

Посвящается академику Э. Я. Лукевицу
в связи с его 70-летием

А. А. Корлюков, К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин,
А. Г. Шипов^а, Е. П. Крамарова^а, Т. П. Мурашева^а,
Вад. В. Негребецкий^а, Ю. Э. Овчинников^б, С. А. Погожих^б,
И. П. Яковлев^б, Ю. И. Бауков^а

СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
БИС(О→Si)ХЕЛАТНОГО БИС(2,2-ДИМЕТИЛБЕНЗО[2Н]-4-ОКСО-
1,3-ОКСАЗИНО-3-МЕТИЛ)ДИФТОРСИЛАНА

Разработан синтез бис(О→Si)хелатного бис(2,2-диметилбензо[2Н]-4-оксо-1,3-оксазино-3-метил)дифторсилана из 2,2-диметил-3-триметилсилилбензо[2Н]-1,3-оксазинона-4 и бис(хлорметил)дихлорсилана через промежуточное образование соответствующего нестабильного бисхелатного дихлорида с последующим его гидролизом в присутствии NaHCO_3 и обработкой продукта гидролиза без его выделения эфиром трифторида бора. Анализ распределения электронной плотности показал наличие дативного связывания в обоих фрагментах $\text{O} \rightarrow \text{Si}-\text{F}$.

Ключевые слова: соединения гексакоординированного кремния, гипервалентность, квантово-химические расчеты, распределение электронной плотности, рентгеноструктурное исследование, синтез.

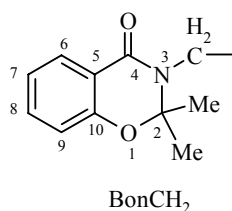
Нейтральные бисхелаты $(\text{LCH}_2)_2\text{MHal}_2$, содержащие бидентатные моноанионные С,Х-координирующие лиганды LCH_2 ($\text{X} = \text{N}, \text{O}$), относятся к достаточно исследованным соединениям гексакоординированных германия и олова [1]. В твердой фазе они, согласно данным РСА, в большинстве случаев имеют близкую к октаэдрической конфигурацию с атомами углерода в *транс*-, а с координирующими атомами Х и атомами галогена в *цис*-положениях по отношению друг к другу. В то же время, их Si-аналоги фактически не изучены [2]. Описано лишь несколько примеров такого рода соединений с координацией $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ – бис(8-диметиламино-1-нафтил)дихлор- и -дифторсиланы [3], а также (8-диметиламино-1-нафтил)(2-диметиламинометилфенил)дифторсилан [4]. При этом в случае последнего, исследованного методом РСА, координационное окружение атома Si описывается двушапочным тетраэдром.

Предпринятые нами попытки получения нейтральных гексакоординированных дихлорсиланов $(\text{LCH}_2)_2\text{SiCl}_2$ взаимодействием триметилсилильных (ТМС) производных пяти-, шести- и семичленных лактамов с бис(хлорметил)дихлорсиланом $(\text{ClCH}_2)_2\text{SiCl}_2$ (в соотношении 2 : 1) привели к образованию нестабильных, легко гидролизующихся веществ. Последние путем обработки Me_3SiOTf или HgCl_2 в условиях, не

исключающих доступа влаги воздуха, были превращены в биядерные дисилоксановые катион-анионные комплексы пентакоординированного кремния $\{[(LCH_2)_2Si]_2O\}^{2+} \cdot 2X^-$ (X^- – низконуклеофильный анион, OTf^- , $HgCl_3^-$, $\frac{1}{2}HgCl_4^{2-}$), содержащие, в соответствии с данными РСА, дисилилиевые дикатионы, стабилизированные внутриионным координационным взаимодействием $O \rightarrow Si$ [5, 6].

В единственном случае N-ТМС-N-метилацетамида в аналогичной реакции удалось выделить конечный продукт без последующей обработки сулемой или триметилсилилтрифлатом – биядерный комплекс $\{[(MeC(O)N(Me)CH_2)_2Si]_2O\}^{2+} \cdot [H_3O]^+ \cdot 3Cl^-$ [6]. Несколько изменив условия эксперимента, в самое последнее время нам впервые в данной реакции удалось выделить и структурно охарактеризовать первый мооядерный бисхелатный катион-анионный комплекс подобного типа – водороддихлорид $[(MeC(O)N(Me)CH_2)_2Si(Cl)]^+ \cdot [ClHCl]^-$, содержащий пентакоординированный силилиевый катион, стабилизированный координацией $O \rightarrow Si$ [7].

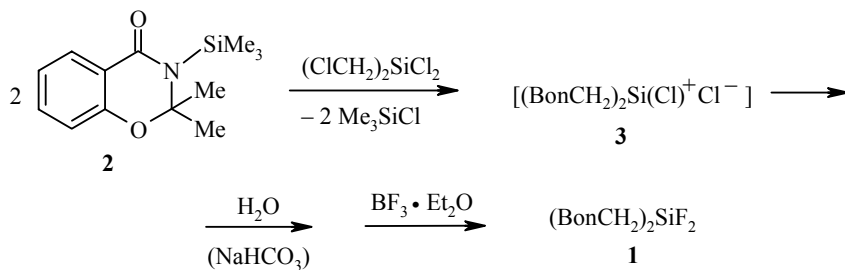
В продолжение этих исследований нами также описан первый представитель стабильных бис(С,О)хелатных соединений гексакоординированного кремния, дифторид $[(MeC(O)N(CHMePh)CH_2)_2SiF_2]$ [8]. В настоящей работе мы приводим данные о синтезе, рентгеноструктурном и квантово-химическом исследовании второго представителя таких нейтральных мооядерных бисхелатов – дифторида $(BonCH_2)_2SiF_2$ (**1**). Наличие в структуре последнего весьма объемного 2,2-диметилбензо[2Н]-4-оксо-1,3-оксазино-3-метильного $(BonCH_2)$ С,О-хелатирующего лиганда, включающего аннелированное бензольное кольцо, позволяло надеяться на получение достаточно стабильных соединений на его основе.



Отметим, что к настоящему времени описаны лишь моохелатные производные с этим лигандом – хлорид $BonCH_2SiMe_2Cl$ и дисилоксан $(BonCH_2SiMe_2)_2O$ [9].

Подход, примененный нами для получения дифторида **1**, основан на обсуждавшейся выше реакции ТМС-производных лактамов и амидов с $(ClCH_2)_2SiCl_2$ (в соотношении 2 : 1). При использовании ТМС-производного **2** эта реакция привела к нестабильному бисхелатному дихлориду $[(BonCH_2)_2Si(Cl)]^+ Cl^-$ (**3**), который далее был гидролизован в присутствии $NaHCO_3$. Продукт гидролиза затем без выделения был обработан эфиром трифторида бора, что привело к дифториду **1** с выходом 45% (схема 1).

Схема 1



Строение дифторида **1** подтверждено ИК спектрами и спектрами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{29}Si . О внутримолекулярном взаимодействии $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ и, как следствие, гексакоординации атома Si в бисхелате **1** свидетельствуют наблюдаемые в его ИК спектрах характерные полосы поглощения в области $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ и отсутствие полос поглощения нехелатированных амидных фрагментов [8]. Нами проведено сравнение ИК спектров дифторида **1** и 2,2-диметилбензо[2H]-1,3-оксазин-4-она (BonH, **4**) [10], использованного в качестве исходного соединения для синтеза триметилсилильного производного **2**. Спектры были получены для образцов в прессовках с KBr и в растворах CH_2Cl_2 . В изучаемом спектральном интервале $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ в обоих условиях съемки спектры оказались практически идентичными.

В спектре соединения **4** наблюдаются полосы поглощения при 1680 (интенсивная, $\text{C}=\text{O}$, амид I), 1615 и 1584 см^{-1} (средней интенсивности, Ar). В спектре бисхелата **1** исчезает полоса при 1680 и наблюдаются интенсивные полосы с частотами 1620 , 1615 , 1565 , а также появляется дополнительная интенсивная полоса 1520 см^{-1} . Наблюдаемые изменения в спектре бисхелата **1** являются результатом гексакоординации атома Si с двумя эквивалентными бисхелатными лигандами, что приводит к электронной делокализации в амидных фрагментах NCO и появлению характерных полос поглощения двух смешанных колебаний. В результате полоса $\text{C}=\text{O}$ 1680 смещается в низкочастотную область до 1620 см^{-1} и практически перекрывается с полосой бензольного кольца и появляется вторая полоса при 1520 см^{-1} , также относящаяся к колебанию фрагмента NCO. Отнесение полос 1620 и 1615 см^{-1} к конкретным колебаниям NCO и Ar не представляется возможным, поскольку они близки по частотам и интенсивностям.

С целью уточнения отнесения полос поглощения в ИК спектре соединения **1**, нами проведен квантово-химический расчет частот колебательного спектра его изолированной молекулы (MPW1PW91/6-31G(d)) в конформации, близкой к реализованной в кристалле (см. ниже). В расчетном спектре наблюдаются пять пар частот в области $1620\text{--}1460\text{ см}^{-1}$. Все колебания в данной области (в том числе и колебания NCO фрагментов) являются синфазными и антифазными колебаниями двух хелатных фрагментов молекулы, сильно связанных с колебаниями сопряженных ароматических систем.

В подтверждение отнесения значений экспериментальных частот 1620 , 1615 и 1565 см^{-1} можно предположить их соответствие средним значениям рассчитанных частот 1622 , 1607 и 1573 см^{-1} . Реальная полоса с частотой

1520 cm^{-1} оказалась выше расчетного значения на 25 cm^{-1} . Различие в реальных и рассчитанных частотах, вероятно, является следствием различия геометрии свободной молекулы **1** и в кристалле и требует в дальнейшем более детального теоретического анализа.

На гексакоординацию центрального атома в дифториде **1** в растворе указывает сильнополюсное положение соответствующего сигнала в спектре ЯМР ^{29}Si (-124.3 м. д.) по сравнению с химическими сдвигами сигналов как тетра- ($\delta_{\text{Si}} \sim 5 \div 40$ м. д.), так и пентакоординированных ($\delta_{\text{Si}} \sim 0 \div -70$ м. д.) атомов кремния [2, 11]. Найденное значение δ_{Si} для соединения **1** близко опубликованному ранее для бис(О-Si)хелатного бис{[N-(1-фенилэтил)]-ацетамидометил}дифторсилана (~ -129.1 м. д.) [8].

Как и в случае ранее исследованных нами гексакоординированных дигалогенгерманов и -станнанов $(\text{LCH}_2)_2\text{MHal}_2$ (L – моноанионный бидентатный С,О-хелатирующий лиганд) [11], диастереотопные метиленовые протоны группы NCH_2 проявляются в спектре ЯМР ^1H в виде характерного мультиплета АВ-системы. Повышение температуры сопровождается обратимым уширением компонентов АВ-системы, что указывает на протекание стереодинамического процесса, включающего обмен лигандов у атома кремния. Подробное обсуждение результатов исследования данного процесса методом динамического ЯМР будет опубликовано нами позднее.

Строение дифторида **1** было установлено с помощью прецизионного рентгенодифракционного исследования. Молекула **1** в кристалле занимает общую позицию. В кристаллической упаковке **1** также присутствуют две сольватные молекулы бензола, занимающие частные позиции в кристаллографическом центре инверсии. Строение 2,2-диметилбензо[2H]-1,3-оксазиновых фрагментов в молекуле **1** близко к таковому для ранее описанного $\text{VonCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ с пентакоординированным атомом кремния [9, 12].

Дифторид **1** в кристалле характеризуется искаженной октаэдрической конфигурацией атома Si (рис. 1, табл. 1). В аксиальных позициях октаэдра расположены атомы углерода, угол $\text{C}(8)\text{--Si}(1)\text{--C}(8')$ составляет 165.8°. Атомы О и F располагаются в экваториальных позициях, угол между фрагментами O--Si--F составляет 85°. Длины координационных связей $\text{O}(1)\text{--Si}(1)$ и $\text{O}(1')\text{--Si}(1)$ фактически одинаковы (1.967 и 1.968 Å), что на 0.3 Å превышает стандартные значения для связей Si--O [13]. В свою очередь, связи Si--F превышают стандартные значения на 0.04 Å. Углы $\text{O}(1)\text{--Si}(1)\text{--F}(1)$ и $\text{O}(1')\text{--Si}(1)\text{--F}(1')$ близки к линейным (174.1 и 173.3°). Связи Si--C несколько удлинены (на 0.03 Å) по сравнению со стандартными значениями [13].

Взаимное расположение двух лигандов VonCH_2 можно описать как синклиальное, с углом между средними плоскостями пятичленных кремнийсодержащих циклов равным 82°. Конформация пятичленного цикла $\text{Si}(1)\text{O}(1)\text{C}(7)\text{N}(1)\text{C}(8)$ – уплощенный *конверт* с выходом атома Si на 0.18 Å из базовой плоскости. Пятичленный цикл $\text{Si}(1)\text{O}(1')\text{C}(7')\text{N}(1')\text{C}(8')$

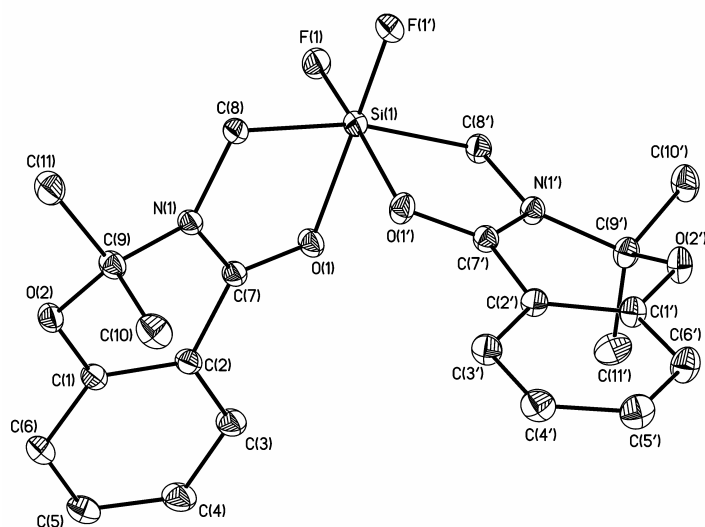


Рис. 1. Общий вид молекулы **1** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны

фактически плоский; отклонения от средней плоскости не превышают 0.03 Å. Различия между конформациями пятичленных кремнийсодержащих циклов могут быть проявлением влияния кристаллической упаковки. Принимая во внимание заметное удлинение ковалентных связей Si–C, можно также предположить, что наблюдаемые различия обусловлены наличием стерических затруднений в координационном полиэдре атома Si.

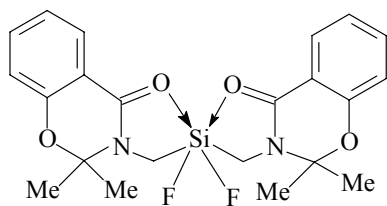
Для изучения особенностей строения соединения **1** проведены квантово-химические расчеты различных конфигураций его изолированной молекулы. Квантово-химическое исследование поверхности потенциальной энергии молекулы **1** позволило выявить два наиболее устойчивых

Таблица 1

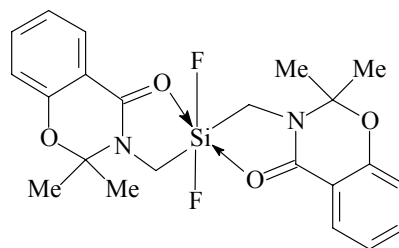
Основные длины связей (*l*) и валентные углы (ω) в структуре **1**, полученные экспериментально

Связь	<i>l</i> , Å	Угол	ω , град
Si(1)–F(1)	1.6643(5)	O(1)–Si(1)–F(1')	174.093(18)
Si(1)–F(1')	1.6615(4)	O(1')–Si(1)–F(1)	173.309(18)
Si(1)–O(1)	1.9682(5)	F(1)–Si(1)–F(1')	95.566(19)
Si(1)–O(1')	1.9673(5)	O(1)–Si(1)–O(1')	84.559(18)
Si(1)–C(8)	1.9319(5)	C(8')–Si(1)–C(8)	165.83(2)
Si(1)–C(8')	1.9326(5)	F(1)–Si(1)–O(1)	89.265(18)
O(1)–C(7)	1.2708(6)	F(1')–Si(1)–O(1')	90.756(19)
O(1')–C(7')	1.2716(6)	C(7)–O(1)–Si(1) (ср.)	112.69(3)
N(1)–C(7)	1.3312(6)	C(7)–N(1)–C(8) (ср.)	115.21(4)
N(1')–C(7')	1.3302(6)	O(1)–C(7)–N(1) (ср.)	119.84(4)
N(1)–C(8)	1.4658(6)		
N(1')–C(8')	1.4679(6)		

Схема 2



cis-1



all-trans-1

изомера*, различающиеся взаимным расположением лигандов BonCH_2 и атомов фтора (схема 2). Наиболее энергетически выгодным является *цис*-изомер, строение которого близко к кристаллической структуре **1**.

Межатомные расстояния $\text{Si}\dots\text{O}$ в структуре *цис*-изомера на 0.1 Å превышают экспериментальные значения. В *all-trans* изомере межатомные расстояния $\text{Si}\dots\text{O}$ оказываются даже короче экспериментальных (1.906 Å, связи $\text{Si}-\text{C}$ удлинены на 0.01 Å), однако полная энергия данной конфигурации несколько выше, чем у *cis*-изомера (на 2.3 ккал/моль). Несмотря на различия в межатомных расстояниях $\text{Si}\dots\text{O}$ и $\text{Si}\dots\text{C}$, для пятичленных кремнийсодержащих циклов наблюдаются плоские конформации. По-видимому, изменение степени стерической напряженности в координационном полиэдре атома кремния не приводит к искажению планарности данных циклов. Таким образом, можно сделать вывод о том, что наличие у пятичленного цикла $\text{Si}(1)\text{O}(1)\text{C}(7)\text{N}(1)\text{C}(8)$ конформации *конверта* обусловлено влиянием кристаллической упаковки.

Длины связей координационного полиэдра атома Si в изолированной молекуле дифторида **1** оказываются весьма чувствительными (табл. 2) к изменению относительного расположения лигандов BonCH_2 ; особенно это касается координационной связи $\text{O}\rightarrow\text{Si}$. Аналогичное поведение координационного полиэдра атома Si в случае пентакоординированных производных было изучено в ряде публикаций, посвященных исследованиям различных монохелатных комплексов методом структурных корреляций и с помощью квантово-химических расчетов [12, 14–16].

В аксиальном фрагменте $\text{O}-\text{Si}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{Hal}, \text{OTf}$) соединений с пентакоординированным атомом Si возможна реализация двух схем химического связывания. При межатомных расстояниях $\text{Si}\dots\text{O}$, превышающих 2 Å, химическое связывание в аксиальном фрагменте отвечает дативной связи, т. е. передаче электронной плотности от неподеленной электронной пары атома O на разрыхляющую орбиталь связи $\text{Si}-\text{X}$. При уменьшении межатомного расстояния $\text{Si}\dots\text{O}$ ($< 2 \text{ Å}$)

* Проведенные нами квантово-химические расчеты выявили всего 5 изомеров соединения **1**, однако обсуждение их строения выходит за рамки данной работы и будет опубликовано в отдельном сообщении.

Т а б л и ц а 2

Структурные параметры *cis*- и *all-trans*-изомеров молекулы соединения **1***

Связь	$l, \text{Å}$		Углы	$\omega, \text{град}$	
	<i>cis-1</i>	<i>all-trans-1</i>		<i>cis-1</i>	<i>all-trans-1</i>
Si(1)–F(1)	1.651	1.688	O(1)–Si(1)–F(1')	169.7	89.2
Si(1)–O(1)	2.065	1.907	F(1)–Si(1)–F(1')	99.9	180.0
Si(1)–C(8)	1.930	1.949	F(1)–Si(1)–O(1)	89.9	90.9
O(1)–C(7)	1.255	1.264	O(1)–Si(1)–O(1')	80.5	178.3
N(1)–C(7)	1.337	1.332	C(7)–O(1)–Si(1) (ср.)	111.6	111.7
N(1)–C(8)	1.469	1.472	C(7)–N(1)–C(8) (ср.)	115.6	116.2
			O(1)–C(7)–N(1) (ср.)	120.4	120.9

* Значения некоторых параметров усреднены в соответствии с точечной группой молекулы (C_i).

наиболее вероятно наличие в аксиальном фрагменте O–Si–X трехцентровой четырехэлектронной (3с–4е) связи. Геометрия фрагмента O–Si–X в соединении **1** позволяет предположить наличие связи 3с–4е, однако присутствие трудно поляризуемой связи Si–F и лабильность координационной связи O→Si свидетельствуют и о возможности реализации дативного связывания. Исследование химического связывания во фрагменте O–Si–F в соединении **1** на основании только структурных данных представляется достаточно ограниченным; поэтому нами было проведено изучение функции распределения электронной плотности $\rho(r)$ в кристалле данного соединения и его изолированной молекуле в рамках топологической теории Р. Ф. Бэйдера "Атомы в молекулах" (АМ) [17].

Качественный анализ сечений деформационной электронной плотности (ДЭП) (рис. 2) показал наличие максимумов в области связей Si–O и Si–F, смещенных к атомам кислорода и фтора. Следовательно, положение электронных пар во фрагментах O–Si–F соответствует литературным данным для ранее изученного дифторида **5** [18] с O,N-хелатирующим лигандом (схема 3). В последнем случае топологический анализ электронной плотности показал наличие значительного положительного заряда на атоме Si (+2.78 е); отрицательные заряды атомов O и F близки по значению (–1.21 и –0.80 е соответственно). Это позволило авторам работы [18] отвергнуть предположение о существовании в соответствующих фрагментах гипервалентной или дативной связей O→Si–F и считать связи Si–O и Si–F преимущественно ионными взаимодействиями с весьма небольшим ковалентным вкладом.

(a)

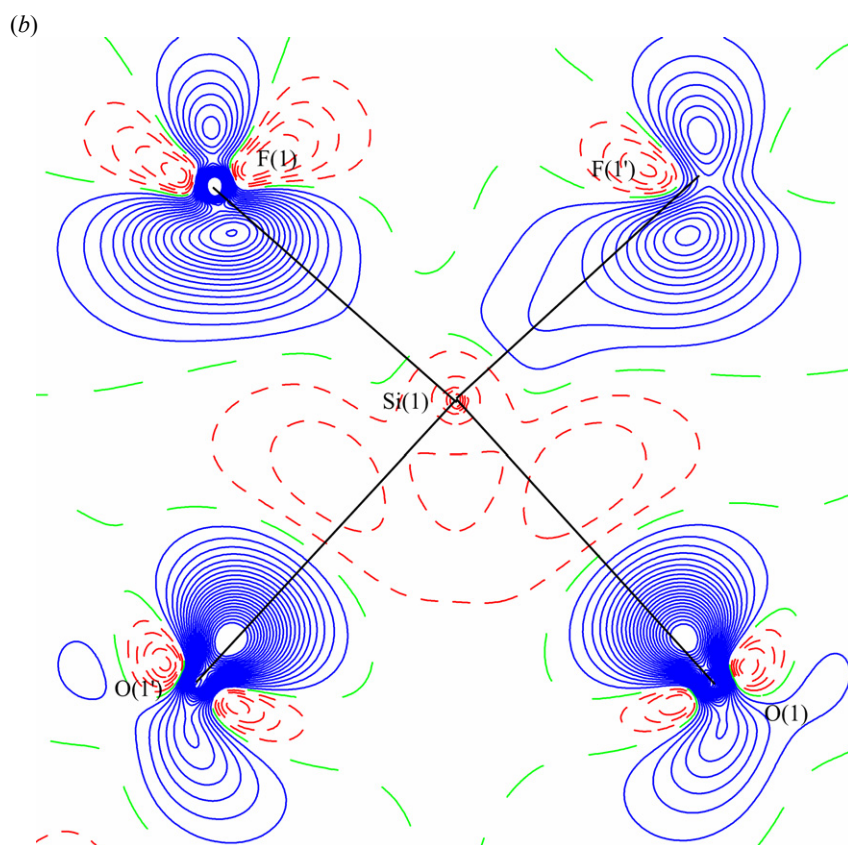
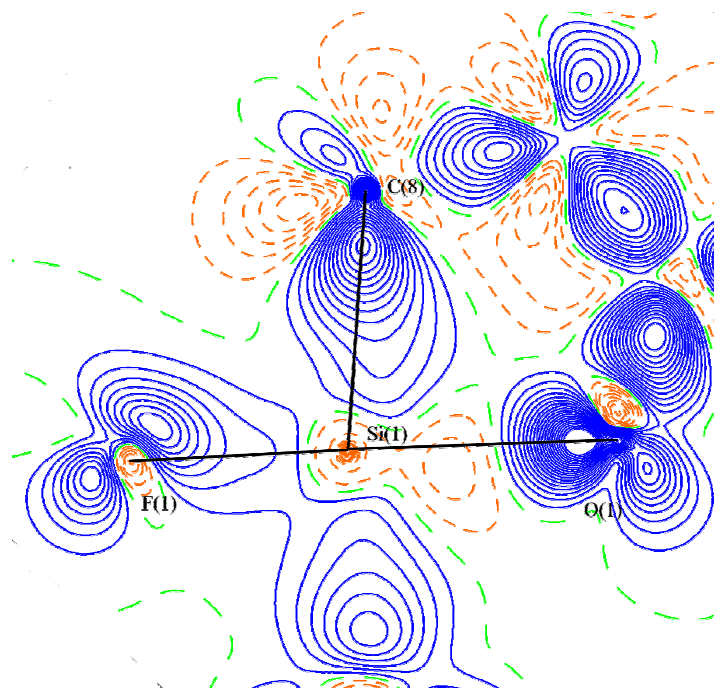
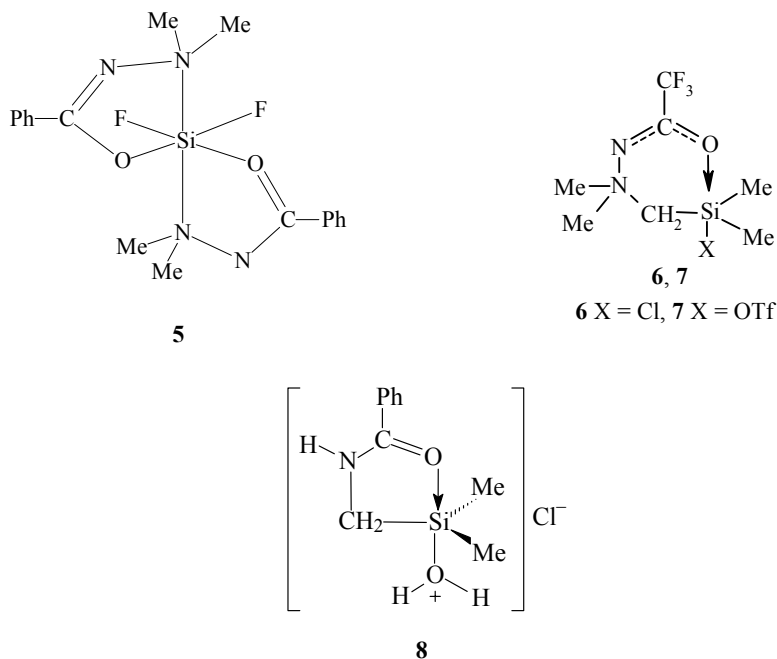


Рис. 2. Сечение ДЭП в плоскостях $C(8)Si(1)O(1)$ (a) и $O(1)O(1')F(1)F(1')$ (b)



Можно предположить, что в дифториде **1** замена экваториальных атомов азота на менее электроотрицательные атомы углерода приведет к уменьшению положительного заряда атома кремния и удлинению связей Si–O и Si–F. Действительно, длина связи Si–F в соединении **1** превышает таковую в **5** на 0.03 Å; в то же время связь Si–O в **1** на 0.23 Å длиннее. Это указывает на увеличение степени передачи электронной плотности от электронной пары связи Si–O на разрыхляющую орбиталь связи Si–F в соединении **1** по сравнению с таковой в соединении **5**.

Топологический анализ функции $\rho(r)$ в кристалле и изолированной молекуле **1** показал наличие критических точек (КТ) (3, –1) в области всех химических связей. В кристалле соединения **1** были также выявлены КТ (3, –1), соответствующие слабым межмолекулярным контактам C–H...F и C–H...O. Связи C–C, C–N и C–O характеризуются отрицательным значением лапласиана электронной плотности ($\nabla^2\rho(r)$) и плотности локальной энергии $E^c(r)$, что согласно теории АМ соответствует обычным ковалентным связям. В КТ (3, –1) связей, образованных атомом Si, обнаружены положительные значения $\nabla^2\rho(r)$ и отрицательные $E^c(r)$ (табл. 3), что позволило отнести эти связи к промежуточному типу межатомных взаимодействий.

Топологические параметры молекулы **1** в кристалле и *cis*- и *all-trans*-изомеров

Связь	Кристалл	MPW1PW91/6-31G(d)	
		<i>cis</i> -Изомер 1	<i>all-trans</i> -Изомер 1
$\rho(r), e \cdot \text{Å}^{-3}$			
O(1)→Si(1)	0.41	0.37	0.48
Si(1)–F(1)	0.81	0.76	0.71
Si(1)–C(8)	0.76	0.75	0.72
C(7)–O(1)	2.77	2.54	2.47
$\nabla^2\rho(r), e \cdot \text{Å}^{-5}$			
O(1)→Si(1)	2.91	2.64	7.09
Si(1)–F(1)	14.62	21.75	18.33
Si(1)–C(8)	0.61	5.97	5.79
C(7)–O(1)	–33.15	–3.07	–3.70
$E^c(r), \text{H} \cdot \text{Å}^{-3}$			
O(1)→Si(1)	–0.11	–0.15	–0.14
Si(1)–F(1)	–0.22	–0.08	–0.12
Si(1)–C(8)	–0.50	–0.43	–0.41
C(7)–O(1)	–1.18	–4.27	–4.13

* Значения усреднены в соответствии с точечной группой молекулы (C_i).

В кристалле **1** значения топологических параметров связей Si–F ($\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ и $E^c(r)$) близки к таковым связей Si–F в соединении **5**. Значения $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ и $E^c(r)$ в случае связей Si–O оказываются меньше, чем в производных пентакоординированного кремния **6–8** [14–16], содержащих фрагменты O–Si–O и O–Si–Cl(OTf) (межатомные расстояния Si...O близки к таковому в **1**). Сравнение значений зарядов, рассчитанных в рамках теории AM, с литературными данными для соединения **5** показало, что электронная плотность во фрагментах O→Si–F перераспределена таким образом, что значения положительного заряда атома кремния (+2.48 e) и отрицательного заряда атомов O и F (–1.12 и –0.76 e) несколько уменьшены (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Заряды атомов, вычисленные в рамках теории AM*

Атом	Кристалл	MPW1PW91/6-31G(d)	
		<i>cis</i> -Изомер 1	<i>all-trans</i> -Изомер 1
Si(1)	2.48	3.15	3.20
O(1)	–1.12	–1.27	–1.29
F(1)	–0.76	–0.88	–0.90
C(8)	–0.19	–0.23	–0.25

* Значения усреднены в соответствии с точечной группой молекулы (C_i).

В изолированной молекуле (*cis*- и *all-trans*-изомеры) распределение

зарядов несколько иное. Положительный заряд атома Si в *cis*-изомере заметно превышает таковой в кристалле. Сокращение связи Si–O до 1.907 Å в изомере *all-trans* (линейный фрагмент O→Si–F отсутствует) приводит к дальнейшему увеличению положительного заряда атома Si и отрицательных зарядов атомов его координационного полиэдра. Это позволяет сделать вывод об увеличении ионной составляющей связей, образованных атомом Si, при сокращении межатомного расстояния Si(1)...O(1), что хорошо согласуется с литературными данными для соединения **5** [18].

Подтверждение данного вывода получено из оценки энергии связи Si–O. Топологический анализ позволяет полуколичественно оценить энергию связи Si–O по методике Эспинозы, Моллинса и Лекомта [19]. Энергия связей Si–O в кристалле **1** составляет, в среднем, 20.1 ккал/моль, тогда как для аналогичных связей в **6–8** значения составили 37.7, 30.4 и 22.3 ккал/моль. В изолированной молекуле **1** средние значения энергии связи Si–O для *cis*- и *all-trans*-изомеров различаются незначительно (17.6 и 22.4 ккал/моль). Полученные значения близки к таковым для дативной связи Si...N в кристаллах 1-метил- и 1-фторазасилатрана [20, 21].

Полученные данные об атомных зарядах в координационном полиэдре атома кремния свидетельствуют, что связи O→Si, Si–F и Si–C характеризуются значительным ионным вкладом. В *all-trans*-изомере **1** линейный фрагмент O→Si–F отсутствует, что не позволяет реализоваться дативному связыванию O→Si–F, и поэтому связи Si–O, Si–F и Si–C обладают наибольшим ионным вкладом.

Т а б л и ц а 5

Основные параметры рентгенодифракционного эксперимента и кристаллоструктурные данные соединения **1**

Параметры	1	Параметры	1
Брутто-формула	C ₁₃ H ₂₀ BF ₂ NO ₃ Si ₂	Пространственная группа	<i>P</i> $\bar{1}$
Молекулярная масса	524.63	2 θ_{\max} , град	100
<i>T</i> , К	110(2)	<i>F</i> (000)	552
<i>a</i> , Å	9.6258(16)	Сканирование	ω
<i>b</i> , Å	12.153(3)	Кол-во отражений собранных	58 471
<i>c</i> , Å	12.259(2)	независимых (<i>R</i> _{int})	26 095 (0.028)
α , град.	80.669(3)	наблюдаемых с <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)	17 739
β , град.	73.162(5)	Кол-во уточняемых параметров	454
γ , град.	74.810(3)	Коэффициент поглощения, см ⁻¹	2.45
<i>V</i> , Å ³	1318.8(4)	<i>R</i> ₁ (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.0453
<i>d</i> _{выч.} , г·см ⁻³	1.321	<i>wR</i> ₂	0.1366

С другой стороны, совокупность данных топологического анализа

природы этих связей и оценка энергии связей O→Si позволяют сделать вывод о том, что химическое связывание во фрагментах O→Si–F в кристалле соединения **1** и в *cis*-изомере **1** его изолированной молекулы отвечает преимущественно дативному связыванию, т. е. передаче электронной плотности от неподеленной электронной пары атома O на разрыхляющую орбиталь связи Si–F.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры растворов соединений в CH₂Cl₂, (*c* ≈ 3 % мас., кювета NaCl, *d* = 0.078 мм), а также в прессовках с KBr (1/200 мг) регистрировали на приборе Specord M82. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²⁹Si растворов соединений в CDCl₃ получали на спектрометре Varian XL-400 (400, 100, 396, 79 МГц соответственно). Химические сдвиги ¹H, ¹³C, ²⁹Si измеряли относительно внутреннего стандарта – Me₄Si. Химические сдвиги ¹⁹F измеряли относительно внешнего стандарта – эфирата трехфтористого бора.

Исходные соединения 2,2-диметил-3-триметилсиллилбензо[2H]-1,3-оксазин-4-он (**2**) [9] и бис(хлорметил)дихлорсилан [22] синтезировали по описанным ранее методикам.

Бис(O→Si)-хелатный бис(2,2-диметилбензо[2H]-4-оксо-1,3-оксазино-3-метил)дифторсилан (1). Смесь 2.49 г (10 ммоль) соединения **2**, 0.98 г (5 ммоль) бис(хлорметил)дихлорсилана в 15 мл гептана кипятят 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают. Получают 2.3 г (97%) неочищенного дихлорида **3**, т. пл. 182–184 °С (*o*-ксилол–ацетонитрил, 1 : 1). Раствор 8 г (16 ммоль) неочищенного дихлорида **3** в 100 мл CHCl₃ перемешивали в течение 1 сут с раствором 18 г NaHCO₃ в 200 мл воды, образовавшиеся слои разделяют. Органический слой сушат над прокаленным CaCl₂, хлороформ упаривают. Оставшийся объемный аморфный порошок растворяют в 5 мл CH₂Cl₂. К полученному раствору прибавляют 2.3 г (0.016 моль) BF₃•Et₂O и реакционную смесь нагревают до полной отгонки CH₂Cl₂ и Et₂O (8 мл). Застывшую кристаллическую массу кипятят с 15 мл бензола. Раствор фильтруют. Из маточника выделяют 3.2 г (45%) дифторида **1**, т. пл. 247–250 °С (бензол). ИК спектр (CH₂Cl₂), ν , см⁻¹: 1620, 1615 (NCO, Ag); 1565 (Ag); 1520 (NCO). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1619, 1612 (NCO, Ag); 1563 (Ag); 1520 (NCO). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.65 (2H, ³J_{HH} = 8.3, H-9); 7.00 (2H, т, ³J_{HH} = 8.3, H-8); 7.44 (2H, т, ³J_{HH} = 8.3, H-7); 6.90 (2H, д, ³J_{HH} = 8.3, H-6); 1.69 (12H, с, (CH₃)₂); 2.51 (4H, м, NCH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 24.59, 24.93 (2CH₃); 36.19 (NCH₂, т, ³J_{CF} = 5.9); 91.76 (CMe₂); 112.87 (C-4); 155.00 (C-9); 135.82 (C-6); 127.93 (C-5); 122.14 (C-8); 117.24 (C-7); 163.06 (C=O). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ , м. д. (*J*, Гц): –112.1. Спектр ЯМР ²⁹Si, δ , м. д. (*J*, Гц): –124.3 (т, ¹J_{SiF} = 253.4). Найдено, %: C 59.30; H 5.44; N 6.02. C₂₂H₂₄F₂N₂O₄Si. Вычислено, %: C 59.17; H 5.42; N 6.27.

Рентгеноструктурное исследование соединения 1. Кристаллоструктурные параметры и основные характеристики рентгенодифракционных экспериментов для соединения **1** представлены в табл. 5. Эксперимент проведен на дифрактометре Bruker Smart CCD 1000. Структура **1** расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричным МНК по *F*² в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы разностными синтетами Фурье и уточнены изотропно. Все расчеты выполнены с использованием программного комплекса SHELXTL PLUS (версия 5.10) [23].

Методика обработки данных прецизионного рентгеноструктурного эксперимента и квантово-химических расчетов. Экспериментальное распределение электронной плотности в кристалле соединения **1** получено мультипольным уточнением массива рентгенодифракционных данных по комплексу программ XD [24]. Уточнение проводили по *F* по 18 229 отражениям (*I* > 4σ(*I*), θ_{max} = 50°). Для всех неводородных атомов уточняли координаты, тепловые и мультипольные параметры до октупольного уровня (*l* = 3). Для атомов пятичленных кремнийсодержащих циклов (кроме Si) задавали локальную симметрию *C_i*. Перед уточнением расстояния C–H были нормализованы на величину 1.08 Å, соответствующую нейтронографическим данным [13]. Для атомов H уточняли только заселенности диполей (*l* = 1), а координаты и тепловые параметры фиксировали. Максимальное число уточняемых параметров в мультипольном уточнении 447. Результаты мультипольного уточнения: *R* = 0.0313, *wR* = 0.0379, GOF = 0.925 по 18 229 отражениям

$cI > 4\sigma(I)$.

Все расчеты с полной оптимизацией геометрии проведены по программе Gaussian 03W [25], с использованием гибридного функционала MPW1PW91 и базисного набора 6-31G(d). Топологический анализ распределения электронной плотности, полученного из расчетных данных, выполнен с использованием программы Morphy 1.0 [26, 27].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 04-03-32557, 02-07-90322 и 04-03-32662) и ИНТАС (проект 03-51-4164).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu. I. Baukov, S. N. Tandura, in *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, Z. Rappoport (Ed.), Wiley, London, 2002, vol. 2, p. 961.
2. D. Kost, I. Kalikhman, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Z. Rappoport, Y. Apeloig (Eds.), Chichester: J. Willey and Sons, 1998, p. 1339.
3. C. Breliere, R. J. P. Corriu, G. Royo, W. W. C. Wong, Chi Man, J. Zwecker, *Organometallics*, **9**, 2633 (1990).
4. C. Breliere, F. Carre, R. J. P. Corriu, M. Poirier, G. Royo, J. Zwecker, *Organometallics*, **8**, 1831 (1989).
5. Е. П. Крамарова, Л. С. Смирнова, О. Б. Артамкина, А. Г. Шипов, Ю. И. Бауков, Ю. Э. Овчинников, А. О. Мозжухин, Ю. Т. Стручков, *ЖОХ*, **63**, 2275 (1993).
6. Ю. Э. Овчинников, С. А. Погожих, И. В. Разумовская, А. Г. Шипов, Е. П. Крамарова, С. Ю. Быликин, Вад. В. Негребецкий, Ю. И. Бауков, *Изв. АН, Сер. хим.*, 997 (1998).
7. Е. П. Крамарова, А. А. Корлюков, С. Ю. Быликин, А. Г. Шипов, Ю. И. Бауков, Д. Кост, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1069 (2004).
8. Е. П. Крамарова, С. А. Погожих, А. Г. Шипов, Вад. В. Негребецкий, Т. П. Николаева, С. Ю. Быликин, Ю. Э. Овчинников, Ю. И. Бауков, *Изв. АН, Сер. хим.*, 251 (2004).
9. О. Б. Артамкина, Е. П. Крамарова, А. Г. Шипов, Ю. И. Бауков, А. А. Мачарашвили, Ю. Э. Овчинников, Ю. Т. Стручков, *ЖОХ*, **64**, 263 (1994).
10. А. Г. Шипов, Н. А. Орлова, О. П. Новикова, Ю. И. Бауков, *ЖОХ*, **55**, 943 (1985).
11. Вад. В. Негребецкий, Ю. И. Бауков, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1912 (1997).
12. А. А. Macharashvili, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, G. I. Oleneva, E. P. Kramarova, A. G. Shipov, Yu. I. Baukov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 683 (1988).
13. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2*, S1 (1987).
14. А. А. Корлюков, К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1314 (2002).
15. А. А. Корлюков, К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин, А. Г. Шипов, О. А. Замышляева, Е. П. Крамарова, В. В. Негребецкий, С. А. Погожих, Ю. Э. Овчинников, Ю. И. Бауков, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1846 (2004).
16. А. А. Korlyukov, S. A. Pogozhikh, Yu. E. Ovchinnikov, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, A. G. Shipov, O. A. Zamyshlyeva, E. P. Kramarova, Vadim V. Negrebetsky, I. P. Yakovlev, Yu. I. Baukov, *J. Organomet. Chem.*, **691**, 3962 (2006).
17. Р. Бейдер, *Атомы в молекулах. Квантовая теория*, Мир, 2001. [R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990].
18. N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5563 (2004).
19. E. Espinosa, E. Mollins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Letters*, **285**, 170 (1998).
20. F. Rioux, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, *Organometallics*, **16**, 158 (1997).
21. Е. И. Бродская, М. Г. Воронков, *Вестн. АН СССР*, 1546 (1986).
22. А. Я. Якубович, С. П. Макаров, И. А. Гинзбург, Г. И. Гаврилов, Е. Н. Меркулова, *ДАН*, **72**, 69 (1950).
23. Sheldrick, G.M. SHELXTL-97, **5.10** (1997), Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719, USA.
24. T. Koritsansky, S. T. Howard, T. Richter, P. R. Mallinson, Z. Su, N. K. Hansen, *XD, a Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Charge Densities from X-Ray*

Diffraction Data, (1995).

25. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
26. P. Popelier, *Comp. Phys. Comm.*, **93**, 212 (1996).
27. P. Popelier, *Comp. Phys. Comm.*, **108**, 180 (1998).

*Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 119991
e-mail: alex@ineos.ac.ru.*

Поступило 19.09.2006

^a*Российский государственный медицинский
университет, Москва 117997*

^b*Новосибирский государственный
педагогический университет,
Новосибирск 630126, Россия*

^в*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991*