

N-(ХЛОРИДИМЕТИЛСИЛИЛ)МЕТИЛИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ N,N'-ПРОПИЛЕНМОЧЕВИНЫ. ИК СПЕКТРЫ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

© 2023 г. Н. Н. Чипанина¹, Л. П. Ознобихина¹, Н. Ф. Лазарева^{1,*}

¹ Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: nataly_lazareva@irioch.irk.ru

Поступило в редакцию 23 марта 2023 г.

После доработки 20 апреля 2023 г.

Принято к печати 22 апреля 2023 г.

Изучены ИК спектры N-силилметилированных производных N,N'-пропиленмочевины в растворителях различной полярности и в широком температурном интервале. Методом DFT выполнены квантово-химические расчеты геометрических, энергетических и спектральных характеристик этих соединений в изолированном состоянии (газ) и полярной среде (ДМСО). Анализ и сопоставление этих результатов позволили оценить влияние среды на критерии образования и прочности внутримолекулярной дативной связи C=O→Si. Определена зависимость дативной связи O→Si и порядка связей C=O и C–N, включающих атом углерода группы C=O, от энергии взаимодействия НЭП атома кислорода карбонильной группы с σ*-орбиталями аксиальных связей Si–Cl_{ax} и связей C–N а также взаимодействий НЭП атомов азота с σ*-орбиталями связей C=O и C–N.

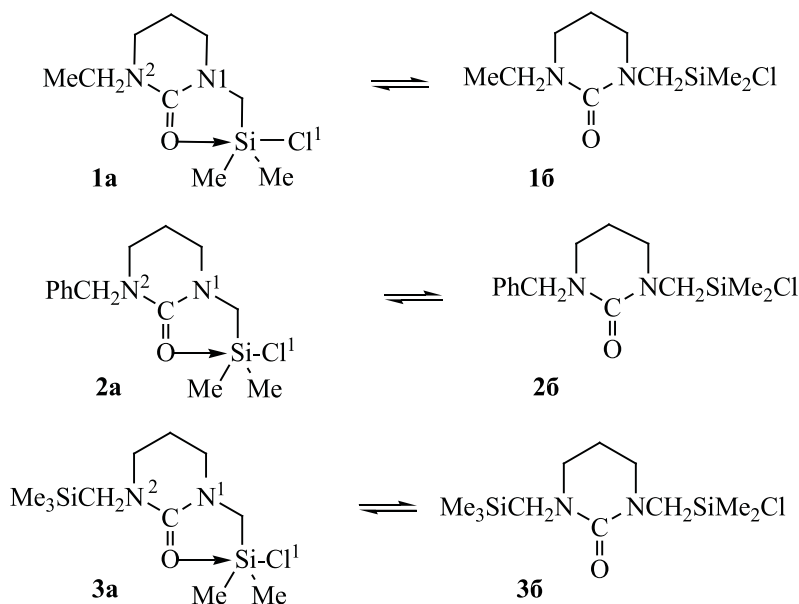
Ключевые слова: N,N'-пропиленмочевина, (O–Si)-хелаты, квантово-химические расчеты, ИК спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044460X23050086, **EDN:** DCJEJU

Мочевины широко используют как реагенты и катализаторы в синтетической органической химии, они обладают широким спектром биологической активности и широко распространены в природе [1–4]. Их строение изучено спектральными и квантово-химическими методами [5–9] и показана высокая основность их атома кислорода [10]. Важным следствием этого свойства является способность мочевины к нековалентным взаимодействиям и образованию комплексов [11–18]. (O–Si)-Хелатные N-силилметилированные карбоксамиды и родственные соединения с дативной связью C=O→Si привлекают внимание исследователей как объекты с уникальными структурой, стереодинамическим поведением и реакционной способностью [см., например, обзоры 19–23]. Однако (O–Si)-хелатные N-силилметилированные мочевины с дативной связью C=O→Si все еще мало изучены и

их исследованию посвящено всего несколько статей [24–33]. Методами квантовой химии было показано, что прочность дативной связи C=O→Si в ряду N,N'-бис(силилметил)пропиленмочевин, содержащих у атомов кремния заместители различной природы, зависит от размера экваториальных лигандов, электроотрицательности аксиальных заместителей, изменения донорной способности карбонильной группы и полярности среды [28]. Авторами этой работы выявлены факторы, способствующие существованию N,N'-бис(силилметил)пропиленмочевин в бис-хелатной форме с образованием ранее неизвестной пятицентровой шестиэлектронной связи (5c-6e) X–Si←O→Si–X. Однако влияние строения N,N'-бис(силилметил)пропиленмочевин на их спектральные характеристики авторами не обсуждалось.

Схема 1.



Изучение (O–Si)-хелатных соединений методом ИК спектроскопии позволило выявить следующие спектральные критерии образования внутримолекулярной дативной связи C=O→Si [34–37]:

– понижение частот валентных колебаний карбонильной группы $\nu(\text{C}=\text{O})$ и аксиальной связи $\nu(\text{Si}-\text{F}_{ax})$ в тригонально-бипирамидальном окружении атома кремния вследствие уменьшения порядков связей C=O и Si–F_{ax} при образовании дативной связи;

– повышение частот валентных колебаний $\nu(\text{C}-\text{O})$ в сложноэфирном или $\nu(\text{C}-\text{N})$ в амидном фрагментах молекул как следствие увеличения порядка связи Z–C (Z = O, N) в результате их дополнительной поляризации при образовании дативной связи Z–C=O→Si.

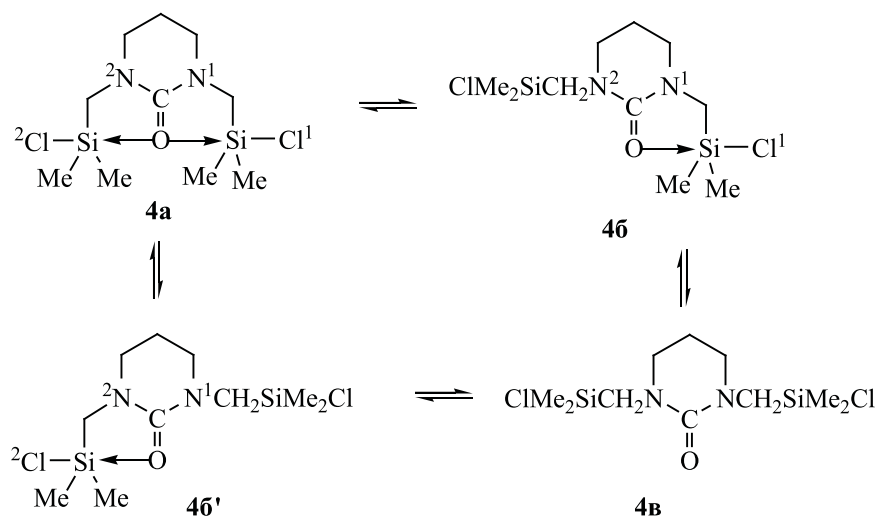
Экспериментальные спектральные критерии образования связи C=O→Si были подтверждены при нормально-координатном анализе (ароилорксиметил)трифторсиланов – ярких представителей (O–Si) хелатных соединений [36].

Ранее мы изучили строение циклической N-[(гидроксидиметилсилил)метил]-N,N'-пропиленмочевины методами ИК спектроскопии и квантовой химии [32]. В продолжение этих исследований, в настоящей работе выполнено

теоретическое и экспериментальное исследование строения N-(хлордиметилсилил)метил-N'-этил-N,N'-пропиленмочевины **1**, N-(хлордиметилсилил)метил-N'-бензил-N,N'-пропиленмочевины **2**, N-(хлордиметилсилил)метил-N'-(триметилсилил)метил-N,N'-пропиленмочевины **3** (схема 1) и бис[N,N'-(хлордиметилсилил)метил]-N,N'-пропиленмочевины **4** (схема 2). В качестве методов исследования использованы квантово-химические DFT расчеты при B3LYP/6-311++G(d,p) уровне теории изолированных молекул (газ) и в полярной среде ДМСО для оценки влияния среды на критерии образования связи C=O→Si в соединениях **1–4**. Они включают анализ взаимодействий натуральных связевых орбиталей (NBO), от которых зависит изменение порядка связей C=O и C–N, и распределения электронной плотности в координационном узле, а также использование квантовой теории атомов в молекулах (QTAИМ). ИК спектры соединений **2** и **4** получены в различных средах, их анализ проводился при сопоставлении с результатами колебательных расчетов в газе и в полярной среде ДМСО. Соединения **1** и **3** являются модельными.

Соединения **1–3** могут существовать как в форме (O–Si)-хелатов с пентакоординированным атомом кремния **1a–3a**, так и в открытой форме с

Схема 2.



тетракоординированным атомом кремния **16–36** (схема 1). В молекуле соединения **4** возможно конкурентное взаимодействие двух силильных групп с одним донорным центром C=O, хорошо известное как перегруппировка «флип-флоп» [38, 39]. Это конкурентное взаимодействие предопределяет возможность существования соединения **4** в нескольких формах:

- (O–Si)-бисхелатной форме **4a**, в которой атом карбонильного кислорода одновременно может участвовать в координации с двумя атомами кремния;
- (O–Si)монохелатных вырожденных формах **4b** и **4b'** при реализации одной внутримолекулярной дативной связи C=O→Si;
- открытой форме **4b'**, с двумя тетракоординированными атомами кремния (схема 2).

Критерии образования дативной связи C=O→Si в Si-содержащих производных N,N'-пропиленмочевины **1–4** и изученных ранее (O–Si)-хелатах с пентакоординированным атомом кремния могут отличаться вследствие различия в электронном строении и механике колебаний молекул. С целью их определения были проведены квантово-химические расчеты геометрических параметров, характеризующих координационный узел изучаемых молекул с пентакоординированным атомом кремния, и аналогичных фрагментов при тетракоординированном кремнии, а также частот и форм

соответствующих нормальных колебаний в газе и в полярной среде ДМСО (табл. 1).

Относительные энергии с коррекцией на нулевые колебания (ΔE_{ZPE}) между более стабильными молекулами **1a–3a** с пентакоординированным атомом кремния и менее стабильными молекулами **16–36** с тетракоординированным атомом кремния составляют ~3 ккал/моль при расчете в газе. Длина дативной связи C=O→Si молекул **1a–3a**, характеризующая ее прочность, находится в интервале 2.314–2.346 Å. Значение зависит от заместителя у второго атома азота и увеличивается в следующем порядке: **3a** < **1a** < **2a**. Длина связи Si–Cl в молекулах **1a–3a** изменяется в обратном порядке: **3a** > **1a** > **2a**, эти значения лежат в интервале 2.200–2.208 Å и увеличены на ~0.08 Å по сравнению с тетракоординированными молекулами **16–36** [2.123(4) Å]. Образование дативной связи C=O→Si приводит к увеличению длины связи C=O (на 0.18 Å) и сокращению длин связей C–N¹ и C–N² (на 0.02 Å) в молекулах **1a–3a** по сравнению с молекулами **16–36**.

У соединения **4** наиболее стабильным является молекула **4b** с одной дативной связью C=O→Si, хотя его значение ΔE_{ZPE} отличается от молекулы **4a** с двумя связями O→Si лишь на 0.11 ккал/моль, а от молекулы **4b'** с двумя тетракоординированными атомами кремния уже на 2.77 ккал/моль подобно соединениям **1–3**. Связь C=O→Si в молекуле **4b**

Таблица 1. Относительные энергии с ZPE коррекцией, длины связей и частоты колебаний^a в соединениях **1–4** (газ, ДМСО)

Молекула	ΔE_{ZPE} , ккал/моль	$l_{O \rightarrow Si}$, Å	l_{Si-Cl} , Å	$l_{C=O}$, Å	l_{N^1-C}/l_{C-N^2} , Å	$\nu_{as}(C=O, N-C-N)$, см ⁻¹	$\nu_{as}(N-C-N)$, см ⁻¹	$\nu(Si-Cl)$, см ⁻¹
1a	0	2.326	2.204	1.250	1.362/1.365	1643	1574	360
1b	2.97	–	2.124	1.232	1.382/1.381	1684	1535	449
1a (ДМСО)	0	1.908	2.565	1.290	1.343/1.339	1576	1630	86
1b (ДМСО)	6.79	–	2.141	1.243	1.378/1.374	1625	1533	424
2a	0	2.346	2.200	1.249	1.362/1.368	1641	1569	369
2b	2.61	–	2.124	1.232	1.380/1.385	1681	1532	448
2a (ДМСО)		1.928	2.519	1.287	1.342/1.344	1578	1627, 1617	128
3a	0	2.314	2.208	1.251	1.364/1.365	1637	1571	352
3b	2.95	–	2.123	1.232	1.385/1.382	1679	1534	449
3a (ДМСО)		1.892	2.604	1.292	1.345/1.337	1571	1632	75
4a	0.11	2.507	2.171	1.250	1.360/1.366	1642	1578	436
		2.753	2.146					404
4b	0	2.362	2.196	1.250	1.362/1.366	1639	1570	454
			2.119 ^b					355
4в	2.77	–	2.122	1.234	1.381/1.381	1675	1536	453
4a (ДМСО)	0.90	1.965	2.473	1.286	1.342/1.343	1584	1626	428
		3.048	2.148					135
4b (ДМСО)	0	1.919	2.541	1.288	1.343/1.341	1577	1626	432
			2.134 ^b					121

^a Немасштабированные частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении.^b Связь Si–Cl тетракоординированного атома кремния.

на 0.036, 0.016 и 0.048 Å длиннее, а связь Si–Cl¹ на 0.008, 0.004 и 0.012 Å короче, чем в молекулах **1a**, **2a** и **3a** соответственно. Неожиданным оказался тот факт, что молекула соединения **4** с двумя симметричными дативными связями C=O→Si в исходной структуре в результате оптимизации геометрии переходит в молекулу **4a**, содержащую две дативные связи различной длины (2.507 и 2.753 Å). Они длиннее, чем в молекуле **2a** на 0.161 и 0.407 Å, что свидетельствует об их меньшей прочности, а связи Si–Cl¹ и Si–Cl² короче на 0.029 и 0.054 Å соответственно. Длины связей C=O и C–N¹, C–N² являются практически одинаковыми у молекул **1a–4a** и **4b**, содержащих пентакоординированный атом кремния. Рассчитанные для исследуемых молекул в газе частоты валентных колебаний связей C=O и C–N с вкладом деформационного колебания групп CH₂ находятся в интервале 1685–1530 см⁻¹. Более высокочастотное (1684–1675 см⁻¹) у молекул с тетракоординированным атомом кремния **1b–3b** и **4в** – это антисимметрич-

ное колебание $\nu_{as}(C=O, N-C-N)$ с большим вкладом колебания связи C=O, а низкочастотное (1536–1532 см⁻¹) – в большей степени $\nu_{as}(N-C-N)$. В результате образования связи O→Si частота колебания $\nu_{as}(C=O, N-C-N)$ испытывает низкочастотное смещение в молекулах **1a–3a** на 40 см⁻¹ и в молекулах **4a**, **4b** на 33, 36 см⁻¹. При этом частота колебания $\nu_{as}(N-C-N)$ повышается у молекул **1a–4a** на 37–42 см⁻¹ и у молекулы **4b** – на 34 см⁻¹. Частота валентного колебания связи Si–Cl для тетракоординированного атома кремния составляет 453–448 см⁻¹. Она значительно ниже для структур с пентакоординированным атомом кремния 404–352 см⁻¹, где это колебание локализовано в основном на связи Si–Cl_{ax} с существенным вкладом колебания O→Si. Сильное смешивание форм колебаний $\nu(O \rightarrow Si)$ и $\nu(Si-Cl)$ обусловлено как близостью частот этих движений, так и сильным кинематическим взаимодействием двух связей аксиального фрагмента тригональной бипирамиды атома Si, являющихся почти коллинеарными.

Таблица 2. Энергии возмущения второго порядка $E^{(2)}$ для орбитальных взаимодействий двух НЭП (O1 и O2) атома кислородаЭП атома кислорода C=O группы с σ^* -орбиталями связей Si–Cl и C–N, и НЭП атомов азота с σ^* -орбиталями связей C=O и C–N; топологические параметры электронной плотности в критических точках $\rho(r_c)$, $\nabla^2\rho(r_c)$, (a.u.), и энергии O→Si связей ($E_{O\rightarrow Si}$, ккал/мол)

Молекула	$l_{O\rightarrow Si}$	E^2 , ккал/моль			$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$E_{O\rightarrow Si}$	
		$n_{O1\rightarrow\sigma^*_{Si-Cl1}}$	$n_{O1\rightarrow\sigma^*_{N1-C}}$	$n_{N1\rightarrow\sigma^*_{N2-C}}$				
1a	2.346	6.87	5.02	–	0.0351	0.0477	9.29	
		–	11.39	34.01				
		16.43	18.08	–				
		–	–	33.53				
1a (ДМСО)	1.928	4.73	8.44	–	0.0704	0.2999	36.86	
		–	2.22	–				
		–	74.84	85.34				
		–	–	–				
3a	2.314	7.07	5.17	–	0.0356	0.0472	9.43	
		–	–	37.35				
		16.00	11.12	–				
		–	17.77	35.63				
3a (ДМСО)	1.892	4.89	8.53	–	0.0723	0.3251	38.46	
		–	2.31	–				
		–	73.17	85.28				
		–	–	–				
4a	2.507	5.46	2.27	–	0.0262	0.0505	5.84	
		3.11	–	56.40				
		2.753	6.60	16.01				–
		1.50	18.87	55.12				–
4a (ДМСО)	1.965	4.34	7.90	–	0.0622	0.2271	30.03	
		1.53	1.71	–				
		3.048	–	76.41				83.32
		–	–	–				–
4b	2.362	6.38	4.78	–	0.0329	0.0484	8.22	
		–	–	36.10				
		13.63	11.99	–				
		–	18.49	33.94				
4b (ДМСО)	1.919	4.57	8.45	–	0.0682	0.2861	34.94	
		–	2.20	–				
		–	75.63	82.43				
		–	–	–				

При расчетах в полярной среде (ДМСО) на примере молекул **1a** и **1b** с пента- и тетракоординированным атомом кремния показано, что по сравнению с расчетом в газе значение относительной энергии ΔE_{ZPE} между ними увеличилось на 3.82 ккал/мол (табл. 1). Геометрические параметры и частоты колебаний, характеризующие координационный узел, в этих условиях существенно изменяются по сравнению с рассчитанными в газе. Дативные связи $O \rightarrow Si$ в молекулах **1a–3a** и **4b** укорачиваются на 0.42–0.48 Å, в молекуле **4a** длина более короткой связи уменьшается на 0.54 Å, а более длинной увеличивается на 0.30 Å. Разница в их длинах достигает 1.08 Å вместо 0.25 Å при расчете в газе. В соответствии с укорочением связей $O \rightarrow Si$ происходит удлинение связей $Si-Cl$ на 0.3–0.4 Å молекул **1a–3a**, **4b** и у **4a** при более короткой связи $O \rightarrow Si$. Связь $Si-Cl^2$ в молекуле **4a** при более длинной дативной связи $O \rightarrow Si$ остается неизменной. Сильное укорочение, а, следовательно, упрочнение связей $O \rightarrow Si$ в полярной среде у всех молекул с пентакоординированным атомом кремния приводит к удлинению связей $C=O$ на 0.04 Å и укорочению связей $C-N$ на 0.02 Å, т. е. соответственно к уменьшению и увеличению их порядка. Это находит отражение в понижении частот колебаний $\nu_{as}(C=O, N-C-N)$ на 58–67 cm^{-1} и повышении $\nu_{as}(N-C-N)$ на 48–61 cm^{-1} , приводящих к их инверсии (табл. 1).

Анализ орбитальных взаимодействий фрагментов координационного узла выполнен с использованием приближения натуральных связевых орбиталей (NBO) [40, 41]. Энергии возмущения второго порядка $E^{(2)}$ (ккал/моль) были рассчитаны для взаимодействий неподеленных электронных пар НЭП атома кислорода карбонильной группы с σ^* -орбиталями аксиальных связей $Si-Cl_{ax}$ и связей $C-N$, включающих атом углерода группы $C=O$, а также для взаимодействий НЭП атомов азота с σ^* -орбиталями связей $C=O$ и $C-N$ (табл. 2). При переходе от расчета молекул с внутримолекулярной дативной связью $C=O \rightarrow Si$ в газе к расчету в полярной среде энергии взаимодействия $n_O \rightarrow \sigma_{Si-Cl}^*$ понижаются от ~20 до ~5 ккал/моль, что соответствует удлинению связи Si^1-Cl . Увеличение порядка связей $C-N$ происходит при повышении энергий взаимодействия $n_O \rightarrow \sigma_{C-N}^*$ и $n_{N2} \rightarrow \sigma_{C-N}^*$ от 10–20 до 73–76 и от 33–55 до 82–85 ккал/моль соответственно.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 93 № 5 2023

Анализ природы внутримолекулярных дативных связей $C=O \rightarrow Si$ в молекулах **1a–3a** и **4a**, **б** выполнен в приближении QTAIM [42] с использованием программы AIM2000–A [43]. Найдены связевые критические точки (ВСТ) и их топологические свойства: электронная плотность $\rho(r_c)$, лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(r_c)$ и плотность полной энергии $H(r_c)$ (табл. 2). Энергии этих связей рассчитаны по уравнению (1)

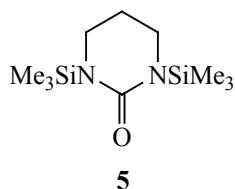
$$E = \frac{1}{2}V_c; V_c - \frac{1}{4}\nabla^2\rho(r_c) - 2G_c, \quad (1)$$

где G_c плотность локальной кинетической энергии [44].

Топологические свойства их ВСТ молекул **1a–3a** и **4a**, **б**, рассчитанных в газе [значения $\rho(r_c) < 0.05$ а. е., положительные значения $\nabla^2\rho(r_c)$ и отрицательные значения $H(r_c)$] являются свидетельством взаимодействий закрытых оболочек с частично ковалентным характером. Энергии дативных связей у молекул **1a–3a** и **4b** находятся в достаточно узком интервале 8.22–9.43 ккал/мол, как и их длины 2.314–2.362 Å. Более низкое значение $E_{O \rightarrow Si}$ 5.8 ккал/моль отвечает большей длине связи $O \rightarrow Si$ 2.507 Å у молекулы **4a**. При расстоянии $O \cdots Si$ в этой молекуле, равном 2.753 Å, между атомами кислорода и кремния ВСТ не образуется. У молекул, рассчитанных в полярной среде ДМСО, энергии связей $O \rightarrow Si$ увеличиваются до 30.03–38.46 ккал/моль при соответствующем их укорочении. Значение $\rho(r_c) > 0.05$ а. е. и также положительные значения $\nabla^2\rho(r_c)$ и отрицательные значения $H(r_c)$ указывают на ковалентный характер этих связей [45–47].

Экспериментально влияние среды на способность атома кремния к пентакоординации в N-силлилметилированных циклических мочевинах **2** и **4** изучалось методом ИК спектроскопии. Спектры этих соединений зарегистрированы в твердом и жидком состояниях, а также в растворах органических растворителей (гептан, циклогексан, дихлорметан, d_5 -пиридин) при варьировании температуры в интервале 64––133°C. Особое внимание при этом уделялось вопросу о возможности существования стабильных форм **4a** и **4b** соединения **4**. В качестве модельного соединения со свободной

Схема 3.



карбонильной группой использовали *N,N'*-бис-(триметилсилил)-*N,N'*-пропиленмочевину **5**.

В ИК спектрах соединения **5** в области 1550–1615 см^{-1} присутствуют интенсивные полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$, положение максимумов которых зависит от среды, и наиболее высокое значение $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1615 см^{-1} наблюдается в спектре раствора в гептане, а низкое (1595 см^{-1}) – в дихлорметане. Колебанию $\nu(\text{C}-\text{N})$ соответствуют интенсивные полосы при 1480–1490 см^{-1} . В ИК спектрах соединений **2** и **4** в области 1560–1620 см^{-1} находятся интенсивные дублетные полосы. Для растворов в циклогексане значения их максимумов наблюдаются при 1594, 1564 для соединения **2** и 1598, 1563 см^{-1} для соединения **4**. Можно полагать, что дублет обусловлен присутствием в растворах равновесных смесей молекул как с карбонильной группой, участвующей в координации с атомом кремния, так и со свободной группой $\text{C}=\text{O}$. Однако анализ ИК спектров растворов этих соединений в широком интервале температур (от 12 до 64°C в циклогексане и от 18 до –133°C в дихлорметане) показал, что никакого изменения соотношений интенсивностей компонент дублета в этой области спектра и появления новых полос не наблюдается. Кроме того, в области 1480–1550 см^{-1} нет интенсивных полос, сопоставимых с поглощением карбонильной группы. Отсюда следует, что более высокочастотные полосы дублетов (1594–1604 см^{-1}) соответствуют поглощению карбонильных групп, вовлеченных в координацию с атомом кремния, а низкочастотные компоненты (1563–1571 см^{-1}) обусловлены валентными колебаниями с преимущественным вкладом $\nu(\text{C}-\text{N})$. Спецификой образования внутримолекулярных связей $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$ в соединениях **2** и **4** является очень сильное повышение этих частот по сравнению с модельным соединением **5**, где они находятся в интервале 1480–1487 см^{-1} . Это качественно согласуется с результатами расчетов ча-

стот и форм нормальных колебаний молекул **1a–3a** и **1b–3b** (табл. 1). Смещение частоты поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ группы в результате внутримолекулярной координации существенно меньше $\nu(\text{C}-\text{N})$. Однако соединение **5** не является прямым аналогом соединений **2** и **4** со свободными группами $\text{C}=\text{O}$, поскольку отсутствие метиленовых мостиков между атомами азота и тяжелыми атомами кремния в молекуле **5** может приводить к их непосредственной механической связи. В результате эффект тяжелого атома, передаваясь карбонильной группе способен вызывать низкочастотное смещение $\nu(\text{C}=\text{O})$. Отсутствие температурной зависимости в положении максимумов и интенсивности полос колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{C}-\text{N})$, наблюдаемых в спектрах растворов соединения **4**, вряд ли свидетельствует о существовании соединения **4** исключительно в одной из форм **4a** или **4b**, поскольку вычисленные значения частот обеих форм достаточно близки (табл. 1).

Аргументом в пользу того, что в молекулах **2** и **4** реализуется внутримолекулярная дативная связь $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$ явились результаты изучения их взаимодействия с дейтерированным пиридином, способным к конкурентному комплексообразованию с атомом кремния. Для ИК спектров растворов соединений **2** и **4** в Ru-d_5 и в дихлорметане с добавками Ru-d_5 характерно наличие четырех полос в области 1500–1620 см^{-1} . Полосы поглощения 1625, 1507 соединения **2** и 1617, 1509 см^{-1} соединения **4**, очевидно, соответствуют преимущественно колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{C}-\text{N})$ в молекулах со свободными карбонильными группами, появившимися в результате разрыва пиридином внутримолекулярных дативных связей $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$. В термодинамическом равновесии с ними находятся молекулы соединений с группами $\text{C}=\text{O}$, участвующими в образовании дативной связи. Полосы 1595, 1575 соединения **2** и 1586, 1575 см^{-1} соединения **4** соответствуют колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{C}-\text{N})$ этих молекул. Изменение температуры раствора соединения **2** в CH_2Cl_2 с добавками Ru-d_5 приводит к перераспределению интенсивностей полос в области 1500–1620 см^{-1} . При –8°C в их сложном контуре имеется высокочастотная компонента при 1618 см^{-1} , которая с понижением температуры до –133°C практически исчезает. Наблюдаемый температурный ход полностью обратим. При нагревании раствора в

спектре вновь появляются полосы свободных карбонильных групп ($\sim 1618 \text{ см}^{-1}$), принадлежащих менее стабильным молекулам, являющимся, по всей вероятности, комплексами с Pu-d_5 .

В области $500\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ ИК спектров расположены полосы валентных колебаний $\nu(\text{Si-Cl})$ соединений как тетра-, так и пентакоординированного кремния. Известно, что широкая, средней интенсивности, полоса $\nu(\text{Si-Cl})$ в спектре соединения тетракоординированного кремния – триметилхлорсилане имеет максимум 487 см^{-1} для газообразного состояния и 467 см^{-1} для жидкого вещества [48, 49]. В случае комплексных соединений гексакоординированного кремния ($\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{Pu}$) характерно смещение этих частот до $324\text{--}280 \text{ см}^{-1}$ и сильное смешивание форм колебаний $\nu(\text{Si-Cl})$ и $\nu(\text{Si-N})$ (387 см^{-1}) [50].

В ИК спектре раствора соединения **2** в циклогексане присутствует триплетная полоса, состоящая из широких полос с максимумами $370, 333, 318 \text{ см}^{-1}$. Других полос в интервале от 366 до 580 см^{-1} в спектре не обнаружено. По всей вероятности, наблюдаемое поглощение обусловлено смешанными по форме колебаниями с максимальным участием связей Si-Cl и $\text{O}\rightarrow\text{Si}$. Сдвиг в низкочастотную область полосы колебания $\nu(\text{Si-Cl})$ ($\sim 480 \text{ см}^{-1}$), характерного для тетракоординированного атома кремния, соответствует наличию внутримолекулярной дативной связи $\text{C=O}\rightarrow\text{Si}$ с атомом хлора в аксиальном положении тригонально-бипирамидального окружения кремния. Наблюдаемое понижение частот $\nu(\text{Si-Cl})$ согласуется с данными, полученными при расчете колебательного спектра молекул **2a** и **2b**.

Информативной явилась область $500\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ и для соединения **4**, которое может существовать в трех формах (**4a–b**) (схема 2). В низкочастотном ИК спектре этого соединения в растворе циклогексана, кроме полос $380, 337, 300 \text{ см}^{-1}$, обусловленных колебаниями связи Si-Cl в молекулах **4a** и/или **4b** с дативной связью $\text{C=O}\rightarrow\text{Si}$, присутствует триплет полос $484, 476, 450 \text{ см}^{-1}$. Уменьшение интенсивности полосы 476 см^{-1} при добавлении в раствор пиридина свидетельствует о том, что она обусловлена колебанием $\nu(\text{Si-Cl})$ в молекулах **4b**, где один из атомов кремния тетракоординирован. Доля таких молекул уменьшается в связи с тем, что часть их вступает в комплексообразование с пири-

дином. Понижение температуры раствора соединения **4** в дихлорметане до -133°C приводит к постепенному перераспределению интенсивностей полос 476 и 450 см^{-1} в пользу последней. Температурный ход полностью обратим. Изменение температуры жидкого образца этого соединения от 25 до -133°C приводит к подобной картине. Полоса при 450 см^{-1} , являющаяся низкочастотным плечом на спаде полосы 468 см^{-1} при комнатной температуре, с понижением температуры становится явно выраженной и сопоставимой по интенсивности с полосой 468 см^{-1} . Ее поведение можно объяснить конформационной неоднородностью соединения **4**. При этом полоса при 450 см^{-1} характеризует менее стабильную форму **4a**, у которой, согласно расчету, одна из частот колебания $\nu(\text{Si-Cl})$ ниже, чем частота, относящаяся к тетракоординированному атому кремния молекулы **4b**, а другая выше, чем относящаяся к атому, участвующему в дативном связывании (табл. 1).

Таким образом, квантово-химический расчет (O-Si)-хелатных форм (с пентакоординированным атомом кремния) и открытых форм (с тетракоординированным атомом) кремния N-силилметилированных производных N,N'-пропиленмочевины в изолированном состоянии (газе) на B3LYP/6-311++G(d,p) уровне теории показал, что критерием образования внутримолекулярной дативной связи $\text{C=O}\rightarrow\text{Si}$ является низкочастотный сдвиг валентного колебания $\nu_{\text{as}}(\text{C=O}, \text{N-C-N})$ с более высоким вкладом колебания связи C=O и высокочастотный сдвиг колебания, в которое больший вклад дает колебание $\nu_{\text{as}}(\text{N-C-N})$. В полярной среде (ДМСО), благодаря сильному увеличению высокочастотного сдвига происходит инверсия частоты этих колебаний, проявляющаяся в ИК спектрах в области $1560\text{--}1620 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаемые как теоретически, так и экспериментально смещения частот колебаний объясняются понижением порядка связей C=O и его повышением у связей C-N . Усиление этого эффекта при повышении полярности среды связано с увеличением энергии возмущения второго порядка $E^{(2)}$ орбитальных взаимодействий НЭП атома кислорода карбонильной группы с σ^* -орбиталями связей C-N^1 $n_{\text{O}}\rightarrow\sigma_{\text{N}^1\text{-C}}^*$ от $10\text{--}18$ до $73\text{--}76$ ккал/моль и НЭП атомов азота N^2 с σ^* -орбиталями связей C-N^1 $n_{\text{N}^2}\rightarrow\sigma_{\text{C-N}^1}^*$ от $34\text{--}37$ до $82\text{--}85$ ккал/моль. Вопрос о возможности существо-

вания стабильных форм **4a** и **4b** удалось решить на основании анализа его ИК спектров в области 500–200 см⁻¹ в жидком состоянии, в растворах в циклогексане, дихлорметане и при добавлении пиридина-*d*₅ при варьировании температуры в интервале 64–133°C. Уменьшение интенсивности полосы при 476 см⁻¹ в результате добавления пиридина-*d*₅ в раствор свидетельствует о ее принадлежности колебанию ν(Si–Cl) в молекулах **4b**, где один из атомов кремния тетракоординирован. Увеличение интенсивности полосы ν(Si–Cl) при 450 см⁻¹ в спектрах жидкого соединения **4** и его раствора в дихлорметане происходит с понижением температуры. В соответствии с данными колебательного расчета это является свидетельством принадлежности наблюдаемой полосы менее стабильной форме **4a**, которая существует наряду с формой **4b** и определяет неоднородность соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений описан в работах [29, 51]. ИК спектры соединений **2** и **4** зарегистрированы в растворах органических растворителей (циклогексан, дихлорметан, пиридин-*d*₅) при варьировании температуры от 12 до 64°C в циклогексане и от 18 до –187°C в дихлорметане. Спектры твердого образца **2** записаны в вазелиновом масле, а жидкого соединения **4** – в микрослое.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием программы Gaussian 09 [52], гибридного функционала B3LYP [53, 54] и базисного набора 6-311G++(d,p) [55] при полной оптимизации геометрии молекул и расчете их колебательных спектров. Принадлежность стационарных точек к минимумам доказана положительными значениями гессиана. Относительные энергии с ZPE коррекцией (ΔE_{ZPE}) рассчитаны по отношению к наиболее стабильным формам. Для учета эффекта полярности среды использовали формализм интегральных уравнений модели поляризуемого континуума (IEF-PCM) с ДМСО в качестве растворителя.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лазарева Наталья Федоровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0877-9656>

Чипанина Нина Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6073-1786>

Ознобихина Лариса Петровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0499-4842>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Г.А. Гавриловой за регистрацию низкочастотной области ИК спектров. Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volz N., Clayden J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. N 51. P. 12148. doi 10.1002/anie.201104037
2. Delebecq E., Pascault J.-P., Boutevin B., Ganachaud F. // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. N 1. P. 80. doi 10.1021/cr300195n
3. Dydio P., Lichosyta D., Jurczak J. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40. N 5. P. 2971. doi 10.1039/C1CS15006E
4. Singh R.K., Rajavelu K., Montag M., Schechter A. // *Energy Technology.* 2021. Vol. 9. N 8. 2100017. doi 10.1002/ente.202100017
5. Wang F., Ma S., Zhang D., Cooks R.G. // *J. Phys. Chem. (A).* 1998. Vol. 102. N 17. P. 2988. doi 10.1021/jp9804493
6. Pontes R.M., Basso E.A. // *J. Phys. Chem. (A).* 2010. Vol. 114. N 22. P. 6423. doi 10.1021/jp101524y
7. Olah G.A., Prakash G.K.S., Rasul G. // *J. Phys. Chem. (C).* 2008. Vol. 112. N 21. P. 7895. doi 10.1021/jp711727c
8. Clayden J., Hennecke U., Vincent M.A., Hillier I.H., Helliwell M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. Vol. 12. N 45. P. 15056. doi 10.1039/c0cp00571a
9. Bryantsev V.S., Firman T.K., Hay B.P. // *J. Phys. Chem. (A).* 2005. Vol. 109. N 5. P. 832. doi 10.1021/jp0457287
10. Laurence C., Graton J., Berthelot M., Besseau F., Le Questel J.-Y., Lucon M., Ouvrard C., Planchat A., Renault E. // *J. Org. Chem.* 2010. Vol. 75. N 12. P. 4105. doi 10.1021/jo100461z
11. Molina P., Zapata F., Caballero A. // *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117. N 15. P. 9907. doi 10.1021/acs.chemrev.6b00814
12. Turner D.R., Paterson M.J., Steed J.W. // *J. Org. Chem.* 2006. Vol. 71. N 4. P. 1598. doi 10.1021/jo052339f

13. *Khansari M.E., Johnson C.R., Basaran I., Nafis A., Wang J., Leszczynski J., Hossain Md.A.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 23. P. 17606. doi 10.1039/C5RA01315A
14. *Dey S.K., Basu A., Chutia R., Das G.* // RSC Adv. 2016. Vol. 6. N 32. P. 26568. doi 10.1039/C6RA00268D
15. *Schiller J., Pérez-Ruiz R., Sampedro D., Marqués-López E., Herrera R., Díaz D.* // Sensors. 2016. Vol. 16. N 5. P. 658. doi 10.3390/s16050658
16. *Manna U., Kayal S., Nayak B., Das G.* // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. N 35. P. 11956. doi 10.1039/C7DT02308A
17. *Kondo S., Masuda J., Komiyama T., Yasuda N., Takaya H., Yamanaka M.* // Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25. N 71. P. 16201. doi 10.1002/chem.201904241
18. *Manna U., Nayak B., Das G.* // Cryst. Growth Des. 2016. Vol. 16. N 12. P. 7163. doi 10.1021/acs.cgd.6b01370
19. *Chuit C., Corriu R.J.P., Reye C., Young J.C.* // Chem. Rev. 1993. Vol. 93. N 4. P. 1371. doi 10.1021/cr00020a003
20. *Негребецкий В.В., Бауков Ю.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 11. С. 1912; *Negrebetsky V.V., Baukov Yu.I.* // Russ. Chem. Bull. 1997. Vol. 46. N 11. P. 1807. doi 10.1007/BF02503766
21. *Kost D., Kalikhman I.* In: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* / Eds Z. Rappoport, Y. Apeloig. Chichester: Wiley, 1998. Vol. 2. P. 1339.
22. *Николин А.А., Негребецкий В.В.* // Усп. хим. Т. 83. № 9. С. 848; *Nikolin A.A., Negrebetsky V.V.* // Russ. Chem. Rev. 2014. Vol. 83. N 9. P. 848. doi 10.1070/RC2014v083n09ABEH004385
23. *Корлюков А.А.* // Усп. хим. 2015. Т. 84. № 4. С. 422; *Korlyukov A.A.* // Russ. Chem. Rev. 2015. Vol. 84. N 4. P. 422. doi 10.1070/RCR4466
24. *Пудовик М.А., Кибардина Л.К., Пудовик А.Н.* // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 4. С. 650; *Pudovik M.A., Kibardina L.K., Pudovik A.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2000. Vol. 70. N 4. P. 650.
25. *Bassindale A.R., Glynn S.J., Taylor P.G., Auner N., Herrschaft B.* // J. Organometal. Chem. 2001. Vol. 619. N 1–2. P. 132. doi 10.1016/S0022-328X(00)00562-3
26. *Пудовик М.А., Кибардина Л.К., Пудовик А.Н.* // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 6. С. 971; *Pudovik M.A., Kibardina L.K., Pudovik A.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2004. Vol. 74. N 6. P. 971. doi 10.1023/B:RUGC.0000042443.05630.9c
27. *Hwu J.R., King K.Y.* // Chem. Eur. J. 2005. Vol. 11. N 13. P. 3805. doi 10.1002/chem.200401321
28. *Sidorkin V.F., Belogolova E.F., Pestunovich V.A.* // Chem. Eur. J. 2006. Vol. 12. N 7. P. 2021. doi 10.1002/chem.200500498
29. *Лазарева Н.Ф., Лазарев И.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. Т. 63. № 9. С. 2081; *Lazareva N.F., Lazarev I.M.* // Russ. Chem. Bull. 2014. Vol. 63. N 9. P. 2081. doi 10.1007/s11172-014-0705-5
30. *Pestunovich V.A., Albanov A.I., Pogozhikh S.A., Ovchinnikov Yu.E., Lazareva N.F.* // J. Mol. Struct. 2012. Vol. 1024. P. 136. doi 10.1016/j.molstruc.2012.05.017
31. *Lazareva N.F., Sterkhova I.V., Albanov A.I.* // J. Organometal. Chem. 2018. Vol. 867. P. 62. doi 10.1016/j.jorganchem.2018.01.040
32. *Chipanina N.N., Lazareva N.F., Aksamentova T.N., Nikonov A.Yu., Shainyan B.A.* // Organometallics. 2014. Vol. 33. N 10. P. 2641. doi 10.1021/om500349s
33. *Lazareva N.F., Alekseev M.A., Sterkhova I.V.* // Mendeleev Commun. 2022. Vol. 32. N 5. P. 686. doi 10.1016/j.mencom.2022.09.040
34. *Фролов Ю.Л., Воронков М.Г.* // Металлорг. хим. 1990. Т. 3. № 4. С. 1038.
35. *Frolov Yu.L., Voronkov M.G., Gavrilova G.A., Chipanina N.N., Gubanova G.A., D'yakov V.M.* // J. Organometal. Chem. 1983. Vol. 244. N 2. P. 107. doi 10.1016/S0022-328X(00)98589-9
36. *Gavrilova G.A., Chipanina N.N., Frolov Yu.L., Gubanova L.I.* // J. Organometal. Chem. 1991. Vol. 418. N 3. P. 291. doi 10.1016/0022-328X(91)80214-5
37. *Бауков Ю.И., Крамарова Е.П., Шупов А.Г., Оленева Г.И., Артамкина О.Б., Албанов А.И., Воронков М.Г., В.А. Пестунович* // ЖОХ. 1989. Т. 59. Вып. 1. С. 127.
38. *Auner N., Probst R., Hahn F., Herdtweck E.* // J. Organometal. Chem. 1993. Vol. 459. N 1–2. P. 25. doi 10.1016/0022-328X(93)86053-K
39. *Berlekamp U.H., Jutzi P., Mix A., Neumann B., Stammler H.-G., Schoeller W.W.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. Vol. 38. N 13–14. P. 2048. doi 10.1002/(SICI)1521-3773(19990712)38:13/14<2048::AID-ANIE2048>3.0.CO;2-C
40. *Weinhold F., Landis C.R.* Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
41. *Glendening E.D., Reed A.E., Carpenter J.E., Weinhold F.* NBO Version 3.1. Pittsburg, PA, CT: Gaussian, Inc. 2003.
42. *Bader R.F.W.* // Acc. Chem. Res. 1985. Vol. 18. N 1. P. 9. doi 10.1021/ar00109a003
43. *Biegler-Konig F., Schonbohm J., Bayles D.* // J. Comput. Chem. 2001. Vol. 22. N 5. P. 545. doi 10.1002/1096-987X(20010415)22:5<545::AID-JCC1027>3.0.CO;2-Y
44. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 285. N 3–4. P. 170. doi 10.1016/S0009-2614(98)00036-0
45. *Cremer D., Kraka E.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1984. Vol. 23. N 8. P. 627. doi 10.1002/anie.198406271

46. Cremer D., Kraka E. // *Croat. Chem. Acta*. 1984. Vol. 57. N 6. P. 1259.
47. Olsson L., Ottosson C.-H., Cremer D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. Vol. 117. N 28. P. 7460. doi 10.1021/ja00133a019
48. Чумаевский Н.А. Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IYB и YB групп. М.: Наука, 1977.
49. Дернова В.С., Ковалев И.Ф. Колебательные спектры элементов IYB-группы. Саратов: Саратовск. унив., 1979.
50. Beattie I.R., Gilson T.R., Ozin G.A. // *J. Chem. Soc. (A)*. 1968. P. 2772. doi 10.1039/J19680002772
51. Pestunovich, V.A., Lazareva, N.F. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2007. Vol. 43. N 2. P. 187. doi 10.1007/s10593-007-0030-0
52. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09*, revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
53. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
54. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. (B)*. 1988. Vol. 37. N 2. P. 785. doi 10.1103/PhysRevB.37.785
55. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72. P. 650. doi 10.1063/1.438955

***N*-(Chlorodimethylsilyl)methylated Derivatives of *N,N'*-Propyleneurea. IR Spectra Analysis and Quantum-Chemical Calculations**

N. N. Chipanina^a, L. P. Oznobikhina^a, and N. F. Lazareva^{a,*}

^a A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia
*e-mail: nataly_lazareva@irioch.irk.ru

Received March 23, 2023; revised April 20, 2023; accepted April 22, 2023

The IR spectra of *N*-silylmethylated derivatives of *N,N'*-propyleneurea in solvents of different polarity were studied in a wide temperature range. The DFT method was used to perform quantum chemical calculations of geometric, energy and spectral characteristics of these compounds in isolated state (gas) and polar medium (DMSO). Analysis and comparison of these results made it possible to evaluate the influence of the environment on the criteria for the formation and strength of intramolecular dative C=O→Si bonds. The dependence of the dative bond O→Si and the order of the bonds C=O and C–N, including of the carbon atom of the C=O group, on the interaction energy of the LEP of the oxygen atom of the carbonyl group with σ*-orbitals of axial Si–Cl_{ax} and C–N bonds, as well as interactions of LEP of nitrogen atoms with σ*-orbitals of the C=O and C–N bonds.

Keywords: *N,N'*-propyleneurea, (O–Si)-chelates, quantum-chemical calculations, IR spectroscopy