

УДК 547.245:548.73

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВУХ ФАЗ
1-ФТОРСИЛАТРАНА.
ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ**

© 2009 А.А. Корлюков¹, М.Ю. Антипин¹, М.И. Бузин¹, Э.А. Зельбст², Ю.И. Болгова³,
О.М. Трофимова³, М.Г. Воронков^{3*}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

²Иркутский государственный педагогический университет

³Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Статья поступила 7 ноября 2008 г.

Методом рентгеновской дифракции установлено существование двух фаз 1-фторсилатрана (FSa) и изучены особенности их пространственной структуры. Фазовый переход происходит при 156—158 К и характеризуется низкой энергией. В низкотемпературной фазе четыре кристаллографически независимых молекулы упорядочены, а в высокотемпературной — в одной из двух независимых молекул разупорядочены β-атомы углерода. Проведен квантово-химический расчет кристаллической упаковки низкотемпературной фазы FSa. Оцененная величина прочности координационной связи N→Si в кристалле составляет 29,2 ккал/моль. Распределение зарядов свидетельствует о локализации валентной электронной плотности в области фрагмента O₃SiF.

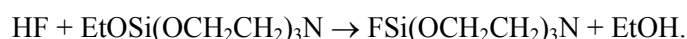
Ключевые слова: 1-фторсилатран, молекулярная структура, рентгеновская дифракция, квантово-химический расчет.

Число производных силатрана XSi(OCH₂CH₂)₃N (XSa), молекулярная структура которых определена методом рентгеновской дифракции [1, 2], приближается к сотне. Особое внимание среди них привлек 1-фторсилатран (FSa), содержащий у атома кремния наиболее электроотрицательный заместитель (атом фтора) и очень короткую трансаннулярную координационную связь N→Si (2,04 Å) [3]. Молекулярная структура FSa впервые определена при комнатной температуре группой Л. Паркани четверть века тому назад [3]. Природа этой связи ими впервые была охарактеризована методом сечений функции деформационной электронной плотности. Однако структура FSa оказалась разупорядоченной, что снизило информативность полученных данных о его электронном строении.

Применение мультитемпературного рентгенодифракционного метода и квантово-химических расчетов позволило нам уточнить молекулярную структуру FSa и получить более детальную информацию о его электронном строении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

1-Фторсилатран получен ранее описанным методом [4] взаимодействием 1-этоксисилатрана с концентрированной плавиковой кислотой в 2-пропанолe при комнатной температуре. Многократное экстрагирование из горячего метанола позволило увеличить выход FSa до 60 %.



* E-mail: voronkov@irioc.irk.ru

Т а б л и ц а 1

Основные параметры эксперимента и кристаллографические данные двух фаз FSa при 100 и 210 К

Параметр	100 К	210 К
Брутто-формула	$C_6H_{12}FNO_3Si$	$C_6H_{12}FNO_3Si$
Молекулярная масса	193,26	193,26
$a, b, c, \text{Å}$	7,1152(6), 21,0557(16), 10,6899(8)	10,7348(13), 7,1685(11), 21,222(3)
β , град.	91,385(2)	90,00
$V, \text{Å}^3$	1601,0(2)	1633,1(4)
$d_{\text{выч}}, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	1,603	1,572
Простр. группа, Z	$P2_1, 8$	$Pna2_1, 8$
$F(000)$	816	816
Излучение; $2\theta_{\text{max}}$, град.	0,71073; 61,0	0,71073; 63,7
Число измерен. / независ. отражений (R_{int})	24098 / 9628 (0,0454)	14995 / 4902 (0,0381)
Число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$	5937	4088
Количество уточняемых параметров	433	214
Коэффициент поглощения, см^{-1}	2,77	2,72
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0,0461	0,0405
wR_2 (все отражения)	0,0727	0,1031

Температура плавления, ИК и ЯМР спектры полученного 1-фторсилатрана соответствовали литературным данным [1].

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов FSa проведено на дифрактометре АРЕХ II при 100 и 210 К. Основные параметры эксперимента и кристаллографические данные приведены в табл. 1, общий вид молекулы FSa представлен на рис. 1, регистрационные номера в Кембриджском банке структурных данных CCDC 705142 и 705143.

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводили на приборе Mettler DSC-822e на образце массой ~6 мг, скорость нагревания/охлаждения составляла ± 10 град./мин.

Квантово-химические расчеты кристаллической структуры низкотемпературной фазы FSa проведены с помощью программы VASP 4.6.31 [11]. Для описания валентных электронов использовали базисный набор плоских волн с предельной кинетической энергией 680 эВ. Обменный и корреляционный вклад в полную энергию вычислен с помощью функционала PBE. Оптимизацию проводили до тех пор, пока максимальные силы на атомах и величины изменения

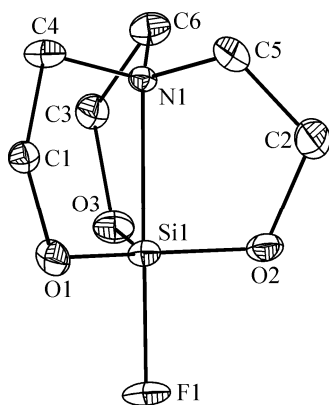


Рис. 1. Молекулярная структура FSa в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50 %

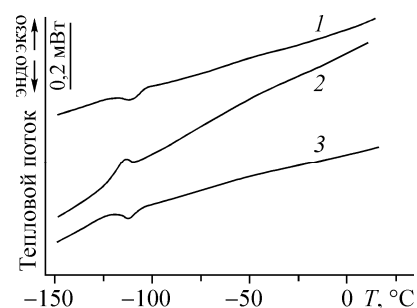


Рис. 2. Термограммы ДСК для FSa при первом (1) и повторном (3) нагревании и охлаждении (2)

энергии не превышали $0,01 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^{-1}$ и 10^{-4} эВ соответственно. Параметры элементарной ячейки приняты равными экспериментальным значениям и далее не оптимизировались.

Функция распределения электронной плотности для проведения топологического анализа $\rho(r)$ получена при помощи отдельного расчета оптимизированной кристаллической структуры (сетка $600 \times 168 \times 144$ точек для выполнения быстрой трансформации Фурье). Для этого использована программа AIM, часть программного пакета AVINIT [12].

Для анализа природы и прочности связей в координационном узле атома Si использовали топологическую теорию "Атомы в молекулах" Р. Бэйдера [10]. Для оценки энергии связей Si—O, Si—F и N→Si использовали корреляционную схему Эспинозы, Моллинза и Леконта (ЭМЛ) [16]. Согласно данной схеме $E_{\text{связи}} = 313,75 \cdot V^c(r)$, $V^c(r)$ — плотность кинетической энергии в $\text{КТ}(3,-1)$, определяемая из результатов топологического анализа функции распределения электронной плотности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным предварительного рентгеноструктурного исследования монокристалла FSa параметры его элементарной ячейки отличаются от ранее опубликованных [3]. Объем элементарной ячейки при 100 К оказался в 4 раза больше, чем сообщалось ранее при 298 К [3], но пространственная группа совпала ($P2_1$). Это позволило нам предположить наличие полиморфизма или фазовых переходов. Для установления и изучения фазовых переходов в FSa мы использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и мультитемпературные рентгенодифракционные исследования.

Термограммы ДСК получены для одного монокристалла FSa. Нагревание и охлаждение не приводило к видимым изменениям его формы, огранки и прозрачности. Из рис. 2 следует, что в температурном диапазоне от -110 до -120 °C происходит обратимый фазовый переход FSa. На кривых ДСК при первом и повторном нагревании наблюдается эндо-, а при охлаждении экзотермический пик в области -110 и -114 °C соответственно. Низкое значение энтальпии этого перехода $\Delta H = \pm 0,2 \text{ Дж/г}$ указывает на то, что он вызван конформационными изменениями. Таким образом, метод ДСК позволил найти интервал температур фазового перехода в кристаллическом FSa.

В процессе многотемпературного рентгенодифракционного эксперимента были получены структурные данные для FSa при 100, 150, 156, 158, 160, 170, 210 и 300 К. Здесь мы приводим структурные данные лишь при 100 и 210 К, так как результаты, полученные при этих температурах, оказались наиболее точными. В соответствии с данными ДСК нами установлено, что при 156—158 К резко изменяется сингония кристалла FSa, тогда как параметры a , b и c элементарной ячейки и ее объем возрастают при нагревании почти монотонно. При этом мозаичность изученного монокристалла резко изменяется. На это указывает ухудшение дифракционного качества монокристалла, при охлаждении ниже точки фазового перехода появляется заметное число отражений, не укладывающихся в ячейку при ее уточнении МНК. При нагревании кристалла от точки фазового перехода до 300 К никаких резких изменений кристаллографических параметров не обнаружено. Молекулярная структура FSa при 300 и 158 К идентична. При этом параметры элементарной ячейки высокотемпературной фазы не совпали с опубликованными ранее [3]. Это свидетельствует, что мы получили и исследовали новую полиморфную модификацию 1-фторсилатрана.

В независимой части элементарной ячейки низкотемпературной фазы FSa содержится 4 независимых молекулы A , B , C и D , различающихся направлением закрутки "лопастей пропеллера", которыми являются три пятичленных координационных цикла в конформации α -конверта, относительно собственной псевдооси третьего порядка (см. ниже). У молекул B , C и D "лопасти пропеллера" закручены по часовой стрелке, а у молекулы A — в противоположном направлении. Принимая во внимание хиральную пространственную группу $P2_1$ и величину параметра Флэка ($-0,06(2)$), молекулы A и B , C , D можно рассматривать как энантиомеры, а сам монокристалл как псевдорацемат. Координационный полиэдр атома кремния в этих четырех

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и расчетные средние длины связей d , Å
и валентные углы ω , град. в низкотемпературной фазе (100 К) FSa

Эксперимент				Расчет PW-PBE			
Связь	d	Угол	ω	Связь	d	Угол	ω
Si—N	2,056(3)	NSiF	179,2(1)	Si—N	2,075	NSiF	179,4
Si—F	1,625(2)	NSiO	86,3(1)	Si—F	1,649	NSiO	86,2
Si—O ₁	1,654(2)	FSiO	93,7(1)	Si—O ₁	1,680	FSiO	93,3
Si—O ₂	1,655(2)	OSiO	119,6(1)	Si—O ₂	1,679	OSiO	119,6
Si—O ₃	1,654(2)			Si—O ₃	1,676		
O—C	1,423(4)			O—C	1,429		
N—C	1,473(4)			N—C	1,478		

молекулах FSa — обычная для силатранов искаженная тригональная бипирамида, аксиальный угол NSiF близок к 180°. Экспериментальные и расчетные средние длины связей и валентные углы в низкотемпературной фазе (100 К) FSa приведены в табл. 2.

При 100 К длина связи N→Si в молекулах *A* и *B*, *C* и *D* несколько различается — 2,049 и 2,062 Å соответственно. Более короткое межатомное расстояние N→Si обнаружено лишь в четырех силатранах XSa с X = F₃C (2,024 Å) [5], Cl (2,023 Å) [6], SCN (2,007 Å) [7], (BF₄)⁻Me₂O⁺ (1,965 Å) [8]. Выход атома кремния из экваториальной плоскости трех окружающих его атомов кислорода во всех независимых молекулах FSa составляет 0,104—0,109 Å, а атома азота из плоскости трех обрамляющих его атомов углерода — 0,373—0,392 Å. Причиной этого различия в геометрии окружения атомов Si и N являются особенности кристаллической упаковки низкотемпературной модификации (100 К) FSa. Молекулы *A* и *B*, *C* и *D* образуют чередующиеся слои, параллельные плоскости *ac* элементарной ячейки (рис. 3), молекулы в этих слоях образуют между собой слабые контакты C—H...O. Связывание между слоями происходит за счет слабых контактов C—H...F и C—H...O.

Вторая аксиальная связь F—Si в независимых молекулах FSa при 100 К находится в пределах 1,622—1,628 Å. Это расстояние больше, чем длина связи F—Si в соединениях тетраэдрического кремния, что характерно для всех соединений гипервалентного кремния, содержащих связь F—Si. Длина трех экваториальных связей Si—O в молекулах *A*, *B*, *C* и *D* — 1,64—1,66 Å, в известных силатранах — 1,64—1,67 Å [1, 2]. Длина трех связей O—C находится в пределах 1,41—1,43 Å, как и во всех силатранах (в кислородсодержащих органических соединениях — 1,42 Å). Средняя длина трех связей C—N 1,47—1,48 Å несколько больше, чем в третичных аминах (1,46 Å). Аксиальный валентный угол NSiF во всех четырех независимых молекулах FSa

Т а б л и ц а 3
Средние длины связей d , Å и валентные углы ω , град. в высокотемпературной фазе (210 К) FSa

Связь	d	Угол	ω
Si—N	2,050(2)	NSiF	179,66(9)
Si—F	1,624(2)	NSiO	86,1(1)
Si—O ₁	1,653(2)	FSiO	93,9(1)
Si—O ₂	1,653(2)	OSiO	119,5(1)
Si—O ₃	1,654(2)		
O—C	1,416(3)		
N—C	1,471(5)		

практически линейный (179,1±0,3°), валентные углы NSiO меньше 90°, а FSiO на столько же больше 90°.

Геометрические параметры высокотемпературной фазы (210 К) FSa (табл. 3) фактически такие же, как у низкотемпературной (100 К). Изменение сингонии и появление новых элементов симметрии приводит лишь к некоторому искажению характера кристаллической упаковки. Молекулы *C* и *B* совмещаются без изменения геометрии силатранового каркаса, а совмещение молекул *A* и *D* приводит к статическому разупорядочению β-атомов углерода. После фазового перехода можно выделить два типа слоев, состоящих из упорядоченных и разупорядоченных молекул соответственно (рис. 4). Их слои объединены в трехмерный каркас за счет слабых контактов C—H...F и C—H...O.

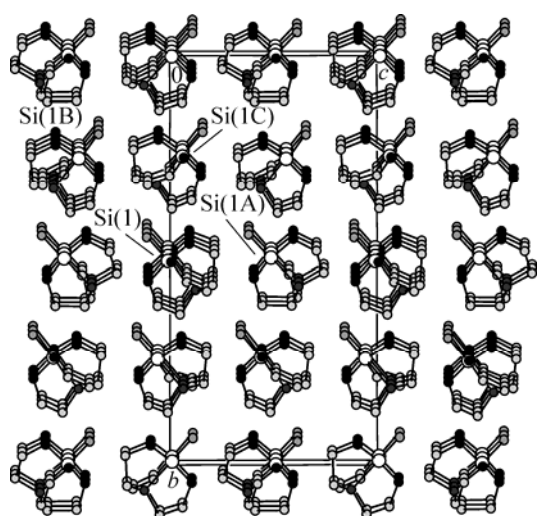


Рис. 3. Слои в кристаллической упаковке низкотемпературной фазы FSa. Атомы водорода пропущены для четкости рисунка

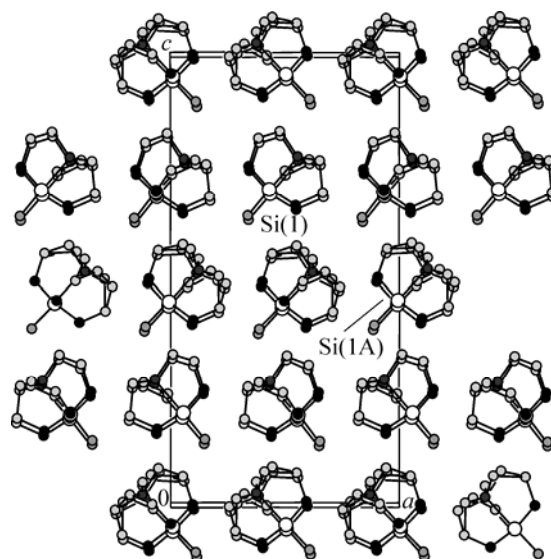


Рис. 4. Слои в кристаллической упаковке высокотемпературной фазы FSa

Разупорядочение β -атомов углерода в высокотемпературной фазе FSa не позволяет надежно охарактеризовать его электронную структуру. Для упорядоченной низкотемпературной фазы FSa выполнен квантово-химический расчет с использованием функционала плотности. Это позволило получить функцию распределения электронной плотности ($\rho(r)$) и проанализировать ее с использованием функции локализации электронных пар (ELF) [9] и топологической теории "Атомы в молекулах" (АМ) Р. Бэйдера [10]. Геометрические параметры, полученные после оптимизации позиций атомов в элементарной ячейке, хорошо согласуются с экспериментальными значениями (см. табл. 3).

Применение безразмерной функции ELF позволило локализовать накопления валентной электронной плотности в области ожидаемых химических связей силатранового каркаса и неподеленных электронных пар атомов O и F. Максимум функции ELF, соответствующий электронной паре атома N на связи N→Si (рис. 5), смещен к атому азота и находится на расстоянии $0,7 \text{ \AA}$ от него. Таким образом, положение электронной пары атома азота на линии связи N→Si отличается от установленного ранее с помощью функции динамической деформационной электронной плотности (ДЭП) [3]. По-видимому, различие полученных данных может быть объяснено систематической ошибкой, вносимой в динамическую ДЭП из-за разупорядочения β -атомов углерода, что приводит к переычету электронной плотности в окрестности атома N и смещению максимума ДЭП в сторону атома Si.

Топологический анализ расчетной электронной плотности в рамках теории Р. Бэйдера указывает на наличие критических точек (КТ)(3,-1) в области всех ожидаемых химических связей, включая и связь N→Si. Кроме того, обнаружены КТ(3,-1), соответствующие большому числу слабых межмолекулярных взаимодействий C—H...F, C—H...O и H...H. Топологические параметры связей атома Si приведены в табл. 4. Величина $\rho(r)$ в КТ(3,-1) в области связи N→Si ($0,54 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$) заметно больше,

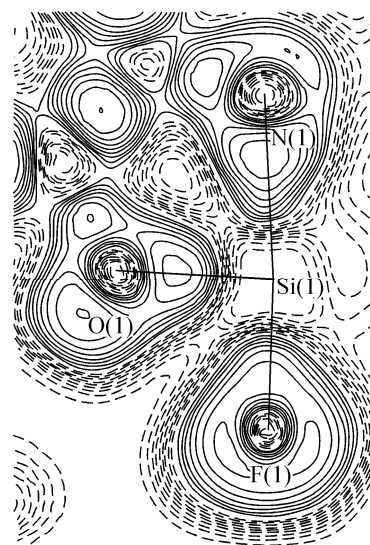


Рис. 5. Сечение функции ELF в плоскости $N_1Si_1O_1$. Сплошные изолинии проведены для значений функций, лежащих в интервале 0,5—1 через 0,05

Т а б л и ц а 4
Топологические параметры связей атома кремния в FSa

Связь	$\rho(r)$, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	$\nabla^2 \rho(r)$, $e \cdot \text{Å}^{-5}$	$E^e(r)$, Хартри $\cdot \text{Å}^{-3}$	$V^e(r)$, ат. ед. ($E_{\text{св}}$, ккал \cdot моль $^{-1}$)
N ₁ →Si ₁	0,54	2,37	-0,23	-0,093 (29,2)
Si ₁ —F ₁	1,03	23,5	-0,29	-0,329 (103,3)
Si—O	1,07	19,57	-0,45	-0,336 (105,1)

$E^e(r)$, что соответствует взаимодействиям промежуточного типа. По данным топологического анализа оценена энергия связей в координационном полиэдре атома Si с помощью схемы ЭМЛ. Связь N→Si в FSa (29,2 ккал/моль) несколько прочнее, чем в MeSa (20,4 ккал/моль) [13], HSa (25,4 ккал/моль) [14] и 1-метил-1-фторквасисилатране (27,7 ккал/моль) [15], оцененная в рамках схемы ЭМЛ. По сравнению с этими молекулами XSa [13—15] в молекуле FSa несколько прочнее и экваториальные связи Si—O. Это, по-видимому, обусловлено кооперативным электроноакцепторным влиянием фрагмента O₃SiF. Влияние окружающих атом кремния четырех высокоэлектроотрицательных атомов кислорода и фтора должно привести к увеличению положительного заряда атома Si и основности фрагмента O₃SiF. Действительно, расчетная величина положительного заряда атома Si, оцененная в рамках теории АМ (+ 2,83 е), оказалась заметно больше, чем в молекулах 1-гидросилатрана и 1-фтор-1-метил-квасисилатрана (2,67 е и 2,69 е соответственно). Вместе с этим отрицательные заряды атомов O (-1,26 е) в FSa фактически такие же, как и в HSa, а отрицательный заряд атома N (-1,12 е) лишь немногим больше (на 0,02 е). Таким образом, увеличение положительного заряда атома Si в FSa по сравнению с HSa можно объяснить влиянием атома фтора, обладающего высоким отрицательным зарядом (-0,84 е).

Использование корреляции ЭМЛ позволило оценить энергию связывания между молекулами в двух типах слоев, образованных молекулами A, B и C, D в 5,5 и 4,2 ккал/моль соответственно, при помощи суммирования энергий всех межмолекулярных взаимодействий. Энергия связывания этих слоев (9,9 ккал/моль) несколько больше, чем взаимодействие между молекулами внутри каждого слоя. Полученные величины согласуются с наблюдаемой устойчивостью слоев в ходе фазового перехода.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ "Ведущие научные школы" (НШ-255.2008.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pestunovich V., Kirpichenko S., Voronkov M. The Chemistry of Organic Silicon Compounds / Ed. Z. Rapoport, Y. Apeloig. — N.Y.: Wiley, 1998. — 2, Pt. 24. — P. 1447 — 1537.
2. Cambridge Structural Database System. V 5.29. — Cambridge Crystallographic Data Centre, 2007.
3. Párkányi L., Hencsei P., Bihatsi L., Müller T. // J. Organomet. Chem. — 1984. — 269, N 1. — P. 1 — 9.
4. Frye C.L., Vincent G.A., Finzel W.A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1971. — 93, N 25. — P. 6805 — 6811.
5. Eujen R., Roth A., Brauer D.J. // Monatsh. Chem. — 1999. — 130, N 1. — S. 109 — 115.
6. Кемме А.А., Блейделис Я.Я., Пестунович В.А. и др. // Докл. АН СССР. — 1978. — 243, № 3. — С. 688 — 691.
7. Narula S.P., Shankar R., Kumar M. et al. // Inorg. Chem. — 1997. — 36, N 6. — P. 1268 — 1273.
8. Garant R.J., Daniels L.M., Das S.K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1991. — 113, N 15. — P. 5728 — 5735.
9. Becke A.D., Edgecombe K.E. // J. Chem. Phys. — 1990. — 92, N 9. — P. 5397 — 5403.
10. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. — М.: Мир, 2001. (Bader R.F.W. Atoms in Molecules. A Quantum Theory. — Oxford: Clarendon Press, 1990).
11. (a) Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. — 1993. — 47, N 1. — P. 558 — 561; (b) Kresse G. Thesis, Technische Universität Wien, 1993; (c) Kresse G., Furthmüller J. // Comput. Mat. Sci. — 1996. — 6, N 1. — P. 15 — 50; (d) Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. — 1996. — 54, N 16. — P. 11169 — 11186.
12. Gonze X., Beuken J.-M., Caracas R. et al. // Comput. Mat. Sci. — 2002. — 25, N 3. — P. 478 — 492.
13. Korlyukov A.A., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu. et al. // Inorg. Chem. — 2002. — 41, N 20. — P. 5043 — 5051.
14. Корлюков А.А., Антипин М.Ю., Болгова Ю.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. — 2009. — № 1. — С. 25 — 30.
15. Korlyukov A.A., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu. et al. // J. Organomet. Chem. — 2009. — 694, N 5. — P. 607 — 615.
16. Espinosa E., Mollins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. — 1998. — 285, N 3-4. — P. 170 — 173.

чем в 1-метилсилатране (0,42 е \cdot Å^{-3}). Электронная плотность в КТ(3,-1) связей Si—O (в среднем 1,07 е \cdot Å^{-3}) фактически не отличается от значения КТ(3,-1) в соединениях тетракоординированного кремния.

Все химические связи атома Si характеризуются положительной величиной лапласиана $\rho(r)$ ($\nabla^2 \rho(r)$) и отрицательной величиной плотности локальной энергии