,197	0,384 0,378	[35, 36]
	2,133(9)	1,905(11)	1,666	177,2(4)	119,1	0,162	0,360	[36]
F	2,042(1)	1,622(1)	1,645(2)	179,7(1)	119,5(2)	0,117	0,390	[61]
F ^(a)	2,324							[15]
Cl	2,022(9)	2,153(4)	1,649	179,8(3)	119,7	0,095	0,396	[62]
EtO	2,152	1,658	1,648		118,9	0,179		[63]
<i>t</i> -BuO	2,189(4)	1,659(4)	1,650(4)	179,4(2)		0,201(2)	0,371(4)	[64]
BF ₄ Me ₂ O ⁺ -	1,965	1,830	1,642		120	0,017		[63]
	2,050	1,710	1,652		119,5	0,102		[63]

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ O	2,107(2)	1,677(2)	1,649(2)	174,7(2)	119,1(2)	0,154	0,372	[65]
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ O	2,079(2)	1,690(2)	1,656	176,5(2)	119,2	0,14	0,40	[66]
Ph ₂ P(S)O	2,060(3)	1,934(1)	1,649(3)	178,9(2)	118,6(1)			[67]
	2,010(5)	1,707(4)	1,644(7)	177,2(4)	119,6(4)			[68]
(PhMe ₂ P) ₂ PtCl	2,89(1)	2,292(4)	1,649(9)	176,7	110(5)	0,53	0,07	[69, 70]

(а) Данные электронной дифракции.
 (б) Для двух независимых молекул.

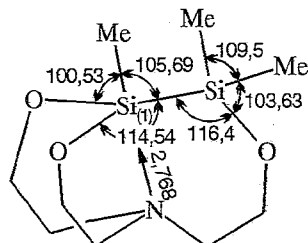
Геометрические параметры силатранов 1

R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	r(N → Si) (Å)	r(Si-R) (Å)	r(Si-O) (Å)	N-Si-R (°)	O-Si-O (°)	Δ Si (Å)	Δ N (Å)	Лит.
ClCH ₂	Me	H	H	COOH	2,136(3)	1,895(4)	1,661(3)	178,7(2)	118,9(2)			[71]
Cl(CH ₂) ₃	Me	H	H	COOH	2,244(3)	1,884(4)	1,663(3)	179,6(2)	119,4(2)			[71]
H ₂ O · Cl(CH ₂) ₃	H	H	H	COOH	2,176(4)	1,873(5)	1,667(4)	178,5(2)	118,4(2)			[72]
CH ₂ =CH	Me	H	H	COOH	2,169(3)	1,878(5)	1,666(3)	178,4(2)	118,5(2)			[73]
Me	=O		H	H	2,134(1)	1,861(2)		177,4(1)		0,209(1)	0,384(1)	[74]
Ph ^(a)	=O		H	H	2,126(3)	1,859(3)		177,7(2)		0,198(1)	0,386(3)	[75]
					2,111(3)	1,886(3)		177,5(2)		0,182(1)	0,388(3)	
<i>p</i> -FC ₆ H ₄	=O		H	H	2,129(3)	1,885(3)		176,2(2)		0,196(1)	0,386(2)	[76]
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	=O		H	H	2,106(3)	1,884(4)		174,6(3)		0,186(1)	0,385(4)	[76]

(a) Для двух независимых молекул.

разупорядоченное строение, а 6-членный почти планарен. Расстояние $N \rightarrow Si$ на 0,13 Å длиннее расстояния в хлорметилсилатране, что является следствием стерического эффекта CH_2 группы [86].

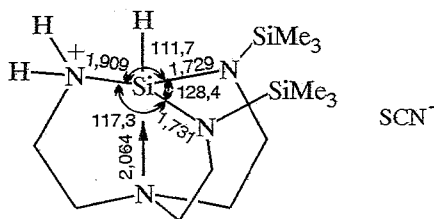
В соединении атранового типа 3 с двумя атомами кремния [87] наблюдается значительная угловая разупорядоченность у $Si(1)$, заместители находятся в координации, промежуточной между тетраэдрической и тригонально-бипирамидальной. Расстояние $Si(1)...N$ равно 2,768 Å значительно больше, чем в силатранах.



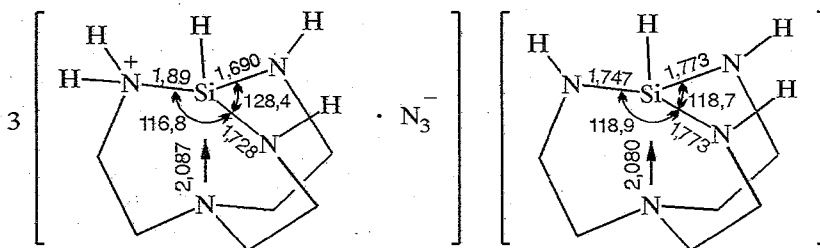
3

По данным рентгеноструктурного анализа замена трех экваториальных атомов кислорода атомами азота, т. е. переход от силатранов к 2,8,9-триазасилатранам не приводит к существенным изменениям в структуре атранового гетероцикла. В фенил-2,3,9-триазасилатране [91] и 1-фтор-2,3,9-триметилтриазасилатране [92, 93] атом кремния почти тригонально-бипирамидален, а трансаннулярная $N \rightarrow Si$ связь равна соответственно 2,132 и 2,034 Å.

Протонирование одного из атомов азота в экваториальном положении азасилатранов оказывает сильное влияние на длину связи $Si-N_{eq}^+$ и величины углов $N_{eq}SiN_{eq}$ [94, 95]. В катионах соединений 4 и 5 связь $Si-N_{eq}^+$ на 10% длиннее двух других $Si-N_{eq}$; угол $N_{eq}SiN_{eq}$ ($128,4^\circ$), расположенный напротив протонированного азота, значительно больше соседних углов $N_{eq}^+SiN_{eq}$. Следует отметить, что соединение 5 представляет собой смесь протонированного и исходного непротонированного азасилатрана.

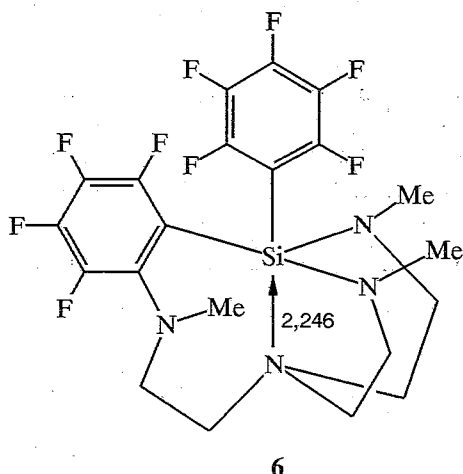


4

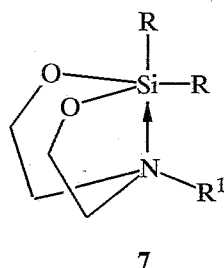


5

Внедрение тетрафторбензеновой группы по связи Si—N_{eq} 1-пентафторфенил-2,8,9-триметилтриазасилатрана (6) ведет к удлинению N → Si связи (2,246 Å), средняя величина связей Si—C и Si—N_{eq} соответственно 1,960 и 1,733 Å [92, 93].



Для ряда циклических производных диэтанолamina 7 исследовано влияние различных заместителей у атомов кремния и азота на межатомные расстояния N → Si (табл. 2). Координационный полиэдр атома кремния этого типа представляет собой искаженную тригональную бипирамиду, основание которой образовано двумя атомами кислорода 1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктанового кольца и заместителем R, а вершины — атомом азота и вторым заместителем R.

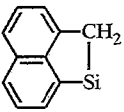
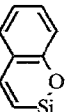
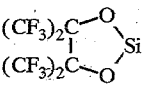
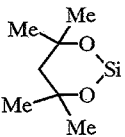
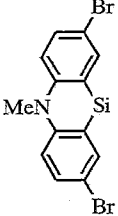
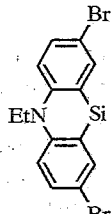


В зависимости от электронной и стерической природы групп R и R¹ весьма значительно изменяется трансаннулярное взаимодействие между атомами азота и кремния, проявляющееся в широких колебаниях межатомного расстояния N → Si — от 2,004 [100] до 3,19 Å [97]. В ряду 2,2-дифенил-1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктанов эта величина возрастает в последовательности H < Me < Ph < *t*-Bu (R¹). Электроноакцепторные циклические эфирные группировки у атома кремния увеличивают положительный заряд на Si и существенно укорачивают расстояние N → Si.

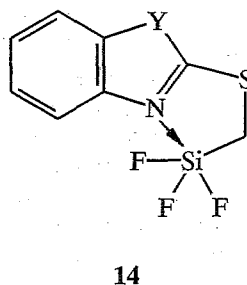
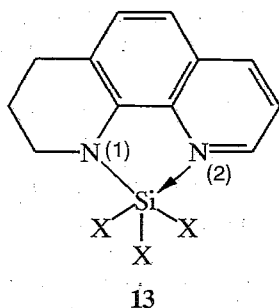
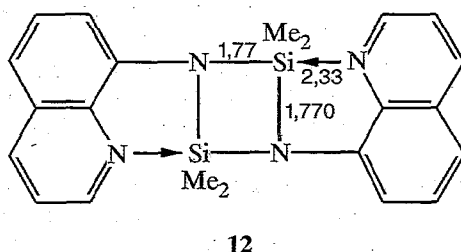
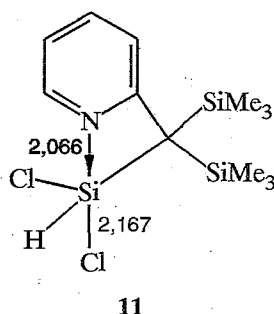
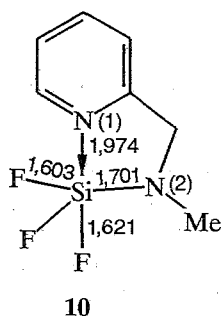
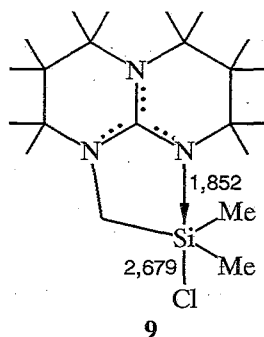
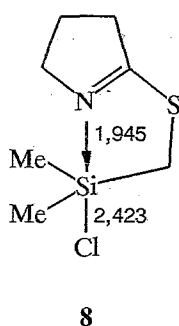
Расстояние Si...C(6) в тестовой молекуле 2,2-дифенил-1,3-диокса-2-силациклооктана (3,576 Å) свидетельствует об отсутствии каких-либо внутримолекулярных взаимодействий между кремнием и атомом углерода C(6) [104].

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что атом кремния пятикоординационен в некоторых кремнийорганических производных азотсодержащих гетероциклов 8—14.

Геометрические параметры силоканов 7

R_2Si	R^1	$r(N \rightarrow Si) (\text{\AA})$	$r(Si-O) (\text{\AA})$	$O-Si-O (^{\circ})$	$\Delta Si (\text{\AA})$	Лит.
Ph_2Si	H	2,301(6)	1,657(5)	121,8(3)	0,25	[96]
Ph_2Si	Me	2,68(1)	1,63(1)	118(1)	0,38	[97]
Ph_2Si	<i>t</i> -Bu	3,16(2)	1,64(2)	115(1)	0,49	[97]
Ph_2Si	Ph	3,08(1)	1,64(1)	115(1)		[97]
Me_2Si	Ph	3,19(1)	1,63(3)	111(1)		[97]
	Me	2,263(6)	1,652(5)	118,9(3)	0,16	[98]
	Me	2,297(6)	1,639(6)	119,4		[99]
	H	2,004(3)	1,666(3)	118,9(2)	0,101	[100]
	Me	2,032(7)	1,636(6)	119,4(3)	0,088	[101]
	Me	2,247(5)	1,649(4)	119,9(2)	0,219	[102]
	Me	2,968	1,64(1)	114,7(5)		[103]
	Me	2,986	1,626(6)	114,8(3)		[103]

В 2-(диметилхлорсилилметилтио)пирролине-1 8 [105] атом кремния имеет разупорядоченное тригонально-бипирамидальное окружение с атомом азота гетероцикла и атомом хлора в аксиальных положениях ($\angle N-Si-Cl = 172,5^{\circ}$). Особенностью этого соединения является сильное укорочение $N \rightarrow Si$ (1,945 $\text{\AA}$) и удлинение $Si-Cl$ (2,423 $\text{\AA}$) связи [105].



Аналогичное явление еще более ярко выражено в соединении 9 [106], в результате связь $N \rightarrow Si$ (1,852 Å) приближается по величине к ковалентной, а очень длинная связь $Si-Cl$ (2,679 Å) свидетельствует об увеличении ионного характера. Расстояния $N-Si$ в 2-[[метил(трифторсилил)амино]метил]пиридине 10 [107] неравноценны; координационная $N_1 \rightarrow Si$ связь значительно увеличена по сравнению с обычной $N_{(2)}-Si$. Атом кремния тригонально-бипирамидален, с атомом азота пиридинового цикла и атомом фтора в аксиальных положениях ($N_{(1)}SiF_{ax} = 178,0^\circ$), причем связь $Si-F_{ax}$ (1,621 Å) длиннее, чем $Si-F_{eq}$ (1,603 Å).

Координация атома кремния в 2-[дифенил(метилдихлорсилил)метил]пиридине близка к тетраэдрической, тогда как в 2-[бис(триметилсилил)(дихлорсилил)метил]пиридине 11 [108] атом кремния дихлорсилильной группы тригонально-бипирамидален, а связь $N \rightarrow Si$ равна 2,066 Å.

Геометрические параметры N-сил-1,2,3,4-тетрагидро-1,10-фенантролинов 13

X_3Si	$r(Si-N_{(2)})$ (Å)	$r(N_{(1)} \rightarrow Si)$ (Å)	$N_{(1)}-Si-X$ (°)	$N_{(1)}-Si-N_{(2)}$ (°)	Лит.
F_3Si	1,732(4)	1,969(4)	178,2(1)	83,9(2)	[110]
Cl_3Si	1,737(3)	1,984(2)	179,44(9)	84,3(1)	[111]
Cl_3Si^a	1,746(2)	1,979(2)	179,71(7)	84,23(5)	[112]
$MeCl_2Si$	1,739	2,027(4)			[113]
Me_2ClSi	1,770(6)	2,028(7)	176,8(2)	81,8(3)	[113]
Me_3Si	1,746(8)	2,689(8)	177,0(4)	70,3(3)	[114]

a Данные нейтронографии.

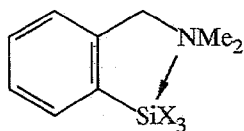
Расстояние $N \rightarrow Si$ в циклодисилазане 12 [109] (2,33 Å) с 8-хинолильными заместителями у атомов азота превышает расстояния $N \rightarrow Si$ в соединениях 8—11.

В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа [110, 111] и нейтронографии [112] длина координационной $N_{(2)} \rightarrow Si$ связи как в трифторсилильном (1,969 Å), так и в трихлорсилильном производном (1,984 Å) 1,2,3,4-тетрагидро-1,10-фенантролина 13 значительно больше, чем $Si-N_{(1)}$ (1,732 и 1,737 Å). Замена на метильную группу одного (2,027 Å) или двух атомов хлора (2,028 Å) приводит к незначительному удлинению расстояния $N_{(2)} \rightarrow Si$ [113]. В то же время для триметилсилильного производного 1,2,3,4-тетрагидро-1,10-фенантролина связь $N_{(2)} \rightarrow Si$ удлинена существенно — 2,689 Å. Координацию у атома кремния в этом соединении можно охарактеризовать как сильно разупорядоченную тетраэдрическую, в отличие от соединений с $X = F, Cl$, где кремний имеет тригонально-бипирамидальное окружение [114] (табл. 3).

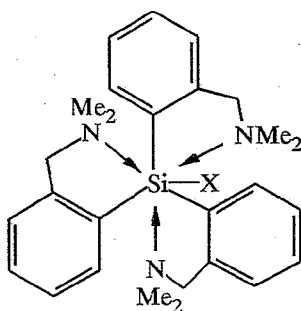
Структура соединений 14 с $Y = S$ и O во многом подобна. Атом кремния обеих молекул тригонально-бипирамиден с донорно-акцепторной связью соответственно 1,988 и 1,967 Å. Наблюдалось также удлинение аксиальной $Si-F$ связи (1,632 и 1,624 Å) по сравнению с экваториальными (1,589—1,594 Å) [115].

Расширение координации у атома кремния характерно для фенилсиланов, содержащих одну (соединения 15, 16) [116—120] или две диметиламинотильные группы (соединения 17—18) [121, 122], а также один триметилгидразиновый заместитель (соединения 19, 20) [123] в о-положениях фенильного кольца и для 1-сил-1-нафталинов 21—25 с группой Me_2N [119, 124—129] или Me_2NCH_2 (соединение 26) [124] в положении 8 нафталинового кольца. Как правило, в результате координации образуются пятичленные (1-сила-2-аза- или 1-сила-2,3-дiazапентаны) и лишь в случае нафталинового производного 26 — шестичленный гетероцикл.

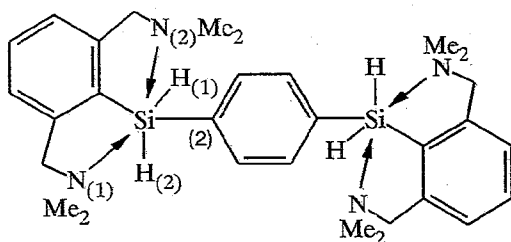
Геометрические параметры атома кремния для соединений 15 с $SiX_3 = SiMeF_2$ [116], $SiH_2(\alpha-C_{10}H_7)$ [117] и $Si(H)Ph(OSO_2CF_3)$ [118] различны. В первых двух молекулах полиэдр кремния можно описать как промежуточный между тетраэдром и тригональной бипирамидой с очень длинными расстояниями $N \rightarrow Si$: 2,356 и 2,44 Å. Для этих двух соединений наблюдается удлинение $Si-F_{ax}$ (1,627 Å) и $Si-C_{ax}$ (Np) (1,92 Å) по сравнению с $Si-F_{eq}$ (1,627 Å) и $Si-C_{eq}$ (1,86 Å). В трифлате атом кремния тригонально-бипирамиден с атомами азота и кислорода в аксиальных положениях. Связь $N \rightarrow Si$ коротка (2,052 Å), однако $Si-O$ связь значительно длиннее (1,951 Å) обычных ковалентных $Si-O$ связей. Поэтому структуру трифлата можно описать как ионную пару между внутримолекулярно координированными силильным катионом и трифлатным анионом, в которой в некоторой степени сохраняется ковалентное взаимодействие.



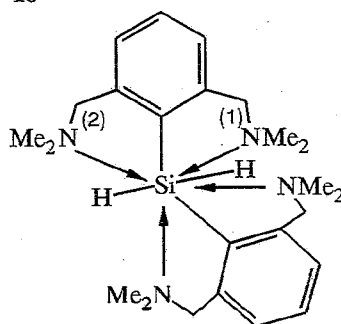
15



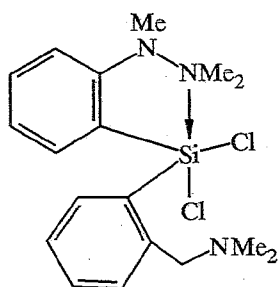
16



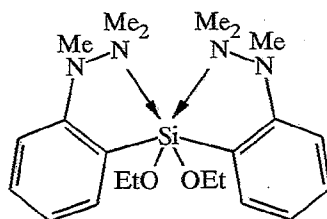
17



18



19



20

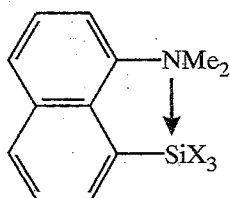
Заключение о 7-координированном кремнии было сделано на основании рентгеноструктурных данных трис[2-(диметиламинометил)фенил]силана 16 ($X = H$) [120], в котором три слабых $N \rightarrow Si$ взаимодействия приводят к $[3 + 4]$ тетраэдрическому окружению атома кремния. Однако, точные данные для гидросилана 16 не получены из-за неудовлетворительного качества кристаллов. Главной особенностью фторсилана 16 ($X = F$) [119] является наличие трех неравных $N \rightarrow Si$ взаимодействий (3,004, 3,307 и 3,489 Å). На основании минимальной величины 3,004 Å можно было бы предположить, что атом кремния не 7-координационен, а лишь пяти, но общая геометрия кремния отличается от тригональной бипирамиды, характерной для пентакоординированного, из-за того, что ближайшая NMe_2 группа не находится в *транс*-положении относительно атома фтора. В целом четыре σ -связанных заместителя образуют тетраэдр у атома кремния, а три $N \rightarrow Si$ взаимодействия из-за стерических препятствий слабы и недостаточны для увеличения координационного числа [119].

В центросимметричной молекуле 1,4-бис{2,6-бис[(диметиламинометил)фенил]силил}бензола 17 атомы азота двух NMe_2 групп координированы с кремнием несимметрично, $N_{(2)}Me_2$ группа приближена к Si со стороны, противоположной $Si-H_{(2)}$ связи ($N_{(2)}-Si-H_{(2)} = 169,4^\circ$), тогда как группа $N_{(1)}Me_2$ *транс*-расположена по отношению к $Si-C_{(2)}$ связи

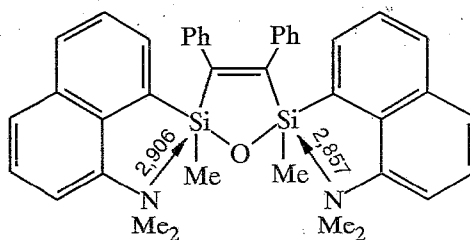
($N_{(1)}-Si-C_{(2)} = 166,8^\circ$). Кроме того, расстояние $N_{(2)} \rightarrow Si$ (3,008 Å) больше, чем $N_{(1)} \rightarrow Si$ (2,681 Å), а атомы кремния в соединении 17 остаются тетраэдрическими с координацией [4 + 2] [121].

Введение к кремнию второго 2,6-бис(диметиламинометил)фенильного заместителя (соединение 18) ведет к [4 + 4] координации кремния. Расстояние $N_{(1)} \rightarrow Si$, *транс*-расположенное к связи $Si-H$, равно 3,117 Å, а угол $N_{(1)}-Si-H$ составляет $177,5^\circ$, тогда как связь $N_{(2)} \rightarrow Si$ (*транс* к связи $Si-C$) короче (2,895 Å) и угол $N_{(2)}-Si-C$ меньше ($168,5^\circ$). Все указанные длины связей и углы соединения 18 превышают аналогичные величины соединения 17 [122].

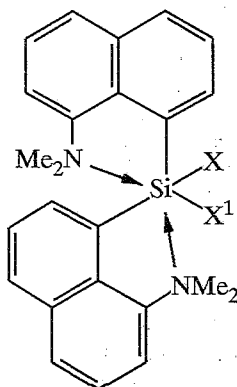
В соединении 19 с (2-триметилгидразино)фенильным и 2-диметиламинометильным заместителями атом кремния пятикоординационен, причем дополнительная координация возникает за счет терминального атома азота гидразиновой группы (2,564 Å). Расстояния $N \rightarrow Si$ в ди[(2-триметилгидразино)фенил]диэтоксисилане 20 составляет 2,689 и 2,772 Å [123].



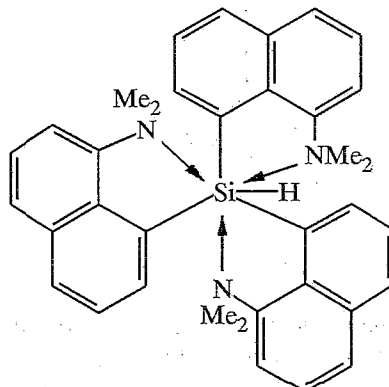
21



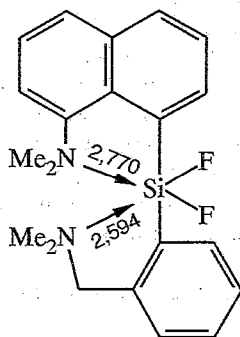
22



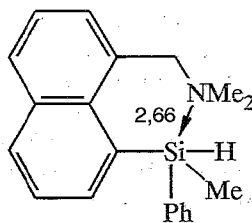
23



24



25



26

Для соединений 21 расстояние $N \rightarrow Si$ и координационный полиэдр определяются заместителями X у атома кремния. Структуры двух независимых молекул 8-диметиламино-1-трифторсилилнафталина 21 ($X = F$) подобны. В обоих случаях нафталиновое кольцо, атомы кремния и азота лежат почти в одной плоскости. Геометрия атома кремния — тригонально-бипирамидальная, средняя величина координационной $N \rightarrow Si$ связи относительно велика (2,303 Å) [125], однако меньше, чем в молекуле 8-диметиламино-1-фенилсилилнафталина 21 ($SiX_3 = SiH_2Ph$) (2,584 Å) [124]. Еще более длинное расстояние $N \rightarrow Si$ характерно для молекулы 8-диметиламино-1-[метилбис(метилдифенилсил)сил]нафталина 21 ($SiX_3 = SiMe(SiMePh_2)_2$) [129], из-за слабого взаимодействия оно составляет 3,159 Å.

По данным рентгеноструктурного анализа два атома кремния в соединении 22 [129] имеют геометрию промежуточную между тетраэдрической и тригонально-бипирамидальной, что подтверждается длинными расстояниями $N \rightarrow Si$ (2,906 и 2,857 Å) и углами $N-Si-C$ (173,49 и 175,50°). Следует упомянуть, что аксиальные положения в данном случае занимают атом азота и атом углерода центрального 1,3-дисила-2-оксациклопентенового гетероцикла, вытесняя электроотрицательный атом кислорода в экваториальное положение.

Для соединений 23 [$SiXX^1 = SiH_2, SiHF, Si(C \equiv CH)_2$] атомы азота двух 8-диметиламинонафтильных групп направлены в сторону кремния, создавая формально шестикоординационное [4 + 2]-окружение у атома кремния. Структура молекул дигидро- и гидрофторсиланов подобна. Особенностью дигидросилана является неэквивалентность двух $Si-H$ связей (1,44 и 1,54 Å) и двух расстояний $N \rightarrow Si$ (2,610 и 2,800 Å), причем более короткая $N \rightarrow Si$ связь расположена со стороны противоположной атому углерода C_{Ar} , а более длинная — противоположна атому водорода. Расстояния $N \rightarrow Si$ в гидрофторсилане почти одинаковы (2,680 и 2,646 Å) [127]. Оба атома азота диэтинилди[1-(8-диметиламино)нафтил]силана 23 [$SiXX^1 = Si(C \equiv CH)_2$] находятся в *транс*-положении относительно этильных групп. В то же время в дигидросилане один азот *транс*-расположен к одной $Si-H$ связи и *цис* — к другой, а второй азот находится в *цис*-положении относительно обоих атомов водорода. Расстояния $N \rightarrow Si$ в диэтильном производном 23 составляет 2,836 и 2,789 Å [128].

В молекуле трис[1-(8-диметиламино)нафтил]силана 24 [118] в дополнение к четырем σ -связям атом кремния образует три очень слабые донорно-акцепторные $N \rightarrow Si$ со средней длиной 2,895 Å, причем ни одна из NMe_2 групп не приближается к кремнию со стороны, противоположной $Si-H$ связи.

Для сравнения эффективности $N \rightarrow Si$ взаимодействия 1-(8-диметиламино)нафтильной и 2-диметиламинометилфенильной группы изучено строение [1-(8-диметиламино)нафтил][2-(диметиламинометил)фенил]дифторсилана 25. Расстояние $N \rightarrow Si$ для 8-диметиламинонафтильного заместителя больше (2,770 Å), чем для 2-диметиламинометилфенильного (2,594 Å). В молекуле [1-(8-диметиламинометил)нафтил]метилфенилсилана 26 [124] в результате донорно-акцепторного $N \rightarrow Si$ взаимодействия образуется 6-членный гетероцикл с расстоянием $N \rightarrow Si$ 2,66 Å, величина которого больше, чем в [1-(8-диметиламино)нафтил]фенилсилане 21 ($SiX_3 = SiH_2Ph$).

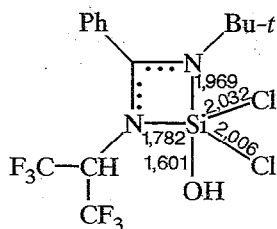
Главной особенностью силанола 27 [130] являются чрезвычайно короткие связи 5-координационного атома кремния. Хотя аксиальная $Si-N$ связь длиннее, чем экваториальная на 0,19 Å, она значительно короче, чем $N \rightarrow Si$ связи других пентакоординационных производных кремния.

В силиловых эфирах ацетоксима — метилхлор(2-пропилиминокси)силане [131], тетра(2-пропилиминокси)силане [132], фенилтри(2-пропилиминокси)силане [133] координация у атома кремния существенно отличается от

Таблица 4

Геометрические параметры бипиридиновых комплексов 32

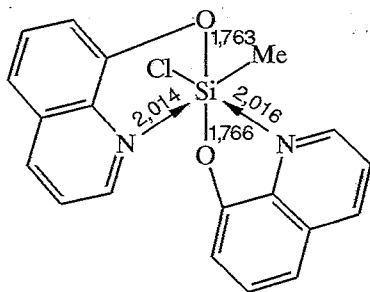
X	X ¹	X ²	X ³	N → Si (Å)	Si-X (Å)	Si-X ¹ (Å)	Si-X ² (Å)	Si-X ³ (Å)	X-Si-X ² (°)	N-Si-N (°)	Лит.
F	F	F	F	1,982(4) 1,972(4)	1,654(3)	1,629(3)	1,632(3)	1,659(3)	170,5(2)	79,7(2)	[140]
Cl	Cl	Cl	CHCl ₂	1,959(3) 1,967(3)	2,207(2)	2,184(2)	2,180(2)	1,983(5)	179,1(2)	80,7(1)	[141]
Cl	Cl	Cl	CCl ₃	1,966(6)	2,184(4)	2,165(3)		2,067(12)	177,6(3)	80,4(4)	[141]
Cl	Cl	Cl	CCl ₂ SiCl ₃	1,955(4) 1,967(4)	2,237(2)	2,155(2)	2,172(2)	2,071(5)	173,3(2)	81,7(2)	[141]
Cl	Cl	OSiCl ₃	Cl	1,969(6) 1,967(6)	2,175(10)	2,153(3)	1,685(5)	2,180(9)	171,6(1)	80,9(3)	[142]
SiCl ₂ Me	Cl	Cl	Me	2,029(12) 2,007(11)	2,367(5)	2,392(10)	2,274(8)	1,888(12)	170,7	79,9	[143]



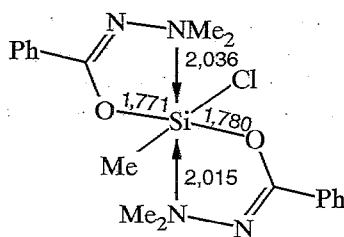
27

от тетраэдрической; атомы кислорода сближены так, что угол $O-Si-O$ 98° . Фрагменты $Si-O-N=C$ имеют плоскую *транс*-конфигурацию, расстояния между атомами кремния и азота оксимных групп ($2,50-2,53$ Å) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, но существенно больше, чем в силатранах.

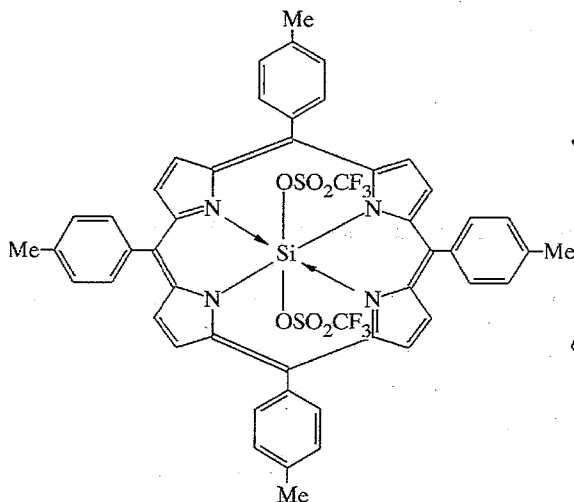
Известен ряд соединений с шестикординационным атомом кремния, в которых координация увеличена также за счет $N \rightarrow Si$ взаимодействия. Два бидентатных лиганда соединения 28 [134] почти перпендикулярны друг другу и находятся в *цис*-положении, поэтому атом кремния является хиральным центром. Связи $Si-O$ образуют угол $168,7^\circ$, а угол $NSiN$ почти прямой ($85,3^\circ$). Длина связей $N \rightarrow Si$ значительно увеличена по сравнению с обычной ковалентной, однако сравнима с величиной в пента- и гексакоординационных комплексах. Для соединений 28 и 29 [135] с одинаковым окружением у атома кремния длины связей $N \rightarrow Si$ и $Si-O$ очень близки по величине. Кремний в соединениях 28—31 [134—137], а также во фталоцианиновом полимере $(PcSiO)_n$ [138, 139] октаэдричен.



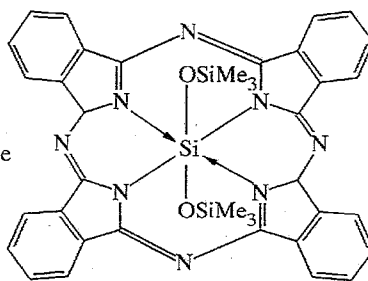
28



29

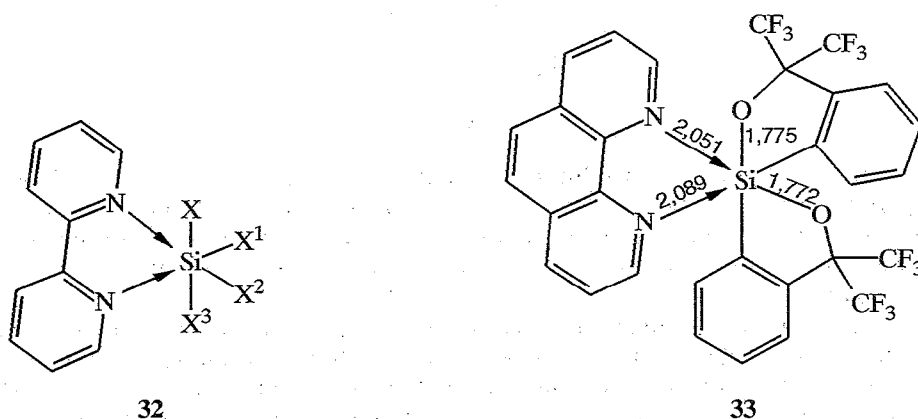


30



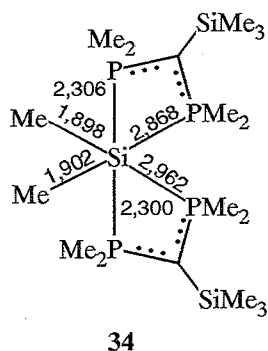
31

Дополнительная координация в производных 2,2'-бипиридина 32 (табл. 4) и 1,10-фенантролина 33 [144] возникает за счет координационных $N \rightarrow Si$ связей двух атомов азота. Расстояние $N \rightarrow Si$ в соединениях 32 изменяется от 1,955 до 2,029 Å.



1.2. Увеличение координации за счет $P \rightarrow Si$ связи

В диметилсилильном производном 34 с двумя дифосфаметанидными лигандами атом кремния имеет искаженную октаэдрическую геометрию с двумя метильными и двумя Me_2P группами образующими экваториальную плоскость и находящимися в *цис*-положении. Длина $Si-P_{ax}$ связей (2,306 и 2,300 Å) лишь незначительно больше, чем в тетраэдрических производных. Экваториальные $Si-P$ связи на 26,6% длиннее, чем аксиальные. Четырехчленные хелатные гетероциклы, образованные в результате координации, плоские, атомы углерода, входящие в их состав, также имеют плоскую координацию [145].



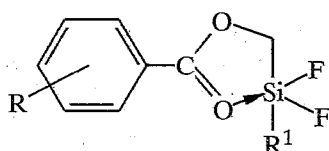
1.3. Увеличение координации за счет $O \rightarrow Si$ связи

По данным рентгеноструктурного анализа атом кремния пятикоординатен в таких соединениях, как ароилоксиметилфторсиланы, N-силилметиллактамы, N-трифторсилилметилацетамиды, N-силилметилтриметиламидофосфаты, причем дополнительная координация возникает за счет $O \rightarrow Si$ взаимодействия донорно-акцепторного типа. В ароилоксиметилтрифторсиланах 35 (табл. 5) расстояние $O \rightarrow Si$ в зависимости от заместителя R изменяется в пределах 1,94—2,08 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3,6 Å). Замена одного атома фтора на метильную группу приводит к существенному удлинению $O \rightarrow Si$ связи и в метил(бензоилоксиметил)дифторсилане это расстояние равно 2,216 Å. В молекулах исследованных

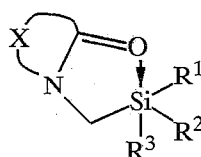
Геометрические параметры ароилоксиметилфторсиланов 35

R	R ¹	r(O→Si) (Å)	r(Si-F _{ax}) (Å)	r(Si-F _{eq}) (Å)	r(Si-C) (Å)	O-Si-F _{ax} (°)	Лит.
H	F	2,006(8)	1,610(7)	1,578(9)	1,855(13)	176,0	[146]
H	Me	2,216(3)	1,629(2)	1,588(3)	1,848(4)	171,0(1)	[147]
4-F	F	2,029(2)	1,606(2)	1,583(2)	1,869(3)		[148]
4-Cl	F	2,08(2)	1,56(2)	1,60(2)	1,84(3)		[148]
4-Br	F	1,94(2)	1,61(2)	1,68(2)	1,81(2)	176,5(4)	[148, 149]
2-Cl	F	2,040(9)	1,620(9)	1,578(9)	1,810(13)		[150]

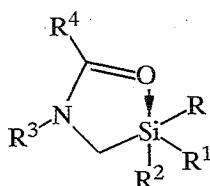
соединений атом кремния имеет слегка искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. В аксиальных вершинах находятся атомы кислорода и фтора. Двугранный угол между средней плоскостью 5-членного гетероцикла и плоскостью бензольного кольца в (2-хлорбензоилоксиметил)трифторсилане из-за отталкивания атома хлора в о-положении и кислорода увеличен до 17,5°, в то время как для 4-галогенпроизводных 5-членный цикл и бензольное кольцо практически копланарны.



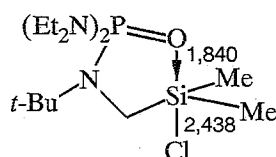
35



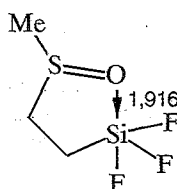
36



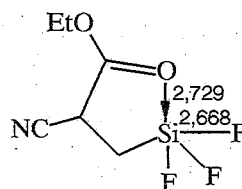
37



38



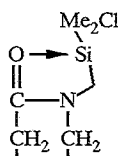
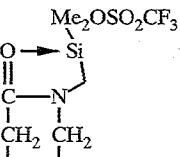
39



40

Исследовано влияние различных структурных изменений на длину O → Si связи в соединениях 36 (табл. 6). При переходе от хлор- к бром-, трифлат- и йодпроизводному N-[диметил(R³)силметил]пиперид-2-она 36 [X = (CH₂)₄] длина координационной O → Si связи уменьшается от 1,954 до 1,747 Å. Анализ Si—R³ связей показал удлинение Si—Cl связи на ~ 0,27 Å по сравнению с обычной ковалентной связью, Si—Br на 0,95 Å, Si—O на 1,12 Å и Si—I на 1,27 Å, причем Si—I связь (3,734 Å) лишь незначительно меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов (4,08 Å). Полученные данные подтверждают увеличение ионного характера связи Si—R³ в ряду Cl < Br < OSO₂CF₃ < I. Координация у атома кремния в N-(диметилгалогеносилметил)пиперид-2-онах 36 также различна. В противоположность 1-(диметилхлорсилметил)пиперид-2-ону, в котором кремний тригонально-бипирамидален, в бром- и йодпроизводных атом кремния имеет сильно

Геометрические параметры N-силилметиллактамов 36

X	R	R ¹	R ²	r(O—Si) (Å)	r(Si—R ³) Å	O—Si—R ³	Лит.
(CH ₂) ₃	Me	Me	F	2,395(8)	1,652(7)		[151]
(CH ₂) ₃	Me	Me	OPh	2,367	1,711		[152]
(CH ₂) ₃	Me	Me	OCOPh	2,228	1,711		[152]
CH ₂ CHPhCH ₂	Me	Me	Cl	2,050(2)	2,284(1)	172,2(1)	[153]
CMe ₂ OCHMe	Me	Me	Cl	2,450(2)	2,154(2)	170,3(1)	[153]
(CH ₂) ₄	Me	Me	Cl	1,954(1)	2,307(2)	171,16(5)	[154]
(CH ₂) ₄	Me	Me	Br	1,800(4)	3,122(2)	162,6(3)	[155]
(CH ₂) ₄	Me	Me	I	1,749(2)	3,734(1)	161,90(7)	[15,157]
(CH ₂) ₄	Me	Me	OSO ₂ CF ₃	1,753	2,785		[152]
(CH ₂) ₄	Cl	Cl	Cl	1,852(4)	2,207(2)	175,3(1)	[158]
(CH ₂) ₂ OCHEt	Me	Me	Cl	2,021	2,282(1)	170,7(1)	[159]
-o-Me ₂ COC ₆ H ₄ -	Me	Me	Cl	1,988(2)	2,312(1)	172,0(1)	[151, 153]
(CH ₂) ₅	Me	Me	Cl	1,950(1)	2,315(1)	171,7(7)	[151, 160]
(CH ₂) ₅	Me	Me	OC ₆ F ₅	2,078	1,787		[152]
(CH ₂) ₅	Me	Cl	Cl	1,907(2)	2,256(1)	173,3(1)	[158]
(CH ₂) ₅	Cl	Cl	Cl	1,865(2)	2,213(1)	175,3(1)	[158]
(CH ₂) ₅	Cl	Cl	OMe	1,885(2)	2,236(1)	173,8(1)	[158]
(CH ₂) ₅	Me	1-C ₁₀ H ₈	Cl	1,933(2)	2,327(1)	171,0(1)	[161]
	Me	Me	Cl	2,050(1)	2,271(1)	170,5(1)	[162]
	Me	Me	OSO ₂ CF ₃	1,843(2)	2,241(2)	170,3(1)	[162]

разупорядоченную тригонально-бипирамидальную координацию. Пятичленный гетероцикл в соединениях 36 представляет собой конверт; в хлор- и йодпроизводном атом кремния выходит из плоскости остальных четырех атомов соответственно на 0,15 и 0,058 Å, а в N-(диметилбромсилилметил)пиперид-2-оне угол конверта образует карбонильный атом углерода, отклоняющийся на 0,20 Å.

Замещение одной или двух метильных групп у атома кремния в N-(диметилхлорсилилметил)пергидроазепин-2-оне на хлор сопровождается уменьшением расстояния O → Si на 0,043 и 0,085 Å и Si—Cl_{ax} связи на 0,059 и 0,102 Å. Общее влияние величины азотсодержащего гетероцикла выражается в удлинении O → Si связи в соединениях с пятичленными кольцами, например, в N-[диметил(R³)силилметил]пирролид-2-онах и особенно в 2,2,5-триметил-N-(диметилхлорсилилметил)оксазолидин-4-оне по сравнению с N-силилметилпиперид-2-онами и N-силилметилпергидроазепин-2-онами.

Пятичленные гетероциклы силилметилацетамидов 37 почти планарны. Наименьшая длина O → Si связи (1,879 Å) для соединений этого типа найдена в N-метил-N-трифторсилилметилацетамиде. Замещение одного атома фтора на метильную группу и переход к N-метил-N-трифторсилилметилтрифторацетамиду сопровождается увеличением расстояния O → Si соответственно до 1,985 Å и 1,943 Å (табл. 7).

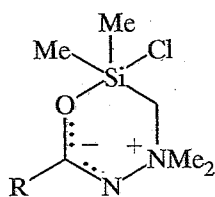
Геометрические параметры N-силилметилацетамидов 37

R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	r(O—Si) (Å)	r(Si—R ²) (Å)	O—Si—R ³ (°)	Лит.
F	F	F	Me	Me	1,879(1)	1,635(1)	177,4(1)	[163]
F	F	F	Me	CF ₃	1,943(2)	1,620(2)	172,2(1)	[163]
Me	F	F	Me	Me	1,985(4)	1,651(4)	172,6(5)	[164]
Me	Me	Cl	COMe	Me	2,077(6)	2,229(4)	170,0(2)	[165]
					2,027(6)	2,259(4)	171,6(2)	
Me	Me	Cl	CH ₂ SiMe ₂ Cl	Me	1,918	2,348		[166]

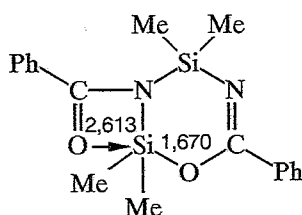
Атом кремния в молекуле N,N,N',N'-тетраэтил-N''-трет-бутил-N''-[диметилхлорсиллил]метил] триамидофосфата 38 [167] тригонально-бипирамидален с короткой O—Si (1,840 Å) и длинной Si—Cl (2,438 Å) связями. Следует также сказать, что расстояние P=O (1,528 Å) только незначительно (0,05 Å) короче, чем ординарная P—O связь в соединениях с 4-координационным атомом фосфора.

В противоположность ранее рассмотренным ароилоксиметилтрифторсиланам 35, N-силилметиллактамам 36, N-силилметилацетидами 37, амидофосфату 38 и (2-метилсульфинилэтил)трифторсилану 39 [168], в которых расстояния O—Si лежат в интервале 1,840—2,450 Å, O—Si взаимодействие в 3-(трифторсиллил)-2-цианоэтилпропионате 40 [163] слабо и для двух независимых молекул расстояния O—Si составляют 2,729 и 2,668 Å.

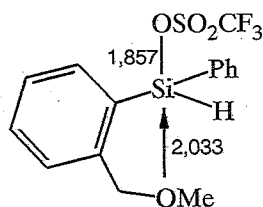
В силилметильных производных гидразина 41 (R = CF₃, 4-MeOC₆H₄) [169—171] O—Si координация ведет к образованию 6-членного хелатного гетероцикла. Как и в соединениях 36—38 с хлорсилильными заместителями характерной особенностью гидразидов 41 является удлинение Si—Cl (2,432 и 2,624 Å) и уменьшение O—Si (1,879 и 1,788 Å) связи. Распределение электронной плотности в трифторметильном производном 41 (R = CF₃) было исследовано с помощью прецизионного рентгеноструктурного анализа при 163 K [171].



41



42



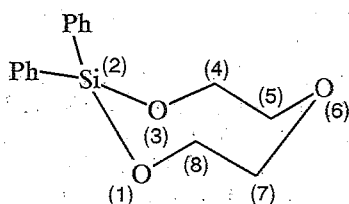
43

Расстояние O—Si в 2,2,4,4-тетраметил-6-фенил-3-бензоил-2,4-дисида-1,3,5-оксадиазине 42 [172, 173] меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, но значительно превосходит (2,613 Å) соответствующие значения в соединениях 35—39 и 41. O—Si взаимодействие свидетельствует и разупорядочение углов у атома кремния от тетраэдрического к тригонально-бипирамидальному (угол OSiO = 161°).

Атом кислорода эфирной группы фенил[2-(метоксиметил)фенил]силил-трифлата 43 [174] весьма эффективно взаимодействует с кремнием, в результате чего последний становится тригонально-бипирамидальным с двумя атомами азота в аксиальных позициях (угол O—Si—O = 174,6°).

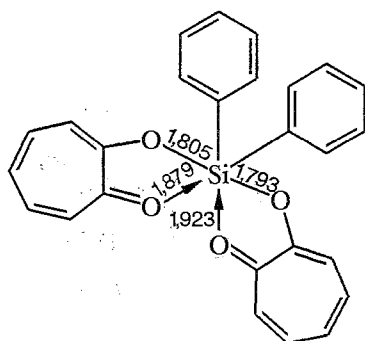
Расстояние $O \rightarrow Si$ (2,033 Å) достаточно коротко, а $Si-OSO_2CF_3$ (1,857 Å) значительно длиннее, чем обычные ковалентные $Si-O$ связи. В целом структура трифлата **43** и фенил[2-(диметиламинометил)фенил]силилтрифлата **15** [$SiX_3 = Si(H)Ph(OSO_2CF_3)$] [118] во многом подобны.

В структурном аналоге силоканов — 2,2-дифенил-1,3,6-триокса-2-сила-циклооктане **44** 8-членный гетероцикл имеет искаженную конформацию короны. Атомы $O(1)$, $O(3)$, $C(5)$ и $C(7)$ расположены в одной плоскости, из которой все остальные отклоняются в одну сторону. Конформация короны стабилизируется очень слабым дополнительным $O \rightarrow Si$ взаимодействием (2,976 Å) [175, 176].

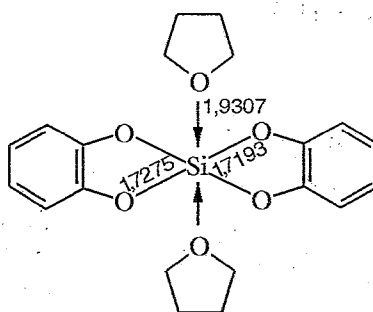


44

В нейтральных комплексах **45** [177] и **46** [178] атом кремния шестикоординатен с октаэдрической геометрией. Дополнительная координация в соединении **45** возникает в результате $O \rightarrow Si$ взаимодействия кремния с двумя атомами кислорода трополоновых колец, плоскости которых расположены почти перпендикулярно друг к другу (двугранный угол равен $81,1^\circ$). Две фенильные группы находятся в *цис*-положении. Длина $Si-O$ связей лежит в интервале 1,793—1,923 Å. Координационное число равное 6 в комплексе **46** достигается благодаря взаимодействию кремния с атомами кислорода двух молекул тетрагидрофурана. Расстояния $Si-O$ неравноценны, причем связи $Si-O_{THF}$ длиннее (1,9307 Å), чем связи $Si-O$ пирокатехиновых фрагментов (1,7234 Å).



45



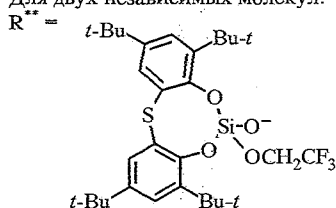
46

По данным электронографии [179, 180] и рентгеноструктурного анализа [179], слабое взаимодействие наблюдается в силиловых эфирах муравьиной [180] и уксусной кислот. [179]. В этих соединениях расстояние $O \rightarrow Si$ соответственно 2,865 и 2,795 Å, что существенно больше, чем в рассмотренных ранее кремнийорганических производных. Атом кремния выходит из плоскости тяжелых атомов, он повернут на 21° от планарной *цис*-конформации в формиате и на 10° — в ацетате. В кристаллическом состоянии при 150 К скелет молекулы силилацетата почти планарен. Следует отметить, что внутримолекулярное расстояние $O \rightarrow Si$ (2,832 Å) больше, чем межмолекулярный $O \rightarrow Si$ контакт (2,721 Å).

Геометрические параметры диоксатисилоцинов 47

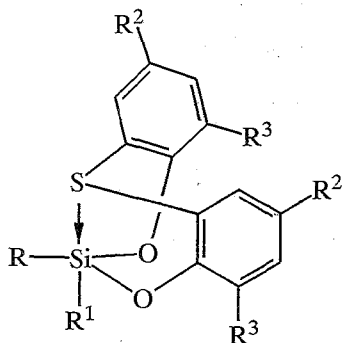
R	R ¹	R ²	R ³	r(S→Si) (Å)	r(Si-O) (Å)	S-Si-R (°)	Лит.
Me ^a	Me	Me	Me	3,2800(13)	1,639(2)	166,78(14)	[181]
				3,2917(14)	1,639(2)	164,07(14)	
Me	Me	Me	<i>t</i> -Bu	3,074(1)	1,644(2)		[181]
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	2,977(4)	1,638(7)	179,7(4)	[181]
Ph	Me	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	3,061(2)	1,639(5)	169,8(3)	[182]
Ph	Ph	Me	Me	3,630(2)	1,634(4)	125,3(2)	[182]
Ph	Ph	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	2,996(2)	1,637(4)	173,4(2)	[182]
Ph	CH ₂ =CH	Me	<i>t</i> -Bu	3,0737(14)	1,640(3)	166,50(14)	[182]
R**	OCH ₂ CF ₃	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	3,04(1)	1,63(2)		[183]
				3,11(1)	1,61(2)		

^a Для двух независимых молекул.

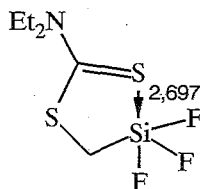


1.4. Увеличение координации за счет S → Si связи

По данным рентгеноструктурного анализа в соединениях 47 (табл. 8) с 1,3-диокса-6-тиа-2-силоциновыми гетероциклами атом серы координирован с кремнием, причем расстояние S → Si меняется от 2,977 до 3,630 Å. В производных с длиной S → Si связи 3,00—3,11 Å 8-членный гетероцикл принимает конформацию ванны (син-конформация). В циклическом силане 47 с R = R¹ = Ph, R² = R³ = Me со слабым S → Si взаимодействием гетероцикл находится в конформации кресла (анти).



47



48

Дополнительная координация кремния в N,N-диэтилдитиокарбаминометилтрифторсилане 48 [184] возникает в результате S → Si взаимодействия. Атом кремния тригонально-бипирамидален с атомами серы и фтора в аксиальных положениях (угол S—Si—F = 177,8°). Связь S → Si в соединении 48 (2,697 Å) примерно на 25% длиннее, чем в соединениях тетраэдрического кремния, но короче, чем в 1,3-диокса-6-тиа-2-силоцианах 47.

Геометрические параметры анионов в силикатах 49

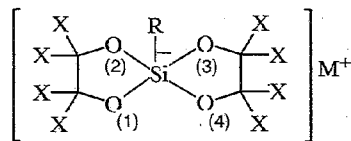
R	M ⁺	Сольват	X	r(Si-R) (Å)	r(Si-O) (Å)	O(1)-Si-Q(3), O(2)-Si-Q(4) (°)	O(1)-Si-Q(4), O(2)-Si-Q(3) (°)	O(1)-Si-Q(2), O(2)-Si-Q(4) (°)	Отклонение от ТБП к КП, %	Лит.
Me	0,5H ₃ N ⁺ (CH ₂) ₆ N ⁺ H ₃	0,25MeCN	H	1,876(3)	1,741(2)	161,7(1) 136,1(1)	86,5(1) 83,7(1)	88,3(1) 87,9(1)	25,7	[186]
Ph	0,5H ₃ N ⁺ (CH ₂) ₆ N ⁺ H ₃		H	1,883(3)	1,726(2)	159,2(1) 143,6(1)	85,4(1) 85,1(1)	88,2(1) 88,5(1)	72	[187]
HOCH ₂ CH ₂ O	Na ⁺		H	1,669(2)	1,735(2)	173,76(10) 128,13(10)	87,73(9) 88,40(9)	89,89(9) 88,61(9)	27	[188]
HOCH ₂ CH ₂ O	K ⁺		H							[189]
<i>i</i> -Pr	K ⁺ (18-краун-6)	MeOH	Me	1,667(3)	1,701(3)	171,7(2) 130,8(2)	86,9(1) 89,4(1)	88,4(1) 88,5(1)	29,4	[190]
<i>t</i> -Bu	K ⁺ (18-краун-6)		Me						24,1	[191]
MeO	BuN ⁺ H ₃		Me						71,2	[191]
EtO	BuN ⁺ H ₃		Me						38,9	[191]
F ^a	Me ₄ N ⁺	CH ₂ Cl ₂	Me	1,642(8)	1,705(12)	163,7(5) 146,4(5)	87,5(4) 88,5(4)	87,5(5) 88,5(4)	69,1 52,3	[192]

а Для двух независимых молекул.

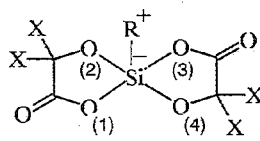
Для силилового эфира монотиоацетата MeC(S)OSiH_3 внутримолекулярное $\text{S} \rightarrow \text{Si}$ расстояние в газообразном (3,143 Å) и твердом (3,185 Å) также меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов кремния и серы [185].

2. СОЕДИНЕНИЯ ИОННОГО ТИПА

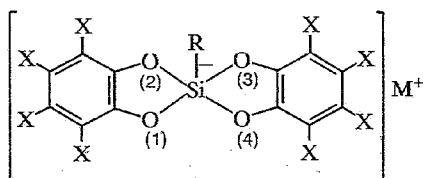
Из соединений с пяти и шестикординационным атомом кремния наиболее широко изучено строение солей бис(1,2-этилендиолато)-, бис(1,2-тетраметилэтилендиолато)- **49** (табл. 9), бис(гликолято)-, бис(лактато)-, бис(цитрато)- **50** (табл. 10), бис(1,2-фенилендиолато)- **51** (табл. 11) и бис(2,3-нафталиндиолато)- $\lambda^5\text{Si}$ -силикатов **52** (табл. 12). Кроме того исследована структура бис(тарtrato)- $\lambda^5\text{Si}$, $\lambda^5\text{Si}'$ -дисиликата **53** [214], монооксалато- $\lambda^5\text{Si}$ -силиката **54** [195], а также цвиттерионного силиката **55** [195], в котором диолатный лиганд образован гидроксамовой кислотой.



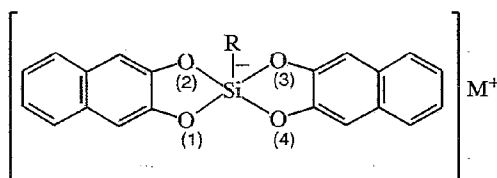
49



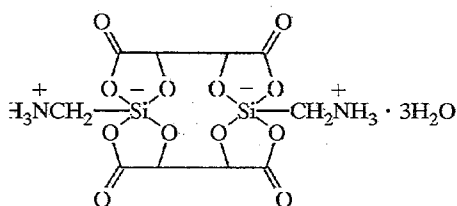
50



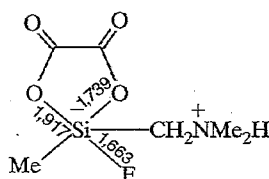
51



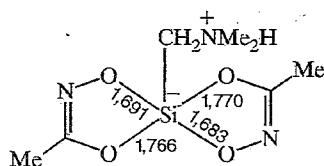
52



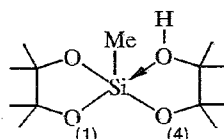
53



54



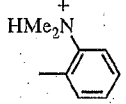
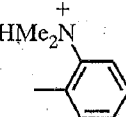
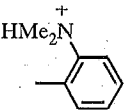
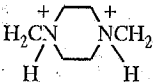
55



56

В ряду силикатов **49**—**52** координационный центр — полиэдр атома кремния изменяется от почти тригонально-бипирамидального до квадратно-пирамидального. Многочисленные факторы (структура заместителя R, природа противоиона, образование сольватов и т. д.) определяют отклонение геометрии кремния от тригонально-бипирамидальной до квадратно-пирамидальной. В анионе бис(этилендиолато)- $\lambda^5\text{Si}$ -силиката **49** ($\text{X} = \text{H}$, $\text{M}^+ = 0,5 \text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{N}^+\text{H}_3$) замещение метильной группы у кремния на фенильную сопровождается смещением координации в сторону квадратной пирамиды от 25,7% до 72%. Атом кремния в производных пинакона **49** ($\text{X} = \text{Me}$, $\text{M}^+ = n\text{-BuN}^+\text{H}_3$) с $\text{R} = \text{MeO}$ и EtO имеет координацию соответственно искаженной квадратной пирамиды и тригональной бипирамиды. Для цвиттерионных 2-(диметиламмоний)фенилсиликатов **50** отклонение от тригонально-бипирамидального к квадратно-пирамидальному в зависимости от заместителей X уменьшается в ряду $\text{H} > \text{Me} > \text{Ph}$.

Геометрические параметры анионов в силикатах 50

R^+	Сольват	X	$r(\text{Si-R})$ (Å)	$r(\text{Si-O})$ (Å)	$\text{O}_{(1)}\text{-Si-O}_{(3)},$ $\text{O}_{(2)}\text{-Si-O}_{(4)},$ (°)	$\text{O}_{(1)}\text{-Si-O}_{(4)},$ $\text{O}_{(2)}\text{-Si-O}_{(3)},$ (°)	$\text{O}_{(1)}\text{-Si-O}_{(2)},$ $\text{O}_{(3)}\text{-Si-O}_{(4)},$ (°)	Отклонение от ТБП к КП, %	Лит.
		H	1,8741(14)	1,7365(12)	165,14(5) 137,77(5)	87,66(6) 84,27(6)	89,09(6) 88,36(6)	51,7	[193]
		Me	1,889(2)	1,7310(12)	168,95(5) 133,62(5)	88,70(5) 85,08(5)	89,29(5) 88,32(5)	38,4	[193]
		Ph	1,882(2)	1,7246(12)	173,28(5) 127,15(6)	89,17(6) 86,94(6)	88,98(6) 89,03(6)	20,6	[193]
$\text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_2\text{H}$	H_2O	CH_2COOH	1,888(4)	1,731(2)	175,07(11) 127,45(12)	89,58(10) 87,65(11)	89,12(10) 89,43(10)	18,7	[194]
$\text{CH}_2\text{N}^+\text{MeH}_2$		Me	1,889(2)	1,7342(14)	176,98(5)			5,4	[195]
$\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3$	MeCN	Ph	1,882(2)	1,7348(14)	172,40(7)			16,0	[195]
$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_2\text{H}$	DMF	Ph	1,652(3)	1,741(3)	174,96(11) 124,52(11)	87,82(11) 89,19(11)	89,02(11) 89,32(11)	13,9	[196]
	$8\text{H}_2\text{O}$	Me	1,884(6)	1,725(4)	176,1(2) 124,3(2)	90,1(2) 87,9(2)	88,9(2) 90,0(2)	11,5	[197]
$\text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_2\text{H}$		$\text{X}_2\text{C}=\text{Ph}(\text{H})\text{C}$	1,884(8)	1,725(5)	176,60(23) 124,37(0.27)	89,46(22) 88,56(25)	89,49(25) 89,34(22)		[198]

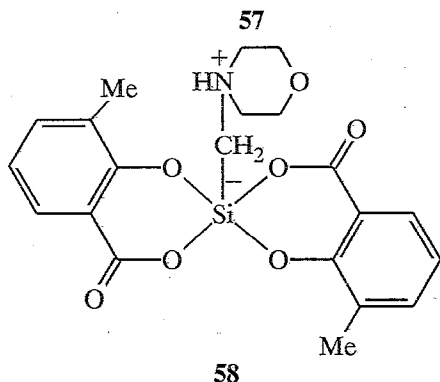
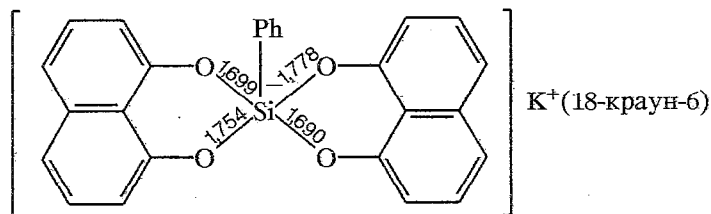
Весьма необычное строение имеет спиросиликат **56**. В отличие от производных пинакона **49** соединение **56** нейтрально, а один из атомов кислорода спироциклической системы связан с атомом водорода, который не удалось отщепить действием триэтиламина. Силикат **56** характеризуется тремя короткими Si—O связями (1,61—1,66 Å) и одной очень длинной (2,74 Å).

В тетраэтиламмониевых солях $[\text{RSi}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^- [\text{Et}_4\text{N}]^+$ доля тригонально-бипирамидальной структуры уменьшается в ряду заместителей $\text{Np} > \text{F} \approx \text{Bu} > t\text{-Bu}$. Существенное влияние на координацию заместителей у атома кремния оказывает строение аммониевого катиона. Катионы типа $\text{R}^1_3\text{N}^+\text{H}$ и $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{H}$ образуют водородные связи с атомами кислорода спироциклической системы и приводят к координации у атома кремния более близкой к квадратной пирамиде, чем у аналогичных соединений с тетраалкиламмониевыми катионами R^1_4N^+ .

Детальный анализ цвиттерионных $\lambda^5\text{Si}$ -органоспиросиликатов **51** подтверждает, что структура этого класса соединений определяется наличием меж- и внутримолекулярных водородных связей. Это становится особенно ясным при сравнении пирролидиноэтилбис(тетрабром-1,2-фенилендиолато)- $\lambda^5\text{Si}$ -силиката **51** ($\text{R}, \text{M}^+ = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2)_4$, $\text{X} = \text{Br}$) и его моногидрата. В противоположность немного искаженной квадратно-пирамидальной геометрии кремния для двух независимых молекул гидрата, координационный полиэдр безводного соединения — искаженная бипирамида.

Исследовано влияние более сложной конденсированной системы на строение спироциклических анионных силикатов **52**. В *трет*-бутилсиликате **52** ($\text{R} = t\text{-Bu}$, $\text{M}^+ = \text{Et}_4\text{N}$) отклонение от тригонально-бипирамидальной координации к квадратно-пирамидальной (80,3%) менее выражено, чем в аналогичном *трет*-бутилбис(1,2-фенилендиолато)- $\lambda^5\text{Si}$ -силикате **51** (91,4%).

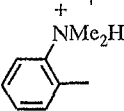
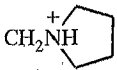
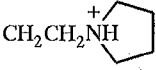
1,8-Дигидроксинафталин и 2-гидрокси-3-метилбензойная кислота образуют анионные спиросиликаты **57** [215] и **58** [198] с шестичленными гетероциклами, в которых атом кремния имеет искаженную в сторону квадратной пирамиды тригонально-бипирамидальную координацию.



В отличие от соединений **49**—**54** в силильных анионах соединений **59** (табл. 13) **60** [219] и **61** [220] гетероцикл содержит лишь один атом кислорода. Кремний в производных **59** и **60** тригонально-бипирамиден с

Геометрические параметры анионов в силикатах 51

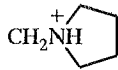
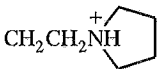
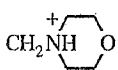
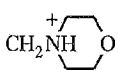
R	M ⁺	Сольват	X	r(Si-R) (Å)	r(Si-O) (Å)	$\frac{O(1)-Si-Q(3)}{O(2)-Si-Q(4)}, (^\circ)$	$\frac{O(1)-Si-Q(4)}{O(2)-Si-Q(3)}, (^\circ)$	$\frac{O(1)SiO(2)}{O(3)SiO(4)}, (^\circ)$	Отклонение от ТВП к КП, %	Лит.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Bu	Et ₄ N ⁺		H	2,01 (3)	1,754(9)	159,4(8) 139,0(8)	84,7(5)	88,1 (5)	63,8	[199]
t-Bu	Et ₄ N ⁺		H	1,888 (6)	1,755(4)	151,0(2) 146,7(2)	83,3(2) 84,7(2)	87,8(2)	91,4	[199]
C ₆ H ₁₁ ^a	Me ₂ N ⁺ H ₂		H	1,861 (7)	1,751 (4)	153,1(2) 144,3(2)	84,6(2) 83,7(2)	87,6(2) 87,8(2)	90,1 76,7	[190]
Ph	Me ₄ N ⁺		H	1,888(1)	1,747(9)	167,7(4) 127,9(4)	87,1(4)	87,6(4)	29,5	[200]
Ph	Et ₃ N ⁺ H		H	1,871 (3)	1,745(2)	161,1(1) 138,6(1)	84,56(9) 85,7(1)	87,95(9) 89,5(1)	59,4	[201]
Ph	Et ₄ N ⁺		Cl	1,854(4)	1,754(4)	152,9(2) 147,3(2)	84,8(2) 84,6(2)	87,8(2) 87,6(2)	90	[187]
Ph	Et ₃ N ⁺ H		2,4-t-Bu 3,5-H	1,868(8)	1,763(5)	167,9(2) 127,8(3)	86,9(2) 86,7(2)	88,9(2) 86,9(2)	29,0	[201]
o-ClC ₆ H ₄ ⁶	C ₅ H ₅ N ⁺ H		H	1,888(8)	1,745(5)	168,4(3) 130,5(3)	84,5(2) 89,4(3)	87,5(2) 89,0(3)	33,2	[202]
-C ₆ H ₄ - 1-Np	2[Et ₃ N ⁺ H] C ₅ H ₅ N ⁺ H		H H	 1,875(6)	 1,755(4)	162,0 160,0(2) 137,8(2)	 86,5(2) 83,3(2)	 87,8(2) 88,4(2)	 58,7	[203] [202]
1-Np	Et ₄ N ⁺		H	1,909(10)	1,740(6)	168,3(3) 129,1(3)	85,6(3) 86,7(3)	88,9(3) 88,9(3)	30,8	[199]
F ^a	Et ₄ N ⁺		H	1,603(4)	1,721(5)	166,2(3) 143,1(3)	86,1(2) 89,3(2)	89,4(2) 89,3(2)	68,7 52,8	[204]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
F	K ⁺ 18-краун-6		H	1,600(8)	1,730(9)	171,2(5) 133,1(5)			36,1	[205]
		0,5MeCN	H	1,878(2)	1,740(2)	160,65(8) 144,68(8)	86,76(8) 83,54(8)	89,04(8) 89,02(8)	69,1	[206]
CH ₂ N ⁺ Me ₂ H ^a			H	1,891(2)	1,742(2)	176,60(6) 119,09(7)	88,91(6) 89,41(6)	89,60(6) 89,48(6)		[207]
		MeCN	Br	1,888(6)	1,742(3)	176,0(2) 121,3(2)	88,8(2) 89,7(2)	88,7(1) 88,9(2)	7	[208]
			Br	1,880(9)	1,740(9)	171,4(5) 122,2(5)	85,0(5) 87,9(4)	88,8(4) 90,4(4)	34,9	[207, 209]
CH ₂ CH ₂ NH ⁺ (a)		H ₂ O	Br	1,87(3)	1,75(2)	154(1) 150(1)	84,9(9) 85,0(9)	88,0(9) 88,6(9)	96,3 86,2	[207, 209]

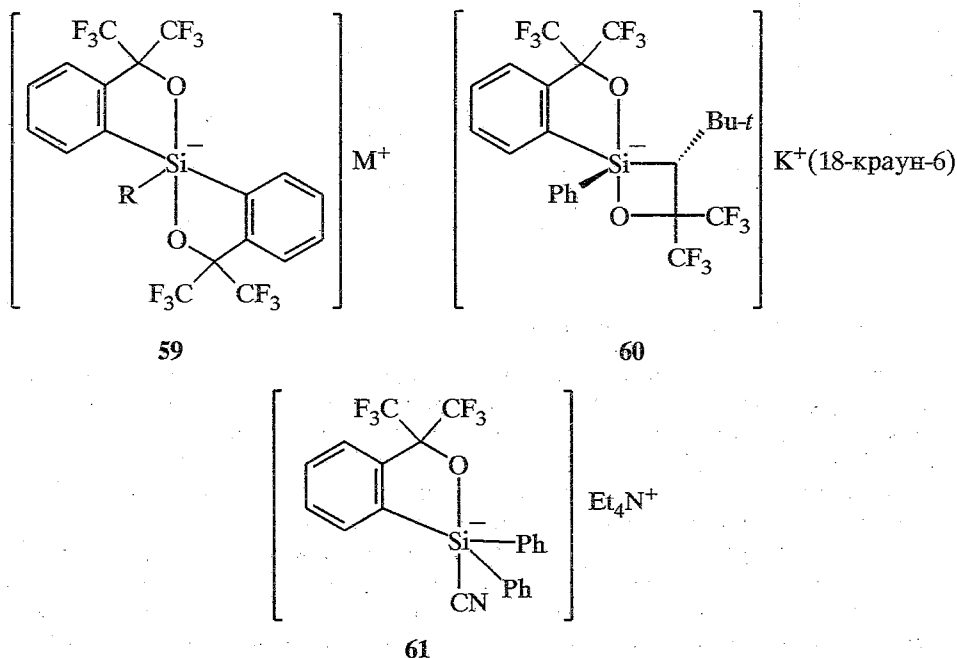
^a Для двух независимых молекул.

^b Смесь с *n*-производным.

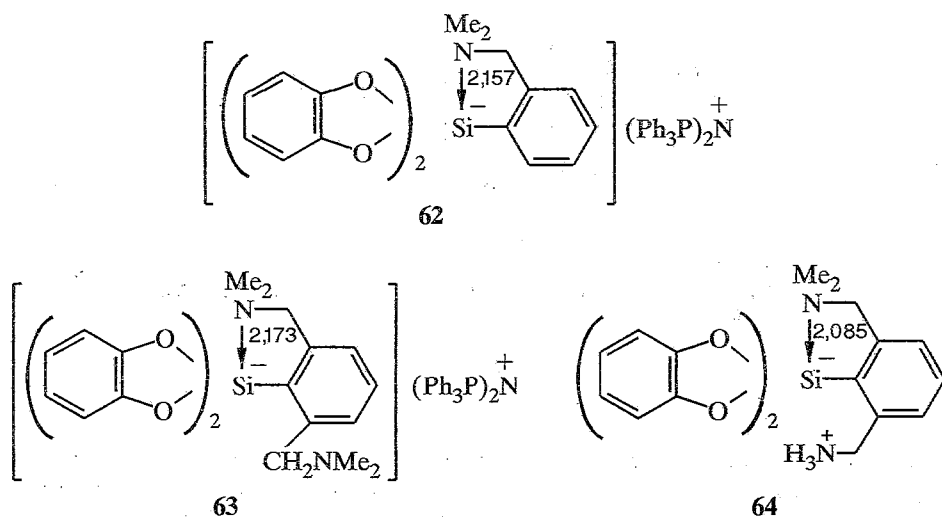
Геометрические параметры анионов в силикатах 52

R	M ⁺	Сольват	r(Si-R) (Å)	r(Si-O) (Å)	$\begin{smallmatrix} \text{O}_{(1)}\text{-Si-Q}_{(3)} \\ \text{O}_{(2)}\text{-Si-Q}_{(4)} \end{smallmatrix} (^{\circ})$	$\begin{smallmatrix} \text{O}_{(1)}\text{-Si-Q}_{(4)} \\ \text{O}_{(2)}\text{-Si-Q}_{(3)} \end{smallmatrix} (^{\circ})$	$\begin{smallmatrix} \text{O}_{(1)}\text{-Si-Q}_{(2)} \\ \text{O}_{(3)}\text{-Si-Q}_{(4)} \end{smallmatrix} (^{\circ})$	Отклонение от ТВП к КП, %	Лит.
<i>t</i> -Bu	Et ₄ N ⁺		1,871 (7)	1,755 (5)	153,3 (2) 143,0 (3)	84,3 (2) 83,8 (2)	87,2 (2) 87,3 (2)	80,3	[201]
Ph	C ₅ H ₅ N ⁺ H		1,871 (3)	1,744 (2)	152,1 (1) 150,9 (1)	83,9 (1) 85,5 (1)	88,2 (1) 88,5 (1)	97,6	[202]
		MeCN	1,906 (5)	1,739 (3)	172,8 (2) 128,4 (2)	86,9 (1) 88,5 (2)	88,6 (2) 89,8 (2)	20,5	[210]
		MeCN	1,879 (3)	1,745 (2)	153,6 (1) 150,1 (1)	85,9 (1) 84,0 (1)	88,6 (1) 88,1 (1)	89,6	[211, 212]
		Me ₂ CO	1,888 (4)	1,739 (3)	176,9 (1) 119,2 (1)	88,7 (1) 89,3 (1)	90,1 (1) 89,0 (1)		[213]
		MeNO ₂	1,875 (8)		173,2 (3) 129,6 (3)	87,6 (3) 87,8 (3)	90,2 (3) 89,2 (3)	25,3	[213]

аксиальными атомами кислорода, а в цианосиликате **61** вершины тригональной бипирамиды заняты атомом кислорода и углеродом цианогруппы. Следует отметить, что средняя длина Si—O связей в силильных анионах **59**, **61** больше, чем в соединениях **49—54**.



Кроме производных диолов с пятикоординационным атомом кремния изучена структура спироциклических силикатов **62—63**, в которых кремний шестикоординационен.



Рентгеноструктурный анализ показал, что анионы в соединениях **62** [221], **63** [222] и **64** [223, 224] октаэдричны. Донорные N → Si связи в производных **62** (2,157 Å) и **63** (2,173 Å) отличаются незначительно, кроме того установлено, что в силикате **63** только одна диметиламинометильная группа координирована с атомом кремния, тогда как другая не вступает во

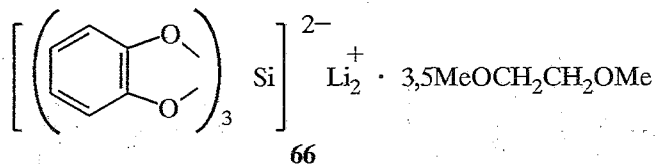
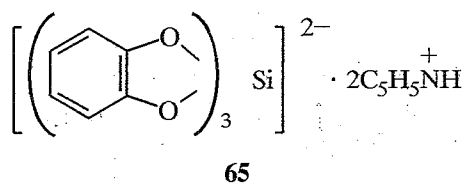
Геометрические параметры анионов в силикатах 59

R	M ⁺	r(Si-R) (Å)	r(Si-O) (Å)	O-Si-O(°)	Лит.
Ph ^(a)	Me ₄ N ⁺	1,944(9)	1,819(9) 1,810(9)	171,1(4)	[216]
C ₆ H ₁₁	Et ₄ N ⁺	1,889(6)	1,855(4) 1,823(4)	170,5(2)	[190]
Ph ₃ Si	Et ₄ N ⁺	2,403(3)	1,831(5) 1,838(5)	171,8(2)	[217]
F ^(a)	(Me ₂ N) ₃ S ⁺	1,631(3)	1,789(4) 1,784(4)	176,4(2)	[218]

(a) Средние значения для двух независимых молекул.

внутримолекулярное взаимодействие. Связь N → Si в цвиттерионном силикате **64** короче (2,085 Å), а атом водорода аммониевой группы образует сильную водородную связь с атомом кислорода спиросиликатного фрагмента [r(NH...O) = 1,62 Å].

Каждый из трех циклических лигандов у кремния в соединении **65** непланарен, максимальное отклонение от плоскости составляет 0,037 Å. Геометрия аниона почти октаэдрическая, отклонения от идеальной D₃ симметрии вызваны сильными электронными эффектами в кристаллической решетке, поэтому все углы O—Si—O отличаются от идеальных углов 90 и 180° в октаэдре. Напряжения в циклах сказываются на величинах углов OCC (113°), которые значительно меньше 120° [225, 226]. В соединении **65** Si—O связи нервноценны (1,765—1,813 Å), они незначительно отличаются от величин, характерных для производных пятикоординационного кремния анионного типа.

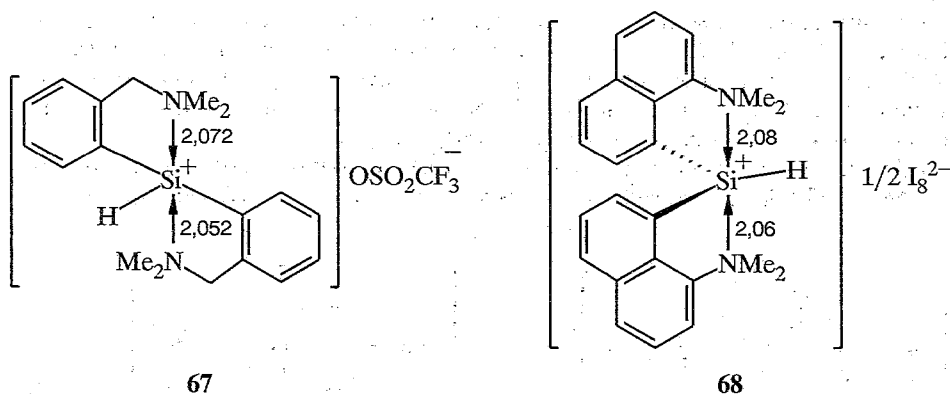


Атом кремния в 1,2-диметоксиэтановом сольвате **66** [178] окружен шестью кислородными атомами трех пирокатехиновых групп и имеет октаэдрическую координацию. Каждый из катионов лития также находится в центре октаэдра, образованного тремя атомами кислорода октаэдра SiO₆ и тремя атомами кислорода диметоксиэтана. Расстояния Si—O (1,7723—1,7930 Å) находятся в области, характерной для силиката **65**.

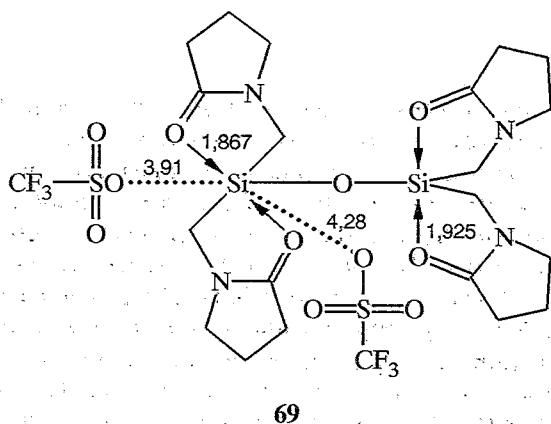
Рентгеноструктурный анализ бис[2-(диметиламинометил)фенил]силил-трифлата **67** [118] и комплекса бис[8-(диметиламино)нафтил]силана с йодом **68** [227] однозначно подтверждает ионную структуру этих

соединений. В отличие от ранее рассмотренного [2-(диметиламинометил)фенил]фенилсилитрифлата **15** [$\text{SiX}_3 = \text{Si}(\text{H})\text{Ph}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$] [118] со связью $\text{Si}-\text{O}$ равной 1,951 Å, в соединении **67** взаимодействие между атомами кремния и кислорода отсутствует, а минимальное расстояние $\text{Si}-\text{O}$ составляет 4,165 Å, что больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Координация у атома кремния — тригональная бипирамида с атомами азота двух диметиламинометильных групп в вершинах и расстояниями $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ 2,052 и 2,072 Å. Эти связи короче, чем в нейтральных производных пятикоординационного кремния, содержащих 2-(диметиламинометил)фенильные заместители.

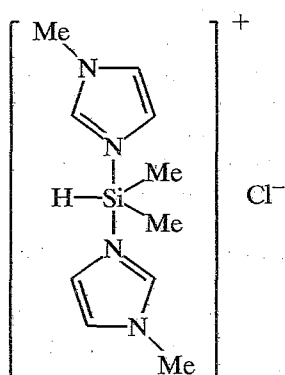
В соединении **68** самое короткое расстояние $\text{Si}-\text{I}$ (5,036 Å) значительно превосходит сумму ван-дер-ваальсовых радиусов, кроме того ионы образуют в кристалле чередующиеся слои. Это указывает на отсутствие ковалентных взаимодействий между кремнием и йодом. Кремний тригонально-пирамидален, три σ -связанных атома лежат в экваториальной плоскости, а два атома азота в аксиальных положениях. Расстояния $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ (2,08 и 2,06 Å) очень близки по величине расстояниям в соединении **67**.



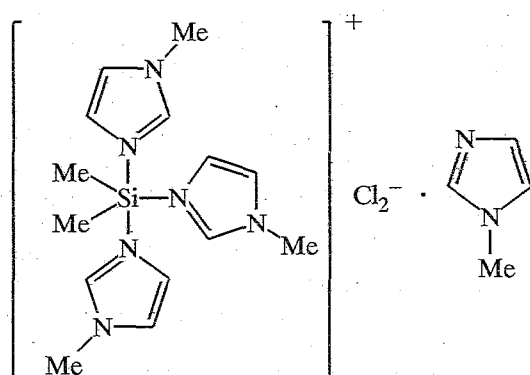
В бистрифлате 1,1,3,3-тетракис[1-(2-оксопирролидинил)метил]дисилоксана **69** [228] наименьшие межйонные $\text{Si}-\text{O}^-\text{Tf}$ контакты (3,91 и 4,28 Å) найдены только для одного атома кремния силоксанового фрагмента, для второго они превышают 4,5 Å. Дисилоксановый фрагмент нелинеен (угол $\text{Si}-\text{O}-\text{Si} = 145,3^\circ$), а атомы кремния имеют тригонально-бипирамидальное окружение с кислородами карбонильных групп в вершинах бипирамиды.



Диметилхлор- и диметилдихлорсилан в реакции с N-метилимидазолом образуют ионные соединения **70** и **71** [229] с пятикоординационным кремнием. Расстояния от кремния до атомов азота в аксиальных положениях в катионе **70** равны (2,034 и 2,005 Å), а в катионе **71** экваториальная $\text{Si}-\text{N}$ связь (1,817 Å) меньше аксиальных (1,983 и 2,023 Å).



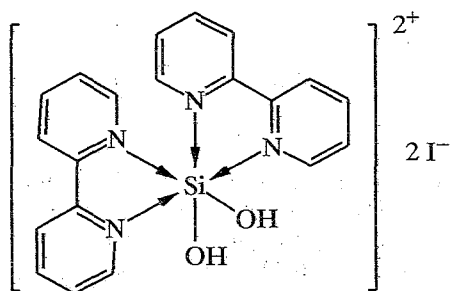
70



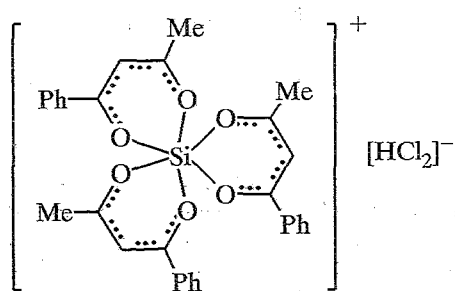
71

Строение соединений 72 [230], 73 [231] и комплекса тетраидосилана с диметилформамидом $[(\text{Me}_2\text{NCHO})_6\text{Si}]_4$ [232] с 6-координационным октаэдрическим кремнием изучено методом рентгеноструктурного анализа. В катионе 72 $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ связи *транс*-расположенные относительно OH -лигандов (2,005 Å) длиннее, чем *цис*-связи (1,953 Å). Угол $\text{O} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{O}$ приближается к тетраэдрическому, зато углы $\text{N} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{N}$ двух 2,2'-бипиридиновых лигандов из-за стерических особенностей малы (80,4°).

Длина $\text{Si} \rightarrow \text{O}$ связей в катионе с диметилформамидными лигандами (1,754—1,772 Å) и хелатном комплексе 73 (1,752—1,779 Å) одинакова.



72



73

* * *

Анализируя результаты структурных исследований соединений гипервалентного кремния, следует отметить, что дополнительная координация с атомами азота, кислорода и серы, как правило, приводит к производным с 5-членными гетероциклами (силатраны, 1-(2-диметиламиноэтил)фенилсиланы, 1-(8-диметиламинонафталил)силаны, ароилоксиметилтрифторсиланы, N-силилметиллактамы, N-силилметилацетамины, спироциклические 1,2-этилендиолато-, 1,2-фенилендиолато- и 3,4-нафталиндииолатосиликаты). Значительно реже наблюдается образование 4- и 6-членных гетероциклов.

Данные по молекулярной структуре соединений кремния с повышенной координацией весьма полезны при изучении различных вопросов реакционной способности (строение переходных комплексов, механизмы реакций). Они необходимы также для анализа результатов ЯМР-спектроскопических исследований и проведения корреляций между геометрическими характеристиками молекул в кристаллическом состоянии и параметрами спектров ЯМР. Особенности строения кремнийорганических соединений могут дать ценную информацию при изучении их биологической активности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукевич Э. Я., Пудова О. А., Стуркович Р. Я. // Молекулярная структура кремнийорганических соединений. — Рига: Зинатне, 1988. — С. 192.
2. Lukevics E., Pudova O., Sturkovich R. // Molecular Structure of Organosilicon Compounds. — Chichester: Ellis Horwood, 1989. — P. 262.
3. Sheldrick W. S. // Ed. Patai S., Rappoport Z. — The Chemistry of Organic Silicon Compounds. Part 1. — Chichester: John Wiley & Sons, 1989. — P. 227.
4. Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Voronkov M. G. // Main Group Metal Chem. — 1988. Vol. 11. — P. 109.
5. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Воронков М. Г. // Успехи химии. — 1989. — Т. 58. — С. 353.
6. Hencsei P., Párkányi L. // Period. Polytech. Chem. Eng. — 1990. — Vol. 34. — P. 293.
7. Hencsei P., Bihátsi L., Kovács I., Wagner O. // Period. Polytech. Chem. Eng. — 1991. — Vol. 35. — P. 115.
8. Hencsei P., Bihátsi L., Kovács I., Wagner O. // Magy. Kem. Foly. — 1991. — Vol. 97. — P. 403.
9. Hencsei P., Kovács I., Bihátsi L. // Kem. Köz. — 1992. — Vol. 74. — P. 33.
10. Hencsei P. // Struct. Chem. — 1991. — Vol. 2. — P. 21.
11. Greenberg A., Wu G. // Struct. Chem. — 1990. — Vol. 1. — P. 79.
12. Csonka G. I., Hencsei P. // J. Comput. Chem. — 1996. — Vol. 17. — P. 767.
13. Shen Q., Hilderbrandt R. L. // J. Mol. Struct. — 1980. — Vol. 64. — P. 257.
14. Hencsei P., Csonka G. I. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. — 1981. — Vol. 106. — P. 285.
15. Forgács G., Kolonits M., Hargittai I. // Struct. Chem. — 1990. — Vol. 1. — P. 245.
16. Csonka G. I., Hencsei P. // J. Comput. Chem. — 1994. — Vol. 15. — P. 385.
17. Csonka G. I., Hencsei P. // J. Organomet. Chem. — 1993. — Vol. 446. — P. 99.
18. Купче Э. Л., Лукевич Э. // ХГС. — 1989. — № 5. — С. 701.
19. Kupče Ē., Liepiņš E., Lapsiņa A., Zelčan G., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. — 1983. — Vol. 251. — P. 15.
20. Kupče Ē., Liepiņš E., Lapsiņa A., Urtāne I., Zelčāns G., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. — 1985. — Vol. 279. — P. 343.
21. Kupče Ē., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. — 1988. — Vol. 358. — P. 67.
22. Párkányi L., Hencsei P., Bihátsi L., Müller T. // J. Organomet. Chem. — 1984. — Vol. 269. — P. 1.
23. Párkányi L., Bihátsi L., Hencsei P. // Cryst. Struct. Commun. — 1978. — Vol. 7. — P. 435.
24. Zaitseva G. S., Karlov S. S., Churakov A. V., Avtomonov E. V., Lorberth J., Hartel D. // J. Organomet. Chem. — 1996. — Vol. 523. — P. 221.
25. Кемме А. А., Блейделис Я. Я., Дьяков В. М., Воронков М. Г. // Ж. структ. хим. — 1975. — Т. 16. — С. 914.
26. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Сорокин М. С., Воронков М. Г. // ДАН. — 1984. — Т. 274. — С. 615.
27. Демидов М. П., Шкловер В. Е., Фролов Ю. Л., Лукина Ю. А., Дьяков В. М., Стручков Ю. Т., Воронков М. Г. // Ж. структ. хим. — 1985. — Т. 26, № 4. — С. 103.
28. Демидов М. П., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Дьяков В. М., Лукина Ю. А., Фролов Ю. Л., Воронков М. Г. // Ж. структ. хим. — 1991. — Т. 32, № 1. — С. 177.
29. Овчинников Ю. Э., Стручков Ю. Т., Чернов Н. Ф., Трофимова О. М., Воронков М. Г. // ДАН. — 1993. — Т. 328. — С. 330.
30. Воронков М. Г., Чернов Н. Ф., Трофимова О. М., Овчинников Ю. Э., Стручков Ю. Т., Гаврилова Г. А. // Изв. АН. Сер. хим. — 1993. — № 4. — С. 758.
31. Gevorgyan V., Borisova L., Vjater A., Popelis J., Belyakov S., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. — 1994. — Vol. 482. — P. 73.
32. Зельбст Э. А., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Каишев А. А., Демидов М. П., Губанова Л. И., Воронков М. Г. // ДАН. — 1981. — Т. 260. — С. 107.
33. Nasim M., Petrosyan V. S., Zaitseva G. S., Lorberth J., Wocadlo S., Massa W. // J. Organomet. Chem. — 1992. — Vol. 441. — P. 27.
34. Кемме А. А. // Рентгеноструктурные исследования сил- и герматранов. — Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Рига, 1977. — 24 с.
35. Блейделис Я. Я. Молекулярная и кристаллическая структура фурана и его производных. — В кн.: Успехи химии фурана. — Рига: Зинатне, 1978, гл. 1, с. 7.
36. Пудова О. А. Синтез и свойства фурановых и тиофеновых производных элементов IVB группы. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Рига, 1980. — 22 с.
37. Овчинников Ю. Э., Ковязина Т. Г., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Копылов В. М., Воронков М. Г. // ДАН. — 1987. — Т. 297. — С. 108.
38. Nasim M., Livantsova L. I., Kruf'ko D. P., Zaitseva G. S., Lorberth J., Otto M. // J. Organomet. Chem. — 1991. — Vol. 402. — P. 313.
39. Овчинников Ю. Э., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Копылов В. М., Ковязина Т. Г., Воронков М. Г. // Ж. структ. хим. — 1986. — Т. 27, № 2. — С. 133.
40. Шкловер В. Е., Овчинников Ю. Э., Стручков Ю. Т., Копылов В. М., Ковязина Т. Г., Воронков М. Г. // ДАН. — 1985. — Т. 284. — С. 131.

41. Hencsei P., Párkányi L., Fülöp V., Baryshok V. P., Voronkov M. G., Kuznetsova G. A. // J. Organomet. Chem. — 1988. — Vol. 346. — P. 315.
42. Hencsei P., Kovács I., Fülöp V. // J. Organomet. Chem. — 1989. — Vol. 377. — P. 19.
43. Кемме А. А., Блейделис Я. Я., Дьяков В. М., Воронков М. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1976. — № 10. — С. 2400.
44. Wang S., Hu N. // Sci. Sin. B. — 1983. — Vol. 26. — P. 1233.
45. Wu Y., Lu K., Wu G. // Second China — Japan — USA Symposium on Organometallic and Inorganic Chemistry, Shanghai, China. — 1982. — P. 203.
46. Гуркова С. Н., Гусев А. И., Алексеев Н. В., Игнатенко М. А. // Ж. структ. хим. — 1988. — Т. 29, № 2. — С. 203.
47. Гуркова С. Н., Гусев А. И., Алексеев Н. В., Игнатенко М. А. // Металлоорг. хим. — 1988. — Т. 1. — С. 1251.
48. Lukevics E., Dirnens V., Pokrovska N., Popelis J., Kemme A. // Main Group Metal Chem. — 1995. — Vol. 18. — С. 337.
49. Wang S., Hu J. // Kexue Tongbao. — 1981. — Vol. 26. — P. 1084.
50. Turley J. W., Boer F. P. // J. Amer. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 4026.
51. Párkányi L. // Kem. Közl. — 1976. — Vol. 46. — P. 467.
52. Párkányi L., Simon K., Nagy J. // Acta Crystallogr. — 1974. — Vol. 30B. — P. 2328.
53. Párkányi L., Nagy J., Simon K. // J. Organomet. Chem. — 1975. — Vol. 101. — P. 11.
54. Párkányi L., Hencsei P., Bihátsi L., Kovács I., Szöllosy A. // Polyhedron. — 1985. — Vol. 4. — P. 243.
55. Turley J. W., Boer F. P. // J. Amer. Chem. Soc. — 1969. — Vol. 91. — P. 4129.
56. Chung T.-M., Lee Y.-A., Chung Y.K., Jung I. N. // Organometallics. — 1990. — Vol. 9. — P. 1976.
57. Lee J.-S., Chung Y. K., Whang D., Kim K. // J. Organomet. Chem. — 1993. — Vol. 446. — P. 49.
58. Lee Y.-A., Chung Y. K., Kim Y., Jeong J. H., Chung G., Lee D. // Organometallics. — 1991. — Vol. 10. — P. 3707.
59. Lee Y.-A., Chung Y. K., Kim Y., Jeong J. H. // Organometallics. — 1990. — Vol. 9. — P. 2851.
60. Oh A.-S., Chung Y. K., Kim S. // Organometallics. — 1992. — Vol. 11. — P. 1394.
61. Párkányi L., Hencsei P., Bihátsi L., Müller T. // J. Organomet. Chem. — 1984. — Vol. 269. — P. 1.
62. Кемме А. А., Блейделис Я. Я., Пестунович В. А., Барышок В. П., Воронков М. Г. // ДАН. — 1978. — Т. 243. — С. 688.
63. Garant R. J., Daniels L. M., Das S. K., Janakiraman M. N., Jacobson R. A., Verkade J. G. // J. Amer. Chem. Soc. — 1991. — Vol. 113. — P. 5728.
64. Мачарашвили А. А., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Барышок В. П., Воронков М. Г. // ДАН. — 1987. — Т. 297. — С. 1123.
65. Kovacs I., Hencsei P., Parkanyi L. // Period. Polytech. Chem. Eng. — 1987. — Vol. 31. — P. 155.
66. Parkanyi L., Hencsei P., Bihatsi L. // J. Organomet. Chem. — 1982. — Vol. 232. — P. 315.
67. Uh D. S., Do Y., Lee J. H., Suh I. H. // Main Group Metal Chem. — 1993. — Vol. 16. — С. 131.
68. Kim M. W., Uh D. S., Kim S., Do Y. // Inorg. Chem. — 1993. — Vol. 32. — P. 5883.
69. Eaborn C., Odell K. J., Pidcock A., Scollary G. R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1976. — N 9. — P. 317.
70. Scollary G. R. // Aust. J. Chem. — 1977. — Vol. 30. — P. 1007.
71. Lu Z.-R., Zhuo R.-X., Shen L.-R., Zhang X.-D., Shen L.-F. // J. Organomet. Chem. — 1995. — Vol. 489. — P. C38.
72. Lu Z.-R., Zhuo R.-X., Shen L.-R., Luo B.-S. // Main Group Metal Chem. — 1994. — Vol. 17. — P. 377.
73. Zhuo R.-X., Lu Z.-R., Liao J., Shen L.-F. // J. Organomet. Chem. — 1993. — Vol. 446. — P. 107.
74. Fülöp V., Kálmán A., Hencsei P., Csonka G., Kovacs I. // Acta Crystallogr., C. — 1988. — Vol. 44. — P. 720.
75. Párkányi L., Hencsei P., Csonka G., Kovács I. // J. Organomet. Chem. — 1987. — Vol. 329. — P. 305.
76. Párkányi L., Hencsei P., Popowski E. // J. Organomet. Chem. — 1980. — Vol. 197. — P. 275.
77. Gordon M. S., Carroll M. T., Jensen J. H., Davis L. P., Burggraf L. W., Guidry R. M. // Organometallics. — 1991. — Vol. 10. — P. 2657.
78. Воронков М. Г., Демидов М. П., Шкловер В. Е., Барышок В. П., Дьяков В. М., Фролов Ю. И. // Ж. структ. хим. — 1980. — Т. 21, № 2. — С. 100.
79. Демидов М. П., Александров Г. Г., Стручков Ю. Т., Барышок В. П., Дьяков В. М., Фролов Ю. И., Воронков М. Г. // Коорд. хим. — 1981. — Т. 7. — С. 1262.
80. Chen B., Wu G., Luo Y. // Jiegou Huaxue. — 1987. — Vol. 6. — P. 58.
81. Párkányi L., Fülöp V., Hencsei P., Kovács I. // J. Organomet. Chem. — 1991. — Vol. 418. — P. 173.
82. Кемме А. А., Блейделис Я. Я., Лапсиня А. Ф., Флейшер М. Б., Зелчан Г. И., Лукевиц Э. Я. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1985. — № 2. — С. 242.

83. Dai J., Zhang J., Wu Y. // *Jiegou Huaxue*. — 1983. — Vol. 2. — P. 107.
84. Boer F. P., Turley J. W., Flynn J. J. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1968. — Vol. 90. — P. 5102.
85. Chen B., Wu G., Luo Y. // *Jiegou Huaxue*. — 1987. — Vol. 6. — P. 165.
86. Kemme A., Bleidelis J., Solomennikova I., Zelchan G., Lukevics E. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1976. — N 24. — P. 1041.
87. Grobe J., Henkel G., Krebs B., Voulgarakis N. // *Z. Naturforsch. B.* — 1984. — Bd 39B. — S. 341.
88. Boer F. P., Turley J. W. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1969. — Vol. 91. — P. 4134.
89. Hencsei P., Kovács I., Párkányi L. // *J. Organomet. Chem.* — 1985. — Vol. 293. — P. 185.
90. Jurkschat K., Tzschach A., Meunier-Piret J., von Meerssche M. // *J. Organomet. Chem.* — 1986. — Vol. 317. — P. 145.
91. Macharashvili A. A., Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Lapsina A., Zelčans G., Lukevics E. // *J. Organomet. Chem.* — 1988. — Vol. 349. — P. 23.
92. Wan Y., Verkade J. G. // *Organometallics*. — 1994. — Vol. 13. — P. 4164.
93. Wan Y., Verkade J. G. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1995. — Vol. 117. — P. 141.
94. Woning J., Verkade J. G. // *Organometallics*. — 1991. — Vol. 10. — P. 2259.
95. Woning J., Daniels L. M., Verkade J. G. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1990. — Vol. 112. — P. 4601.
96. Daly J. J., Sanz F. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* — 1974. — N 19. — P. 2051.
97. Kemme A., Bleidelis J., Urtane I., Zelchan G., Lukevics E. // *J. Organomet. Chem.* — 1980. — Vol. 202. — P. 115.
98. Дьяченко О. А., Атомян Л. О., Алдошин С. М., Комаленкова Н. Г., Попов А. Г., Антипова В. В., Чернышев Е. А. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1975. — № 5. — С. 1081.
99. Дьяченко О. А., Атомян Л. О., Алдошин С. М., Краснова Т. Л., Степанов В. В., Чернышев Е. А., Попов А. Г., Антипова В. В. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1974. — № 11. — С. 2648.
100. Schomburg D. // *Z. anorg. allg. Chem.* — 1982. — Bd 493. — S. 53.
101. Кемме А. А., Блейделис Я. Я., Уртане И. П., Зелчан Г. И., Лукевич Э. Я. // *Ж. структ. хим.* — 1984. — Т. 25, № 1. — С. 165.
102. Кемме А. А., Блейделис Я. Я., Уртане И. П., Зелчан Г. И., Лукевич Э. Я. // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* — 1982. — № 4. — С. 486.
103. Corey J. Y., Rath N. P., John C. S., Corey E. R. // *J. Organomet. Chem.* — 1990. — Vol. 399. — P. 221.
104. Чукланова Е. Б., Гусев А. И., Алексеев Н. В., Киреева Л. Н., Дьяков В. М. // *Металлоорг. хим.* — 1991. — Т. 4. — С. 1344.
105. Мачарашвили А. А., Овчинников Ю. Э., Стручков Ю. Т., Сергеев В. Н., Пестунович С. В., Байков Ю. И. // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1993. — № 1. — С. 189.
106. Kummer D., Abdel Halim S. H., Kuhs W., Mattern G. // *J. Organomet. Chem.* — 1993. — Vol. 446. — P. 51.
107. Klebe G., Nix M., Hensen K. // *Chem. Ber.* — 1984. — Bd 117. — S. 797.
108. Van der Ancker T., Jolly B. S., Lappert M. F., Raston C. L., Skelton B. W. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1990. — N 15. — P. 1006.
109. Junk P. C., Pataiinghug W. C., Sue R. E., Raston C. L., Skelton B. W., White A. H. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1991. — N 14. — P. 930.
110. Klebe G., Hensen K., Fuess H. // *Chem. Ber.* — 1983. — Bd 116. — S. 3125.
111. Klebe G., Bats J. W., Hensen K. // *Z. Naturforsch. B.* — 1983. — Bd 38B. — S. 825.
112. Klebe G., Bats J. W., Fuess H. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1984. — Vol. 106. — P. 5202.
113. Klebe G., Bats J. W., Hensen K. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* — 1985. — N 1. — P. 1.
114. Klebe G. // *J. Organomet. Chem.* — 1985. — Vol. 293. — P. 147.
115. Ovchinnikov Yu. E., Struchkov Yu. T., Chernov N. F., Trofimova O. M., Voronkov M. G. // *J. Organomet. Chem.* — 1993. — Vol. 461. — P. 27.
116. Klebe G. // *J. Organomet. Chem.* — 1987. — Vol. 332. — P. 35.
117. Boyer J., Brelière C., Carré F., Corriu R. J. P., Kpoton A., Poirier M., Royo G., Young J. C. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* — 1989. — N 1. — P. 43.
118. Belzner J., Schür D., Kneisel B. O., Herbst-Irmer R. // *Organometallics*. — 1995. — Vol. 14. — P. 1840.
119. Brelière C., Carré F., Corriu R. J. P., Royo G., Wong Chi Man M., Lapasset J. // *Organometallics*. — 1994. — Vol. 13. — P. 307.
120. Brelière C., Carré F., Corriu R. J. P., Royo G. // *Organometallics*. — 1988. — Vol. 7. — P. 1006.
121. Carré F., Chuit C., Corriu R. J. P., Mendi A., Reye C. // *Organometallics*. — 1995. — Vol. 14. — P. 2754.
122. Carré F., Chuit C., Corriu R. J. P., Mendi A., Reye C. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* — 1994. — Vol. 33. — P. 1097.
123. Belzner J., Schür D. // *Ed. N. Auner, J. Weis. Organosilicon Chemistry II.* — Weinheim — New-York — Basel — Cambridge — Tokyo: VCH, 1996. — P. 459.

124. Brelière C., Carré F., Corriu R. J. P., Poirier M., Royo G. // *Organometallics*. — 1986. — Vol. 5. — P. 388.
125. Carré F., Corriu R. J. P., Kpoton A., Poirier M., Royo G., Young J. C., Belin C. // *J. Organomet. Chem.* — 1994. — Vol. 470. — P. 43.
126. Corriu R. J. P. // *J. Organomet. Chem.* — 1990. — Vol. 400. — P. 81.
127. Brelière C., Carré F., Corriu R. J. P., Poirier M., Royo G., Zwecker J. // *Organometallics*. — 1989. — Vol. 8. — P. 1831.
128. Boyer-Elma K., Carré F., Corriu R. J. P., Douglas W. E. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1995. — N 6. — P. 725.
129. Tamao K., Taro Y., Nakagawa Y., Nagata K., Ito Y. // *Organometallics*. — 1993. — Vol. 12. — P. 1113.
130. Karsch H. H., Bienlein F., Sladek A., Henkel M., Burger K. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1995. — Vol. 117. — P. 5160.
131. Гуркова С. Н., Гусев А. И., Алексеев Н. В., Федотов Н. С., Рясин Г. В., Полякова М. В., Соколов В. В. // *Ж. структ. хим.* — 1979. — Т. 20. — С. 160.
132. Гуркова С. Н., Гусев А. И., Алексеев Н. В., Рясин Г. В., Федотов Н. С. // *Ж. структ. хим.* — 1983. — Т. 24, № 1. — С. 160.
133. Гуркова С. Н., Гусев А. И., Алексеев Н. В., Лось М. Г., Заводник В. Е., Бельский В. К., Рясин Г. В., Федотов Н. С. // *Ж. структ. хим.* — 1979. — Т. 20. — С. 1059.
134. Klebe G., Duc Tran Qui // *Acta Crystallogr. C*. — 1984. — Vol. 40C. — P. 478.
135. Мозжухин А. О., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Гостевский Б. А., Калихман И. Д., Пестунович В. А., Воронков М. Г. // *Металлоорг. хим.* — 1992. — Т. 5. — С. 658.
136. Kane K. M., Lemke F. R., Petersen J. L. // *Inorg. Chem.* — 1995. — Vol. 34. — P. 4085.
137. Money J. R., Choy C. K., Knox K., Kanney M. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1975. — Vol. 97. — P. 3033.
138. Dirk C. W., Inabe T., Schock K. F., Marks T. J. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1983. — Vol. 105. — P. 1539.
139. Kroenke W. J., Sutton L. E., Joyner R. D., Kenney M. E. // *Inorg. Chem.* — 1963. — Vol. 2. — P. 1064.
140. Adley D., Bird P. H., Fraser A. R., Onyszchuk M. // *Inorg. Chem.* — 1972. — Vol. 11. — P. 1402.
141. Kummer D., Chaudhry S. C., Debaerdemacker T., Thewalt U. // *Chem. Ber.* — 1990. — Bd 123. — S. 145.
142. Kummer D., Chaudhry S. C., Thewalt U., Debaerdemacker T. // *Z. anorg. allg. Chem.* — 1987. — Bd 553. — S. 147.
143. Sawitzki G., von Schnering H. G. // *Chem. Ber.* — 1976. — Bd 109. — S. 3728.
144. Farnham W. B., Whitney J. F. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1984. — Vol. 106. — P. 3992.
145. Karsch H. H., Deubelly B., Keller U., Bienlein F., Richter R., Bissinger P., Heckel M., Müller G. // *Chem. Ber.* — 1996. — Bd 129. — S. 759.
146. Кашаев А. А., Зельбст Э. А., Демидов М. П., Рождественская И. В. // *Кристаллография*. — 1985. — Т. 30. — С. 1186.
147. Воронков М. Г., Зельбст Э. А., Фундаментский В. С., Кашаев А. А., Губанова Л. И., Чипанина Н. Н., Фролов Ю. Л. // *ДАН*. — 1987. — Т. 292. — С. 859.
148. Зельбст Э. А., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Фролов Ю. Л., Кашаев А. А., Губанова Л. И., Дьяков В. М., Воронков М. Г. // *Ж. структ. хим.* — 1981. — Т. 22, № 3. — С. 82.
149. Воронков М. Г., Кашаев А. А., Зельбст Э. А., Фролов Ю. Л., Дьяков В. М., Губанова Л. И. // *ДАН*. — 1979. — Т. 247. — С. 1147.
150. Зельбст Э. А., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Кашаев А. А., Губанова Л. И., Дьяков В. М., Фролов Ю. Л., Воронков М. Г. // *ДАН*. — 1981. — Т. 259. — С. 1369.
151. Macharashvili A. A., Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Oleneva G. I., Kramarova E. P., Shipov A. G., Baukov Yu. I. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1988. — N 10. — P. 683
152. Артамкина О. Б., Крамарова Е. П., Шипов А. Г., Бауков Ю. И., Мачарашвили А. А., Овчинников Ю. Э., Стручков Ю. Т. // *ЖОХ*. — 1993. — Т. 63. — С. 2289.
153. Артамкина О. Б., Крамарова Е. П., Шипов А. Г., Бауков Ю. И., Мачарашвили А. А., Овчинников Ю. Э., Стручков Ю. Т. // *ЖОХ*. — 1994. — Т. 64. — С. 263.
154. Мачарашвили А. А., Бауков Ю. И., Крамарова Е. П., Оленева Г. И., Пестунович В. А., Стручков Ю. Т., Шкловер В. Е. // *Ж. структ. хим.* — 1987. — Т. 28, № 5. — С. 114.
155. Мачарашвили А. А., Бауков Ю. И., Крамарова Е. П., Оленева Г. И., Пестунович В. А., Стручков Ю. Т., Шкловер В. Е. // *Ж. структ. хим.* — 1987. — Т. 28, № 4. — С. 107.
156. Macharashvili A. A., Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Baukov Yu. I., Kramarova E. P., Oleneva G. I. // *J. Organomet. Chem.* — 1987. — Vol. 327. — P. 167.
157. Крамарова Е. П., Оленева Г. И., Шипов А. Г., Мачарашвили А. А., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Бауков Ю. И. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1986. — № 9. — С. 2156.
158. Стручков Ю. Т., Овчинников Ю. Э., Шипов А. Г., Бауков Ю. И. // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1995. — № 9. — С. 1774.

159. Орлова Н. А., Шипов А. Г., Бауков Ю. И., Мозжухин А. О., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т. // Ж. структ. хим. — 1992. — Т. 5. — С. 666.
160. Мачарашвили А. А., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Пестунович В. А., Бауков Ю. И., Крамарова Е. П., Оленева Г. И. // Ж. структ. хим. — 1988. — Т. 29, № 5. — С. 121.
161. Мозжухин А. О., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Шипов А. Г., Крамарова Е. П., Бауков Ю. И. // Металлоорг. хим. — 1992. — Т. 5. — С. 917.
162. Мозжухин А. О., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Шипов А. Г., Крамарова Е. П., Бауков Ю. И. // Металлоорг. хим. — 1992. — Т. 5. — С. 906.
163. Овчинников Ю. Э., Мозжухин А. О., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Барышок В. П., Лазарева Н. Ф., Воронков М. Г. // Ж. структ. хим. — 1993. — Т. 34, № 6. — С. 66.
164. Зельбст Э. А., Овчинников Ю. Э., Кашаев А. А., Лазарева Н. Ф., Барышок В. П., Стручков Ю. Т., Воронков М. Г. // ДАН. — 1992. — 1992. — Т. 327. — С. 336.
165. Мачарашвили А. А., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Воронков М. Г., Гостевский Б. А., Калихман И. Д., Банникова О. Б., Пестунович В. А. // Металлоорг. хим. — 1988. — Т. 1. — С. 1131.
166. Opan K. D., McPhail A. T., Yoder C. H., Hillyard R. W. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1978. — N 5. — P. 209.
167. Албанов А. Л., Кудяков Н. М., Пестунович В. А., Воронков М. Г., Мачарашвили А. А., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. // Металлоорг. хим. — 1991. — Т. 4. — С. 1228.
168. Зельбст Э. А., Фундаментский В. С., Кашаев А. А., Сорокин М. С., Фролов Ю. Л., Воронков М. Г. // ДАН. — 1986. — Т. 287. — С. 342.
169. Macharashvili A. A., Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Voronkov M. G., Gostevsky B. A., Kalikhman I. D., Bannikova O. B., Pestunovich V. A. // J. Organomet. Chem. — 1988. — Vol. 340. — P. 23.
170. Macharashvili A. A., Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Gostevsky B. A., Kalikhman I. D., Bannikova O. B., Voronkov M. G., Pestunovich V. A. // J. Organomet. Chem. — 1988. — Vol. 356. — P. 23.
171. Антипин М. Ю., Мачарашвили А. А., Стручков Ю. Т., Шкловер В. Е. // Металлоорг. хим. — 1990. — Т. 3. — С. 998.
172. Boer F. P., Remoortere F. P. // J. Amer. Chem. Soc. — 1969. — Vol. 91. — P. 2377.
173. Boer F. P., Remoortere F. P. // J. Amer. Chem. Soc. — 1970. — Vol. 92. — P. 801.
174. Mix A., Berlekamp U. H., Stammer H.-G., Neumann B., Jutzi P. // J. Organomet. Chem. — 1996. — Vol. 521. — P. 177.
175. Гусев А. И., Чукланова Е. Б., Дьяков В. М., Жданов А. С., Киреева Л. Н., Кирьянова А. Н. // ДАН. — 1986. — Т. 291. — С. 608.
176. Чукланова Е. Б., Гусев А. И. // Ж. структ. хим. — 1987. — Т. 28, № 6. — С. 147.
177. Kira M., Zhang L. C., Kabuto C., Sakurai H. // Chem. Lett. — 1995. — N 8. — P. 659.
178. Hahn F. E., Keck M., Paymond K. N. // Inorg. Chem. — 1995. — Vol. 34. — P. 1402.
179. Barrow M. J., Cradock S., Ebsworth E. A. V., Rankin D. W. H. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1981. — N 9. — P. 1988.
180. Bett W., Cradock S., Rankin D. W. H. // J. Mol. Struct. — 1980. — Vol. 66. — P. 159.
181. Prakasha T. K., Srinivasan S., Chandrasekaran A., Day R. O., Holmes R. R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1995. — Vol. 117. — P. 10003.
182. Timosheva N. V., Prakasha T. K., Chandrasekaran A., Day R. O., Holmes R. R. // Inorg. Chem. — 1996. — Vol. 35. — P. 3614.
183. Day R. O., Prakasha T. K., Holmes R. R., Eckert H. // Organometallics. — 1994. — Vol. 13. — P. 1285.
184. Овчинников Ю. Э., Сорокин М. С., Стручков Ю. Т., Воронков М. Г. // ДАН. — 1993. — Т. 330. — С. 337.
185. Barrow M. J., Ebsworth E. A. V., Huntley C. M., Rankin D. W. H. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1982. — N 6. — P. 1131.
186. Schomburg D. // Z. Naturforsch. B. — 1982. — Bd 37B. — S. 195.
187. Holmes R. R., Day R. O., Harland J. J., Sau A. C., Holmes J. M. // Organometallics. — 1984. — Vol. 3. — P. 341.
188. Geinsford C. J., Kemmitt T., Milestone N. B. // Acta Crystallogr. C. — 1995. — Vol. 41C. — P. 8.
189. Laine R. M., Blohowiak K. Y., Robinson T. R., Hoppe M. L., Nardi P., Kampf J., Uhm J. // Nature. — 1991. — Vol. 353. — P. 642.
190. Kumara Swamy K. C., Chandrasekhar V., Harland J. J., Holmes J. M., Day R. O., Holmes R. R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1990. — Vol. 112. — P. 2341.
191. Holmes R. R., Day R. O., Payne J. S. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and Rel. Elem. — 1989. — Vol. 42. — P. 1.
192. Schomburg D. // Z. Naturforsch. B. — 1983. — Bd 38B. — S. 938.
193. Tacke R., Lopez-Mras A., Jones P. G. // Organometallics. — 1994. — Vol. 13. — P. 1617.
194. Mühleisen M., Tacke R. // Chem. Ber. — 1994. — Bd 127. — S. 1615.
195. Tacke R., Dannappel O., Mühleisen M. // Ed. N. Auner, J. Weis. Organosilicon Chemistry II. —

- Weinheim — New-York — Basel — Cambridge — Tokyo: VCH, 1996. — P. 427.
196. *Tacke R., Mühleisen M.* // Inorg. Chem. — 1994. — Vol. 38. — P. 4191.
197. *Mühleisen M., Tacke R.* // Organometallics. — 1994. — Vol. 13. — P. 3740.
198. *Erchak N., Ancens G., Kemme A., Lukevics E.* // XI int. Symp. on Organosilicon Chem. — Montpellier, France, 1996. — P. PA60.
199. *Holmes R. R., Day R. O., Chandrasekhar V., Harland J. J., Holmes J. M.* // Inorg. Chem. — 1985. — Vol. 24. — P. 2016.
200. *Boer F. P., Flynn J. J., Turley J. W.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 6973.
201. *Holmes R. R., Day R. O., Chandrasekhar V., Holmes J. M.* // Inorg. Chem. — 1985. — Vol. 24. — P. 2009.
202. *Holmes R. R., Day R. O., Harland J. J., Holmes J. M.* // Organometallics. — 1984. — Vol. 3. — P. 347.
203. *Loy D. A., Small J. H., Shea K. J.* // Organometallics. — 1993. — Vol. 12. — P. 1484.
204. *Harland J. J., Day R. O., Vollano J. F., Sau A. C., Holmes R. R.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1981. — Vol. 103. — P. 5269.
205. *Dettlaff-Weglikowska U., Hawkins E., von Schnering H. G.* // Z. Naturforsch. B. — 1991. — Bd 46. — S. 609.
206. *Tacke R., Wiesenberger F., Lopes-Mras A., Sperlich J., Mattern G.* // Z. Naturforsch. B. — 1992. — Bd 47. — S. 1370.
207. *Tacke R., Lopes-Mras A., Sperlich J., Strohmman C., Kuhs W. F., Mattern G.* // Chem. Ber. — 1993. — Bd 126. — S. 851.
208. *Tacke R., Sperlich J., Strohmman C., Frank B., Mattern G.* // Z. Kristallogr. — 1992. — Bd 199. — S. 91.
209. *Tacke R., Becht J., Lopes-Mras A., Sperlich J.* // J. Organomet. Chem. — 1993. — Vol. 446. — P. 1.
210. *Tacke R., Sperlich J., Strohmman C., Mattern G.* // Chem. Ber. — 1991. — Bd 124. — S. 1491.
211. *Strohmman C., Tacke R., Mattern G., Kuhs W. F.* // J. Organomet. Chem. — 1991. — Vol. 403. — P. 63.
212. *Tacke R.* // 40 Jahre Fonds der Chemischen Industrie 1950—1990. — Frankfurt am Main: Fonds der Chem. Ind., 1990. — S. 51.
213. *Tacke R., Mühleisen M., Lopes-Mras A., Sheldrick W. S.* // Z. anorg. allg. Chem. — 1995. — Bd 621. — S. 779.
214. *Tacke R., Mühleisen M., Jones P. G.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1994. — Vol. 33. — P. 1186.
215. *Swamy K. C. K., Sreelatha C., Day R. O., Holmes J., Holmes R. R.* // Inorg. Chem. — 1991. — Vol. 30. — P. 3126.
216. *Stevenson W. H. III, Wilson S., Martin J. C., Farnham W. B.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107. — P. 6340.
217. *Kira M., Sato K., Kabuto C., Sakurai H.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1989. — Vol. 111. — P. 3747.
218. *Farnham W. B., Harlow R. L.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1981. — Vol. 103. — P. 4608.
219. *Kawashima T., Okazaki R.* // Synlett. — 1996. — N 7. — P. 600.
220. *Dixon D. A., Hertler W. R., Chase D. B., Farnham W. B., Davidson F.* // Inorg. Chem. — 1988. — Vol. 27. — P. 4012.
221. *Carré F., Cerveau G., Chuit C., Corriu R. J. P., Reye C.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1989. — Vol. 28. — P. 489.
222. *Carré F., Chuit C., Corriu R. J. P., Fanta A., Mehdi A., Reye C.* // Organometallics. — 1995. — Vol. 14. — P. 194.
223. *Carré F., Chuit C., Corriu R. J. P., Mehdi A., Reye C.* // J. Organomet. Chem. — 1993. — Vol. 446. — P. C6.
224. *Chuit C., Corriu R. J. P., Mehdi A., Reye C.* // Chem. Eur. J. — 1996. — Vol. 2. — P. 342.
225. *Flynn J. J., Boer F. P.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1969. — Vol. 91. — P. 5756.
226. *Liebau F.* // Bull. Soc. fr. Mineral Cristallogr. — 1971. — T. 94. — P. 239.
227. *Breliere C., Carre F., Corriu R. J. P., Wong Chi Man M.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1994. — N 20. — P. 2333.
228. *Крамарова Е. П., Смирнова Л. С., Артамкина О. Б., Шипов А. Г., Бауков Ю. И., Овчинников Ю. Э., Мозжухин А. О., Стручков Ю. Т.* // ЖОХ. — 1993. — Т. 63. — С. 2275.
229. *Hensen K., Zengerly T., Müller T., Pickel P.* // Z. anorg. allg. Chem. — 1988. — Bd 558. — S. 21.
230. *Sawitzky G., von Schnering H. G., Kummer D., Seshadri T.* // Chem. Ber. — 1978. — Bd 111. — S. 3705.
231. *Thewalt U., Link U.* // Z. Naturforsch. B. — 1991. — Bd 46. — S. 293.
232. *Deppisch B., Gladrow B., Kummer D.* // Z. anorg. allg. Chem. — 1984. — Bd 519. — S. 42.