

7. Szilatránok: az elektronkorreláció szerepe az intramolekuláris Si-N kölcsönhatás leírásában és a szilatránváz geometriai paramétereinek függése az Si-N távolságtól

- XI. Csonka, G. I. and Hencsei, P., Prediction of geometrical changes in silatranes: an ab initio molecular orbital and density functional theory study, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **362** (1996) 199.
- XII. Csonka, G. I. and Hencsei, P., The Structure of 1-Chlorosilatrane. An Ab Initio Molecular Orbital and a Density Functional Theory Study, *J. Comput. Chem.* **17** (1996) 767.

7.1. Bevezetés

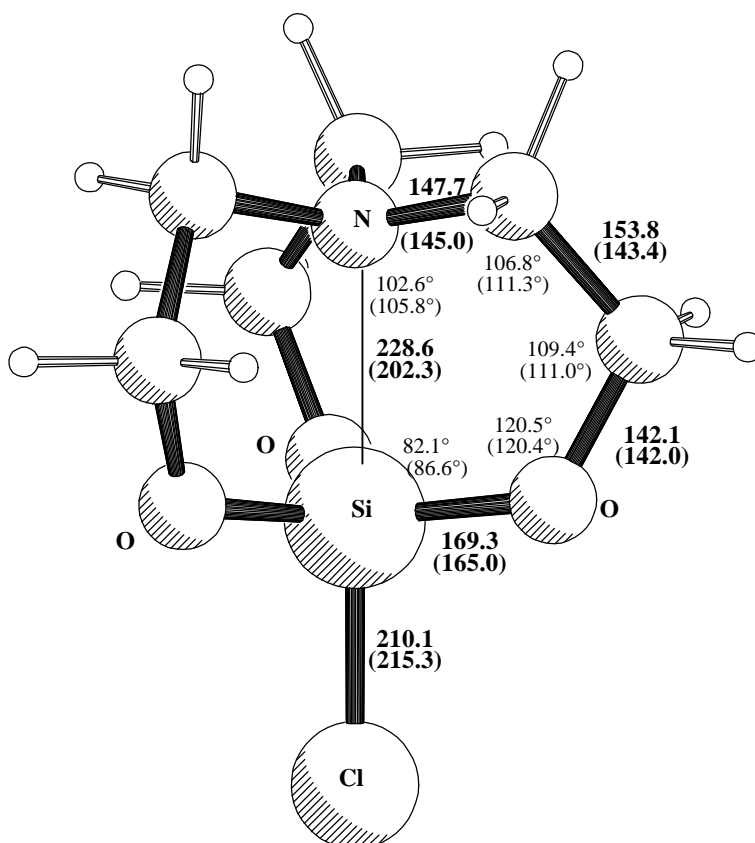
A szilatránokkal (RSi(OCH₂CH₂)₃N, 1-organil-2,8,9-trioxa-5-aza-1-szilatriciklo [3.3.3.0^{1.5}] undekánok) kapcsolatos korábbi kutatások félempirikus^{1,2,3} HF^{4,5} szinten feltárták ennek a vegyületsaládnak a főbb tulajdonságait. Az eredmények alapján egyértelműen bebizonyosodott, hogy az Si-N távolságot az R-szubsztituens minősége döntő módon befolyásolja (v.ö. 7.1. táblázat). Az Si-N távolság változásával az egész váz komplex módon változik. Az eredmények alapján az Si-N kölcsönhatás potenciális energiagörbéje lapos, ami azt jelzi, hogy nagyon kis energia elegendő a molekulaváz torzításához. Ez egyértelműen látható a gázfázisú fluor⁶ és metil⁷ szubsztituált szilatránok elektrondiffrakciós (ED) és a szilárdfázisú röntgendiffrakciós^{8,9} adatainak összehasonlításából (7.1. táblázat). A jelentős eltérés annak tulajdonítható, hogy az Si-N kölcsönhatás könnyű deformálhatósága miatt a kristálytér erők eltorzítják a molekulát. Ez alapján levonható az a következtetés, hogy az elektronkorreláció figyelembevétele ebben a molekulacsaládban valószínűleg nélkülözhetetlen. A 7.1. táblázatból látható, hogy az 1-klórszilatrán szilárd fázisú röntgendiffrakciós geometriája ismert,¹⁰ de a gázfázisú ED geometriáját még nem mérték meg, ezért ennek a molekulának a geometriáját az elektronkorrelációt is figyelembevéve meghatároztam. Megjegyzendő, hogy az ED-val mért r_g és a számított r_e szerkezetek közvetlenül nem hasonlíthatók össze, mivel az r_g a termikus vibrációk távolság átlaga, ezért általában az r_g távolságok néhány pm-rel nagyobbak, mint a számított r_e távolságok ($r_g = r_e + \langle \Delta r \rangle_T$).

7.2. Eredmények

7.1 táblázat. Számított és kísérleti Si-N távolság (pm) szubsztituált szilatránokban [XII].

Szubsztituens (R)	Cl	F	Me	H
HF/6-31G(d)	257,3	255,6	274,5	265,7
MP2/6-31G(d)				231,4
MP2/CEP-31G(d)	226,2	224,1		231,2
B3P/6-31G(d5)	230,5	231,7	247,3	233,9
BP/6-31G(d5)	230,8	233,1	244,8	232,2
ED (r_g)	-	$232,4 \pm 1,4^6$	$245,3(47)^7$	
Röntgen (e.s.d.)	$202,3^{10}$	$204,2(1)^8$	$217,5(4)^9$	

- Számításaim alapján az elektronkorreláció figyelembevétele elengedhetetlenül fontos ahhoz, hogy szilatránokban a kísérletekkel jól egyező Si-N távolságot kapjunk. Ebben a tekintetben a GGA-DFT módszerek viszonylag kis, 6-31G(d5) bázissal is megfelelő eredményt adnak, az 1-fluor- és az 1-metilszilatrán esetében a rendelkezésre álló ED adatokkal kitűnő egyezést mutatnak (v.ö. 7.1 táblázat). A DFT integrálási rács finomítása 2-3 pm rövidülést okoz az Si-N távolságban (v.ö. 7.1 táblázat és 7.1 ábra), a többi geometriai paraméter változása elhanyagolható. A 7.1 táblázat alapján látható, hogy viszonylag jó egyezés van az MP2 és a GGA-DFT eredmények között is, de a GGA-DFT eredmények közelebb esnek a gázfázisú ED kísérleti eredményekhez. A 7.1. ábrán az 1-klórszilatrán finom ráccsal számított egyensúlyi geometriáját mutatom be [XII].



7.1. ábra. Az 1-klórszilatrán BP/6-31G(d5) módszerrel számított (és röntgendiffrakcióval mért)¹⁰ geometriája. A számításokat finom ráccsal végeztem. A kötéshosszak pm-ben vannak megadva [XII].

- A kísérleti adatok analízise azt mutatja, hogy az Si-N távolságot a kísérleti módszerek megbízhatóan adják meg, de a többi geometriai adat megbízhatóságával kapcsolatban esetenként kétségek merülnek fel. A 7.1 ábrán látható, hogy a röntgendiffrakcióval mért C-C kötéstávolság 10,4 pm-rel rövidebb mint a számított 153,8 pm. A számítások szerint a C-C kötéstávolság nem függ az Si-N távolságtól, ezért a röntgendiffrakció által szolgáltatott 143 pm körüli C-C kötéstávolság oka nem a rövidebb Si-N távolság. Fontos megjegyezni, hogy az 1-fluorszilatrán esetében a röntgendiffrakció rendezetlen torzult szerkezetet ad. Ezért szerepel a 7.2. táblázatban 6 különböző C-C kötéstávolság. Feltételezhető, hogy az 1-klórszilatrán szerkezete is rendezetlenségre utaló jeleket mutatott, de a viszonylag rossz minőségű kísérleti adatok feldolgozásakor ezt nem vették figyelembe. A számítási eredmények alapján csekély energia elegendő a szilatránváz torzításához, nagy amplitúdójú

kis energiájú elmozdulások lehetségesek. A röntgendiffrakció a torzult enantiomer szerkezetek átlagát látja és ez lehet a látszólagos kötésváltozás oka. Megjegyzendő, hogy az átlagolódásra utal az is, hogy a röntgendiffrakciós adatok szerint a három N-C-C-O-Si gyűrű csaknem planáris, viszonylag rövid N-C kötéstávolsággal és nagy N-C-C kötésszöggel (7.1 ábra) [XI].

7.2. táblázat. Számított és kísérleti C-C távolság (pm) szubsztituált szilatránokban.

Szubsztituens (R)	Cl	F	Me	H
HF/3-21G(d)	153,4	153,5	153,5	153,5
HF/6-31G(d)	152,7	152,8	152,8	152,8
B3P/6-31G(d5)	152,6	152,7	152,8	152,7
BP/6-31G(d5)	153,8	154,0	154,8	154,1
ED (r_g)	-	151,4 ± 1,1	155,8(10)	
Röntgen (e.s.d.)	142,7	146,1(6), 153,0(3)	151,4(8)	
	143,3	148,0(6), 148,7(7)	153,0(8)	
	144,3	145,0(7), 152,9(6)	153,4(8)	

- Valamennyi általam alkalmazott módszer egybehangzóan azt az eredményt adta, hogy nagy, 260 pm Si-N távolság esetében az öttagú anellált gyűrűkben az O-Si-N-C torziós szög nulla és a C-O-Si-N torziós szög -30° körüli érték. A számítások szerint az Si-N távolság fokozatos csökkentése során az O-Si-N-C torziós szög egyre negatívabb értékeket vesz fel, miközben a C-O-Si-N torziós szög nullához tart. Rögzített 200 pm Si-N távolság mellett teljesen optimalizálva a geometriát az O-Si-N-C torziós szög -20° körüli értéket vesz fel és a C-O-Si-N torziós szög közel nulla. Ez utóbbi gyűrűalak megfelel az 1-fluorszilatrán 204 pm Si-N távolságnál röntgendiffrakcióval mért alakjának, de erősen eltér az 1-klórszilatránban mért¹⁰ planáris gyűrűtől. Ez is azt támasztja alá, hogy az utóbbi adat műtermék. 232 pm Si-N távolság mellett, amely megfelel a gázfázisú ED kísérlet eredményének, kiszámítottam a két torziós szöget. Az eredmény O-Si-N-C = -8° és C-O-Si-N = -20° . Az 1-fluorszilatránban 232,4 pm Si-N távolság mellett mért ED kísérleti adat⁶ O-Si-N-C = $20,7(8)^\circ$ és C-O-Si-N = $-2,8(10)^\circ$. Ugyanakkor, mint a 7.3 táblázat adataiból látható, az ED kísérleti O-C-C kötésszögek messze a kísérleti hibahatáron túl, $6-7^\circ$ -kal nagyobbak a számított és a röntgendiffrakcióval mért adatoknál. Mindez azt valószínűsíti, hogy az ED gyűrű, amelyben mindkét szénatom az O-Si-N sík azonos oldalán van, felülvizsgálatra szorul, mert a számítások és a röntgenszerkezetek szerint a két szénatom az O-Si-N sík ellenkező oldalán van 200-260 pm Si-N távolságtartományban [XI, XII].

7.3. táblázat. Számított és kísérleti O-C-C kötésszög ($^\circ$) szubsztituált szilatránokban [XII].

Szubsztituens (R)	Cl	F	Me	H
HF/3-21G(d)	108,3	108,8	109,2	109,0
HF/6-31G(d)	109,8	109,7	110,7	110,4
HF/CEP-31G(d)	109,6	109,4		110,2
MP2/CEP-31G(d)	108,3	108,4		108,8
B3P/6-31G(d5)	109,2	109,1	110,0	109,7
BP/6-31G(d5)	109,4	109,4	110,2	110,0
ED (r_g)	-	117,0 ± 0,7	116,4(16)	
Röntgen (e.s.d.)	110,3	110,7(5), 109,9(5)	107,7(7)	
	111,4	111,1(5), 111,4(6)	108,5(7)	
	111,6	111,1(5), 109,4(5)	109,9(6)	

- A szilárd fázisban bekövetkező jelentős Si-N kötésrövidülés modellezése céljából önkonzisztens reakciótér (angolul Self Consistent Reaction Field, SCRf) GGA-DFT számításokat végeztem. A 7.4. táblázatban szereplő eredmények alapján jól látható, hogy a dielektromos médiumba merített 1-klórszilatrán esetében az Si-N kötéstávolság rövidülése, az ellenkező oldali Si-X távolság és a dipólusmomentum növekedése sokkal nagyobb mint az 1-fluorszilatránban. Ezek az eredmények teljes összhangban vannak azzal a kísérleti megfigyeléssel, hogy szilárd fázisban az 1-klórszilatránban az Si-N távolság rövidebb, mint az 1-fluorszilatránban, és meglepően hosszú, 215 pm Si-Cl kötéstávolságot mértek. Ez a jelenség úgy értelmezhető, hogy a N-atom intramolekuláris S_N2 nukleofil támadást hajt végre az Si-atom irányában, miközben a túloldalon a Cl-atom lehasad. A nagy Si-Cl távolságnövekedés oka az, hogy a Cl-atom jó *leaving group*. Az általam alkalmazott SCRf modell nagyon egyszerű gömb alakú üreggel dolgozik, ezért nem várható, hogy a szilárd fázisban fellépő erőket pontosan reprodukálja, de a modell által jóslott változások iránya jó összhangban van a szilárd-fázisban a gáz-fázishoz képest tapasztalt változásokkal [XII].

7.4. táblázat. Az 1-klór- és 1-fluorszilatrán molekulákra vonatkozó BP/6-31G(d5) SCRf eredmények [XII].^a

X	Cl	Cl	Cl	F	F
Az üreg sugara		466^b	453		453^b
dielektromos állandó	0,0	45,0	45,0	0,0	45,0
Energia	-1266,15140	-1266,14769	-1266,14681	-905,78060	-905,77849
Pol. energia	0,00000	-0,01480	-0,01702	0,00000	-0,01059
Dipólusmomentum	8,662	11,617	11,947	7,496	9,422
r(Si-N)	228,6	217,8	216,9	230,2	221,4
r(Si-X)	210,1	214,7	215,3	162,3	163,6
r(C-C)	153,8	153,7	153,7	154,0	153,9
r(O-C)	142,1	142,6	142,7	141,7	142,0

^a Az üreg sugara és a kötéstávolságok pm-ben, az energia Hartree-ban, dipólusmomentum Debye-ban van megadva. A számításokat finom ráccsal végeztem.

^b Számított egyensúlyi üregsugár.

- Elvégeztem az 1-klór-, 1-fluor-, 1-hidrogén és 1-metilszilatrán rezgési analízisét BP és B3P DFT módszerekkel sg1 és finom rács alkalmazása mellett. Ez azt mutatta, hogy nagyszámú kis energiájú rezgés van jelen a szilatránok rezgési spektrumában. A legalacsonyabb energiájú rezgés 75 cm⁻¹ körüli és a O-Si-N-C torzióhoz rendelhető. Az Si-H és Si-F kötésnyújtási frekvenciák jól azonosíthatók 2236 és 895 cm⁻¹ körüli értéknél. Ezzel szemben az Si-Cl rezgés erősen csatolódik az Si-N nyújtási rezgéssel [XII].

Irodalomjegyzék

1. G. I. Csonka, P. Hencsei, *J. Organomet. Chem.* **446**, 99 (1993).
2. G. I. Csonka, P. Hencsei, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **283**, 251 (1993).
3. G. I. Csonka, P. Hencsei, *J. Organomet. Chem.* **454**, 15 (1993).
4. G. I. Csonka, P. Hencsei, *J. Comp. Chem.* **15**, 385 (1994).
5. M. W. Schmidt, T. L. Windus, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* (1995).
6. G. Forgács, M. Kolonits, I. Hargittai, *Struct. Chem.* **1**, 245 (1990).
7. Q. Shen, R. L. Hilderbrandt, *J. Mol. Struct.* **64**, 257 (1980).
8. L. Párkányi, P. Hencsei, L. Bihátsi, T. Müller, *J. Organomet. Chem.* **269**, 1 (1984).
9. L. Párkányi, L. Bihátsi, P. Hencsei, *Cryst. Struct. Commun.* **7**, 435 (1978).
10. A. A. Kemme, Ya. Ya. Bleidelis, V. A. Pestunovich, V. P. Baryshok, M. G. Voronkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **243**, 688 (1978).