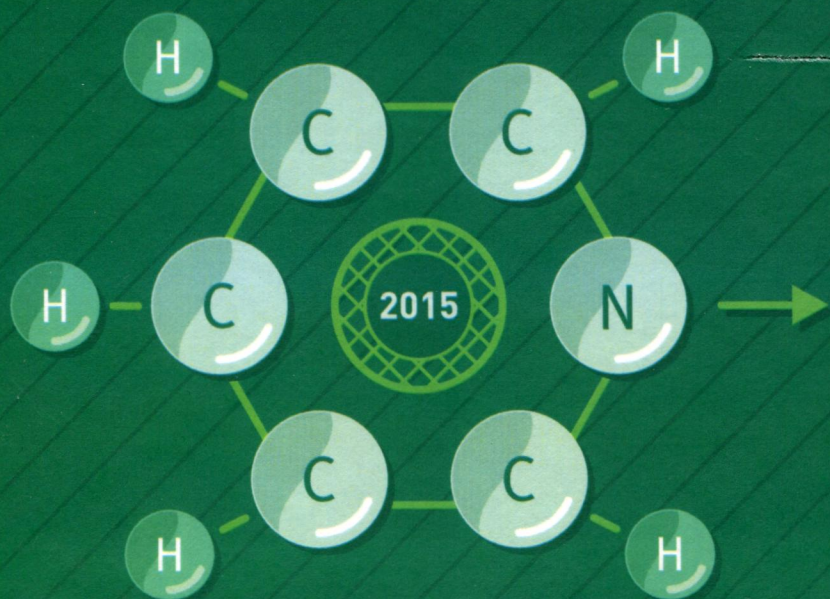


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Валентин Фешин

ПРОБЛЕМЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ IVA ГРУППЫ ПО ДАННЫМ ЯКР И КВАНТОВОЙ ХИМИИ



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.П. Фешин

ПРОБЛЕМЫ
КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ IVA
ГРУППЫ ПО ДАННЫМ ЯКР
И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

ПЕРМЬ – 2015

УДК 541.49:541.67:546.28

Фешин В.П.

Проблемы координационных соединений элементов IVA группы по данным ЯКР и квантовой химии. Пермь: УрО РАН, 2015.

ISBN 978-5-904037-44-4

Монография посвящена результатам изучения стереоэлектронного строения хлорсодержащих соединений элементов IVA группы (Si, Ge, Sn) с внутри- и межмолекулярной координацией, механизма и динамики образования координационных связей, перераспределения электронной плотности электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов молекул при образовании этих связей, их природы и др. В ней обобщены литературные данные и, в основном, результаты многолетних исследований автора. Проблема расширения координационного числа атомов этих элементов, природа координационной связи в таких соединениях, динамика ее образования и т.д. активно обсуждаются на протяжении многих десятилетий. Тем не менее, эти проблемы не потеряли актуальность до сих пор. Весьма эффективными методами их изучения являются ядерный квадрупольный резонанс на ядрах атомов галогенов и неэмпирические методы квантовой химии. Их данные непосредственно связаны между собой. Эти методы дополняют друг друга, поэтому выбраны автором в качестве основных для изучения названных проблем.

Книга предназначена для широкого круга исследователей, работающих в области химии координационных соединений, применения ядерного квадрупольного резонанса и неэмпирических методов квантовой химии для изучения химических соединений, а также для преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов, обучающихся по специальностям «координационная химия», «неорганическая химия», «элементоорганическая химия» и др.

Рецензент

доктор химических наук **С.Н. Шуров**



Издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 15-03-07001 и Министерства образования и науки Пермского края, не подлежит продаже.

ISBN 978-5-904037-44-4

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. Ядерный квадрупольный резонанс и квантовая химия	7
1.1. Основы ядерного квадрупольного резонанса.....	8
1.2. Неэмпирические методы квантовой химии.....	19
1.3. Оценка параметров ЯКР по результатам квантово-химических расчетов молекул	24
Глава 2 Органические соединения элементов группы IVA с внутримолекулярной координацией	36
2.1. Силатраны	37
2.2. Органилтригалогенгерманы	53
2.2.1. Спектры ЯКР	53
2.2.2. Квантово-химические расчеты	67
2.2.2.1. 3-(Трихлоргермил)пропионамид	67
2.2.2.2. N,N-диметиламид-2-метил-3-(трихлоргермил)пропионовая кислота	76
2.2.2.3. 3-(Трихлоргермил)пропионовая кислота.....	84
2.2.2.4. 1-Метил-3-(трихлоргермил)пропионовая кислота.....	93
2.2.2.5. 1-(1-Трихлоргермилэтил)пирролидин-2-он....	103
2.2.2.6. 4-(Трихлоргермил)бутан-2-он	109
2.2.2.7. Этил(трихлоргермил)пропаноат	115
2.2.2.8. 1,3-Дифенил-3-метил-3-(трихлоргермил)бутанон-1	122
2.2.2.9. 1'-(Трихлоргермил)-1,1'-(бициклопентан-2-он) ..	130
2.2.2.10. 3,3-Бис-(трибромгермил)пропионовая кислота.....	136
2.3. Трихлорстаннаны	143
2.3.1. Алкоксифенилтрихлорстаннаны	143
2.3.1.1. Спектры ЯКР ^{35}Cl	143

2.3.1.2. Квантово-химические расчеты	147
2.3.2. (3-Хлорпропил)трихлорстаннан	160

Глава 3. Комплексы тетрахлоридов элементов группы IVA с органическими лигандами

3.1. Строение комплексов SnCl_4 с хлорангидридами карбоновых кислот	171
3.2. Комплексы SnCl_4 с простыми эфирами	185
3.3. Координационная изомерия комплексов SnCl_4 с орто-метоксibenзоилхлоридом	193
3.4. Комплексы SnCl_4 с диметоксibenзолами	202
3.5. Комплексы SnCl_4 со сложными эфирами	204
3.5.1. Комплексы SnCl_4 с эфирами уксусной и галогенуксусных кислот	204
3.5.2. Комплексы SnCl_4 с метиловыми эфирами бензойной кислоты и ее эзо-замещенных	217
3.6. Строение комплексов SnCl_4 с кетонами	224
3.7. Комплексы SnCl_4 с арилдихлорфосфатами	232
3.8. Комплексы MCl_4 ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) с азотсодержащими органическими соединениями	241
3.8.1. Спектры ЯКР ^{35}Cl	241
3.8.2. Квантово-химические расчеты комплексов MCl_4 ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) с органическими лигандами	248
3.8.2.1. Строение и динамика образования комплексов MCl_4 ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}$) с пиридином	249
3.8.2.2. Строение и динамика образования комплексов MCl_4 ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}$) с триметиламином	257
3.8.2.3. Строение и динамика образования комплексов MCl_4 ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}$) с тетраметилмочевинной ..	274
3.8.2.3.1. Комплекс SiCl_4 с тетраметилмочевинной	274
3.8.2.3.2. Комплекс GeCl_4 с тетраметилмочевинной	283
3.8.2.4. Строение и динамика образования комплексов MCl_4 ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}$) с гексаметилфосфортриамидом	292

3.8.2.4.1. Комплекс SiCl_4 с гексаметилфосфортриамидом.....	292
3.8.2.4.2. Комплекс GeCl_4 с гексаметилфосфортриамидом.....	298
3.8.2.5. Особенности энергетических характеристик комплексов MCl_4 с органическими лигандами.....	305
3.8.2.6. Стереoeлектронное строение систем MCl_4 – бензоилхлорид ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) по результатам расчетов <i>ab initio</i> и ЯКР ^{35}Cl	315
Заключение.....	323
Список литературы.....	336