

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ С 4-ФЕНИЛПИРИДИНОМ

© 2021 г. Е. И. Давыдова^{a,*}, А. В. Вировец^b, Е. В. Пересыпкина^b, А. Ю. Тимошкин^a

^a Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^b Университет Регенсбурга, Регенсбург, 93053 Германия

* e-mail: e.davydova@spbu.ru

Поступило в Редакцию 7 июля 2021 г.

После доработки 7 июля 2021 г.

Принято к печати 13 июля 2021 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая структура молекулярного комплекса тетрафторида кремния с 4-фенилпиридином $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ppy}$. Хотя 4-фенилпиридин имеет более высокое сродство к протону, чем пиридин, длина связи Si–N в кристаллическом $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$ на 0.03(2) Å короче, чем в $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ppy}$. Рассчитанные методом M06-2X/def2-TZVP энергии донорно-акцепторных связей Si–N в $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$ (220.6 кДж/моль) и в $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ppy}$ (225.0 кДж/моль) согласуются с несколько большим сродством к протону 4-фенилпиридина.

Ключевые слова: тетрафторид кремния, 4-фенилпиридин, молекулярные комплексы, кристаллическая структура, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X21100061

Молекулярные комплексы (аддукты) представляют важный класс координационных соединений, образованных в результате донорно-акцепторного взаимодействия акцепторов электронов – кислот Льюиса с донорами электронов – основаниями Льюиса [1]. Соединения с донорно-акцепторной связью играют важную роль в процессах экстракции, ректификации, катализе, синтезе лекарственных препаратов, а также при получении тугоплавких и полупроводниковых материалов. Тетрагалогениды элементов 14 группы – типичные кислоты Льюиса – образуют молекулярные комплексы с различными N-, P-, O-, S-донорными лигандами [2]. Среди них фториды – наиболее сильные акцепторы [3], однако их молекулярные комплексы наименее исследованы из-за высокой гигроскопичности фторидов и их взаимодействия со стеклом при высоких температурах. Структурно охарактеризованы шесть комплексов SiF_4 с N-донорными лигандами [4–10].

Нами методом рентгеноструктурного анализа установлена структура нового комплекса тетрафторида кремния с 4-фенилпиридином (ppy). При нагревании смеси трифторида сурьмы и 4-фенилпиридина в вакуумированной стеклянной ампуле были получены кристаллы, рентгеноструктурный анализ которых показал, что они представляют собой молекулярный комплекс тетрафторида кремния с 4-фенилпиридином состава 1:2 – $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ppy}$ (рис. 1), образующийся, вероятно, в результате взаимодействия SbF_3 со стеклом.

Кристаллографические данные и параметры уточнения для комплекса $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ppy}$ представлены в табл. 1. Координационный полиэдр атома кремния представляет собой псевдооктаэдр, в экваториальной плоскости которого располагаются 4 атома фтора, а аксиальные позиции занимают 2 атома азота лиганда. Фрагмент SiF_4 практически плоский. Валентные углы FSiF близки к

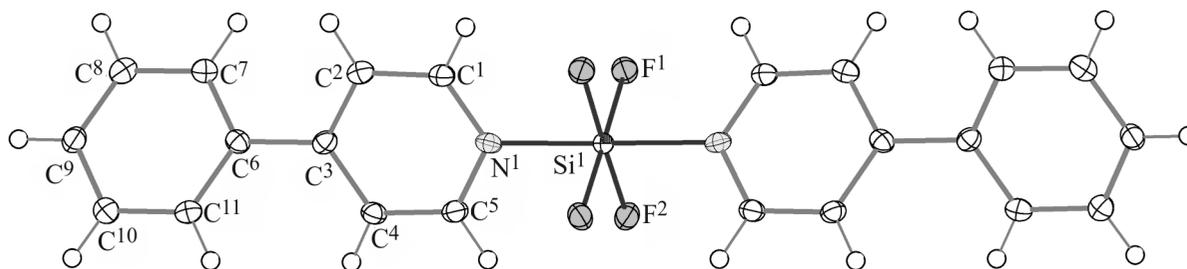


Рис. 1. Общий вид молекулы комплекса $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ppy}$ в кристалле (CCDC 2092594).

90° (максимальное отклонение 0.4°), угол NSiN $179.4(3)^\circ$. Молекулы 4-фенилпиридина находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу; двугранный угол между пиридиновыми кольцами лигандов $34.9(5)^\circ$. Длина связи Si-N $1.961(3) \text{ \AA}$, что на $0.031\text{--}0.043 \text{ \AA}$ больше, чем в комплексах с монодентатными лигандами (пиридином [4] и этиламинном [5]), но на $0.011\text{--}0.085 \text{ \AA}$ меньше, чем в комплексах с бидентатными лигандами (2,2'-би-

пиридином [7, 8], 1,10-фенантролином [9] и тетраметилэтилендиамином [10]). В кристаллической упаковке между пиридиновыми и бензольными кольцами соседних молекул наблюдается π -стекинг (расстояние между плоскостями ароматических систем 3.66 \AA , рис. 2).

Хотя сродство к протону у пиридина ниже, чем у 4-фенилпиридина (930.0 и 939.7 кДж/моль соответственно [11]), длина связи Si-N в кристалличе-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа комплекса $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ppy}$

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{F}_4\text{N}_2\text{Si}$
M	414.47
T , К	100(2)
λ , \AA	1.54178 (CuK α)
Сингония	Моноклиная
Пространственная группа	$C2$
a , \AA	11.6996(3)
b , \AA	10.7881(3)
c , \AA	7.32630(16)
β , град	107.132(3)
V , \AA^3	883.67(4)
Z	2
$d_{\text{выч}}$, г/см 3	1.558
μ , мм $^{-1}$	1.652
$F(000)$	428
Область сканирования по θ , град	5.68–77.415
Интервалы индексов отражений	$-14 \leq h \leq 14$; $13 \leq k \leq 13$; $-9 \leq l \leq 7$
Количество измеренных отражений	3440
Количество отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	3324
Добротность по F^2	1.162
$R_1[I \geq 2\sigma(I)]$	0.0455
wR_2 (по всем отражениям)	0.1575
Параметр абсолютной структуры	$-0.01(3)$

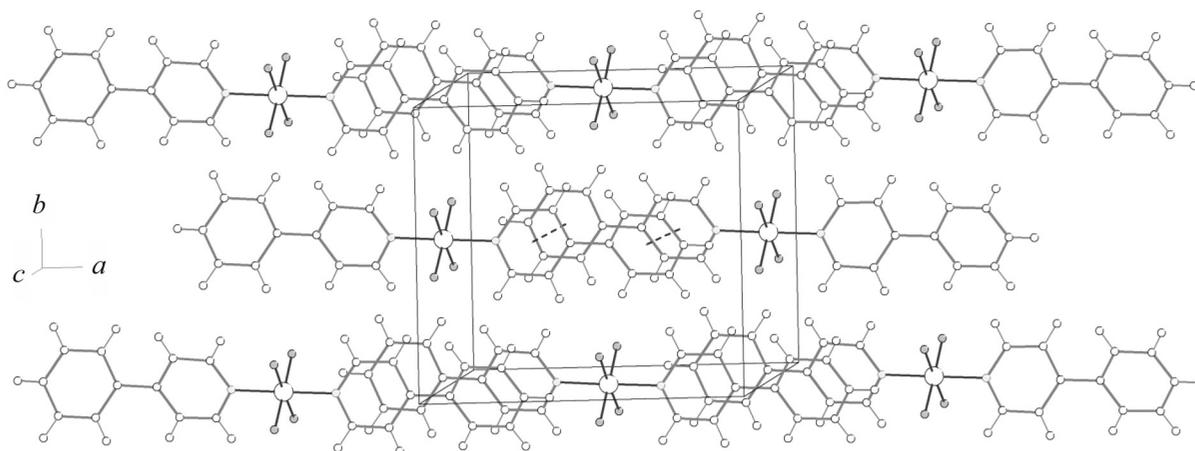


Рис. 2. Фрагмент упаковки молекул комплекса $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ppu}$ в кристалле.

ском комплексе $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$ [4] на $0.03(2)$ Å короче, чем в $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ppu}$. Однако расстояние между атомами кремния и азота в $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$ [4] определено с большой погрешностью. Для оценки прочности донорно-акцепторной связи нами были выполнены квантово-химические расчеты структурных и энергетических характеристик комплексов. Рассчитанные характеристики оптимизированных молекул в газовой фазе и экспериментальные данные для молекул в кристалле приведены в табл. 2.

В газовой фазе длина донорно-акцепторной связи комплекса SiF_4 с 4-фенилпиридином на 0.003 Å короче, чем в комплексе с пиридином, что свидетельствует о более прочной связи Si–N в $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ppu}$ по сравнению с $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$ и согласуется со сродством к протону лигандов.

Энергию донорно-акцепторной связи Si–N рассчитывали по формуле (1) [12].

$$E_{\text{св}}(\text{Si-N}) = 1/2(E_{\text{дисс}} + E_{\text{пер}}(\text{SiF}_4) + 2E_{\text{пер}}(\text{L}) + 1/2E_{\text{BSSE}}). \quad (1)$$

Здесь $E_{\text{св}}(\text{Si-N})$ – энергия донорно-акцепторной связи, $E_{\text{дисс}}$ – энергия диссоциации комплекса на фрагменты, $E_{\text{пер}}(\text{SiF}_4)$ и $E_{\text{пер}}(\text{L})$ – энергия перестройки SiF_4 и лигандов соответственно, E_{BSSE} – ошибка суперпозиции базисных наборов.

Полученные данные представлены в табл. 2. Энергии донорно-акцепторной связи Si–N в комплексах $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$ и $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ppu}$ (220.6 и 225.0 кДж/моль соответственно) согласуются с несколько большей величиной сродства к протону у 4-фенилпиридина.

Таблица 2. Рассчитанные на уровне теории M06-2X/def2-TZVP и экспериментальные характеристики комплексов $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$ и $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ppu}$

Параметр	Расчет (газ)		Эксперимент (кристалл)	
	$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$	$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ppu}$	$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{Py}$ [4]	$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ppu}$
$d(\text{Si-N})$, Å	1.951	1.948	1.93(2)	1.961(3)
$d(\text{Si-F})$, Å	1.656	1.658	1.64(2)	1.663(3), 1.664(3)
NSiN , град	180.0	180.0	180.0(9)	179.4(3)
$E_{\text{дисс}}$, кДж/моль	127	131		
$E_{\text{пер}}(\text{SiF}_4)$, кДж/моль	305	310		
$E_{\text{пер}}(\text{L})$, кДж/моль	2.8	2.9		
E_{BSSE} , кДж/моль	6.3	6.4		
$E_{\text{св}}(\text{Si-N})$, кДж/моль	220.6	225.0		

Таким образом, методом РСА монокристаллов впервые определена структура комплекса $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{pru}$. Длина донорно-акцепторной связи в кристаллическом $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{pru}$ на 0.03 \AA больше, чем в $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ru}$, тогда как результаты квантово-химических расчетов (средство к протону, длина и энергия ДА-связи) свидетельствуют о большей прочности связи Si–N в комплексе с 4-фенилпиридином. По-видимому, структура комплекса $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{ru}$ требует уточнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

SbF_3 (98%) использовали без дополнительной очистки. 4-Фенилпиридин (Sigma-Aldrich, 97%) очищали многократной сублимацией в вакууме, чистоту контролировали методами ИК спектроскопии и масс-спектрометрии.

Кристаллы комплекса $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{pru}$ были случайно получены при нагревании смеси SbF_3 и 4-фенилпиридина в стеклянной вакуумированной ампуле при $96\text{--}116^\circ\text{C}$. SbF_3 (0.062 г, 0.347 ммоль) и 4-фенилпиридин (0.109 г, 0.702 ммоль) смешивали в ампуле в атмосфере сухого аргона, затем ампулу вакуумировали. Исходное соотношение реагентов 1:2.02. Реакционную смесь выдерживали при $96\text{--}116^\circ\text{C}$ в течение 3 сут до образования кристаллов, пригодных для РСА.

Дифракционные эксперименты выполнены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy, оборудованном микрофокусной рентгеновской трубкой с медным анодом ($\lambda 1.54178 \text{ \AA}$) и НРС детектором HyPix. Компоненты двойника разделены с помощью модуля Ewald Explorer, входящего в состав матобеспечения дифрактометра (пакет CrysAlisPro). Структура решена, опираясь на интенсивности рефлексов от обоих компонент двойника с помощью программы SHELXT и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении с помощью программы SHELXL-2018/3 [13, 14]. В табл. 1 приведены основные кристаллографические параметры и характеристики рентгеноструктурного эксперимента. Полный набор кристаллографических характеристик (CIF файл) депонирован в Кембриджском центре структурных данных под депозитарным кодом CCDC-2092594.

Квантово-химические расчеты выполняли с использованием стандартного пакета программ

Gaussian 16 [15] гибридным методом функционала плотности с дисперсионной поправкой M06-2X [16] в сочетании с базисным набором def2-TZVP [17]. Геометрическая структура всех соединений полностью оптимизирована с последующим колебательным анализом. Все структуры отвечают минимуму на поверхности потенциальной энергии. Энергию донорно-акцепторной связи рассчитывали как сумму энергии диссоциации комплекса на компоненты и энергии перестройки донорного и акцепторного фрагментов с учетом ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE) [12]. Энергии перестройки донора и акцептора при комплексообразовании рассчитывали как разность полных энергий свободного фрагмента и фрагмента в геометрии комплекса. Ошибка суперпозиции базисных наборов, рассчитанная методом противовеса [18], невелика (6.3 и 6.4 кДж/моль для комплексов SiF_4 с пиридином и 4-фенилпиридином соответственно), что свидетельствует о достаточной полноте использованного базисного набора.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Давыдова Елена Иоановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8613-4218>

Вировец Александр Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8843-8503>

Пересыпкина Евгения Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9870-9928>

Тимошкин Алексей Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1932-6647>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00196) с использованием оборудования ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Вычислительный центр» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 400 с.
2. Davydova E.I., Sevastianova T.N., Suvorov A.V., Timoshkin A.Y. // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254. P. 2031. doi 10.1016/j.ccr.2010.04.001
3. Timoshkin A.Y., Davydova E.I., Sevastianova T.N., Suvorov A.V., Frenking G. // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 2006. Vol. 767. P. 103. doi 10.1016/j.theochem.2006.05.011
4. Bain V.A., Killean R.C.G., Webster M. // *Acta Crystallogr. (B).* 1969. Vol. 25. P. 156. doi 10.1107/S0567740869001890
5. Rutt O.J., Cowley A.R., Clarke S.J. // *Acta Crystallogr. (E).* 2007. Vol. 63. P. o3406. doi 10.1107/S1600536807032102
6. Mitzel N.W., Vojinović K., Foerster T., Robertson H.E., Borisenko K.B., Rankin D.W.H. // *Chem. Eur. J.* 2005. Vol. 11. P. 5114. doi 10.1002/chem.200500359
7. Adley A.D., Bird P.H., Fraser A.R., Onyszchuk V. // *Inorg. Chem.* 1972. Vol. 11. P. 1402. doi 10.1021/ic50112a048
8. Gelmboldt V.O., Ganin E.V., Botoshansky M.M., Anisimov V.Y., Prodan O.V., Kravtsov V.C., Fonari M.S. // *J. Fluor. Chem.* 2014. Vol. 160. P. 57. doi 10.1016/j.jfluchem.2014.01.014
9. Чехлов А.Н., Ткачев В.В., Лермонтов С.А. // *ЖСХ.* 2003. Т. 44. № 6. С. 1165; Chekhlov A.N., Tkachev V.V., Lermontov S.A. // *J. Struct. Chem.* 2003. Vol. 44. N 6. P. 1080. doi 10.1023/B:JORY.0000034818.60427.2d
10. Cheng F., Hector A.L., Levason W., Reid G., Webster M., Zhang W. // *Chem. Commun.* 2009. P. 1334. doi 10.1039/b822236c
11. NIST Chemistry WebBook, <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
12. Timoshkin A.Y., Davydova E.I., Sevastianova T.N., Suvorov A.V., Schaefer H.F. // *Int. J. Quant. Chem.* 2002. Vol. 88. P. 436. doi 10.1002/qua.10073
13. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
14. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (C).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. *Gaussian 16*, Revision A.03; Gaussian, Wallingford (CT), 2016.
16. Zhao Y., Truhlar D.G. // *Theor. Chem. Acc.* 2008. Vol. 120. P. 215. doi 10.1007/s00214-007-0310-x
17. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7. P. 3297. doi 10.1039/B508541A
18. Boys S.F., Bernardi F. // *Mol. Phys.* 1970. Vol. 19. P. 553. doi 10.1080/00268977000101561

Crystal Structure of Molecular Complex of Silicon Tetrafluoride with 4-Phenylpyridine

E. I. Davydova^{a,*}, A. V. Virovets^b, E. V. Peresyphkina^b, and A. Yu. Timoshkin^a

^a St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

^b University of Regensburg, Regensburg, 93053 Germany

*e-mail: e.davydova@spbu.ru

Received July 7, 2021; revised July 7, 2021; accepted July 13, 2021

The crystal structure of molecular complex of silicon tetrafluoride with 4-phenylpyridine, SiF₄·2ppy was determined for the first time by X-ray single crystal structural analysis. It was shown, that despite of higher proton affinity of 4-phenylpyridine comparing to pyridine, the Si-N bond length in the solid SiF₄·Py is by 0.03 Å shorter than in SiF₄·ppy. The computed at M06-2X/def2-TZVP level of theory the Si-N donor-acceptor bond energies are 220.6 and 225.0 kJ/mol for SiF₄·2Py and SiF₄·2ppy, respectively, that is in good agreement with slightly higher proton affinity of 4-phenylpyridine.

Keywords: silicon tetrafluoride, 4-phenylpyridine, molecular complexes, crystal structure, quantum chemical computations