

Исследование реакций лабильных силиленов методом матричной ИК-спектроскопии*

С. Е. Боганов, В. М. Промыслов, И. В. Крылова,
П. Г. Шангин, М. А. Сыроешкин, М. П. Егоров

Методом матричной ИК-спектроскопии в матрицах аргона при ~10 К стабилизированы и охарактеризованы комплексы SiCl_2 с CO_2 и CO . Комплекс $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ является первым экспериментально зарегистрированным комплексом силиленов с CO_2 . Показано, что в условиях матрицы он находится в фотохимическом равновесии с комплексом $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$, которое сильно смещено в сторону $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$. Зарегистрированный комплекс $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ с координацией силилена по атому С является первым неклассическим карбонильным комплексом силиленов. Обнаружен также первый комплекс с координацией силиленов по атому О молекулы CO – комплекс $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{OC}$. Методом матричной ИК-спектроскопии изучены фотохимические превращения одного из простейших лабильных силиленов – диметоксисилилена, $\text{Si}(\text{OMe})_2$, выявлены все его конформеры, подтверждено, что единственным продуктом его фотоизомеризации является лабильный метилметоксисиланон, $\text{Me}(\text{MeO})\text{Si}=\text{O}$. Методами квантовой химии изучены поверхности потенциальной энергии экспериментально исследованных систем.

Ключевые слова: дихлорсилилен, диметоксисилилен, монооксид углерода, диоксид углерода, комплексы, дихлорсиланон, метилметоксисиланон, конформеры, матричная ИК-спектроскопия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-29-08042).

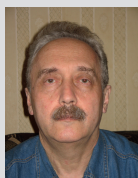
Введение

Метод матричной ИК-спектроскопии – один из наиболее информативных методов изучения короткоживущих химических интермедиатов [1]. Он заключается в изоляции отдельных молекул лабильного интермедиата в среде твердого инертного вещества (матрице), в качестве которого обычно используются благородные газы или азот при криогенных температурах (10–15 К или ниже), и регистрации ИК-спектров полученных образцов. Низкие температуры обеспечивают жесткость матриц, исключающую диффузию изолированных молекул и, значит,

межмолекулярные взаимодействия с другими изолированными молекулами, что определяет возможность неограниченно долгого их существования в неизменном виде. Кроме того, низкая подвижность изолированных молекул и низкие температуры приводят к тому, что в ИК-спектрах матрично-изолированных веществ полосы крайне узки. Благодаря этому удается, например, выявлять полосы, принадлежащие отдельным изотопомерам, или исследовать слабые межмолекулярные взаимодействия, приводящие к небольшим (в несколько см^{-1}) смещениям колебательных полос. Контролируемый отогрев матриц до температур, при которых начинается диффузия изолированных молекул ($\sim(\frac{1}{3} \div \frac{1}{2})T_{\text{пл}}$ матричного вещества), позволяет зафиксировать моно- и бимолекулярные реакции, протекающие с низкими барьерами активации (до ~4 ккал/моль). Облучение матриц светом в различных областях спектра позволяет наблюдать фотохимические превращения исследуемых молекул.



БОГАНОВ
Сергей Евгеньевич
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН



ПРОМЫСЛОВ
Владимир Мордкович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН



КРЫЛОВА
Ирина Витальевна
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН



ШАНГИН
Павел Германович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН



СЫРОЕШКИН
Михаил Александрович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН



ЕГОРОВ
Михаил Петрович
академик,
директор Института
органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН

В рамках проведенного нами исследования свойств и реакционной способности внутри- и межмолекулярных комплексов производных элементов подгруппы углерода с использованием метода матричной ИК-спектроскопии были впервые стабилизированы комплексы лабильного дихлорсилилена, SiCl_2 , с CO_2 и CO , а также выявлены и охарактеризованы все конформеры и изучены фотопревращения еще одного короткоживущего силилена – диметоксисилилена, $\text{Si}(\text{OMe})_2$.

Экспериментальная часть

В работе использованы Ar (99.998%, Московский коксогазовый завод) в качестве матричного вещества, CO ($\geq 99.9\%$, ООО БК Групп) и CO_2 (99.995%, Linde Gas Россия) в качестве реагентов для получения комплексов SiCl_2 . В качестве предшественников SiCl_2 использовали Si_2Cl_6 (HCDS, 98%, Импульс) и 1,1-дихлоро-1-силациклопент-3-ен (DCSCP), полученный по известной методике из (Z)-1-хлор-4-трихлорсиллбут-2-ена [2], синтезированного при взаимодействии HSiCl_3 с (Z)-1,4-дихлорбут-2-еном в присутствии Et_3N и CuCl [2]. В качестве предшественников $\text{Si}(\text{OMe})_2$ использовали $\text{Si}_2(\text{OMe})_4$ (HMDS, 99%, ABCR) и 1,1-диметокси-1-силациклопентен-3 (DMSCP), полученный из DCSCP по описанной методике [3].

Матрицы получали осаждением Ar или смесей Ar с CO или CO_2 заданного состава и продуктов вакуумного пиролиза предшественника на охлажденную до 10–12 К зеркальную медную подложку, расположенную внутри вакуумного криостата (остаточное давление $\sim 10^{-6}$ Торр). Температура подложки измерялась с помощью температурного контроллера Lake Shore Model 330-11 (Lake Shore Cryotronics, Inc.) в комбинации с кремниевым диодом DT-470-SD12, закрепленным на подложке. Криостат был снабжен окнами из KBr для ИК-измерений и CaF_2 для облучения матриц УФ и видимым светом. Охлаждение подложки осуществляли с помощью микрокриогенной системы Displex CSW-208R (APD Cryogenics, Inc.). Молярное соотношение смесей $\text{CO}:\text{Ar}$ и $\text{CO}_2:\text{Ar}$ варьировали в пределах (2–50):1 000. Типичное время осаждения матриц составляло 2 ч, скорость осаждения – 7 ммоль/ч.

Пиролиз предшественников проводили в кварцевом реакторе с внешним и внутренним диаметрами 6 и 4 мм и длиной нагреваемой зоны 100 мм, присоединенным непосредственно к криостату. Реактор нагревали с помощью нихромовой спирали. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Температуры пиролиза составляли 915–940 °C для HCDS, 990–1 000 °C для DCSCP, 550–830 °C для HMDS, 950–970 °C для DMSCP. Давление предшественника в реакторе при пиролизе не превышало 10^{-2} Торр. С учетом стехиометрии распада предшественников, молярное соотношение $\text{SiR}_2:\text{Ar}$ принимали равным молярному отношению сопутствующих продуктов распада (1,3-бутадиена, SiCl_4 или $\text{Si}(\text{OMe})_4$) к Ar и варьирова-

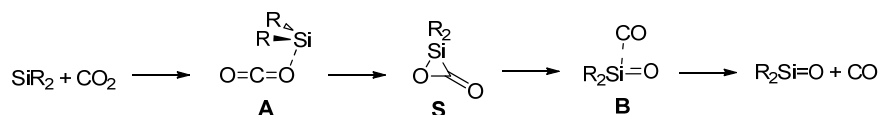
ли в пределах (1–3):1 000. Отогрев матриц проводили нагреванием их до 25–40 К, выдержкой при этой температуре в течение нескольких минут и последующим охлаждением до 10–12 К. Фотолиз матриц осуществляли с помощью ртутной лампы высокого давления ДРШ-500 (500 Вт) с водяным фильтром и набором стеклянных отрезающих фильтров. ИК-спектры матриц регистрировались при температуре матриц 10–12 К на ИК-Фурье-спектрометре IFS 113v (Bruker) с разрешением 0.5 см^{-1} по схеме отражения.

Теоретический анализ поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) изученных систем проведен методом G4(MP2) (включающим оптимизацию геометрии и расчет колебательных частот методом B3LYP/GTbas3) [4] с использованием программного пакета Gaussian 09 [5].

Комплекс SiCl_2 с CO_2

Активация малых молекул с использованием производных элементов подгруппы углерода, в частности, силиленов, является активно развивающимся направлением современной металлоорганической химии, поскольку использование вместо производных переходных металлов относительно недорогих и менее опасных для окружающей среды соединений в качестве катализаторов для получения ценных химических продуктов является весьма привлекательным [6]. Диоксид углерода CO_2 – один из парниковых газов, проблема утилизации которого крайне актуальна. Было показано, что силилены активно реагируют с CO_2 , давая продукты, структура которых предполагает в качестве первой стадии отрыв силиленом атома кислорода от молекулы CO_2 с образованием соответствующего силанона и CO (см., например, [7–9]). Подробно механизм взаимодействия силиленов с CO_2 экспериментально не изучался. Квантово-химические расчеты, проведенные для простейшего силилена SiH_2 [10] и 2,2,5,5-тетрасилл-1-сила-

циклопент-1-илидена [7], прототипа одного из стабильных силиленов, показали, что отрыв кислорода является не элементарным актом, а многостадийной реакцией, протекающей через промежуточное образование двух комплексов (А и В) и силаоксиранона S:



Энергетические диаграммы реакций для обоих силиленов оказались весьма схожи, что указывает на единый путь превращения для силиленов различной активности. С целью детализации представлений о механизме взаимодействия силиленов с CO_2 нами предпринято изучение данной реакции методом матричной ИК-спектроскопии на примере одного из лабильных силиленов – SiCl_2 , методы получения которого в низкотемпературных матрицах хорошо разработаны [11].

При совместной конденсации SiCl_2 (генерируемого из каждого из предшественников, HCDS или DCSCP) со смесями CO_2/Ar в ИК-спектрах полученных матриц были зарегистрированы две полосы при 492.9 и 488.3 cm^{-1} [12], отличные от полос исходных реагентов (рис. 1). Данные полосы были заметны уже при молярных соотношениях $\text{SiCl}_2:\text{CO}_2:\text{Ar}=2:5:1\ 000$ или 1:10:1 000 и пропорционально увеличивались при увеличении концентрации SiCl_2 или CO_2 . Это указывает на их принадлежность продукту безактивационного (или почти безактивационного) взаимодействия SiCl_2 с CO_2 простейшего состава 1:1. Полосы располагались с низкочастотной стороны изотопно-расщепленной полосы $\nu_{\text{as}}(\text{SiCl})$ силилена, перекрываясь с ее слабыми компонентами при 492.7 ($^{29}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$) и 487.7 cm^{-1} ($^{30}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$). Соотношение их интегральных интенсивностей равнялось 3:2, а смещения их частот относительно частот основных компонент ($^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$ и $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$)

изотопно-расщепленной полосы $\nu_{\text{as}}(\text{SiCl})$ матрично-изолированного SiCl_2 были близкими и составляли –8.4 и –9.5 cm^{-1} . Эти факты указывают на принадлежность данных полос одной полосе $\nu_{\text{as}}(\text{SiCl})$ продукта, содержащего фрагмент SiCl_2 , электронная и геометрическая структуры которого мало отличаются от структуры свободного SiCl_2 и соответствуют наиболее интенсивным компонентам изотопного расщепления этой полосы, а именно изотопомерам, содержащим

фрагменты $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$ и $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$. В целом, все перечисленные выше факты свидетельствуют об образовании комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ при формировании матриц. Таким образом, существование комплексов силиленов с CO_2 , предсказанное теоретическими методами [7, 10], нашло первое прямое экспериментальное подтверждение. Отогрев матриц приводил к росту полос комплекса за счет взаимодействия молекул SiCl_2 и CO_2 при их диффузии. Вместе с тем, при повторных отогревах при температуре 33 К и выше наряду с комплексом состава 1:1 в матрицах возникали более сложные ассоциаты, характеризующиеся широкой полосой в области колебаний $\nu(\text{SiCl})$ при несколько более низких частотах.

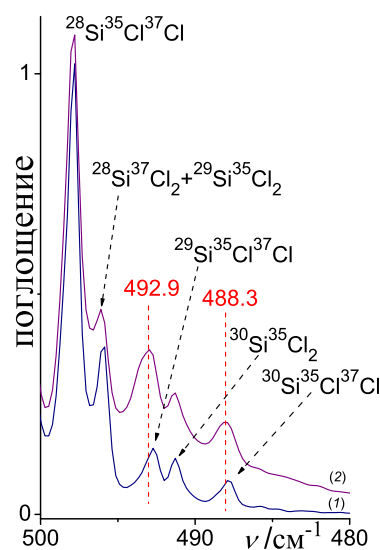


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров матриц с соотношениями $\text{SiCl}_2/\text{CO}_2/\text{Ar}=1:0:500$ (1) и 1:10:500 (2). Отмечены компоненты изотопного расщепления полосы $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$ свободного SiCl_2 и частоты комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$.

Дихлорсилилен имеет полосу УФ-поглощения при 317 нм, отвечающую n-p переходу [13], которая, как можно было ожидать, должна сместиться при образовании комплекса в область 300 нм. Однако при фотолизе в течение 5 ч светом с $\lambda \sim 230\text{--}1\ 000$ нм наблюдалось лишь незначительное ослабление полос комплекса. При этом было зафиксировано появление довольно слабых полос дихлорсиланона, $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}$,

еще одного лабильного производного кремния, с компонентами изотопного расщепления на атомах Cl при 1 240.4 и 1 239.2 и при 637.6 и 634.9 см^{-1} [14] и CO при 2 138 см^{-1} . Вблизи этих полос не наблюдалось иных полос, которые могли бы быть отнесены к комплексу $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$ – ожидаемому продукту фотоизомеризации комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$. Поскольку выход одного из продуктов фотораспада соединений из матричной клетки является малоэффективным процессом, регистрация свободных $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}$ и CO указывала на то, что аналогичный термической реакции между силиленами и CO_2 фотолитический отрыв атома O от фрагмента CO_2 в комплексе $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ протекает весьма активно. Однако, очевидно, в силу еще более активного протекания обратного процесса фотоизомеризации комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$ в комплекс $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$, комплекс $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$ не накапливается в матрице. Таким образом, при фотолизе устанавливается фотохимическое равновесие между этими комплексами, которое сильно смещено в сторону $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$.

Квантово-химические расчеты методом G4(MP2) системы $\text{SiCl}_2+\text{CO}_2$ показали [12], что взаимодействие реагентов действительно происходит безактивационно и приводит к единственному комплексу состава 1:1, имеющему симметрию C_s (рис. 2) и стабилизированному относительно свободных реагентов всего на 2 ккал/моль ($\Delta E_0 = \Delta E + \text{ZPE} = -2.0$ ккал/моль). Структурные параметры фрагментов SiCl_2 и CO_2 почти не меняются при образовании комплекса, а значения частот CO_2 понижаются на 4 см^{-1} для $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ и на 2 и 5 см^{-1} для $\delta(\text{O}=\text{C}=\text{O})$, что недостаточно для их наблюдения на фоне интенсивных полос свободного (не участвующего в комплексообразовании) CO_2 . Понижение частот $\nu_s(\text{Si}-\text{Cl})$ и

$\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$ фрагмента SiCl_2 , согласно расчетам, составляет 5 и 11 см^{-1} . Первое значение указывает на то, что полоса $\nu_s(\text{Si}-\text{Cl})$ комплекса перекрывается полосами свободного SiCl_2 [11] и поэтому не наблюдалась в эксперименте. Второе значение близко к значению экспериментально найденного смещения компонент полосы колебания $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$ при образовании комплекса (~ 9 см^{-1}). Ряд комплексов состава 1:2 ($\text{Cl}_2\text{Si}\cdot 2\text{CO}_2$) был найден в расчетах. Все они примерно в 2 раза прочнее комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$, а значения частот их колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$ в 1.5–2 раза сильнее смещены в область низких частот, что согласуется с образованием более сложных ассоциатов при отогреве матриц.

Энергетический профиль термического взаимодействия SiCl_2 с CO_2 , рассчитанный методом G4(MP2), показан на рис. 3. Он довольно сходен с профилями, полученными в расчетах для других силиленов [7, 10]. Барьер, отделяющий исходный комплекс от 1,1-дихлоро-1-силоксиранона, составляет 20 ккал/моль, что полностью исключает протекание этой реакции в условиях матриц, но допускает реализацию этой реакции при нормальных условиях.

Рассчитанная методом TD B3LYP/6-31G(2df) длина волны для n-p перехода в SiCl_2 составила 327 нм (3.79 эВ, $f=0.029$), что близко к экспериментально найденному значению максимума этой полосы (317 нм [13]). Образование комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ приводит к повышению энергии и силы осциллятора этого перехода (315 нм, 3.94 эВ, $f=0.040$) в согласии со сделанными выше оценками. Расчет методом TD B3LYP/6-31G(2df) комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$ показал, что длина волны его единственного электронного перехода ($\pi-\pi^*$) в УФ-области со значительной силой осциллятора равна 249 нм (4.99 эВ, $f=0.079$). Эти данные полностью согласуются с установлением фотохимического равновесия между $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ и $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$, которое сильно смещено в сторону исходного комплекса.

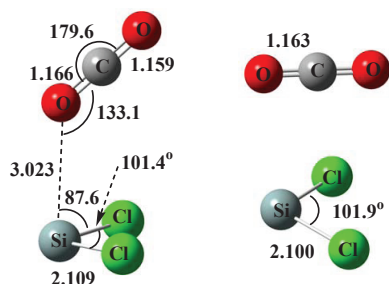


Рис. 2. Структуры $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$, SiCl_2 и CO_2 согласно расчетам методом B3LYP/GTbas3.

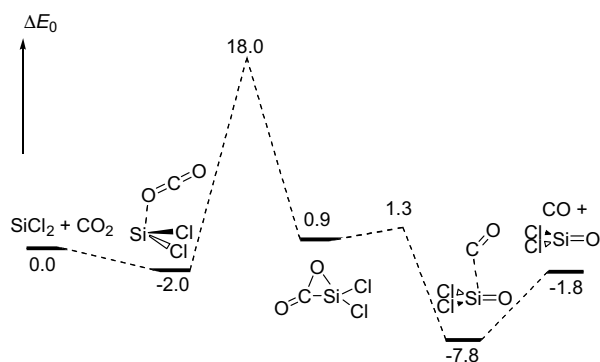


Рис. 3. Энергетическая диаграмма (ΔE_0 , ккал/моль) взаимодействия SiCl_2 с CO_2 согласно расчетам методом G4(MP2).

Таким образом, нами экспериментально зарегистрирован первый комплекс силиленов с $\text{CO}_2 - \text{Cl}_2\text{Si} \cdot \text{CO}_2$. Хотя его дальнейшие термические превращения не могли наблюдаться в условиях эксперимента, было показано, что его фотохимическая изомеризация аналогична термической изомеризации и в условиях матриц приводит к установлению фотохимического равновесия между исходным и конечным комплексами $\text{Cl}_2\text{Si} \cdot \text{CO}_2$ и $\text{Cl}_2\text{Si} = \text{O} \cdot \text{CO}$, которое сильно смещено в сторону исходного комплекса.

Комплекс SiCl_2 с CO

Монооксид углерода CO – еще одно соединение, активация которого имеет несомненный интерес. Установлено, что различные силилены реагируют с CO, образуя полициклические продукты, содержащие связанные между собой атомы углерода исходных молекул CO (см., например, [9, 15]). Лабильные комплексы SiH_2 [16], SiMe_2 [17, 18], SiMePh [19], SiMes_2 , $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_3(\text{i-Pr})_2-2,6)\text{Mes}$, $\text{Si}(t\text{-Bu})\text{Mes}$ [18] и SiCr^*_2 [20] (Cr^* – пентаметилциклопентадиенил) с CO были зарегистрированы методами ИК- и/или УФ-спектроскопии. Описаны стабильные карбонильные комплексы силиленов [21, 22]. Карбонильные комплексы – один из наиболее изученных и широко используемых классов соединений переходных металлов. Поэтому способность силиленов образовывать комплексы с CO существенно расширяет аналогию между их химией и химией переходных металлов. Карбонильные комплексы переходных металлов с координацией по атому C делят на классические и неклассические, которые различаются вкладами σ -донирования и обратного π -донирования в образование связи между атомом металла и атомом C молекулы CO, что отражается на их химических свойствах [23]. Индикатором типа карбонильного комплекса является значение частоты $\nu(\text{CO})$: для классических комплексов оно ниже значения частоты свободной молекулы CO, а для

неклассических комплексов – выше [23]. Все описанные до сих пор комплексы силиленов с CO идентифицированы как комплексы с координацией по атому C классического типа. Теоретический анализ электронного строения стабильных комплексов силиленов и комплекса $\text{H}_2\text{Si} \cdot \text{CO}$ показал наличие существенного обратного π -донирования в них, которое ответственно за понижение значений $\nu(\text{CO})$ [21, 22].

При соконденсации SiCl_2 (генерируемого из каждого из предшественников) со смесями CO/Ar в ИК-спектрах полученных матриц зарегистрирован ряд новых полос в области колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{Si}—\text{Cl})$ (полосы 1, 1' и 2 на рис. 4 и в табл. 1) [24]. Полосы 1 и 1' были заметны уже при соотношениях $\text{SiCl}_2:\text{CO}:\text{Ar}=1:10:1\,000$ и $3:5:1\,000$. Полосы 2 (присутствующие только в области колебаний $\nu(\text{Si}—\text{Cl})$) становились заметными при несколько больших соотношениях $\text{SiCl}_2:\text{CO}:\text{Ar}=2:10:1\,000$. Абсолютные интенсивности полос пропорционально возрастали при увеличении концентраций SiCl_2 или CO, а их относительные интенсивности оставались постоянными. Данные наблюдения указывают на принадлежность зарегистрированных полос комплексам между SiCl_2 и CO простейшего состава 1:1. Близость полос 1 и 1' друг к другу позволяет заключить, что они принадлежат одному комплексу – комплексу 1, занимающему в матрицах два различных положения, что определяет матричное расщепление его полос на две компоненты. Отогрев матриц при различных температурах вплоть до 40 K приводил к росту полос 1 и 1', тогда как полосы 2 росли до 34 K, а при более высоких температурах исчезали, что указывает на их принадлежность другому комплексу – комплексу 2. Как и в случае взаимодействия SiCl_2 с CO_2 , отогрев матриц приводил также к появлению комплексов SiCl_2 с CO более сложного состава (полосы 3 на рис. 4).

Таблица 1. Полосы ($\nu/\text{см}^{-1}$) комплексов SiCl_2 с CO состава 1:1

Полоса	комплекс (M) ^a , тип колебания, изотопмер SiCl_2 в комплексе	$\Delta\nu_{\text{эксп.}}^b$	$\Delta\nu_{\text{расч.}}^b$
2 161.5	$\text{Cl}_2\text{Si} \cdot \text{CO}$ (1), $\nu(\text{CO})$	23.1	30
2 160.5	$\text{Cl}_2\text{Si} \cdot \text{CO}$ (1'), $\nu(\text{CO})$	22.1	30
508.2	$^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{28}\text{Si} \cdot \text{OC}$ (2), $\nu_s(\text{Si}—\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	–1.6	–1
494.3	$^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{28}\text{Si} \cdot \text{OC}$ (2), $\nu_{\text{ас}}(\text{Si}—\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	–3.5	–4
486.9	$\text{Cl}_2\text{Si} \cdot \text{CO}$ (1'), $\nu_{\text{ас}}(\text{Si}—\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$	–14.4	–14
485.9	$\text{Cl}_2\text{Si} \cdot \text{CO}$ (1), $\nu_{\text{ас}}(\text{Si}—\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$	–15.4	–14
483.7	$\text{Cl}_2\text{Si} \cdot \text{CO}$ (1'), $\nu_{\text{ас}}(\text{Si}—\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	–14.1	–14
482.9	$\text{Cl}_2\text{Si} \cdot \text{CO}$ (1), $\nu_{\text{ас}}(\text{Si}—\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	–14.9	–14
481	$\text{Cl}_2\text{Si} \cdot \text{CO}$ (1), $\nu_{\text{ас}}(\text{Si}—\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$	–15	–14

^a – N – номер на рис. 4;

^b – $\Delta\nu = \nu_{\text{компл.}} - \nu_{\text{реагент}}$.

Полосы комплексов ослабевали лишь при облучении светом с $\lambda \sim 230\text{--}1\,000$ нм в течение нескольких часов. При этом единственными полосами, интенсивность которых заметно увеличивалась, были полосы SiCl_2 . Соответствующий рост полосы CO не мог быть зарегистрирован в силу

значительно более высокой концентрации CO в матрицах. Частичный распад при фотолизе на исходные реагенты был также отмечен ранее для комплекса $\text{PhMeSi}\cdot\text{CO}$, изолированного в матрице Ar [19].

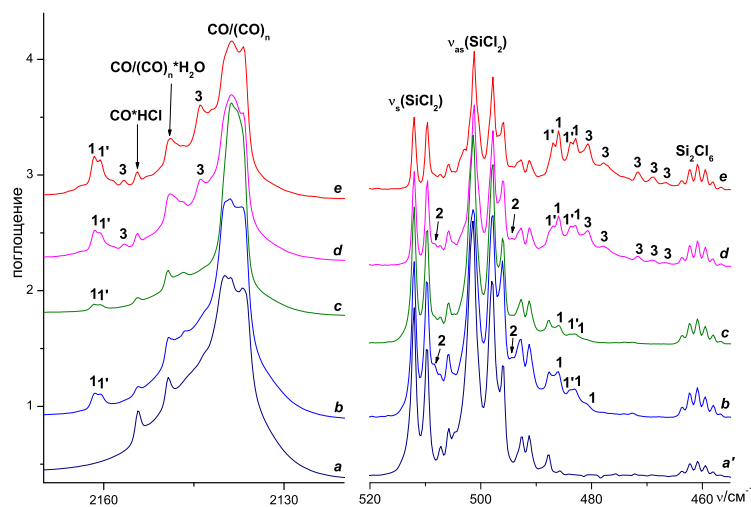


Рис. 4. ИК-спектры в областях колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{Si}-\text{Cl})$ матриц с $\text{SiCl}_2:\text{CO}:\text{Ar}=0:10:1\ 000$ (a); $3:0:1\ 000$ (a'); $2.5:8:1\ 000$ (b) и $3:5:1\ 000$ (c) после конденсации, а также последней матрицы после отогрева при 32 К (d) и повторного отогрева при 37 К (e).

Квантово-химические расчеты методом G4(MP2) показали безактивационное образование двух комплексов состава 1:1 между SiCl_2 и CO с координацией силена по атому C и по атому O молекулы CO (рис. 5) с практически одинаковыми весьма небольшими энергиями стабилизации ($\Delta E_0 = -0.85$ и -0.87 ккал/моль) относительно исходных реагентов [24]. Геометрические параметры SiCl_2 и CO при образовании этих комплексов меняются мало. Комплексообразование приводит к незначительным изменениям ИК-интенсивностей колебаний исходных реагентов. Расчеты предсказывают понижение частот колебаний $\nu_s(\text{Si}-\text{Cl})$ и $\nu_{as}(\text{Si}-\text{Cl})$ в SiCl_2 на 7 и 14 cm^{-1} при образовании комплекса с координацией по атому C и на 1 и 4 cm^{-1} при образовании комплекса с координацией по атому O, а также заметное повышение частоты колебания $\nu(\text{CO})$ на 30 cm^{-1} для первого комплекса и понижение этой частоты всего на 6 cm^{-1} для второго. Рассчитанные сдвиги частот реагентов при образовании комплексов хорошо согласуются со сдвигами, полученными в эксперименте для комплексов 1 и 2 (табл. 1), и позволяют идентифицировать первый из них как комплекс с координацией по атому C, а второй – по атому O.

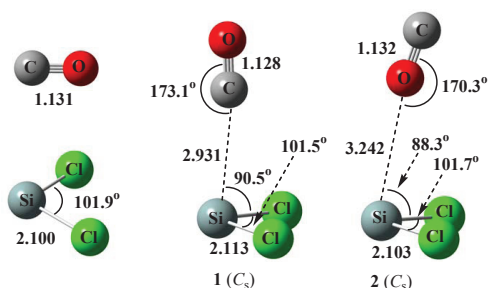


Рис. 5. Структуры комплексов 1 и 2 согласно расчетам методом B3LYP/GTbas3.

Рассчитанный отрицательный сдвиг частоты $\nu(\text{CO})$ для комплекса 2 согласуется с общими представлениями о том, что при образовании металлами комплексов по атому O молекулы CO в ней происходит ослабление связи [25]. Положительный сдвиг частоты $\nu(\text{CO})$ для комплекса 1 в соответствии с этими же представлениями указывает на слабость или отсутствие обратного π -донирования при образовании этого комплекса. Ранее было показано, что обратное π -донирование проявляется только на довольно коротких расстояниях между атомами металла и углерода [25]. Очевидно, комплекс 1 не удовлетворяет этому условию, так как длина связи $\text{Si}-\text{C}$ в нем весьма велика.

Несмотря на то, что расчеты предсказывают одинаковую стабильность комплексов 1 и 2 в газовой фазе, в эксперименте комплекс 2 оказался менее стабилен, что, очевидно, связано с влиянием матричного окружения на относительную стабильность данных комплексов. Методом G4(MP2) были рассчитаны несколько комплексов состава 1:2. Стабильность всех найденных комплексов ($\Delta E_0 \sim -2$ ккал·моль $^{-1}$) превышала стабильность комплексов состава 1:1 примерно в 2 раза, а рассчитанные сдвиги частот фрагментов этих комплексов согласуются с отнесением полос 3 к таким комплексам. Согласно расчетам, проведенным методом TD B3LYP/GTbas3, все комплексы как состава 1:1, так и состава 1:2 имеют поглощение в районе 300 нм, соответствующее $n\text{-}\pi$ переходу во фрагменте SiCl_2 , что согласуется с найденной фотолабильностью экспериментально зарегистрированных комплексов. Детальный анализ ППЭ системы SiCl_2+CO как в синглетном, так и в триплетном состояниях также показал, что в этой системе все потенциальные продукты взаимодействия реагентов лежат по энергии существенно выше исходных реаген-

тов. Следовательно, дальнейшие термические превращения требуют вовлечения дополнительных молекул SiCl_2 и/или CO .

Таким образом, методом матричной ИК-спектроскопии в матрицах Ag зарегистрировано образование двух комплексов между SiCl_2 и CO состава 1:1, в которых силилен координируется по атому C и по атому O монооксида углерода. Согласно полученным данным, комплекс с координацией SiCl_2 по атому C молекулы CO принадлежит к неклассическим карбонильным комплексам. Это – первый экспериментально зарегистрированный неклассический карбонильный комплекс силиленов. Комплекс с координацией SiCl_2 по атому O молекулы CO является первым экспериментально зарегистрированным комплексом силиленов с подобной координацией. Основным направлением превращений комплексов в матрицах при фотолизе УФ-светом является их медленный (в силу влияния матричного окружения) распад на исходные реагенты.

Диметоксисилилен, $\text{Si}(\text{OMe})_2$, и его фотопревращения

Прямое спектроскопическое обнаружение новых лабильных интермедиатов и получение их спектральных характеристик, то есть та задача, на которую был изначально нацелен метод матричной ИК-спектроскопии, до сих пор не теряет свою актуальность. Получаемые при этом данные не только однозначно доказывают сам факт существования конкретного интермедиата, но и существенно расширяют представления о его свойствах и свойствах родственных ему лабильных соединений. Получаемые спектральные характеристики имеют также самостоятельное значение. Так, большое число соединений в межзвездном пространстве, включая лабильные при нормальных условиях, было идентифицировано на основании их спектров, зарегистрированных с помощью метода матричной изоляции. Не редкой является

задача анализа сложных газофазных реакционных смесей, например, состава плазмы. При этом особый интерес имеет выявление короткоживущих интермедиатов, что требует знания их спектров. Как можно видеть из вышесказанного, надежно установленные спектральные характеристики интермедиатов крайне важны и для изучения их межмолекулярных реакций методом матричной ИК-спектроскопии.

В этой связи, в рамках проекта нами осуществлена стабилизация в аргоновых матрицах одного из лабильных силиленов – диметоксисилилена, $\text{Si}(\text{OMe})_2$ (DMS) – и изучены его фотопревращения. DMS является одним из простейших силиленов, в которых атом Si связан с двумя атомами O . Он был ранее стабилизирован в матрицах Ag при термической генерации из двух независимых предшественников (HMDS и диметоксибензосилепина) и охарактеризован рядом полос, отнесение которых к нормальным колебательным модам, однако, не было проведено [26]. Вместе с тем, был осуществлен химический перехват этого силилена в газовой фазе при пиролизе HMDS . В целом, идентификация DMS в этой работе не вызывала сомнения. При фотолизе DMS светом с $\lambda=254$ нм происходило ослабление его полос и появление в ИК-спектрах набора новых полос, предположительно отнесенных к изомерному ему лабильному метилметоксисиланону, $\text{Me}(\text{MeO})\text{Si}=\text{O}$ (MMS). Однако позже MMS был получен в матрице альтернативным способом [27], и только часть полос, отнесенных к нему в работе [26], оказалась действительно принадлежащей этому соединению. Второй продукт (или продукты), возникающий при фотолизе DMS наряду с MMS , остался неидентифицированным. Кроме того, как можно ожидать исходя из структуры DMS , этот интермедиат должен иметь несколько конформеров. Поэтому надежная идентификация DMS требует выявление его конформеров и, по возможности, исследования их взаимопревращений.

При пиролизе каждого из предшественников (HMDS и DMSCP) в ИК-спектрах матриц наряду с полосами сопутствующих продуктов распада ($\text{Si}(\text{OMe})_4$ или 1,3-бутадиена, соответственно) мы наблюдали один и тот же набор новых полос (рис. 6), интенсивность которых менялась синхронно при значительном варьировании условий проведения экспериментов (количество предшественника, температура пиролиза, матричное разбавление и т. п.). Наиболее интенсивные из наблюдаемых полос совпадали с полосами, перечисленными в работе [26]. При фотолизе матриц светом с $\lambda\sim 230\text{--}1000$ нм происходило быстрое (за несколько минут), одновременное и сильное (почти на порядок) ослабление наблюдаемых полос, сопровождавшееся появлением набора полос фотопродуктов, включая полосы MMS ($\nu/\text{см}^{-1}$: 1 261 пл., 1 258 ср., 1 250 сл., 1 238 ср., 1 090 с., 679 сл.), в согласии с данными [26]. Синхронность изменения интенсивностей полос, зарегистрированных после напыления матриц как при варьировании условий формирования матриц, так и при фотолизе, а также полное совпадение наборов полос при использовании двух различных предшественников, ми-

нимальной общей структурной единицей которых является фрагмент $\text{Si}(\text{OMe})_2$, являются однозначными свидетельствами в пользу принадлежности всех этих полос одному соединению, состав которого отвечает составу DMS.

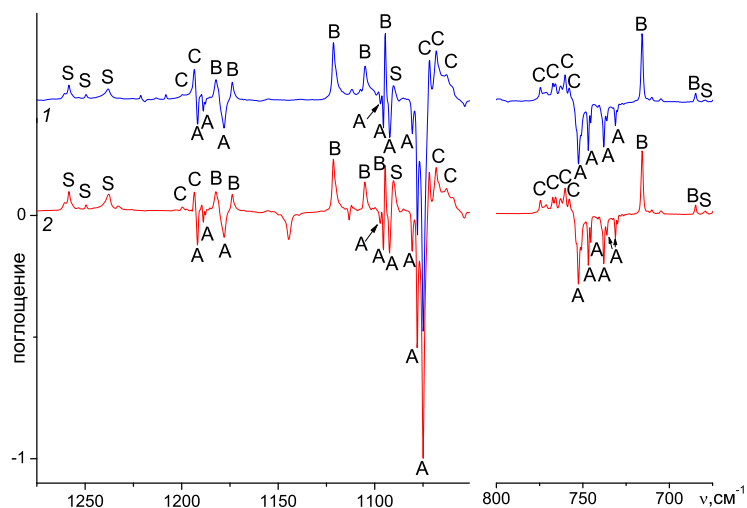


Рис. 6. Разностные ИК-спектры матриц с соотношением DMS: Ar~1:800 в областях наиболее интенсивных полос DMS. DMS генерирован из DMSCP (1) и HMDS (2). Полосы tc-DMS, cc-DMS, tt-DMS и t-MMS отмечены буквами A, B, C и S соответственно.

Таблица 2. Экспериментально зарегистрированные и рассчитанные частоты (см^{-1}) конформеров DMS и их отнесение к нормальным колебательным модам

tc-DMS		tt-DMS		cc-DMS		Отнесение
Эксп.	Расч. ^a	Эксп.	Расч. ^a	Эксп.	Расч. ^a	
1192 сл. 1189 о.сл. 1188 пл.	1186 (39)	1199 о.сл.	1193 (9)	1182 сл. 1181 пл.	1176 (73)	$\delta(\text{CH}_3)$
1178 сл.	1175 (17)	1193 сл.	1187 (94)	1174 сл.	1170 (41)	$\delta(\text{CH}_3)$
1097 о.сл. 1095.5 сл. 1092 сл.	1091 (113)	—	1111 (3)	1121 ср. 1105 сл.	1114 (241)	$\delta_s(\text{C—O})$
1081 сл. 1078 с. 1075 о.с.	1076 (410)	1072 ср. 1068 ср. 1062 пл.	1081 (543)	1095 ср.	1091 (205)	$\delta_{as}(\text{C—O})$
753 сл. 751 пл. 747 ср. 746 пл.	738 (92)	774.5 сл. 768 сл. 766 сл.	758 (74)	716 с. 710 о.сл. 705 о.сл.	707 (106)	$\nu_{as}(\text{Si—O})$
738 ср. 736 пл. 731 сл. 730 пл.	718 (47)	763 пл. 761 сл. 758 пл.	743 (89)	685 сл.	672 (21)	$\nu_s(\text{Si—O})$
409 сл.	390 (14)	—	319 (8)	428 сл.	407 (16)	$\delta(\text{O—Si—O})$

^a Ангармоническая частота (см^{-1}) и интенсивность (км/моль) в скобках.

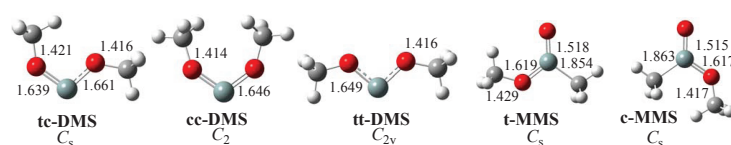


Рис. 7. Конформеры DMS и MMS, рассчитанные методом B3LYP/GTbas3.

Проведенные квантово-химические расчеты методом G4(MP2) показали существование трех конформеров DMS (рис. 7), энергии которых ($\Delta E_0 = \Delta E + \text{ZPE}$) относительно наиболее стабильного tc-DMS составляют 1.9 (tt-DMS) и 2.9 (cc-DMS) ккал/моль. Барьеры (ΔE_0), отделяющие высоко лежащие конформеры tt-DMS и cc-DMS от tc-DMS, составили 6.3 и 5.3 ккал/моль соответственно, что указывает на возможность превращения обоих менее стабильных конформеров в наиболее стабильный конформер при формировании матриц [28]. Рассчитанный методом B3LYP/GTbas3 набор фундаментальных частот конформера tc-DMS хорошо согласуется с набором полос, зарегистрированных в матрицах (табл. 2) с учетом матричного расщепления наблюдаемых полос. Были также проведены расчеты вероятных изомеров DMS: MMS, cyclo- Me_2SiO_2 , MeSiOOMe , $\text{H}_2\text{C}=\text{Si}(\text{OH})\text{OMe}$, cyclo- $\text{MeHSiOCH}_2\text{O}$, cyclo- MeHSiOOCH_2 , cyclo- $\text{Me}(\text{HO})\text{SiOCH}_2$, cyclo- $\text{H}(\text{MeO})\text{SiOCH}_2$, включая их различные конформеры. Во всех случаях рассчитанные ИК-спектры существенно отличались от экспериментально зарегистрированных. Таким образом, экспериментальные данные и теоретические расчеты свидетельствуют о том, что соединение, образующееся при пиролизе HMDS и DMSCP и стабилизированное нами в матрицах аргона, является DMS в наиболее стабильной конформации – tc-DMS.

Длительный (до 3 ч) фотолиз матриц, содержащих tc-DMS, не приводил к полному исчезновению полос этого конформера. Они медленно ослабевали вместе с полосами, возникшими после первых минут фотолиза, за исключением полос MMS, интенсивность которых медленно увеличивалась. Таким образом, фотолиз tc-DMS приводил к образованию MMS и неких продуктов X, с которыми tc-DMS находился в фотохимическом равновесии, и которые так же, как и tc-DMS, претерпевали фотохимическую изомеризацию в MMS. Известно, что фотохимические равновесия могут смещаться при смене длины волны используе-

мого излучения. Действительно, при кратковременном (~30 мин) облучении матриц, уже облученных светом с $\lambda \sim 30\text{--}1\,000$ нм, менее жестким излучением (280–1 000 нм) наблюдался небольшой рост полос $\nu\text{-DMS}$, небольшое ослабление ряда полос χ (полос ν) при неизменной интенсивности остальных полос χ (полос ν) и незначительном увеличении интенсивности полос $\nu\text{-DMS}$, что свидетельствовало о принадлежности полос χ к двум продуктам, ν и ν . При отогревах матриц при температурах вплоть до 36 К наблюдалось некоторое ослабление полос ν и ν при небольшом усилении полос $\nu\text{-DMS}$, что свидетельствовало о довольно низких барьерах (не выше нескольких ккал/моль), отделяющих ν и ν от $\nu\text{-DMS}$. Следует также отметить, что все полосы ν и ν находились вблизи полос $\nu\text{-DMS}$ (рис. 6), что предполагает структурную близость всех трех молекул. Сравнение спектров продуктов ν и ν со спектрами, рассчитанными для менее стабильных конформеров $\nu\text{-DMS}$, позволило идентифицировать эти продукты как $\nu\text{-DMS}$ и $\nu\text{-DMS}$, соответственно (табл. 2).

Единственным продуктом фотопревращений $\nu\text{-DMS}$ является $\nu\text{-DMS}$. Зарегистрированные нами полосы этого соединения хорошо согласуются с набором наиболее интенсивных полос, полученных для обоих его конформеров с $\nu\text{-DMS}$ и $\nu\text{-DMS}$ -расположе-

нием метильных групп в расчетах методом B3LYP/GTbas3. Согласно проведенным квантово-химическим расчетам методом G4(MP2), $\nu\text{-DMS}$ является глобальным минимумом на поверхности потенциальной энергии системы состава $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{Si}$, его транс-конформер, $\nu\text{-DMS}$, является более стабильным, нежели $\nu\text{-DMS}$ -конформер, $\nu\text{-DMS}$: значения ΔE_0 для этих конформеров (относительно $\nu\text{-DMS}$) равны –19.4 и –15.2 ккал/моль. Переходное состояние, связывающее два конформера, характеризуется энергией $\Delta E_0 = -12.1$ ккал/моль, что предполагает возможность превращения $\nu\text{-DMS}$ в $\nu\text{-DMS}$ при отогреве матриц. Однако при отогреве матриц изменений полос $\nu\text{-DMS}$ не наблюдалось. Это означает, что при фотолизе происходит образование только наиболее стабильного конформера $\nu\text{-DMS}$, а зарегистрированные полосы $\nu\text{-DMS}$ являются его матрично-расщепленными полосами. Образование исключительно (или преимущественно) наиболее стабильных конформеров фотопродуктов при фотопревращениях в матрицах наблюдается нередко и связано с довольно медленной релаксацией фотопродуктов в условиях матриц, что определяет установление конформационного равновесия, которое для $\nu\text{-DMS}$ существенно смещено в сторону $\nu\text{-DMS}$ при 10 К.

Таким образом, на основе проведенных экспериментов и квантово-химических расчетов нами подтверждена идентификация $\nu\text{-DMS}$, сделанная ранее [26]. При этом показано, что, несмотря на высокие температуры, используемые для его генерирования (почти 1 000 °C), в матрице удается получить только его наиболее стабильный $\nu\text{-DMS}$ -конформер. Два других конформера $\nu\text{-DMS}$, транс-транс и $\nu\text{-DMS}$ - $\nu\text{-DMS}$, могут быть получены при фотолизе УФ-светом этого наиболее стабильного конформера. Проведена идентификация полос всех конформеров $\nu\text{-DMS}$ и, на основе проведенных расчетов, их отнесение к нормальным колебательным модам. В соответствии с предположением, высказанным в работе [26], показано, что единственным продуктом фотоизомеризации $\nu\text{-DMS}$ является $\nu\text{-DMS}$, образующийся в наиболее стабильной транс-конформации. Выявлен ряд ранее не наблюдавшихся [26] полос $\nu\text{-DMS}$.

Литература

1. T. Bally
B Reactive Intermediate Chemistry, Eds R.A. Moss, M.S. Platz, M. Jones Jr., USA, New Jersey, Hoboken, John Wiley & Sons, 2004, pp. 795–845. DOI: 10.1002/0471721492.ch17.
2. R. Damrauer, R. Simon, A. Laporterie, G. Manuel, Y.T. Park, W.P. Weber
J. Organomet. Chem., 1990, **391**, 7.
DOI: 10.1016/0022-328X(90)80150-X.
3. Е.А. Чернышев, Н.Т. Комаленкова, С.А. Баширова, В.В. Соколов
Ж. Общ. Хим., 1978, **48**, 830.
4. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari
J. Chem. Phys., 2007, **127**, 124105. DOI: 10.1063/1.2770701.
5. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino et. al.
Gaussian 09, Revision D.01, USA, CT, Wallingford, Gaussian, Inc., 2013.
6. S. Yadav, S. Saha, S.S. Sen
ChemCatChem, 2016, **8**, 486. DOI: 10.1002/cctc.201501015.
7. X. Liu, X.-Q. Xiao, Z. Xu, X. Yang, Z. Li, Z. Dong, C. Yan, G. Lai, M. Kira
Organometallics, 2014, **33**, 5434. DOI: 10.1021/om500736h.
8. D. Wendel, A. Porzelt, F.A.D. Herz, D. Sarkar, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger
J. Am. Chem. Soc., 2017, **139**, 8134.
DOI: 10.1021/jacs.7b05136.
9. A.V. Protchenko, P. Vasko, D.C.H. Do, J. Hicks, M.Á. Fuentes, C. Jones, S. Aldridge
Angew. Chem. Int. Ed., 2019, **58**(6), 1808.
DOI: 10.1002/anie.201812675.
10. R. Becerra, J.P. Cannady, R. Walsh
J. Phys. Chem. A, 2002, **106**, 4922. DOI: 10.1021/jp020091h.
11. А.В. Лалов, С.Е. Боганов, В.И. Фаустов, М.П. Егоров, О.М. Нефедов
Изв. АН. Сер. Хим., 2003, №4, 504.
12. S.E. Boganov, V.M. Promyslov, P.G. Shangin, M.A. Syroeshkin, M.P. Egorov
Mendeleev Commun., 2021, **31**, 149.
DOI: 10.1016/j.mencom.2021.03.002.

13. B.D. Ruzsicska, A. Jodhan, I. Safarik, O.P. Strausz, T.N. Bell
Chem. Phys. Lett., 1985, **113**, 67.
DOI: 10.1016/0009-2614(85)85012-0.
14. H. Schnöckel
Z. Anorg. Allg. Chem., 1980, **460**, 37.
DOI: 10.1002/zaac.19804600104.
15. Y. Xiong, S. Yao, T. Szilvási, A. Ruzicka, M. Driess
Chem. Commun., 2020, **56**, 747. DOI: 10.1039/c9cc08680c.
16. G. Maier, H.P. Reisenauer, H. Egenolf
Organometallics, 1999, **18**, 2155. DOI: 10.1021/om981025y.
17. C.A. Arrington, J.T. Petty, S.E. Payne, W.C.K. Haskins
J. Am. Chem. Soc., 1988, **110**, 6240. DOI: 10.1021/ja00226a046.
18. M.A. Pearsall, R. West
J. Am. Chem. Soc., 1988, **110**, 7228.
DOI: 10.1021/ja00229a055.
19. H. Bornemann, W. Sander
J. Organomet. Chem., 2002, **641**, 156.
DOI: 10.1016/S0022-328X(01)01363-8.
20. M. Tacke, C. Klein, D.J. Stufkens, A. Oskam, P. Jutzi, E.A. Bunte
Z. Anorg. Allg. Chem., 1993, **619**, 865.
DOI: 10.1002/zaac.19936190510.
21. C. Ganesamoorthy, J. Schoening, C. Wölper, L. Song, P.R. Schreiner, S. Schulz
Nat. Chem., 2020, **12**, 608. DOI: 10.1038/s41557-020-0456-x.
22. D. Reiter, R. Holzner, A. Porzelt, P. Frisch, S. Inoue
Nat. Chem., 2020, **12**, 1131. DOI: 10.1038/s41557-020-00555-4.
23. A.J. Lupinetti, S.H. Strauss, G. Frenking
Prog. Inorg. Chem., 2001, **49**, 1. DOI: 10.1002/9780470166512.ch1.
24. С.Е. Боганов, В.М. Промыслов, А.В. Лалов, М.А. Сыроешкин, М.П. Егоров
Изв. АН Сер. Хим., 2021, №6, 1084.
25. A.J. Lupinetti, S. Fau, G. Frenking, S.H. Strauss
J. Phys. Chem. A, 1997, **101**, 9551. DOI: 10.1021/jp972657l.
26. G. Maier, H.P. Reisenauer, K. Schöttler, U. Wessolek-Kraus
J. Organomet. Chem., 1989, **366**, 25.
DOI: 10.1016/0022-328X(89)87312-7.
27. A. Patyk, W. Sander, J. Gauss, D. Cremer
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1989, **28**, 898.
DOI: 10.1002/anie.198908981.
28. G.O. Braathen, A. Gatial, P. Klaboe, J. Nielsen
J. Mol. Struct., 1990, **218**, 67.
DOI: 10.1016/0022-2860(90)80245-F.

English

The Study of Labile Silylene Reactions Using Matrix IR Spectroscopy*

Sergey E. Boganov

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
bog@ioc.ac.ru

Pavel G. Shangin

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
shangin@ioc.ac.ru

Vladimir M. Promyslov

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
vladimir-promyslov@yandex.ru

Mikhail A. Syroeshkin

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
syroeshkin@ioc.ac.ru

Irina V. Krylova

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
kiv@ioc.ac.ru

Mikhail P. Egorov

Academician,
Director of N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
mpe@ioc.ac.ru

Abstract

Using matrix IR spectroscopy, complexes of SiCl_2 with CO_2 and CO were stabilized in argon matrices at ~10 K and spectroscopically characterized. Complex $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ is the first experimentally detected complex of any silylenes with CO_2 . It is found that under matrix conditions, it exists in a photochemical equilibrium with the isomeric complex $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}$, with the equilibrium being strongly shifted towards $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$. The detected complex $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ with the coordination of the silylene to the C atom is the first unclassical complex of silylenes. The first complex with the silylene coordination to the O atom of CO, $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{OC}$, was also detected. Using matrix IR spectroscopy, photochemical transformations of one of the simplest labile silylenes, dimethoxysilylene, $\text{Si}(\text{OMe})_2$, were studied, all its conformers were revealed. It was confirmed that the only product of its photoisomerisation is labile methylmethoxysilane, $\text{Me}(\text{MeO})\text{Si}=\text{O}$. Potential energy surfaces of the studied systems were explored using quantum chemical calculations.

Keywords: dichlorosilylene, dimethoxysilylene, carbon monoxide, carbon dioxide, complexes, dichlorosilane, methylmethoxysilane, conformers, matrix IR spectroscopy.

*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-08042).

Images & Tables

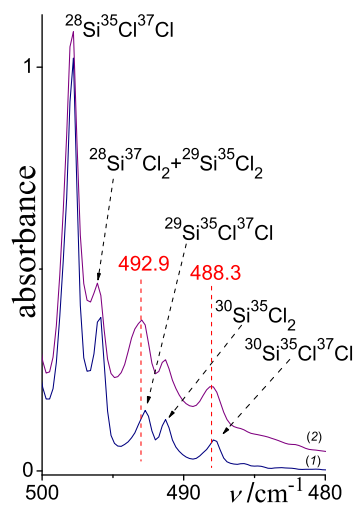


Fig. 1. Fragments of IR spectra of matrices with $\text{SiCl}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1:0:500$ (1) and $1:10:500$ (2). Components of isotopic splitting of the $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$ band of free SiCl_4 and frequencies of $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ (in red) are shown.

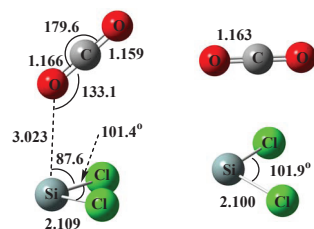


Fig. 2. Structures of $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$, SiCl_2 , and CO_2 according to B3LYP/GTbas3 calculations.

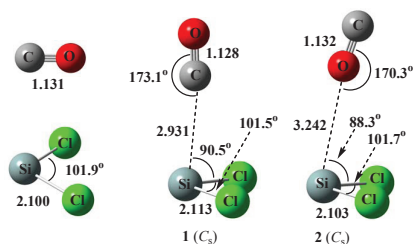


Fig. 5. Complexes **1** and **2** according to B3LYP/GTbas3 calculations.

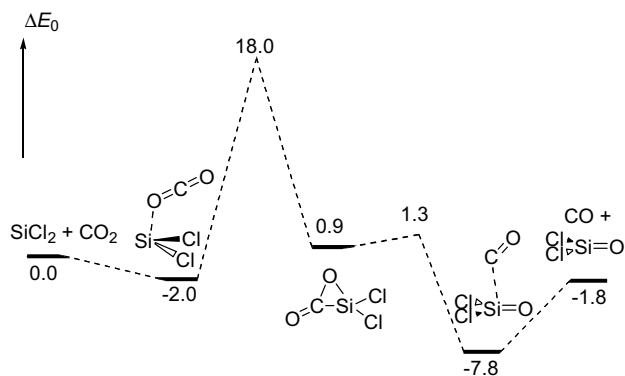


Fig. 3. Energy profile (ΔE_0 , kcal/mol) for the reaction of SiCl_2 with CO_2 according to G4(MP2) calculations.

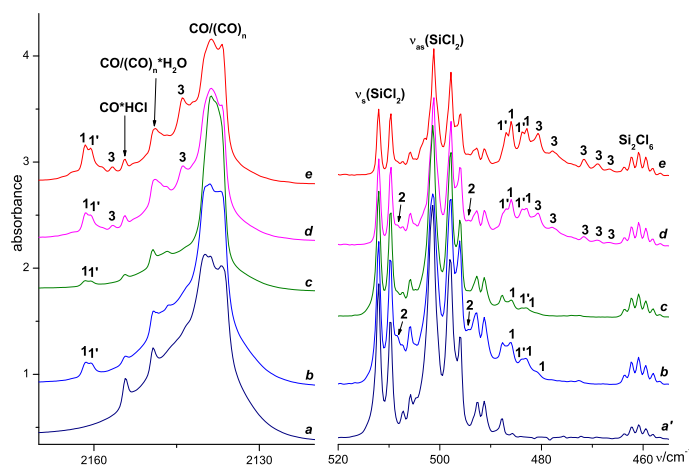


Fig. 4. IR spectra in the $\nu(\text{CO})$ and $\nu(\text{Si}-\text{Cl})$ regions for matrices with SiCl_2 :
 $\text{CO}:\text{Ar}=0.15:1$ 000 (a), 3:0:1 000 (a'), 2.5:8:1000 (b), and 3.5:1 000 (c) after deposition,
and of the latter matrix after annealing at 32 K (d), and repeated annealing at 37 K (e).

Table 1. Bands (v/cm^{-1}) of complexes of SiCl_2 with CO of the 1:1 composition.

Band	Complex (<i>M</i>) ^a , vibration mode, SiCl ₂ isotopomer in the complex	$\Delta\nu_{\text{exp.}}^b$	$\Delta\nu_{\text{calc.}}^b$
2161.5	Cl ₂ Si•CO (1), $\nu(\text{CO})$	23.1	30
2160.5	Cl ₂ Si•CO (1'), $\nu(\text{CO})$	22.1	30
508.2	³⁵ Cl ³⁷ Cl ²⁸ Si•OC (2), $\nu_s(\text{Si—Cl})$, ²⁸ Si ³⁵ Cl ³⁷ Cl.	−1.6	−1
494.3	³⁵ Cl ³⁷ Cl ²⁸ Si•OC (2), $\nu_{\text{as}}(\text{Si—Cl})$, ²⁸ Si ³⁵ Cl ³⁷ Cl.	−3.5	−4
486.9	Cl ₂ Si•CO (1'), $\nu_{\text{as}}(\text{Si—Cl})$, ²⁸ Si ³⁵ Cl ₂	−14.4	−14
485.9	Cl ₂ Si•CO (1), $\nu_{\text{as}}(\text{Si—Cl})$, ²⁸ Si ³⁵ Cl ₂	−15.4	−14
483.7	Cl ₂ Si•CO (1'), $\nu_{\text{as}}(\text{Si—Cl})$, ²⁸ Si ³⁵ Cl ³⁷ Cl	−14.1	−14
482.9	Cl ₂ Si•CO (1), $\nu_{\text{as}}(\text{Si—Cl})$, ²⁸ Si ³⁵ Cl ³⁷ Cl	−14.9	−14
481	Cl ₂ Si•CO (1), $\nu_{\text{as}}(\text{Si—Cl})$, ²⁸ Si ³⁷ Cl ₂	−15	−14

^a *N* is a number in Fig. 4;

$$^b \Delta v = v_{\text{compl.}} - v_{\text{reactant.}}$$

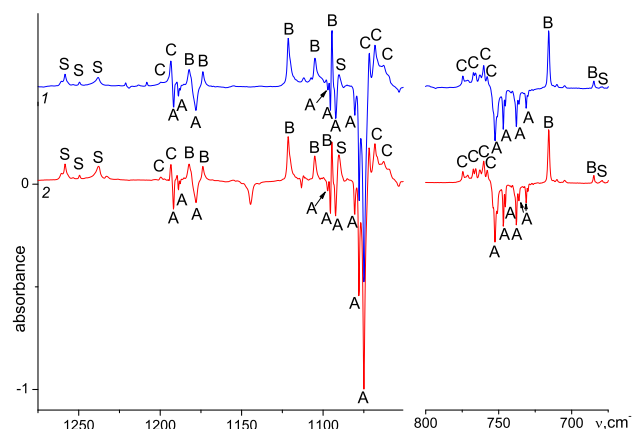


Fig. 6. Difference IR spectra of matrices with DMS: Ar~1:800 in regions of most intense bands of DMS. DMS was generated from DMSCP (1) or HMDS (2). Bands of tc-DMS, cc-DMS, tt-DMS, and t-MMS are marked with symbols A, B, C, and S, respectively.

Table 2. Experimental and calculated frequencies (cm^{-1}) of DMS conformers and their assignment to normal vibrational modes

tc-DMS		tt-DMS		cc-DMS		Assignment
Exp.	Calc. ^a	Exp.	Calc. ^a	Exp.	Calc. ^a	
1192 w 1189 vw 1188 sh	1186 (39)	1199 vw	1193 (9)	1182 w 1181 sh	1176 (73)	$\delta(\text{CH}_3)$
1178 w	1175 (17)	1193 w	1187 (94)	1174 w	1170 (41)	$\delta(\text{CH}_3)$
1097 vw 1095.5 w 1092 w	1091 (113)	—	1111 (3)	1121 m 1105 w	1114 (241)	$\nu_s(\text{C—O})$
1081 w 1078 s 1075 vs	1076 (410)	1072 m 1068 m 1062 sh	1081 (543)	1095 m	1091 (205)	$\nu_{as}(\text{C—O})$
753 s 751 sh 747 m 746 sh	738 (92)	774.5 w 768 w 766 w	758 (74)	716 s 710 vw 705 vw	707 (106)	$\nu_{as}(\text{Si—O})$
738 m 736 sh 731 w 730 sh	718 (47)	763 sh 761 w 758 sh	743 (89)	685 w	672 (21)	$\nu_s(\text{Si—O})$
409 w	390 (14)	—	319 (8)	428 w	407 (16)	$\delta(\text{O—Si—O})$

^a An anharmonic frequency (cm^{-1}) and intensity (km/mol) in parentheses.

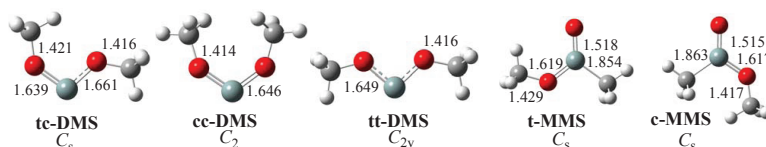


Fig. 7. B3LYP/GTbas3 calculated DMS and MMS conformers.

References

1. T. Bally
In *Reactive Intermediate Chemistry*, Eds R.A. Moss, M.S. Platz, M. Jones Jr., USA, New Jersey, Hoboken, John Wiley & Sons, 2004, pp. 795–845. DOI: 10.1002/0471721492.ch17.
2. R. Damrauer, R. Simon, A. Laporterie, G. Manuel, Y.T. Park, W.P. Weber
J. Organomet. Chem., 1990, **391**, 7.
DOI: 10.1016/0022-328X(90)80150-X.
3. E.A. Tchernyshev, N.T. Komalenkova, S.A. Bashkirova, V.V. Sokolov
Rus.J. Gen. Chem. [Zhurnal Obshchey Khimii], 1978, **48**, 830 (in Russian).
4. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari
J. Chem. Phys., 2007, **127**, 124105.
DOI: 10.1063/1.2770701.
5. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino et. al.
Gaussian 09, Revision D.01, USA, CT, Wallingford, Gaussian, Inc., 2013.
6. S. Yadav, S. Saha, S.S. Sen

- ChemCatChem*, 2016, **8**, 486.
DOI: 10.1002/cctc.201501015.
7. X. Liu, X.-Q. Xiao, Z. Xu, X. Yang, Z. Li, Z. Dong, C. Yan, G. Lai, M. Kira
Organometallics, 2014, **33**, 5434. DOI: 10.1021/om500736h.
8. D. Wendel, A. Porzelt, F.A.D. Herz, D. Sarkar, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger
J. Am. Chem. Soc., 2017, **139**, 8134. DOI: 10.1021/jacs.7b05136.
9. A.V. Protchenko, P. Vasko, D.C.H. Do, J. Hicks, M.Á. Fuentes, C. Jones, S. Aldridge
Angew. Chem. Int. Ed., 2019, **58**(6), 1808.
DOI: 10.1002/anie.201812675.
10. R. Becerra, J.P. Cannady, R. Walsh
J. Phys. Chem. A, 2002, **106**, 4922. DOI: 10.1021/jp020091h.
11. A.V. Lalov, S.E. Boganov, V.I. Faustov, M.P. Egorov, O.M. Nefedov
Russ. Chem. Bull., 2003, **52**, 526. DOI: 10.1023/A:1023973815486.
12. S.E. Boganov, V.M. Promyslov, P.G. Shangin, M.A. Syroeshkin, M.P. Egorov
Mendeleev Commun., 2021, **31**, 149.
DOI: 10.1016/j.mencom.2021.03.002.
13. B.D. Ruzsicska, A. Jodhan, I. Safarik, O.P. Strausz, T.N. Bell
Chem. Phys. Lett., 1985, **113**, 67.
DOI: 10.1016/0009-2614(85)85012-0.
14. H. Schnöckel
Z. Anorg. Allg. Chem., 1980, **460**, 37.
DOI: 10.1002/zaac.19804600104.
15. Y. Xiong, S. Yao, T. Szilvási, A. Ruzicka, M. Driess
Chem. Commun., 2020, **56**, 747. DOI: 10.1039/c9cc08680c.
16. G. Maier, H.P. Reisenauer, H. Egenolf
Organometallics, 1999, **18**, 2155. DOI: 10.1021/om981025y.
17. C.A. Arrington, J.T. Petty, S.E. Payne, W.C.K. Haskins
J. Am. Chem. Soc., 1988, **110**, 6240. DOI: 10.1021/ja00226a046.
18. M.A. Pearsall, R. West
J. Am. Chem. Soc., 1988, **110**, 7228. DOI: 10.1021/ja00229a055.
19. H. Bornemann, W. Sander
J. Organomet. Chem., 2002, **641**, 156.
DOI: 10.1016/S0022-328X(01)01363-8.
20. M. Tacke, C. Klein, D.J. Stufkens, A. Oskam, P. Jutzi, E.A. Bunte
Z. Anorg. Allg. Chem., 1993, **619**, 865.
DOI: 10.1002/zaac.19936190510.
21. C. Ganesamoorthy, J. Schoening, C. Wölper, L. Song, P.R. Schreiner, S. Schulz
Nat. Chem., 2020, **12**, 608. DOI: 10.1038/s41557-020-0456-x.
22. D. Reiter, R. Holzner, A. Porzelt, P. Frisch, S. Inoue
Nat. Chem., 2020, **12**, 1131. DOI: 10.1038/s41557-020-00555-4.
23. A.J. Lupinetti, S.H. Strauss, G. Frenking
Prog. Inorg. Chem., 2001, **49**, 1.
DOI: 10.1002/9780470166512.ch1.
24. S.E. Boganov, V.M. Promyslov, A.V. Lalov, M.A. Syroeshkin, M.P. Egorov
Russ. Chem. Bull., 2021, **70**, 1084.
DOI: 10.1007/s11172-021-3188-1.
25. A.J. Lupinetti, S. Fau, G. Frenking, S.H. Strauss
J. Phys. Chem. A, 1997, **101**, 9551. DOI: 10.1021/jp972657l.
26. G. Maier, H.P. Reisenauer, K. Schöttler, U. Wessolek-Kraus
J. Organomet. Chem., 1989, **366**, 25.
DOI: 10.1016/0022-328X(89)87312-7.
27. A. Patyk, W. Sander, J. Gauss, D. Cremer
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1989, **28**, 898.
DOI: 10.1002/anie.198908981.
28. G.O. Braathen, A. Gatial, P. Klaboe, J. Nielsen
J. Mol. Struct., 1990, **218**, 67.
DOI: 10.1016/0022-2860(90)80245-F.