

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РАН



АЙСИН РИНАТ РАВИЛЬЕВИЧ

**ИЗУЧЕНИЕ НЕКЛАССИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ 14 ГРУППЫ  
(АНАЛОГИ КАРБЕНОВ И ИХ КОМПЛЕКСЫ)  
МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ, РСА И КВАНТОВОЙ  
ХИМИИ**

02.00.04 – физическая химия

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

29 СЕН 2011

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва 2011

Работа выполнена в Лаборатории молекулярной спектроскопии №204  
Учреждения Российской академии наук Института элементоорганических соединений им.  
А. Н. Несмеянова РАН

Научные руководители: профессор, доктор химических наук  
**Лейтес Лариса Александровна**  
ИНЭОС РАН

кандидат физико-математических наук  
**Букалов Сергей Сергеевич**  
ИНЭОС РАН

Официальные оппоненты: профессор, доктор химических наук  
**Брегадзе Владимир Иосифович**  
ИНЭОС РАН

кандидат химических наук  
**Авакян Виталий Гайкович**  
Центр фотохимии РАН

Ведущая организация: МГУ, Химический факультет,  
лаборатория молекулярной спектроскопии

Защита состоится «19» октября 2011 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета  
Д 002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Учреждении  
Российской академии наук Института элементоорганических соединений им. А. Н.  
Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН

Автореферат разослан «15» сентября 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.250.01  
кандидат химических наук



Ларина Т.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Карбены – соединения двухвалентного атома углерода – являются одним из основных классов высокореакционных частиц (интермедиатов) в органической химии. Они участвуют во многих химических реакциях и практически важных процессах, которые определяют направление протекания химических реакций и характер образующихся продуктов. Комплексы карбенов с переходными металлами представляют собой важный класс соединений, нашедших широкое применение в качестве катализаторов реакции метатезиса олефинов.

В последнее время большое внимание уделяется тяжелым аналогам карбенов (АК), а именно, силиленам, гермиленам, станиленам и плумбиенам общей формулы  $EI^II RR'$ . Тяжелые АК обладают повышенной устойчивостью по сравнению с карбенами и поэтому играют в химии кремния, германия и олова даже более важную роль, чем карбены в органической химии. Они являются главными интермедиатами в многочисленных термических и фотохимических реакциях элементоорганических соединений 14 группы. По мере развития химии подгруппы кремния круг кинетически и термодинамически стабилизированных АК быстро расширяется. Тяжелые АК открывают прямые пути перехода к соединениям с кратными связями элемент-элемент, элемент-углерод и элемент-гетероатом, малым элементоциклам, элемента-аналогам карбенисных ионов, радикалов, их комплексам с переходными металлами и кластерам. Несмотря на то, что тяжелым АК посвящены многочисленные работы, они исследованы далеко не до конца, и многие проблемы остаются нерешенными. Практическое применение АК в синтетической органической и металлоорганической химии все еще ожидает распространения. Поэтому изучение строения и свойств АК и их комплексов по-прежнему актуально.

**Цели работы.** Оптическая (электронная и колебательная) спектроскопия в сочетании с анализом экспериментальных результатов с помощью расчетных методов квантовой химии является мощным методом исследования строения молекул. Однако детальные исследования электронных и колебательных спектров проведены лишь для простейших трехатомных АК и их комплексов, а также для ряда «классических» органо-АК. Аналогичные исследования для более сложных АК, особенно для неустойчивых на воздухе соединений, стабилизированных не за счёт присутствия объёмных заместителей, но только за счёт термодинамических факторов практически отсутствуют. Данные по колебательным спектрам комплексов АК с карбонилами переходных металлов ограничиваются в основном ИК спектрами в области колебаний  $\nu_{CO}$ ; колебания с участием донорно-акцепторной связи  $M-EI$  не исследованы. Поэтому целью настоящей диссертационной работы является:

1. Расширение круга объектов, изучаемых указанными выше методами, за счёт сложных АК, термодинамически стабилизированных различными способами:

- а) комплексобразованием с переходными металлами и основаниями Льюиса;
- б) внутримолекулярной координацией  $EI \leftarrow N$ , на примере АК, содержащих хелатирующие  $\beta$ -диметиламиноэтокси и  $\beta$ -диметиламинотиолятные группы;
- в) за счет включения атома  $EI^II$  в цепь  $\pi$ -сопряжения, на примере сопряжённых непредельных и ароматических N-гетероциклических соединений.

2. Выявление структурных и спектральных особенностей, присущих данным классам соединений. Установление закономерностей в ряду C, Si, Ge, Sn, Pb.

3. Исследование причины обнаруженной ранее (Л.А. Лейтес, А.В. Забула 2005) инверсии частот симметричного и антисимметричного колебаний  $\nu_{E1-X}$  в спектрах АК типа  $E1^{II}X_2$  и границ её общности. Выяснение того, действительно ли данная инверсия является критерием карбеноподобной структуры.

**Научная новизна.** Впервые получены спектры КР для соединений  $X-E1OCH_2CH_2NMe_2$ ,  $E1=Ge, Sn, Pb$ ;  $X=Cl, OCH_2CH_2NMe_2$  и  $Pb(SCH_2CH_2NMe_2)_2$ , комплексов  $(CO)_5M-E1Cl_2 \cdot nTHF$ ,  $M=Cr, W, E1=Ge, Sn, n=1, 2$  во всем диапазоне частот как для твердых образцов, так и их растворов в гексане, THF и/или Py, а также ИК спектры  $E1(OCH_2CH_2NMe_2)_2$  ( $E1=Ge, Sn$ ) и  $Pb(SCH_2CH_2NMe_2)_2$ . С использованием результатов расчета частот и форм нормальных колебаний (NCA) и их интенсивностей дано полное отнесение колебательных спектров всех изученных соединений. Проведены квантово-химические расчеты энергий связи  $E1 \leftarrow O$ ,  $E1-M$  и  $E1-N$  различными методами. На основе данных КР и DFT расчетов предложен новый механизм динамического *flip-flop* процесса в растворах соединений  $X-E1OCH_2CH_2NMe_2$ , имеющий разумные энергии активации. Исследованы донорно-акцепторные свойства карбеноидного лиганда в молекулах  $(CO)_5M-E1Cl_2 \cdot nTHF$  при  $n=0, 1, 2$ . Соединения  $(CO)_5CrSnCl_2 \cdot 2THF$ ,  $(CO)_5CrGeCl_2 \cdot THF$ ,  $[(CO)_5WSn(Cl)(\mu-OH)_2SnCl_2(\mu-OH)]_2$  и  $Pb(XCH_2CH_2NMe_2)_2$   $X=O, S$  охарактеризованы методом PCA. Используя данные ИК и КР спектров, охарактеризованы донорные свойства лигандов  $Sn(OCH_2CH_2NMe_2)_2$  и  $\{[Li]((Me_2NCH_2CH_2O)_2Sn)\}_2$  в комплексах с  $Fe(CO)_4$ .

Впервые проведено сравнительное изучение электронных спектров поглощения N-гетероциклических АК типа  $(Bu-NCH=CHN-Bu)E1$ ;  $E1=C, Si, Ge$  и их спектров КР в растворе, на основе чего построены ряды ароматичности этих соединений и сделан вывод, что гермилен более ароматичен, чем силилен. Молекулы  $(CH_3-NC(CH_3)=C(CH_3)N-CH_3)C:$  и  $\{HC(CMeNDip)(C(CH_3)NDip)\}Si:$  впервые охарактеризованы ИК, КР и УФ спектрами и описаны с точки зрения сопряжения. Установлена причина инверсии частот колебаний  $\nu_{E1-X}$  в спектрах молекул АК по сравнению с их четырёхвалентными аналогами.

**Практическая значимость.** Полученные данные о донорной способности производных  $(Me_2NCH_2CH_2O)_2E1$  ( $E1 = Ge, Sn$ ) и их комплексов с переходными металлами показывают, что использование таких гермиленов и станиленов открывает новые возможности для создания высокоэффективных катализаторов процессов кросс-сочетания, гидросилилирования, метатезиса и полимеризации олефинов. Предполагается, что наночастицы, образующиеся при пиролизе  $Pb(XCH_2CH_2NMe_2)_2$ , найдут своё применение в оптоэлектронике. Карбены и АК типа Ардуэнго могут быть использованы в качестве химических систем хранения водорода (hydrogen storage systems) в водородной энергетике. **Личный вклад автора.** Автор диссертации самостоятельно провел спектральные (УФ, ИК, КР) измерения для всех изученных соединений, синтезировал некоторые необходимые объекты, выполнил все квантово-химические расчеты, участвовал в анализе литературных данных, обсуждении задач, интерпретации полученных результатов, формулировке основных научных выводов, а также в написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях различного уровня.

Изученные соединения синтезированы проф. **Н.Н. Землянским** д.х.н. И.В. Борисовой, д.х.н. М.С. Нечасвым, к.х.н. И.А. Портнягиным (ИНХС РАН) и к.х.н. П.С. Коротеевым (под руководством акад. М.П. Егорова, ИОХ РАН). Рентгеноструктурные исследования

выполнены д.х.н. В.Н. Хрустальевым и к.х.н. А.А. Корлюковым (ИНЭОС РАН). Измерения спектров ЯМР проведены д.х.н. А.С. Перегудовым (ИНЭОС РАН). Всем им автор выражает глубокую благодарность.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 10-03-01115) и программы РАН по теме “Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов”.

**Апробация работы.** По теме диссертации опубликовано 5 статей. Основные результаты исследования были представлены на следующих конференциях: International conference “Topical problems of organometallic and coordination chemistry” (V Разуваевские чтения, Институт металлоорганической химии РАН, Нижний Новгород, 2010), 25th European Crystallographic Meeting (Стамбул, Турция, 2009), III Молодежная конференция ИОХ РАН (Москва, 2009), XXI Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2009), Конференция-школа «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам» (Черноголовка, 2010).

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы. Литературный обзор посвящен особенностям строения АК и их комплексов и их проявлениям в оптических спектрах. Литературные данные для АК, являющихся объектами данной работы, приведены при обсуждении результатов. Обсуждение результатов состоит из 4-х глав. Работа изложена на 124 страницах, содержит 43 таблиц и 39 рисунков. Список цитированной литературы содержит 329 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

### Глава 1. Комплексы $\text{Cl}_2\text{El-M}(\text{CO})_5 \cdot n\text{THF}$ ( $\text{M}=\text{Cr, W}$ ; $\text{El}=\text{Ge, Sn}$ ; $n=1,2$ )

Тяжелые аналоги карбенов (АК) типа  $\text{El}^{\text{II}}\text{XY}$ , где  $\text{El}=\text{Si, Ge, Sn}$  образуют комплексы почти со всеми переходными металлами (ПМ). Связь  $\text{M}-\text{El}^{\text{II}}$  принято рассматривать как частично двойную по классической схеме Дьюара-Чатта-Дункансона. Карбеноподобный лиганд в комплексах с ПМ проявляет кислотные свойства, именно поэтому атом  $\text{El}$  может координировать одну или две молекулы основания Льюиса. Различают три типа комплексов АК с переходными металлами (схема 1):

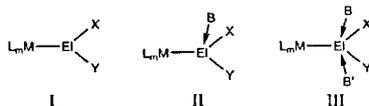
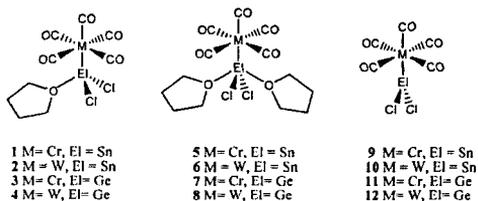


Схема 1. L = Cr, CO, PPh<sub>3</sub> и др.; X, Y = Alk, Ar, Hal, SR; El = Si, Ge, Sn; M = переходный металл; B, B' = нейтральное основание Льюиса.

Представляло интерес выяснить, как влияет последовательное присоединение одной и двух молекул основания (ТНФ) на строение комплексов, на донорно-акцепторные свойства карбеноподобного лиганда и природу связи  $\text{M}-\text{El}^{\text{II}}$ , а также дать сравнительную оценку энергий связей  $\text{M}-\text{El}^{\text{II}}$  и  $\text{El}^{\text{II}}-\text{O}$  и их изменений на примере комплексов простейших АК  $\text{GeCl}_2$  и  $\text{SnCl}_2$  с карбонилами хрома и вольфрама (1–12).

Комплексы 1-4, 6, 11 и 12 были описаны ранее и охарактеризованы ИК и ЯМР спектрами. Наши попытки получить комплексы типа I (схема 1) путём отщепления

молекулы THF от комплексов типа II не увенчались успехом, приводя к разложению последних. Поэтому для соединений 9-10 типа I были проведены лишь соответствующие DFT расчёты. Структура соединений 3 и 5 охарактеризована в данной работе методом РСА, подобные данные для комплексов 2, 4 и 6 имеются в литературе.



При установлении строения комплексов 1-8 с помощью колебательных спектров был использован традиционный подход, поскольку известно, что валентные колебания  $\nu_{CO}$  чувствительны к локальной симметрии фрагмента  $L-M(CO)_n$  и влиянию заместителей. При симметрии фрагмента  $L-M(CO)_3 C_{3v}$  в спектре должны наблюдаться 4 колебания  $\nu_{CO}$ :  $2A_1 + V_1 + E$  ( $V_1$  неактивно в ИК поглощении). Для корректного использования этого подхода было необходимо уточнить отнесение колебаний  $\nu_{CO}$  по форме и типам симметрии, поскольку отнесение, данное ранее и основанное только на ИК спектрах, часто являлось неправильным или вовсе отсутствовало.

### 1.1. Комплексы типа II

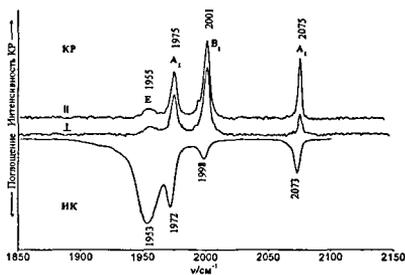


Рис. 1. ИК и КР спектры раствора  $(CO)_3CrGeCl_2 \cdot THF$  (3) в гексане.

$M-EI^{II}$ . Отнесение очень интенсивной линии КР  $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$  к типу симметрии  $V_1$  подтверждается её высокой степенью деполаризации и малой ИК интенсивностью. Интенсивные линии в области  $400-600 \text{ см}^{-1}$  относятся к смешанным колебаниям  $\nu_{M-C}$  и  $\nu_{M-CO}$  (см. напр. рис. 3). Можно было полагать, что ввиду большой поляризуемости тяжелых атомов валентное колебание  $\nu_{EI-M}$  должно быть интенсивно в спектре КР. Однако в области ниже  $300 \text{ см}^{-1}$  спектра КР наблюдается лишь несколько линий средней интенсивности. Это объясняется тем, что согласно NCA расчётам, это колебание нехарактеристично по форме, координата растяжения связи  $M-EI$  участвует в нескольких нормальных модах, например, у комплекса 3 – в колебаниях с частотами  $157, 195$  и  $253 \text{ см}^{-1}$ . О наличии координированной молекулы THF в комплексах 1-4 можно судить по появлению в спектрах КР твердых

образцов очень слабой линии «дыхательной» моды ТНФ в области  $\sim 920 \text{ см}^{-1}$ , которая несколько смещена по сравнению с таковой в спектре «свободного» ТНФ.

Таблица 1. Расчет термодинамических параметров для реакций (1) и (2) (стр. 5) присоединения ТНФ к комплексам  $(\text{CO})_5\text{MEICl}_2 \cdot n\text{THF}$  ( $n=0,1$ ) методом PBE0/cc-pVTZ-pp/6-311G(d,p).

Комплекс	$E_{\text{tot}}$ , а.е.	$\Delta E_{\text{св}}$ , ккал/моль	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta G$ , ккал/моль
$(\text{CO})_5\text{CrSnCl}_2$ <b>9</b>	-2745.001336	-	-	-
$(\text{CO})_5\text{CrSnCl}_2 \cdot \text{THF}$ <b>1</b>	-2977.155648	-22,01	-21.74	-9.02
$(\text{CO})_5\text{CrSnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ <b>5</b>	-3209.293949	-11,88	-9.85	-0.61
$(\text{CO})_5\text{CrGeCl}_2$ <b>11</b>	-4607.372668	-	-	-
$(\text{CO})_5\text{CrGeCl}_2 \cdot \text{THF}$ <b>3</b>	-4839.523118	-19,54	-19.47	-6.09
$(\text{CO})_5\text{CrGeCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ <b>7</b>	-5079.936235	-4,85	-3.06	+7.47
$(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2$ <b>10</b>	-1768.302351	-	-	-
$(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2 \cdot \text{THF}$ <b>2</b>	-2000.455982	-21,55	-21.28	-8.66
$(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ <b>6</b>	-2232.593566	-11,48	-11.2	-1.35
$(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2$ <b>12</b>	-3630.675035	-	-	-
$(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2 \cdot \text{THF}$ <b>4</b>	-3862.825098	-19,31	-19.19	-5.70
$(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ <b>8</b>	-4094.952228	-4,91	-4.61	+7.71

Координационная связь  $\text{E1}-\text{O}$  в комплексах **1-4** является очень короткой (1.95 Å для  $\text{Ge}-\text{O}$  в **3,4** и 2.22 Å для  $\text{Sn}-\text{O}$  в **2**) и близка к ковалентной. Прочность координации  $\text{E1}-\text{O}$  у соединений **1-4** подтверждается возможностью их возгонки в вакууме без разложения, отсутствием диссоциации в растворе, а также DFT расчетам (табл. 1) – энергия связи  $\text{E1}-\text{O}$  составляет  $\sim 20$  ккал/ моль.

### 1.2. Комплексы типа III

Нам удалось вырастить кристаллы комплексов типа III с двумя молекулами ТНФ только для станилинов. Строение нового соединения **5** было доказано методом РСА (рис. 2).

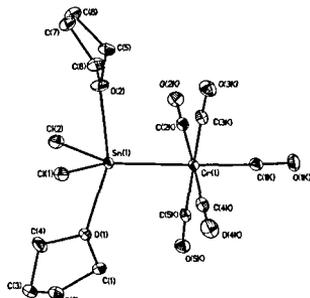


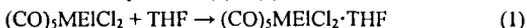
Рис. 2. Структура комплекса  $(\text{CO})_5\text{CrSnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$  (**5**).

Структура комплекса **5** в целом сходна с таковой для **6**, различия в геометрии координационного полиэдра атома Sn у них невелики. В обоих комплексах атом Sn находится в центре искаженной тригональной бипирамиды.

Соединения **5** и **6** охарактеризованы методами ИК и КР спектроскопии. По положению линий  $\nu_{\text{CO}}$  они заметно отличаются от комплексов **1** и **2**, в которых координирована одна молекула ТНФ (рис. 3), а именно, у **5** и **6** наблюдаются низкочастотные сдвиги полос  $\nu_{\text{CO}}$  типа  $A_1^1$ ,  $A_1^2$  и  $B_1$  на  $8-15 \text{ см}^{-1}$ . Присоединение второй молекулы ТНФ, по данным РСА, влияет на длину связей  $\text{Sn}-\text{Cl}$ , что отражается на частотах  $\nu_{\text{Sn}-\text{Cl}}$  у **5** и **6** в

области  $\sim 330 \text{ см}^{-1}$ .

Получить аналогичные твердые комплексы дихлоргермилена типа III (**7** и **8**) нам не удалось. Нестабильность **7** и **8** (в отличие от **5** и **6**) можно объяснить меньшей электрофильностью атома Ge по сравнению с Sn, что согласуется с данными DFT расчета (см. табл. 1) значений  $\Delta H$  и  $\Delta G$  для реакций (1) и (2):



Значения  $\Delta H$  реакций (1) и (2) для всех комплексов и  $\Delta G$  реакции (2) для станиленов отрицательные. Однако для гермиленовых комплексов расчет даёт положительные значения  $\Delta G$  в реакции (2). Важно также отметить, что единственная молекула ТНФ в комплексах типа II координирована гораздо прочнее, чем каждая из двух молекул ТНФ в комплексах типа III. Можно было предположить, что в растворе ТНФ комплексы 3 и 4 могут присоединять вторую молекулу ТНФ, т.е. возможно существование равновесия (2) с участием молекул 7 и 8, соответственно. Данное предположение подтверждают ИК и КР спектры растворов 3 и 4 в ТНФ (рис. 4), поскольку в области  $\nu_{CO}$  наблюдается усложнение спектра и общее понижение частот по сравнению со спектрами растворов в гексане.

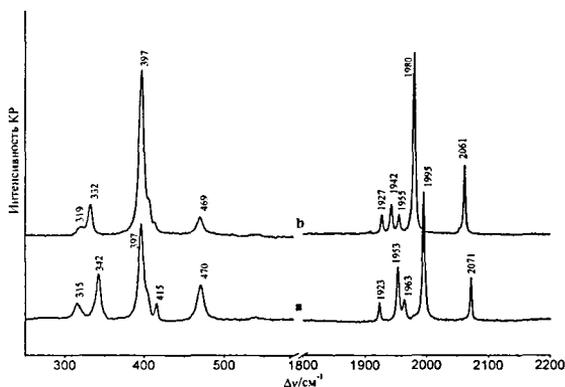


Рис. 3. Сравнение спектров КР кристаллических комплексов а.  $(CO)_5CrSnCl_2 \cdot THF$  (1) и б.  $(CO)_5CrSnCl_2 \cdot 2THF$  (5).

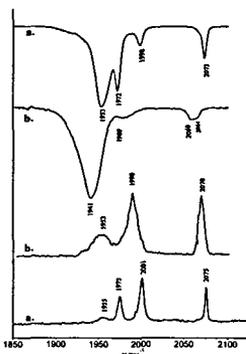


Рис. 4. ИК и КР спектры раств  $(CO)_5CrGeCl_2 \cdot THF$  (3) а. - в гексане; б. - в ТН

### 1.3. Сравнение донорно-акцепторных свойств лигандов в ряду I, II, III

В литературе принято сравнивать общую донорную способность лиганда по отношению к металл-карбонильной группе по положению линии  $\nu_{CO}$  класса  $A_1^1$ . Согласно этому критерию, все лиганды  $Cl_2El \cdot nTHF$  ( $El = Ge, Sn; n=0,1, 2$ ) проявляют сильную донорную способность, сравнимую с таковой у фосфинов и арсинов. В ряду I–II–III обнаружено понижение частот  $\nu_{CO}$ , что говорит об увеличении донорной способности лиганда. Переход II–III (на примере соединений 1,2–5,6) сопровождается также закономерным удлинением связей  $Sn \leftarrow O$  (с 2.22 Å в 1 до ~2.35 Å в 5 и 6) и связи  $W-Sn$  на 0,026 Å. Имеется также качественный подход к оценке  $\pi$ -акцепторной способности лиганда, исходя из взаимного расположения полос колебаний  $\nu_{CO}$  типов симметрии  $A_1^1$  и E. Применение этого подхода к ряду I–II–III показывает, что эти частоты сближаются (см. табл. 2), что соответствует уменьшению  $\pi$ -акцепторности карбеноподобного лиганда.

Гермиленовые комплексы	$\nu(A_1^1) - \nu(E)$
11 в $CH_2Cl_2$ (тип I)	25
3 в $CH_2Cl_2$ (тип II)	20
3 в гексане (тип II)	19
4 в гексане (тип II)	18
1 в гексане (тип II)	19
2 в гексане (тип II)	15
5 в гексане (тип III)	5
6 в гексане (тип III)	<10*

Таблица 2. Значения разности частот колебаний  $\nu_{CO}$  ( $cm^{-1}$ ) типов  $A_1^1$  и E в спектрах растворов комплексов 3-8 (КР) и 11 (ИК)

#### 1.4. Электронное строение комплексов 1-12

DFT расчеты геометрии изолированных молекул 1-12 показали, что хотя все расчётные длины связей систематически увеличены по сравнению с экспериментом, однако они правильно воспроизводят основные закономерности строения исследуемых комплексов (табл. 3).

Таблица 3. Расчётные (PBE0/cc-pVTZ-pp/6-311G(d,p)) и экспериментальные длины связей у комплексов 1-12.

	r(EI-O), Å		r(EI-M), Å		r(EI-Cl), Å	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
(CO) <sub>5</sub> CrGeCl <sub>2</sub> (11)			2.320		2.159	
(CO) <sub>5</sub> CrGeCl <sub>2</sub> ·THF (3)	2.081	1.948(2)	2.380	2.3880(6)	2.194	2.1906(10) 2.1994(10)
(CO) <sub>5</sub> CrGeCl <sub>2</sub> ·2THF (7)	2.373		2.424		2.216	
(CO) <sub>5</sub> WGeCl <sub>2</sub> (12)			2.516		2.163	
(CO) <sub>5</sub> WGeCl <sub>2</sub> ·THF (4)	2.086	1.948(8)	2.583	2.5335(13)	2.213	2.192(3) 2.192(4)
(CO) <sub>5</sub> WGeCl <sub>2</sub> ·2THF (8)	2.361		2.644		2.221	
(CO) <sub>5</sub> CrSnCl <sub>2</sub> (9)			2.520		2.353	
(CO) <sub>5</sub> CrSnCl <sub>2</sub> ·THF (1)	2.251		2.555		2.389	
(CO) <sub>5</sub> CrSnCl <sub>2</sub> ·2THF (5)	2.401	2.3374(14) 2.4247(14)	2.597	2.5733(3)	2.404	2.3721(5) 2.3714(5)
(CO) <sub>5</sub> WSnCl <sub>2</sub> (10)			2.714		2.356	
(CO) <sub>5</sub> WSnCl <sub>2</sub> ·THF (2)	2.257	2.223(6)	2.758	2.711(1)	2.388	2.352(3) 2.375(2)
(CO) <sub>5</sub> WSnCl <sub>2</sub> ·2THF (6)	2.401	2.356(8) 2.350(8)	2.804	2.737(1)	2.415	2.364(2) 2.371(2)

Молекулы 1-12 были также изучены в рамках теории "Атомы в молекулах" (AIM) Р. Бейдера. Топологический анализ функции  $\rho(\mathbf{r})$  позволил локализовать критические точки (КТ) типа (3,-1) в области всех ожидаемых химических связей. Связи, образованные атомами E<sup>II</sup> и М, характеризуются положительной величиной  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  и отрицательной величиной плотности локальной энергии  $E_c(\mathbf{r})$  в КТ(3,-1), что соответствует промежуточному типу межатомных взаимодействий. При использовании феноменологической корреляции Эспинозы, Моллинса и Леконта (ЭМЛ) между энергией координационной связи и величиной плотности потенциальной энергии  $V_c(\mathbf{r})$  в КТ(3,-1):  $E_{св} = -\frac{1}{2}V_c(\mathbf{r})$ , была проведена оценка прочности связей EI-O и EI-M (табл. 4). Для связей EI-O схема ЭМЛ приводит к широкому набору значений энергий (от 10 до 25 ккал/моль), которые согласуются с аналогичными величинами, приведёнными в табл. 1, и изменяются в том же ряду, что и расчётные длины связей.

Таблица 4. Расчётные топологические параметры и энергии связей EI-O и M-EI в комплексах (CO)<sub>5</sub>MElCl<sub>2</sub>·nTHF типов I, II, III (1-12).

	Связь	тип I (без THF)				Тип II (1 THF)				тип III (2 THF)			
		Cr-Ge 11	W-Ge 12	Cr-Sn 9	W-Sn 10	Cr-Ge 3	W-Ge 4	Cr-Sn 1	W-Sn 2	Cr-Ge 7	W-Ge 8	Cr-Sn 5	W-Sn 6
$\rho(\mathbf{r})$ , а.е.	EI-O					0.085	0.074	0.057	0.058	0.041	0.052	0.041	0.043
	M-EI	0.037	0.064	0.035	0.033	0.041	0.042	0.031	0.023	0.031	0.039	0.029	0.047
$V_c(\mathbf{r})$ , а.е.	EI-O					-0.085	-0.075	-0.057	-0.058	-0.032	-0.033	-0.032	-0.042
	M-EI	-0.048	-0.069	-0.042	-0.035	-0.041	-0.036	-0.035	-0.027	-0.037	-0.052	-0.032	-0.039
$E_{св}$ , ккал/ моль	EI-O	0.0	0.0	0.0	0.0	26.6	23.4	17.9	18.1	9.9	10.4	10.0	13.1
	M-EI	14.9	21.6	13.2	11.1	12.8	11.2	10.9	8.4	11.6	16.2	10.0	12.4

Таким образом, можно заключить, что при присоединении сначала одной, потом двух молекул основания Льюиса (THF) к атому  $EI^{II}$  комплекса  $(CO)_5MEICl_2$  происходит постепенное ослабление связи  $M-EI^{II}$  за счёт уменьшения вклада  $\pi$ -компоненты, сопровождающееся небольшим удлинением этой связи. Вращение вокруг связи  $M-EI^{II}$  остается свободным.

### 1.5. О соединении $[(CO)_5WSnCl(\mu-OH)_2SnCl_2(\mu-OH)_2] \cdot 6THF$ (**13**)

Попытки вырастить кристаллы соединения  $(CO)_5WSnCl_2 \cdot 2THF$  (**6**) путем медленно выпаривания растворителя (смесь гексана и THF) на воздухе неожиданно привели к образованию нового соединения **13**, спектр КР которого резко отличался от спектра **6** (рис. 5

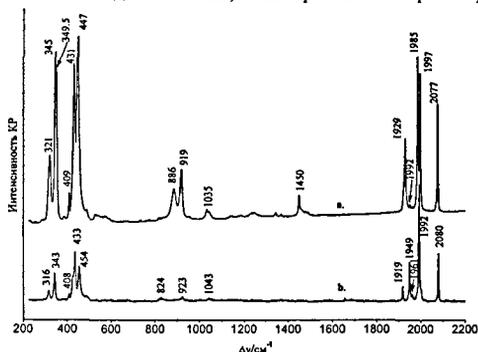


Рис. 5. Сравнение спектров КР твёрдых комплексов  $[(CO)_5WSnCl(\mu-OH)_2SnCl_2(\mu-OH)_2] \cdot 6THF$  **13** (а) и  $(CO)_5WSnCl_2 \cdot 2THF$  **6** (б).

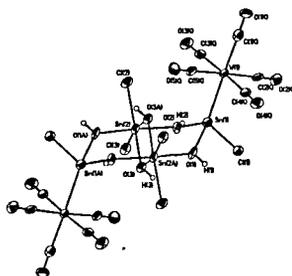


Рис. 6. Структура комплекса **13**. (молекулы THF не указаны)

Главными особенностями спектра **13** является наличие 4-х очень интенсивных линий в области колебаний  $\nu CO$ , трех линий  $\nu Sn-Cl$  и увеличение интенсивности линий, относящихся к внутренним колебаниям THF. Строение этого комплекса установлено методом РСА (рис. 6). Его центральный остов представляет собой каркасную структуру из четырех атомов олова и шести атомов кислорода. Эта необычная структура является примером соединения, включающего одновременно атомы Sn с различными координационными числами: в комплексе **13** присутствуют атомы двухвалентного [атомы Sn(1) и Sn(1A)] и четырехвалентного [атомы Sn(2) и Sn(2A)] олова. Гидроксильные группы комплекса **13** образуют прочные водородные связи с сольватными молекулами THF.

## Глава. 2. Колебательные спектры и особенности строения аналогов карбенов, стабилизированных за счёт внутримолекулярной координации

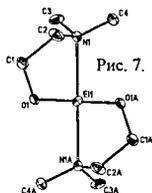


Рис. 7.

В 2003 г. были синтезированы и охарактеризованы\* гермилен и станилен нового типа  $EI(OCH_2CH_2NMe_2)_2$ , где EI = Ge(**14**), Sn(**15**), молекулы которых стабилизированы не только за счёт внутримолекулярного взаимодействия соседних атомов EI и O, но и за счёт внутримолекулярной координации  $EI \leftarrow N$ , в то время как стерическое экранирование карбеноподобного атома отсутствует. По

\* См. обзор Н. Н. Землянский, И. В. Борисова, М. С. Нецаев, В. Н. Хрусталев, В. В. Лунина, М. Ю. Антипин, Ю. А. Устынюк, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2004, 939-964 и ссылки в нем.

данным РСА\*, соединения **14** и **15** в кристалле изоструктурны и мономерны (рис. 7). Атом  $\text{E}^{\text{II}}$  тетракоординирован за счет двух ковалентных связей  $\text{E}-\text{O}$  и двух внутримолекулярных координационных связей  $\text{N}\rightarrow\text{E}$  одинаковой длины. Позже\* были синтезированы и хлориды  $\text{ClE}^{\text{II}}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ,  $\text{E} = \text{Ge}(\mathbf{16})$ ,  $\text{Sn}(\mathbf{17})$ , причём оказалось, что гермилен **16** мономерен, для его стабилизации достаточно образования всего одной внутримолекулярной координационной связи  $\text{E}\leftarrow\text{N}$ , тогда как соответствующее производное олова **17** представляет собой центросимметричный димер, образованный за счёт межмолекулярных координационных связей  $\text{E}\leftarrow\text{O}$ . В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **14-16** в растворе были обнаружены уширения некоторых сигналов, поэтому было высказано предположение о протекании в растворах соединений **15-16** быстрого процесса размыкания и замыкания координационной связи  $\text{E}\leftarrow\text{N}$  (так называемый “*flip-flop*”)\*.

Нами изучена, во-первых, структура свинцовых аналогов соединений **14** и **15** – плумбиленов  $\text{Pb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$  (**18**) и  $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$  (**19**), а главное, проведено подробное сравнение ранее не известных колебательных спектров соединений **14-19** не только в твердом состоянии, но и в растворах с целью выявления особенностей их строения. Представляло также интерес непосредственно обнаружить *flip-flop* процесс, поскольку характеристические времена колебательной спектроскопии гораздо меньше, чем ЯМР.

### 2.1. Гермилены (**14**, **15**) и станилены (**16**, **17**). Колебательные спектры и их отнесение

В области выше  $600\text{ см}^{-1}$ , где расположены колебания фрагмента  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ , спектры **14** и **15** очень сходны (рис. 8). Обращают на себя внимание четыре интенсивные ИК полосы  $\sim 780$ ,  $\sim 885$ ,  $\sim 950$  и  $\sim 1040\text{ см}^{-1}$  (см. напр. рис. 8а), три из которых обладают средней интенсивностью в спектре КР. Согласно результатам NCA расчета, интенсивная линия  $\sim 780\text{ см}^{-1}$  соответствует симметричному колебанию с большим вкладом ( $>50\%$  в РПЭ) координат растяжения трех связей  $\text{C}-\text{N}$  во фрагменте  $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$  ( $\nu_{\text{C}-\text{N}}^{\text{с}}$ ). Полоса  $\sim 950\text{ см}^{-1}$  соответствует аналогичному антисимметричному колебанию с вкладом координат  $\nu_{\text{C}-\text{N}}^{\text{ас}}$   $\sim 30\%$ . В нормальной моде с частотой  $\sim 885\text{ см}^{-1}$  принимают участие координаты растяжения связей  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{O}$  наряду с деформациями углов при группах  $\text{CH}_2$  ( $\rho_{\text{CH}_2}$ ). Интенсивные ИК полосы  $1037$  и  $\sim 1085\text{ см}^{-1}$  принадлежат смешанным колебаниям с участием связей  $\text{C}-\text{O}$ . Полосы в области выше  $1100\text{ см}^{-1}$  относятся к смешанным по форме валентным колебаниям  $\nu_{\text{C}-\text{C}}$  и деформационным колебаниям  $\delta_{\text{CH}_2}$ . Валентные колебания  $\text{E}-\text{O}$ , которые предполагалось наблюдать в области спектра ниже  $600\text{ см}^{-1}$ , являются, согласно расчетам, нехарактеричными по форме. Самую интенсивную линию КР **14** ( $525\text{ см}^{-1}$ ) следует отнести к синфазному «дыханию» двух пятичленных циклов, вклад координаты  $\nu_{\text{GeO}}^{\text{с}}$  в РПЭ составляет  $50\%$ . Полоса  $\sim 485\text{ см}^{-1}$  у **14** представляет собой «дыхание» двух циклов в противофазе (вклад  $\nu_{\text{GeO}}^{\text{ас}}$  в РПЭ  $36\%$ ). Аналогичные колебания в спектре КР **15** – это полосы  $484$  и  $461\text{ см}^{-1}$ , соответственно. В смешанном колебании при  $\sim 590\text{ см}^{-1}$  у **14** и **15** принимают участие деформации углов  $\text{E}-\text{O}-\text{C}$  и  $\text{O}-\text{C}-\text{C}$  с примерно равными вкладами.

Спектр хлоргермилена **16** в области  $600-1500\text{ см}^{-1}$  (рис. 9а) сходен со спектром **14**, частота «дыхания» единственного кольца несколько повышена за счёт влияния атома  $\text{Cl}$  до  $556\text{ см}^{-1}$ , валентное колебание связи  $\text{Ge}-\text{Cl}$  нехарактерично, соответствующая координата участвует в основном в двух колебаниях с частотами  $325$  и  $288\text{ см}^{-1}$ . Что касается спектра димерного хлорстанилена **17**, то он отличается от спектра **15** в

низкочастотной области, где расположены колебания сложной формы с участием связей Sn-Cl и Sn-O (рис. 9b).

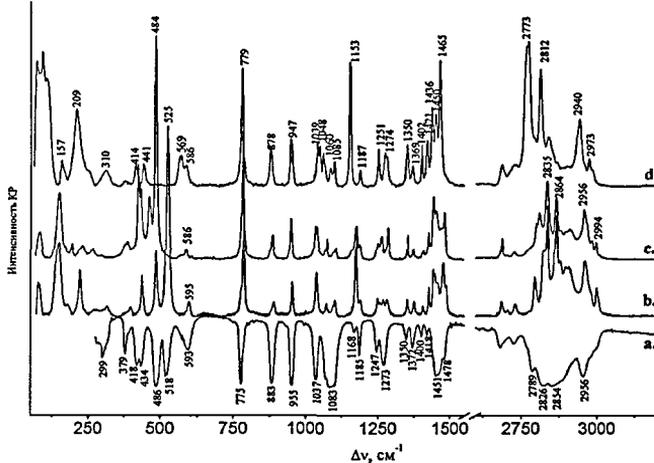


Рис. 8. Сравнение спектров КР твердых образцов 14 (b), 15(c) и 18 (d) и ИК спектр 14 (a).

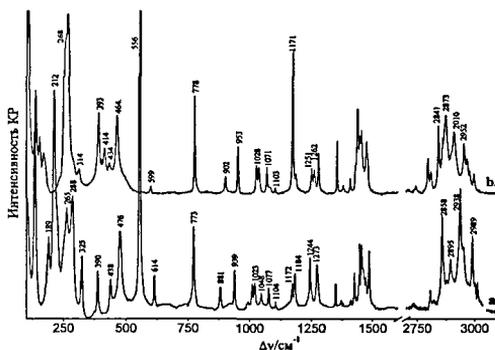


Рис. 9. Спектры КР твердых образцов 16 (a) и 17(b).

## 2.2. Плюмбilen $Pb(OCH_2CH_2NMe_2)_2$ (18)

Как было показано выше, спектры изоструктурных 14 и 15 в области выше  $550\text{ см}^{-1}$  очень сходны между собой. Результаты NCA расчётов для изоструктурного виртуального мономерного плюмбилена (18m) показали, что при переходе от 14 и 15 к 18m, картина в этой области спектра также не должна измениться. Однако, спектр КР (рис. 8d) кристаллического образца 18 заметно отличается от 14 и 15, в нем наблюдается низкочастотный сдвиг некоторых полос  $\nu_{C-N}$ , усложнение в области  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , и удвоение линии в области  $590\text{ см}^{-1}$ . Удивляет также отсутствие интенсивных линий в области  $400\text{--}550\text{ см}^{-1}$ . На основании этих данных мы предположили, что плюмбиден 18 не является мономером. Действительно, данные РСА показывают, что 18 представляет собой

координационный полимер, образованный координационными связями Pb—O (рис. 10). Проведенные NCA расчеты для тетрамера **18p** как модели полимера полностью согласуются с наблюдаемыми спектральными изменениями. Спектр КР насыщенного раствора плумбилена **18** в Ру не выявил существенных изменений по сравнению со спектром твердого вещества, следовательно, в изученном растворе деполимеризация **18** не имеет места. Это согласуется с рассчитанной методом DFT (PBE0) величиной энергии диссоциации тетрамера **18p** на две равные половины – 17,1 ккал/моль.

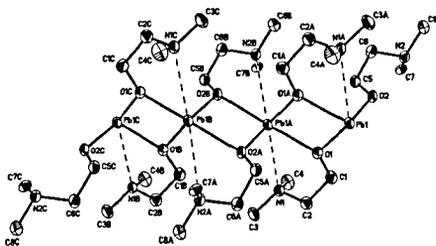


Рис. 10. Структура  $[Pb(OCH_2CH_2NMe_2)_2]_n$  **18** по данным PCA.

Согласно данным PCA, в одномерном полимере **18** все алкоксидные лиганды являются мостиковыми. Аксиальные расстояния Pb—O 2.390(7) и 2.478(8) Å длиннее экваториальных 2.224(7) и 2.249(8) Å, они относятся к дативным и ковалентным связям, соответственно. Судя по межатомным расстояниям Pb...N 3.06 и 3.22 Å, потенциально бидентатные диметиламиноэтоксид-лиганды в **18** не

образуют хелатных циклов посредством донорных атомов азота. Поэтому представляет интерес рассмотреть проблему Pb...N координации в **18** с точки зрения колебательной спектроскопии. Частота валентного колебания  $\nu^s_{C-N}$ , чувствительного к координации атома азота (см. ниже), в спектре КР **18** 780  $cm^{-1}$  почти совпадает с таковой в спектрах **14-16** (рис. 8), в структурах которых доказано наличие связи  $N \rightarrow EII$ . Таким образом, с точки зрения колебательной спектроскопии координация  $N \rightarrow Pb$  в структуре **18** имеет место, что косвенно подтверждается и направленностью НЭП атомов N в сторону атомов Pb<sup>II</sup>.

### 2.3. Плумбилен $Pb(SCH_2CH_2NMe_2)_2$ (**19**)

Если бис(аминоэтоксид)плумбилен **18** – полимер, то его тиоаналог **19** не только мономерен, но и устойчив на воздухе. Методом PCA при 100 К установлена несимметричная структура **19**, в которой два пятичленных цикла имеют конформацию конверта, но отличаются тем, какой из атомов углерода выведен из плоскости, а именно, атом углерода  $CH_2N$  группы (кольцо  $\alpha$ ) или  $SCH_2$  группы (кольцо  $\beta$ ) (рис. 11a). Интересно, что в кристаллической упаковке **19** при 100 К присутствует короткий межмолекулярный контакт между атомом Pb одной молекулы и атомом серы кольца  $\beta$  соседней молекулы (расстояние 3.9827(7) Å). Благодаря этому контакту, в кристалле молекулы **19** образуют бесконечные цепи вдоль оси *b* (рис. 11c).

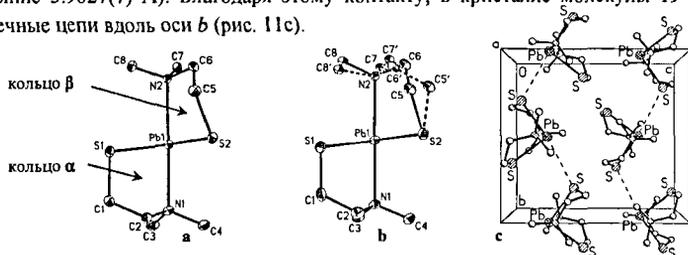


Рис.11. Структура  $Pb(SCH_2CH_2NMe_2)_2$  (**19**) а. - при 100 К; б. – при 290 К; в. - упаковка кристалла **19** при 100 К.

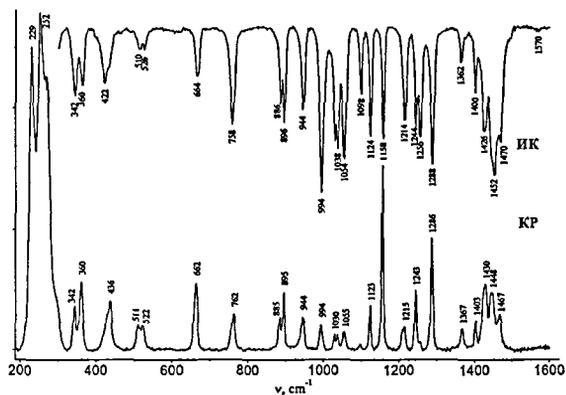


Рис. 12. Сравнение ИК и КР спектров пломбилена **19** при комнатной температуре.

Линии спектра **19**, относящиеся к колебаниям  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  фрагмента, имеют практически те же частоты, что и в спектрах **14** и **15** (рис. 12). Линии  $\nu_{\text{C-N}}$  в спектре **19** имеют более низкие частоты ( $758$  и  $762 \text{ см}^{-1}$ ) не за счет усиления координации  $\text{Et-N}$ , а за счет небольшого участия в данных нормальных модах координат со смещением атома S, более тяжелого по сравнению с атомом O. В низкочастотной области спектра проявляются колебания с участием тяжелого атома Pb (очень интенсивные линии КР  $\sim 250 \text{ см}^{-1}$ ).

Несимметричная структура **19**, установленная методом PCA, четко проявляется в колебательном спектре (рис. 12), наиболее значимой особенностью которого являются дублеты  $885/896$ ,  $342/360$  и  $510/526 \text{ см}^{-1}$ . Очевидно, что компоненты этих дублетов относятся к колебаниям двух конформационно различных хелатных циклов  $\alpha$  и  $\beta$ , что подтверждают результаты NCA расчетов.

Температурные измерения ИК и КР спектров **19** (см. напр. рис. 13) обнаружили существование конформационного равновесия в кристалле, поскольку соотношение интенсивностей компонент дублетов несколько изменяется с температурой.

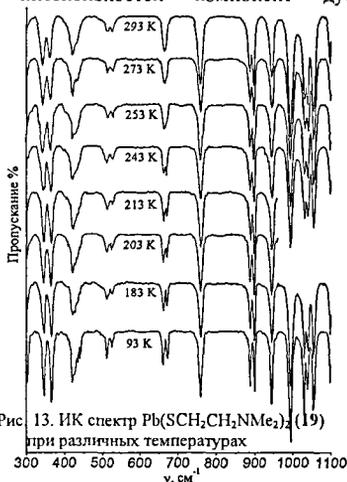


Рис. 13. ИК спектр  $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$  (**19**) при различных температурах

Рентгеноструктурные исследования кристалла **19** при  $100$ ,  $290$  и  $333 \text{ K}$  также показали, что соотношение  $\alpha$  и  $\beta$  конформеров составляет  $1:1$ ,  $\sim 7:3$  и  $\sim 6:4$ , соответственно (рис. 11a,b). Примечательно, что в КР спектре пиридинового раствора **19** дублетное расщепление, наблюдаемое в спектре кристалла, исчезает, что указывает на существование в растворе одного симметричного конформера.

Отметим, что интенсивная линия  $662 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебанию  $\nu_{\text{C-S}}$  ( $70\%$  в РПЭ), согласно результатам NCA, практически не зависит от конформации цикла. Однако эта линия расщепляется в дублет при пониженной температуре ( $93$ – $253 \text{ K}$ ), точка перехода находится между  $253$  и  $243 \text{ K}$ ,

очевидно, это вызвано образованием при охлаждении межмолекулярного Pb...S контакта, приводящего к неэквивалентности атомов S (рис. 11с). При нагревании элементарная ячейка расширяется анизотропно по параметру *b*, что приводит к удлинению расстояния Pb...S до 4.212(2) Å. Возникающее дополнительное пространство облегчает конформационный переход  $\alpha\beta \rightarrow \alpha\alpha$  при нагревании, поскольку разность энергии этих конформеров очень мала (~0.5 ккал/моль), а барьер перехода составляет ~4 ккал/моль.

## 2.4. Flip-flop процесс

Как было сказано выше, в спектрах ЯМР растворов гермиленов и станилена 14-16 ранее наблюдалось уширение некоторых сигналов, что было интерпретировано\*, по аналогии с литературными данными (Jutzl, Varga) как наличие динамического *flip-flop* равновесия. Однако стоит подчеркнуть, что данная аналогия не совсем правильна поскольку те молекулы АК, с которыми проводилась аналогия, одновременно содержали, в отличие от 14-16, как координированные, так и свободные нуклеофильные центры в заместителях, которые менялись своим положением. В <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР спектрах раствора плумбиена 19 в толуоле при температуре 203 К все сигналы оказались также уширенными.

Основываясь на результатах расчётов и представлений авторов\* о «*flip-flop* равновесии» в растворах 14 и 15, мы сначала смоделировали этот процесс как разрыв одной координационной связи  $EI \leftarrow N$  в исходной структуре А и образование комплекса с молекулой растворителя (В) при наличии соответствующего равновесия  $A \leftrightarrow B$  (схема 2). Были проведены расчёты термодинамических параметров такого процесса для 14-15 и 19, а также NCA расчёты. Результаты показали, что при отсутствии координации атома азота в «хвостике» частота симметричного колебания  $\nu_{C-N}^s$  должна повыситься до ~850  $cm^{-1}$ , что подтверждается спектром КР модели  $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$  с заведомо «свободными» атомами азота ( $\nu_{C-N}^s = 875 cm^{-1}$ ). Таким образом, при наличии равновесия  $A \leftrightarrow B$  в спектре должно наблюдаться удвоение некоторых линий за счёт присутствия колебаний «связанного» и «свободного» фрагментов  $CH_2CH_2NMe_2$ .

Таблица 5. Рассчитанные значения  $\Delta E_{int}$  и термодинамических параметров  $\Delta H$  и  $\Delta G$  (ккал/моль) процесса  $A \leftrightarrow B$  (схема 2) для соединений 14, 15 и 19 при 298 К.

Соединение	Функц.	в газовой фазе без растворителя (В')			solv=THF			solv=Py		
		$\Delta E_{int}$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta E_{int}$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta E_{int}$	$\Delta H$	$\Delta G$
Ge(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 14	PBE	8,63	9,07	6,42	2,74	3,68	12,59	0,49	1,47	9,74
	PBE0	8,96	9,4	6,43	3,76	4,10	13,67	1,02	2,01	10,25
Sn(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 15	PBE	11,58	12,10	9,0	3,45	4,53	11,43	0,74	1,77	9,92
	PBE0	12,25	12,77	9,59	4,33	5,41	12,35	1,30	2,33	10,51
Pb(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 19	PBE	8,42	8,84	5,61	-2,67	-0,41	+5,05	-4,6	-2,33	2,62
	PBE0	8,95	9,4	6,07	-0,02	+1,01	+8,64	-2,12	-1,02	6,37

Обратимся к анализу энергетических параметров *flip-flop* процесса в растворе, смоделированного схемой 2. Результаты расчета значений энтальпии и энергии Гиббса для процесса  $A \leftrightarrow B'$  в газовой фазе методом DFT приведены в таблице 5. Видно, что с точки зрения термодинамики этот процесс является невыгодным ( $\Delta H$ ,  $\Delta G > 0$ ). Можно было ожидать, что в растворах полярных растворителей значения  $\Delta H$  и  $\Delta G$  уменьшатся настолько, чтобы указанное равновесие стало возможным. Однако при solv=THF и Py

величина  $\Delta G$  также положительна за счет сильного энтропийного фактора. Этот вывод совпадает с результатами измерений спектров КР растворов **14** и **15** в THF и Py, где не наблюдалось изменений в области  $700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  (рис. 14) по сравнению со спектром твердых веществ.

Таким образом, в изученных условиях мы не увидели в спектре КР форму **B** с «раскрытой» координационной связью  $\text{E}1\leftarrow\text{N}$ . Очевидно, что реальный динамический процесс в молекулах **14-16**, **19** отличается от предложенного ранее\* и смоделированного на схеме 2, он не является «flip-flop равновесием». Нами предложен иной механизм flip-flop процесса, также приводящего к усреднению сигналов двух метильных групп у атома азота и уширению сигналов  $\text{CH}_2$  групп в спектрах ЯМР. Его можно представить как переворот фрагмента  $\text{CH}_2\text{NMe}_2$  с разрывом координационной связи  $\text{E}1\leftarrow\text{N}$  только в переходном состоянии. Рассчитанная энергия активации такого процесса невелика (см. табл. 6), что делает его вполне вероятным. Подтверждением предложенного механизма flip-flop процесса через переворот  $\text{NMe}_2$  групп может служить тот факт, что в спектрах ЯМР гермиленов 2,6- $(\text{CH}_2\text{NR}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{GeCl}$ , в которых хелатирующей группой является более объёмная  $\text{NEt}_2$  или  $\text{N}^i\text{Pr}_2$ , не наблюдается обмена (усреднения) сигналов диастереотопных  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$  групп.

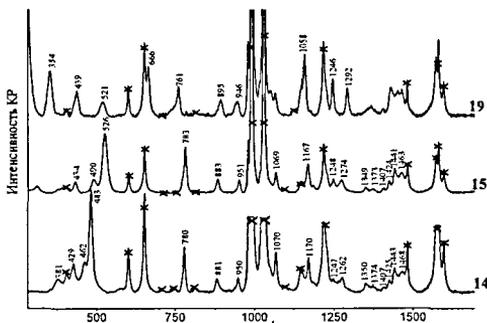


Рис. 14. Спектры КР растворов **14**, **15** и **19** в Py (\*-линии Py).

Таблица 6. Рассчитанные значения энергии активации (ккал/моль) процесса обмена метильных групп.

Молекула	$E_{\text{акт}}$
$\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ ( <b>14</b> )	9.3
$\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ ( <b>15</b> )	14.7
$\text{ClGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ ( <b>16</b> )	24.2
$\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ ( <b>19</b> )	12.1

## 2.5. О комплексах станилена с тетракарбонилем железа

При взаимодействии станилена **15** с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  образуются два изомера комплекса **20** – экваториальный (eq) и аксиальный (ax) (рис. 15). Было найдено, что из гексана кристаллизуется ax-**20** изомер, а из ТГФ eq-**20** изомер. Оба изомера были охарактеризованы методами РСА и КР как индивидуальные кристаллические вещества.

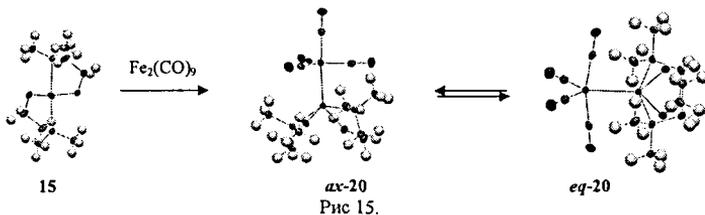


Рис 15.

Спектры КР исследованных твердых образцов eq-**20** и ax-**20** в области  $\nu_{\text{CO}}$  ( $1900\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ ) резко различаются, что видно из рис. 16. Локальная симметрия группировки

Sn-Fe(CO)<sub>4</sub> у аксиального изомера – C<sub>3v</sub>, поэтому в спектре должно проявляться 3 полосы валентных колебаний ν<sub>CO</sub>: 2 A<sub>1</sub> и E. Экспериментальный спектр КР твёрдого *ax-20* (рис. 16a) соответствует этим ожиданиям. У полосы E наблюдается закономерное расщепление в дублет 1920/1910 см<sup>-1</sup> за счёт понижения симметрии молекулы в кристалле. Локальная симметрия группировки Fe(CO)<sub>4</sub> у экваториального изомера – C<sub>2v</sub>. В соответствии с этим в спектре должно наблюдаться 4 полосы ν<sub>CO</sub>: 2 A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> и B<sub>2</sub>. Первым должны соответствовать интенсивные линии КР, тогда как вторым – более слабые. Между тем, в экспериментальном спектре КР *eq-20* (рис. 16b) наблюдаются на первый взгляд всего две полосы при 1935 и 2021 см<sup>-1</sup>, очевидно, относящиеся к типу A<sub>1</sub>, однако детальный анализ показывает, что контур первой полосы усложнён с высокочастотной стороны (рис. 16c).

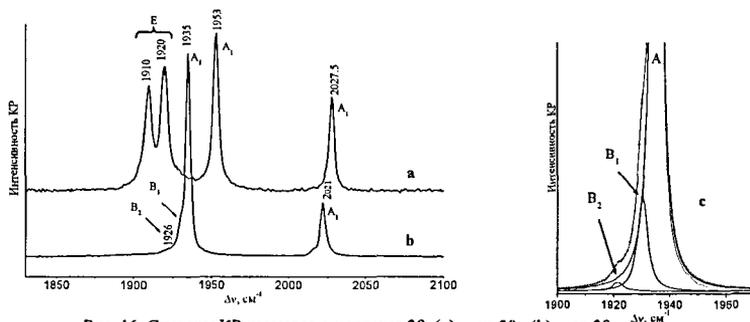


Рис. 16. Спектры КР изомеров комплекса 20 (a) – *ax-20*; (b) – *eq-20*, (c) – разложение сложного контура линии 1935 см<sup>-1</sup> *eq-20*.

Результаты расчетов NCA и ИК интенсивности для колебаний ν<sub>CO</sub> в спектре *eq-20* показывают, что колебания B<sub>1</sub> и B<sub>2</sub> близки по частоте к A<sub>1</sub> и очень мало интенсивны. Таким образом, наблюдаемый спектр КР *eq-20* полностью согласуется с экваториальным расположением CO групп. Обращают на себя внимание низкие значения частот всех колебаний ν<sub>CO</sub> в спектре 20. Эти частоты несколько ниже, чем у других аксиальных комплексов типа L-Fe(CO)<sub>4</sub> с донорными L: фосфинами и арсинами и даже N-гетероциклическими карбенами. Это показывает, что станилен 15 – более сильный σ-донор, чем вышеуказанные лиганды. Существование в растворе экваториального изомера 20 в равновесии с аксиальным указывает на проявление довольно сильных π-акцепторных свойств 15.

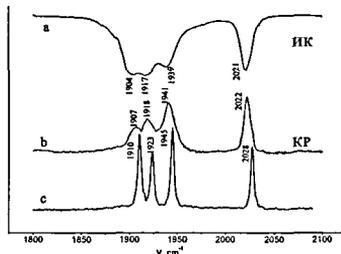


Рис. 17. ИК и КР спектры 21; (a) – ИК спектр раствора 21 в THF, (b) – спектр КР раствора 21 в THF, (c) – спектр КР твердого 21

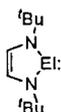
Был исследован также родственный ate-комплекс { [Li] [(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Sn-Fe(CO)<sub>4</sub>] }<sub>2</sub> (21), структура которого определена методом PCA.

В спектре КР твёрдого образца 21 (рис. 17c) в области ν<sub>CO</sub> проявляются 4 линии близкой интенсивности при 2028, 1945, 1923 и 1910 см<sup>-1</sup>. Отметим сходство этого спектра с таковым для изомера *ax-20*, что говорит об одинаковых донорно-акцепторных свойствах лигандов в *ax-20* и 21. Полоса, соответствующая вырожденному колебанию,

расщеплена как в спектре твёрдого вещества, так и раствора. Следовательно, локальная симметрия фрагмента  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  у **21** понижена, по-видимому, из-за несимметричности объёмного станнатного лиганда.

### Глава 3. Исследования АК, стабилизированных сопряжением

#### 3.1. АК типа Ардуэнго



Особым классом термодинамически стабильных соединений являются непредельный гетероциклический карбен **22** типа Ардуэнго и его аналоги – силилен **23**, гермилен **24** и станнилен **25**. В качестве одной из гипотез о причине их дополнительной стабилизации была предложена идея о циклической  $\pi$ -электронной делокализации –

ароматичности (наличие в молекулах 6  $\pi$ -электронов, что удовлетворяет правилу Хюккеля). Она нашла своё подтверждение в результатах методов РСА и ЯМР. Однако, несмотря на то, что большинство авторов сходилось во мнении относительно ароматичности этих молекул, вопрос о степени ароматичности оставался открытым. Представляло интерес применить к изучению ароматичности в ряду **22-25** критерий оптической спектроскопии, ранее не использованной, хотя и очень информативной. Нами впервые получены электронный спектр поглощения силилена **23** и полные спектры КР **22-24** в растворе пердегетероциклогексана. Выполнены также расчеты частот и форм нормальных колебаний и их ИК и КР интенсивностей для всего ряда соединений **22-25** на современном уровне теории. Всё это позволило провести строгие сравнения в ряду C, Si, Ge (для станнилена **25** данные только расчётные).

#### 3.2. Спектры электронного поглощения молекул **22-24**

Соединение	$\lambda_{\text{max}}$ , нм
<b>22</b> (E=C)	214, 228
<b>23</b> (E=Si)	258, 312
<b>24</b> (E=Ge)	248, 346

Таблица 7.  $\lambda_{\text{max}}$  полос поглощения в УФ спектрах твёрдых **22-24**

УФ спектры поглощения **22** и **24** были получены в нашей лаборатории ранее. В данной работе измерен УФ спектр **23**, что дало возможность сопоставить их в ряду C, Si, Ge. В каждом из полученных спектров наблюдается по две полосы поглощения (табл. 7).

Данные ФЭС и DFT расчетов показывают, что самые длинноволновые переходы в УФ спектрах **22-24** являются не n-p переходами, как у карбенов и АК других классов, но  $\pi$ - $\pi^*$  переходами. Однако, для карбена **22**  $\pi$ - $\pi^*$  переход соответствует возбуждению между ВЗМО[-1] и НСМО, тогда как для **23** и **24** – это переход ВЗМО–НСМО. Поэтому наблюдаемый сильный bathochromный сдвиг между значениями  $\lambda_{\text{max}}$  самой длинноволновой полосы у карбена и его аналогов (228, 312 и 346 нм) вызван уменьшением разницы в энергии между  $\pi$  и  $\pi^*$  уровнями, что является следствием увеличения ароматичности в ряду C (**22**) < Si (**23**) < Ge(**24**).

#### 3.3. Колебательные спектры соединений **22-25**

Впервые в данной работе проведено систематическое сравнительное исследование ИК и КР спектров в ряду C (**22**), Si (**23**), Ge (**24**). Для станнилена (**26**) ввиду его недоступности экспериментальных данных нет, поэтому нам пришлось довольствоваться расчётными данными.

Наличие в молекулах **22-24** фрагмента  $-\text{HC}=\text{CH}-$  характеризуется симметричным и антисимметричным валентными колебаниями связей  $=\text{C}-\text{H}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), плоскими ( $\delta_{\text{C-H}}$ ) и внеплоскостными ( $\rho_{\text{C-H}}$ ) деформациями  $=\text{C}-\text{H}$  и валентным колебанием  $\text{C}=\text{C}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ ). Стоит

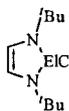
также отметить очень интенсивные линии КР, относящиеся к «дыханию» или «пульсации» ароматического кольца. Наиболее информативными в колебательном спектре являются полосы колебаний  $\nu_{C=C}$  и  $\nu_{=C-H}$ , поскольку они характеризуют участие связи  $C=C$  в сопряжении.

### 3.3.1. Частота колебания $\nu_{C=C}$

Проведенные NCA расчёты показали, что нормальное колебание, обозначаемое как  $\nu_{C=C}$ , достаточно характеристично по форме (РПЭ ~60%) и его параметры не зависят от массы атома E1 и его поляризуемости. Поэтому параметры соответствующей линии КР можно использовать для суждения о природе связи  $C=C$ .

Таблица 8. Частоты линий КР и ИК полос, соответствующих некоторым колебаниям молекул 22-24.

Колебание	$\nu, \text{cm}^{-1}$					
	C (22)		Si (23)		Ge (24)	
	крист.	раствор (КР)	крист.	раствор (КР)	крист.	раствор (КР)
$\nu_{=C-H}$	3072	3093	3082	3085	3056	3063
$\nu_{C=C}$	1558	1558	1570	1574	1552	1559
$\delta_{C-H}$	1103	-	991	992	964	965
$\rho_{C-H}$	630, 720	-	653, 731	-	687	686
«Дыхание» цикла	568	567	649	649	574	577



E1=C 22<sup>IV</sup>  
Si 23<sup>IV</sup>  
Ge 24<sup>IV</sup>  
Sn 25<sup>IV</sup>

В таблицах 8-9 приведены экспериментальные значения частот  $\nu_{C=C}$  для 22-24. Интересно сравнить их с таковыми для их заведомо неароматических аналогов с четырёхвалентным атомом E1 (например, для дихлоридов). Однако, последние соединения существуют только для E1=Si (23<sup>IV</sup>) и Ge (24<sup>IV</sup>). Согласно DFT расчётам, структурам 22<sup>IV</sup> и

25<sup>IV</sup> не соответствуют локальные минимумы на потенциальной кривой, при оптимизации геометрии они переходят в ионную пару и комплекс SnCl<sub>2</sub> с динином, соответственно.

Частота  $\nu_{C=C}$  (табл. 9) уменьшается в ряду Si > C ≈ Ge > Sn. Частоты  $\nu_{C=C}$  у АК 23-24 существенно понижены в сравнении с таковыми у соответствующих 23<sup>IV</sup>-24<sup>IV</sup>, причём значение  $\Delta\nu_{C=C}$ , представляющее собой разность между частотами  $\nu_{C=C}$  в спектре АК и соответствующего дихлорида, увеличивается от Si к Ge. Меньшее значение частоты  $\nu_{C=C}$ , как и большее значение  $\Delta\nu_{C=C}$ , отражают понижение силового коэффициента  $K_{C=C}$  в молекулах АК за счет циклической делокализации  $\pi$ -электронов. Таким образом, сравнение частот  $\nu_{C=C}$  даёт следующий «ряд по степени ароматичности» для 22-25:

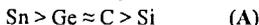


Таблица 9. Экспериментальные частоты колебаний  $\nu_{C=C}$  для растворов 22-24 в C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>.

Соединение	22	23	24	25	23 <sup>IV</sup>	24 <sup>IV</sup>
$\nu_{C=C}, \text{cm}^{-1}$	1558	1574	1559	1539*	1623	1628
$\Delta\nu_{C=C}, \text{cm}^{-1}$		51	69			

\*Расчетное значение

### 3.3.2. Интенсивность линии $\nu_{C=C}$ в спектрах КР

Известно, что спектры КР чувствительны к сопряжению. Как было показано в классических работах П.П. Шорыгина, наличие  $\pi$ -сопряжения в молекуле приводит к понижению частоты и значительному увеличению интенсивности поляризованных линий КР, соответствующих симметричным валентным колебаниям сопрягающихся кратных связей (т.н. предрезонансное усиление линий КР). Частота  $\nu_e$  низшего по энергии электронного перехода в спектрах поглощения 22-24 соответствует  $\pi-\pi^*$  переходу

сопряженной системы, поэтому интенсивность линии  $\nu_{C=C}$  должна быть предрезонансно усилена и отражать степень ароматичности 22-24.

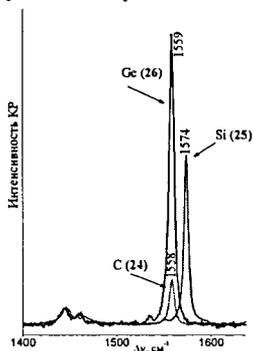


Рис 18. Сравнение интенсивностей линии КР  $\nu_{C=C}$  в спектрах растворов 24-26 в цикло- $C_6D_{12}$ .

Поскольку интенсивности в спектрах КР измеряются в относительных единицах, то для их сравнения необходим единый внутренний стандарт. В качестве такового была выбрана интенсивность линии КР  $\delta^{as}_{CH_3}$  ( $1450\text{ см}^{-1}$ ), не подверженная резонансному усилению. Сравнение интенсивностей в спектрах КР кристаллических веществ не совсем корректно, поскольку результаты могут быть искажены поляризационными эффектами за счёт симметрии кристаллического поля. Поэтому были измерены спектры КР для растворов 22-24 в пердейтироциклогексане. Как можно видеть из рис. 18, интенсивность линии КР  $\nu_{C=C}$  существенно возрастает в ряду  $C(22) < Si(23) < Ge(24)$ , что свидетельствует об увеличении циклического  $\pi$ -сопряжения в этом ряду. Интересно, что частота  $\nu^s_{C-H}$  в спектрах КР растворов, отражающая уменьшение s-характера атома углерода  $C=C$  связи, уменьшается в этом же ряду.

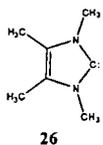
Таким образом, мы получили два различных ряда ароматичности

по частоте колебания  $\nu_{C=C}$   $Sn > Ge \approx C > Si$  (А)

и по интенсивности соответствующей линии  $Ge > Si > C$ . (Б)

Ряд А совпадает с рядом, построенным на основе геометрических параметров и химсдвигов в ЯМР спектрах, все эти величины при прочих равных условиях отображают порядок связи  $C=C$ . В то же время, ряд Б подтверждается спектрами возбуждения остовных электронов (ISEELS) и данными ЭПР для свободных радикалов, синтезированных на основе АК 22-24. Несмотря на различие рядов А и Б, оба ряда приводят к нетривиальному выводу, что гермилен более ароматичен, чем силилен.

### 3.4. Колебательный спектр тетраметилимидазол-2-илидена (26).



Представляло интерес изучить аналогичным образом

N-гетероциклический карбен типа Ардуэнго – тетраметилимидазол-2-илиден 26, в котором отсутствует стерическое экранирование карбенового атома, и сравнить полученные результаты с таковыми для родственного карбена 22. Спектр КР был зарегистрирован для твердого образца 26, ИК и УФ спектры поглощения – для тонких пленок в вакуумном криостате. УФ спектр поглощения молекулы 26 ( $\lambda_{max}$  208, 230 нм) практически не отличается от такового для 22, поэтому дополнительного резонансного усиления линий КР ожидать не следует.

Разительные отличия 26 от 22 наблюдаются в колебательном спектре (рис. 19). Вместо линии КР  $1558\text{ см}^{-1}$  для 22, соответствующее колебание  $\nu_{C=C}$  в спектре 26 наблюдается как интенсивная линия  $1656\text{ см}^{-1}$ . Причину значительного повышения частоты  $\nu_{C=C}$  позволяет понять расчет частот и форм нормальных колебаний, который показал, что формы этих нормальных мод у молекул 22 и 26 заметно различаются. В частности, в нормальной моде с частотой  $\sim 1660\text{ см}^{-1}$  у 26 принимают участие не только связь  $C=C$ , но и связь  $=C-CH_3$ , их вклады в РПЭ составляют 55 и 22 %, соответственно. Поэтому сравнивать степень

ароматичности для **22** и **26**, используя в качестве критерия параметры полосы  $\nu_{C=C}$ , не представляется возможным. Однако можно сравнить силовые коэффициенты связи  $C=C$  ( $K_{C=C}$ ), которые равны 5.59 и 5.43 мдин/Å для **22** и **26**, соответственно. Поскольку, судя по литературным данным, значение  $K_{C=C}$  при введении алкильных заместителей к двойной связи практически не изменяется, небольшое понижение  $K_{C=C}$  может быть вызвано незначительным увеличением степени ароматичности в молекуле **26**.

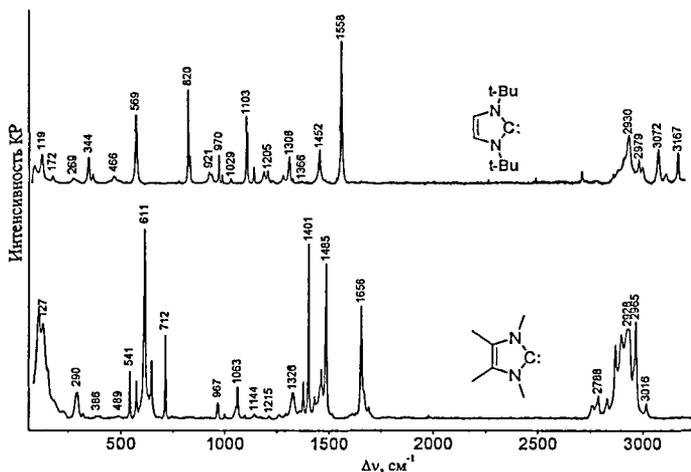


Рис. 19. Сравнение спектров КР карбенов **22** и **26**.

### 3.5. Силилен $\{HC(CMeNDip)(C(CH_3)NDip)\}Si$ : (**27**)

Недавно М. Дриессом и сотр.† был синтезирован силилен нового типа – **27**. На основании реакционной способности этой молекулы авторами была предложена для неё вторая предельная цвитерионная ароматическая структура **27'**. Кроме того, в опубликованных авторами рентгеноструктурных данных для молекулы **27** удивляют необычные значения длин ординарной  $C-CH_3$  (1.43 Å) и экзо- $C=C$  (1.41 Å) связей. Поэтому представляло интерес изучить строение молекулы **27** методами оптической спектроскопии и квантовой химии.

В результате DFT оптимизации геометрии молекулы **27** получены нормальные значения длин связей  $C-CH_3$  – 1.50 Å и экзо- $C=C$  – 1.34 Å. Разумно предположить, что значения авторов† могли быть результатом усреднения длин ординарной и двойной связей из-за разупорядоченности молекул в кристаллической упаковке (Схема 3).

Интенсивные линии КР в спектре **27** при 1538 и 1653  $cm^{-1}$  относятся к колебаниям диеновой системы. Самая интенсивная линия КР 1653  $cm^{-1}$  является симметричной

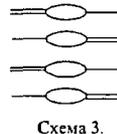


Схема 3.

Интенсивные линии КР в спектре **27** при 1538 и 1653  $cm^{-1}$  относятся к колебаниям диеновой системы. Самая интенсивная линия КР 1653  $cm^{-1}$  является симметричной

† M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. von Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 9628.



обратный. Для изученных в данной работе АК и их комплексов также наблюдается инверсия частот  $\nu_{\text{EI-X}}$  (см. напр. табл. 10, где приводятся частоты валентных колебаний  $\nu_{\text{EI-Cl}}$  для комплексов 1-6), причем NCA расчеты её правильно воспроизводят. Представляло интерес выяснить, является ли эта инверсия отличительным признаком АК, установить природу инверсии, ее связь с механикой колебаний.

Соединение	$\nu_{\text{EI-Cl}}^*$	$\nu_{\text{EI-Cl}}^{\text{ас}}$
GeCl <sub>2</sub> (Ag матрица)	399	373
(CO) <sub>2</sub> CrGeCl <sub>2</sub> ·THF 3	375	357
(CO) <sub>2</sub> WGeCl <sub>2</sub> ·THF 4	376	357
SnCl <sub>2</sub> (Ag матрица)	353	332
(CO) <sub>2</sub> CrSnCl <sub>2</sub> ·THF 1	341	315
(CO) <sub>2</sub> CrSnCl <sub>2</sub> ·2THF 5	333	320
(CO) <sub>2</sub> WSnCl <sub>2</sub> ·THF 2	343	315
(CO) <sub>2</sub> WSnCl <sub>2</sub> ·2THF 6	332	319

Таблица 10. Частоты колебаний  $\nu_{\text{EI-Cl}}$  в спектрах комплексов 1-6.

Естественным подходом был расчет колебаний трехатомной модели EI<sub>2</sub> в рамках классического гармонического приближения. Частота антисимметричного колебания типа B<sub>1</sub> определяется уравнением первого порядка, имеющим простой вид:

$$\nu^{\text{ас}} = \sqrt{(K_q - h)(\mu_Y + \mu_X(1 - \cos\theta))} \quad (3)$$

Для нахождения частот двух симметричных колебаний типа A<sub>1</sub> надо решить квадратное уравнение

$$\begin{vmatrix} K_\alpha & \sqrt{2} \alpha_q \\ \sqrt{2} \alpha_q & K_q + h \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 2(\mu_Y + \mu_X - \mu_X \cos\theta)/r^2 & -\sqrt{2}\mu_X \sin\theta/r \\ -\sqrt{2}\mu_X \sin\theta/r & \mu_Y + \mu_X(1 + \cos\theta) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

где  $K_q$  – силовой коэффициент связи EI-X,  $K_\alpha$  – силовой коэффициент угла X-EI-X,  $h$  – силовой коэффициент взаимодействия двух связей EI-X,  $\alpha_q$  – коэффициент взаимодействия связи и угла,  $\mu_{\text{Ei}}$  и  $\mu_X$  – обратные массы атомов Ei и X,  $\theta$  – валентный угол X-EI-X,  $r$  – длина связи EI-X.

Основной гипотезой относительно причины инверсии частот  $\nu^*$  и  $\nu^{\text{ас}}$  в спектрах АК было изменение знака силового коэффициента  $h$ . Для ее проверки нами исследована зависимость этих частот от величины  $h$  для ряда моделей. Показано, что частота  $\nu^{\text{ас}}$  уменьшается при увеличении  $h$  (это очевидно из формулы (3)), тогда как  $\nu^*$  – увеличивается. Линейные

зависимости  $\nu^*$  и  $\nu^{\text{ас}}$  от  $h$  пересекаются при значении  $h_0 \neq 0$ . Пример для случая молекулы GeCl<sub>2</sub> приведен на рис. 21. При этом использованы следующие параметры:  $K_q = 3.073 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ,  $\alpha_q = 0.029 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ,  $K_\alpha = 1.048 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ,  $r = 2.21 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 100.6^\circ$  и получено значение  $h_0 \sim 0,07$  (экспериментальные значения частот в колебательном спектре GeCl<sub>2</sub> отмечены на рисунке звездочками). Видно, что для данной молекулы инверсия частот будет наблюдаться при положительных значениях  $h > 0,07$ . При меньших положительных значениях  $h$  и при всех отрицательных значениях  $h$  инверсии в спектре не

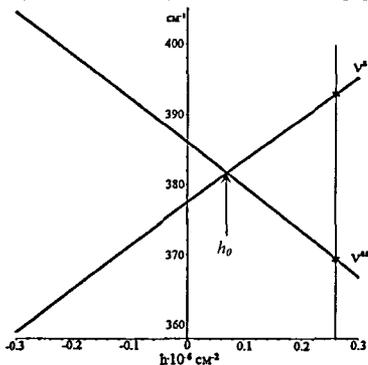


Рис 21. Зависимость частот  $\nu_{\text{Ge-Cl}}$  от силового коэффициента  $h$  на примере GeCl<sub>2</sub>.

будет. Подобные расчёты для других моделей

приводят к аналогичным выводам, однако они показали, что величина  $h_0$ , при которой  $\nu^{as} = \nu^s$ , различается для разных молекул, например,  $h_0 = 0.06, 0.09, 0.02$  и  $0.03 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$  для  $\text{GeF}_2$ ,  $\text{GeBr}_2$ ,  $\text{SnF}_2$  и  $\text{SnCl}_2$ , соответственно.

В результате систематических исследований, проведенных для молекул типа  $\text{EI}R_2$  различной природы ( $\text{EI} = \text{Si, Ge, Sn, S, Se, Te}$ ;  $R = \text{Me, H, F, Cl, Br}$ ), обнаружено, что инверсия частот в спектре имеет место для молекул, у которых угол  $\text{X-EI-X}$  меньше  $100^\circ$  и коэффициент  $h$  положителен и больше  $h_0$ . Если же коэффициент  $h$  отрицателен, инверсии не будет, независимо от того, принадлежит ли данная молекула к числу аналогов карбенов или нет. Из всех АК в этот класс попадают только дигидриды, а именно  $\text{H}_2\text{Si}^{\text{II}}$  и  $\text{H}_2\text{Ge}^{\text{II}}$ . Исключение также составляет молекула  $\text{SiF}_2$ , но отметим, что у неё угол  $\text{F-Si-F}$  больше  $100^\circ$ , и значение  $h_0$  очень большое  $+0.23$ , поэтому при реальном  $h = +0.21 < h_0$  инверсия не наблюдается.

Интересно отметить, что для метильных производных АК  $\text{Me}_2\text{EI}^{\text{II}}$  ( $\text{EI} = \text{Si, Ge, Sn}$ ) значение  $h$  положительно, и инверсия в спектрах наблюдается. В то же время, для «нормальных» молекул  $\text{Me}_2\text{S}$ ,  $\text{Me}_2\text{Se}$  и  $\text{Me}_2\text{Te}$ , коэффициент  $h$  отрицательный и, по данным эксперимента, инверсии нет. Однако мы сознаём, что рассмотрение одного силового коэффициента в отдельности не совсем корректно, физический смысл имеет лишь вся матрица силовых коэффициентов в целом. Именно в ней заложена специфика ППЭ АК в окрестности локального минимума, которая и определяет, в частности, взаимное расположение частот  $\nu^s$  и  $\nu^{as}$ .

Таким образом, гипотеза о том, что в спектрах всех АК наблюдается инверсия частот  $\nu^s\text{EI-X}$  и  $\nu^{as}\text{EI-X}$  и что это связано со значением коэффициента  $h$ , подтверждается для всех исследованных АК, кроме гидридов и  $\text{SiF}_2$ . Сохранение инверсии в спектрах молекул **1-6**, **14**, **15** и **20** свидетельствует о сохранении атомом  $\text{EI}^{\text{II}}$  своей карбеноподобной природы, несмотря на его 4-х и 5-ти координационное состояние.

## ВЫВОДЫ

**1.** Получены и интерпретированы с помощью квантово-химических расчетов колебательные (КР и ИК) спектры комплексов дихлоргермилена и дихлорстаннилена с карбонилами  $\text{Cr}$  и  $\text{W}$ , содержащих одну (тип **II**) либо две (тип **III**) молекулы нейтрального основания THF:  $(\text{CO})_5\text{CrSnCl}_2 \cdot \text{THF}$  (**1**),  $(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2 \cdot \text{THF}$  (**2**),  $(\text{CO})_5\text{CrGeCl}_2 \cdot \text{THF}$  (**3**),  $(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2 \cdot \text{THF}$  (**4**),  $(\text{CO})_5\text{CrSnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$  (**5**) и  $(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$  (**6**). Комплексы **3** и **5**, охарактеризованы методом РСА. Показано, что валентные колебания групп  $\text{CO}$  в спектрах растворов **1-6** подчиняются правилам отбора для локальной симметрии  $C_{4v}$ , что указывает на свободное вращение лиганда вокруг связи  $\text{EI-M}$ .

**2.** Проведено сравнение расчетных и экспериментальных значений длин и энергий связей  $\text{M} \leftarrow \text{EI}^{\text{II}}$ , а также частот колебаний  $\nu_{\text{CO}}$  у комплексов типа **I** (не содержащих THF), **II** и **III**. Показано, что при последовательном присоединении молекул THF к комплексам  $(\text{CO})_5\text{M} \leftarrow \text{EI}Cl_2$  происходит заселение  $p_z$ -орбитали карбеноидного атома, а следовательно, уменьшение вклада  $\pi$ -компоненты в связь  $\text{M} \leftarrow \text{EI}^{\text{II}}$ , вызывающее небольшое удлинение, а также ослабление этой связи и повышение донорной способности карбеноподобного лиганда. Однако, связь  $\text{M} \leftarrow \text{EI}^{\text{II}}$  остается все еще короче ординарной связи  $\text{M-EI}^{\text{IV}}$ .

3. Результаты расчётов показали, что энергия присоединения второй молекулы THF к комплексам  $(CO)_5M \leftarrow EICl_2$  значительно меньше, чем первой, что согласуется с удлинением координационной связи  $EI \leftarrow O$  в комплексах типа III по сравнению с II. Для станилиновых комплексов эти энергии больше чем для гермиленовых, поэтому комплексы дихлорстанилена с двумя молекулами THF удастся выделить в виде кристаллов, тогда как существование аналогичных комплексов дихлоргермилена предполагается только в растворе THF.

4. При попытке вырастить кристаллы комплекса 6 на воздухе неожиданно получено новое соединение  $[(CO)_5WSn(Cl)(\mu-OH)_2SnCl_2(\mu-OH)]_2 \cdot 6THF$  13, которое охарактеризовано методами PCA и КР. Оно интересно тем, что одновременно содержит два типа атомов олова –  $Sn^{II}$  и  $Sn^{IV}$ .

5. Получены и проанализированы с помощью DFT расчётов колебательные спектры координационных спиро-соединений двухвалентных атомов 14-ой группы типа  $EI^{II}(OCH_2CH_2NMe_2)_2$  в ряду  $EI^{II} = Ge$  (14),  $Sn$  (15),  $Pb$  (18), а также  $ClEI^{II}OCH_2CH_2NMe_2$ ,  $EI^{II} = Ge$  (16),  $Sn$  (17), стабилизированных за счет хелатирования  $EI \leftarrow N$ . Подтверждена изоструктурность мономерных соединений 14 и 15. В отличие от них, плюмбилен 18 представляет собой координационный полимер за счет координаций  $Pb \leftarrow O$  как в растворе, так и в твёрдом состоянии, последнее подтверждено методом PCA.

6. Показано (как экспериментально, так и с помощью расчётов), что частота валентного колебания  $\nu_{C-N}$  в группе  $CH_2NMe_2$  понижается при координации атома азота по атому EI на  $80-100\text{ см}^{-1}$ , что может служить критерием наличия координационной связи  $EI \leftarrow N$ .

7. По данным PCA, КР и ИК спектроскопии, плюмбилен  $Pb(SCH_2CH_2NMe_2)_2$  (19) при 100 К является мономерным соединением, причём два его хелатных цикла при 100 К имеют различные конформации относительно связи C-C ( $\alpha$  и  $\beta$ ). При нагревании в кристалле происходит постепенный конформационный переход цикла  $\beta$  в  $\alpha$ , что согласуется с рассчитанными малыми величинами разности энергий двух конформеров 19 ( $\sim 1$  ккал/моль) и барьера перехода ( $\sim 4$  ккал/моль).

8. Для выяснения механизма динамического *flip-flop* процесса, предположенного в растворах 14-16 и 19 на основании уширения некоторых сигналов в спектрах ЯМР, были получены спектры КР растворов соединений 14, 15 и 19 в THF и Ру. Эти эксперименты не выявили «*flip-flop* равновесия», т.е. присутствия стабильной формы с разрывом одной координационной связи  $N \rightarrow EI$  наряду с исходной молекулой, что находится в согласии с результатами квантово-химических расчетов. Предложен иной, термодинамически более вероятный механизм этого процесса, включающий переворот фрагмента  $CH_2NMe_2$  с разрывом связи  $EI \leftarrow N$  лишь в переходном состоянии.

9. Комплексы  $(Me_2NCH_2CH_2O)_2Sn-Fe(CO)_4$  (20) и  $\{[Li]\{(Me_2NCH_2CH_2O)_3Sn-Fe(CO)_4\}\}_2$  (21) охарактеризованы методами PCA, ИК и КР спектроскопии. Показано, что комплекс 20 существует в виде аксиального (*ax*-20) и экваториального (*eq*-20) изомеров, закономерно различающихся картиной спектра в области  $\nu_{CO}$ . Существование последнего характеризует 15 как лиганд с  $\pi$ -акцепторной способностью. Близость частот  $\nu_{CO}$  в спектрах КР комплексов *ax*-20 и 21 указывает на одинаково сильную  $\sigma$ -донорную способность их оловодержащих фрагментов.

10. Методами квантовой химии и оптической спектроскопии изучен ряд аналогично построенных непредельных N-гетероциклических соединений: карбена (**22**), силилена (**23**), гермилена (**24**), и станнилена (**25**) типа (Bu-NCH=CHN-Bu)E1: (**25** - только расчетными методами), а также тетраметилимидазол-2-илиден (**26**) с целью оценки степени их ароматичности. При сопоставлении частот характеристического колебания  $\nu_{C=C}$  получен ряд ароматичности: Sn(**25**) > Ge(**24**)  $\approx$  C (**22**) > Si(**23**), по величине интенсивности соответствующей линии КР: Ge(**24**) > Si(**23**) > C (**22**). В любом случае из этих данных следует нетривиальный вывод, что гермилен **24** более ароматичен, чем силилен **23**. При сравнении карбенов **22** и **26** по параметрам полос УФ-поглощения и силового коэффициента  $K_{C=C}$ , степень ароматичности **26** оказалась незначительно больше **22**.

11. Методами оптической спектроскопии и квантовой химии изучен циклический силилен {HC(CMeNDip)(C(CH<sub>2</sub>)NDip)}Si: (**27**) нового типа. Показано, что в колебательном спектре **27** ярко выражены колебания *транс*-диеновой системы, сопряженной с  $p_z$ -орбиталью атома Si<sup>II</sup> и НЭП атома азота, при этом молекула не является ароматической.

12. С помощью модельных расчетов выяснена причина инверсии частот валентных колебаний  $\nu_{E1-X}$  ( $\nu^f > \nu^{as}$ ) в спектрах молекул АК типа E1<sup>II</sup>X<sub>2</sub> по сравнению с четырёхвалентными аналогами. Инверсия частот наблюдается в случае положительного значения  $h$  – недиагонального коэффициента взаимодействия двух связей E1-X, что имеет место у всех исследованных АК, кроме гидридов ( $h < 0$ ) и SiF<sub>2</sub>, тогда как для «нормальных» молекул коэффициент  $h$  отрицателен. Таким образом, наличие в спектре инверсии частот  $\nu_{E1-X}$  может служить критерием «карбеноподобности» данного соединения 14 группы.

#### Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. V.N. Khrustalev, O.V. Chernov, R.R. Aysin, I.A. Portnyagin, M.S. Nechaev, S.S. Bukalov "The heteronuclear bonding between heavier Group 14 elements and transition metals: a novel trioxystannate-iron complex with an unusual stannate fragment", *Dalton Trans.*, **2008**, 1140–1143.
2. Р.Р. Айсин, П.С. Коротеев, А.А. Корлюков, А.В. Забула, С.С. Букалов, Л.А. Лейтес, М.П. Егоров, О.М. Нефедов, "Строение карбеноидных комплексов (CO)<sub>5</sub>M-E1Cl<sub>2</sub>nTHF (M=Cr, W; E1= Ge, Sn; n=1,2), по данным колебательной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и квантовой химии", *Известия АН, Сер. хим.*, **2010**, 341-353.
3. V.N. Khrustalev, R.R. Aysin, I.V. Borisova, A.S. Peregudov, L.A. Leites, N.N. Zemlyansky, "A new stable monomeric lead(II) dithiolate Pb(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: an interplay between dynamic "flip-flop" process in solution and conformational isomerism in the solid-state", *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 9480–9483.
4. M.S. Nechaev, O.V. Chernov, I.A. Portnyagin, V.N. Khrustalev, R.R. Aysin, V.V. Lunin, "In search for a pentacoordinated monoorgano-stannyl cation", *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 365-369.
5. Р.Р. Айсин, Л.А. Лейтес, С.С. Букалов, В.Н. Хрусталёв, И.В. Борисова, Н.Н. Землянский, А.Ю. Смирнов, М.С. Нецаев, "Колебательные спектры и особенности строения аналогов карбена типа E1<sup>II</sup>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и ClE1<sup>II</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> в ряду E1<sup>II</sup> = Ge, Sn, Pb", *Известия АН, Сер. хим.*, **2011**, 68-78.

6. Р. Р. Айсин, П. С. Коротеев, А. А. Корлюков, А. В. Забула, С. С. Букалов, Л. А. Лейтес, М. П. Егоров, О. М. Нефедов, "Строение карбеноидных комплексов  $(CO)_5M-EICl_2 \cdot nTHF$  ( $M=Cr, W$ ;  $EI= Ge, Sn$ ;  $n=1,2$ ), по данным колебательной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и квантовой химии", тезисы III Молодежной конференции ИОХ РАН, 2009, Москва, стр. 36.
7. Р.Р. Айсин, С.С. Букалов, Л.А. Лейтес, "Flip-flop" равновесие в молекулах тяжелых аналогов карбена типа  $EI^{II}(OCH_2CH_2NMe_2)_2$   $EI= Ge, Sn, Pb$ , стабилизированных внутримолекулярной координацией  $EI \leftarrow N$ , по данным колебательной спектроскопии и квантовой химии", тезисы XXI Симпозиума «Современная химическая физика», 2009, г. Туапсе, стр. 75.
8. V.N.Khrustalev, R.R.Aysin, I.V.Glukhov, I.V.Borisova, L.A.Leites, N.N.Zemlyansky, "A new stable monomeric lead(II) complex  $Pb(SCH_2CH_2NMe_2)_2$ : structure and dynamic behaviour in solid state", 25th European Crystallographic Meeting, ECM 25, Istanbul, 2009, *Acta Cryst.*, 2009, A65, s95.
9. R.R. Aysin, L.A. Leites, S.S. Bukalov, V.N. Khrustalev "Vibrational (Raman and IR) spectra and the structure of heavy carbene analogs of the type  $XEI(OCH_2CH_2NMe_2)_2$  ( $E = Ge, Sn, Pb$ ;  $X=Cl, OCH_2CH_2NMe_2$ ) and  $Pb(SCH_2CH_2NMe_2)_2$ ", "Topical problems of organometallic and coordination chemistry", V Разуваевские чтения, 2010, Нижний Новгород, стр. Y2.
10. Р.Р. Айсин, С.С. Букалов, Л.А. Лейтес, В.Н. Хрусталева "Комплементарное исследование особенностей строения аналогов карбена типа  $EI^{II}(XCH_2CH_2NMe_2)_2$  ( $EI= Ge, Sn, Pb$ ,  $X=O,S$ ) методами колебательной (ИК и КР) спектроскопии и рентгеноструктурного анализа", тезисы II Конференции-школы "Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам», 2010, Черноголовка, стр. 30.

Подписано в печать: 22.08.2011

Заказ № 5796 Тираж - 110 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)