

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 577.1

**ЭВОЛЮЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НА ПУТИ ОТ КОВАЛЕНТНОЙ
К ТЕТРЕЛЬНОЙ СВЯЗИ В СИНТЕЗЕ ТЕТРАФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

**Ольга Сергеевна Бородина¹, Артем Эдуардович Масунов², Екатерина
Владимировна Барташевич¹**

¹ НИЛ МММФМ, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Центр нанотехнологий, университет Центральной Флориды, Орlando, США

Автор, ответственный за переписку: Екатерина Владимировна Барташевич,
bartashvichev@susu.ru

Аннотация. Проанализировано изменение электронных характеристик химических связей, формирующихся и разрывающихся на пути реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения при тетраэдрическом центральном атоме, в качестве которого выступает атом $Tt = C$, $Tt = Si$, $Tt = Ge$. Для этого в рамках DFT смоделированы пути реакции поэтапного замещения хлора на фенильный фрагмент и получены энергетические характеристики равновесных исходных, переходных и конечных состояний. Для разных реакционных центров, в качестве которых выступают атомы подгруппы углерода (Tt), сравниваются изменения распределений электронной плотности и смещения позиций экстремумов полного статического и электростатического потенциалов для формирующихся ($C-Tt$) и разрывающихся ($Tt-Cl$) связей на пути реакции. Уточнены количественные критерии, определяющие область существования типичной нековалентной тетрельной связи $Tt...Cl$, позволяющие отличить ее от ковалентной. Установленные свойства тетрельной связи, стабилизирующей переходное состояние, могут быть полезны для контроля эффективного синтеза прекурсоров ковалентных органических каркасов.

Ключевые слова: тетрельная связь, электронная плотность, электронный критерий, тетрафенилметан, тетрафенилсилан, тетрафенилгерман, моделирование пути реакции, переходное состояние, бимолекулярное нуклеофильное замещение

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-4-319-331

Благодарность. Авторы выражают благодарность проф. В.Г. Цирельсону за ценные замечания при обсуждении материалов рукописи.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00170).

Для цитирования: Бородина О.С., Масунов А.Э., Барташевич Е.В. Эволюция электронных свойств на пути от ковалентной к тетрельной связи в синтезе тетрафенилзамещенных соединений // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 4. С. 319–331.

ORIGINAL ARTICLE

EVOLUTION OF ELECTRONIC PROPERTIES ALONG THE PATH FROM COVALENT TO TETREL BOND IN THE SYNTHESIS OF TETRAPHENYL SUBSTITUTED COMPOUNDS

Olga S. Borodina¹, Artyom E. Masunov², Ekaterina V. Bartashevich¹¹ Research Laboratory “MMMFM”, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia² NanoScience Technology Center, University of Central Florida, Orlando, USA**Corresponding author:** Ekaterina V. Bartashevich, bartashvichev@susu.ru

Abstract. The evolution of the electronic characteristics of chemical bonds formed and broken along the path of the bimolecular nucleophilic substitution reaction at a tetrahedral central atom, which is the Tt = C, Si, Ge atom, is analyzed. For this purpose, the reaction paths of the step-by-step replacement of the chlorine atom with the phenyl fragment have been modeled, and the energy characteristics of the equilibrium initial, transition and final states were obtained within the framework of DFT. For different reaction centers, which are atoms of the carbon group (Tt), changes in electron density distributions, shifts in the positions of the extremes of the total static and electrostatic potential for the forming C–Tt and breaking Tt–Cl bonds along the reaction path are compared. Quantitative criteria have been refined that determine the region of existence of a typical noncovalent tetrel bond Tt...Cl, allowing it to be distinguished from a covalent one. Establishment of the properties of the transition state stabilizing tetrel bond may be useful for monitoring the efficient synthesis of covalent organic framework precursors.

Keywords: tetrel bond, electron density, electronic criterion, tetraphenylmethane, tetraphenylsilane, tetraphenylgermane, reaction path modelling, transition state, bimolecular nucleophilic substitution

Acknowledgements. The authors express their gratitude to Prof. V.G. Tsirelson for valuable comments when discussing the materials of the manuscript.

Financial Support. The work was carried out with the financial support of a grant from the Russian Science Foundation (project No. 22-13-00170).

For citation: Borodina O.S., Masunov A.E., Bartashevich E.V. Evolution of Electronic Properties Along the Path from Covalent to Tetrel Bond in the Synthesis of Tetraphenyl Substituted Compounds // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 4. S. 319–331.

Определение тетрельной связи (TtB) как аттрактивного взаимодействия между электрофильным сайтом, предоставляемым атомом 14-й группы периодической таблицы Менделеева, и любым нуклеофильным фрагментом, опирается на аналогичный способ определения галогенной [1], халькогенной [2] и пниктогенной [3] связей. Между тем эффекты варьирования свойств в рядах от галогенов к тетрельным атомам ведут к новым акцентам в определении тетрельной связи, а методология их идентификации пополняется новым инструментарием. На сегодняшний день известно множество интереснейших примеров молекулярных комплексов с тетрельными связями; имеются также работы обзорного характера [4–7].

Нековалентные связи с участием атомов подгруппы углерода относительно слабы в ряду взаимодействий, классифицируемых по типу электрофильного сайта. Тем не менее, тот факт, что истощение зарядовой плотности, формирующееся на продолжении ковалентной связи и называемое σ -дыркой [8], влияет на формирование устойчивых нековалентных взаимодействий преимущественно электростатического характера, сомнений практически не вызывает. В молекулярных и элементоорганических кристаллах, на поверхностях углеродных или силицированных материалов σ -дырки обеспечивают эффективные процессы сорбции и катализа. Способность к формированию пятикоординированных соединений с прочными взаимодействиями Tt-

атома характерна для представителей старших периодов (Sn, Pb). Для таких связей неоднократно ставился вопрос о том, можно ли считать эти координационные взаимодействия нековалентными тетрельными связями? Например, тетрельные связи, сформированные N-лигандом с PbX_4 и SiX_4 могут быть довольно прочными, с энергией взаимодействия, превышающей 25 ккал/моль и величиной электронной плотности в критических точках связи $\sim 0,04$ ат. ед. В работе [9] они классифицированы как координационно-ковалентные или как сильные нековалентные связи на границе ковалентности. В то же время для атомов младших периодов (C, Si) способность быть вовлеченным в нековалентные взаимодействия невысока из-за их низкой стерической доступности и малой поляризуемости валентной оболочки. Поэтому вопросы категоризации тетрельных связей сегодня находятся в фокусе внимания и относятся к актуальным проблемам формирования номенклатуры ИЮПАК.

Ранее нами был предложен электронный критерий [10], который призван идентифицировать атом, предоставляющий свою электрофильную область, (непосредственно ориентируя π - или σ -дырку на неподеленную электронную пару) для нековалентного связывания с атомом, играющим роль нуклеофильного фрагмента. Этот критерий позволяет однозначно отличить усиленные электростатикой нековалентные галогенные, халькогенные и пниктогенные связи (тип II) от неполярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий (тип I). Если рассматривать поведение функций вдоль прямой линии, соединяющей связанные атомы, то для типичных тетрельных связей x_p -позиция минимума электронной плотности $\rho(r)$ должна быть расположена со стороны Tt-атома, предоставляющего свою электрофильную область, а x_{els} -позиция минимума электростатического потенциала $v_{\text{els}}(r)$, будет находиться со стороны нуклеофильного центра.

В результате анализа свойств электронной плотности для тетрельных связей [11] в ряду комплексов $\text{Y-TtX}_3 \dots \text{NaI}$, сформированных галогенид-ионами с тетраэдрическими молекулами Y-TtX_3 , в которых варьировался тетрельный атом, нам удалось расширить этот критерий, установив признаки сильных и слабых тетрельных связей. Координата x_{st} , определяющая позицию максимума полного статического потенциала $v_{\text{st}}(r)$, всегда располагающаяся между позициями x_{els} и x_p , будет существенно ближе к x_{els} для сильных нековалентных связей и сме-

щена к позиции x_p для слабых нековалентных связей. Иными словами, если вести отсчет от позиции нуклеофила, то для слабых нековалентных связей $(x_{\text{els}} - x_{\text{st}}) > (x_{\text{st}} - x_p)$, т.е. зазор между позициями $v_{\text{els}}(r)_{\text{min}}$ и $v_{\text{st}}(r)_{\text{max}}$ значимо шире, чем зазор между позициями $v_{\text{st}}(r)_{\text{max}}$ и $\rho(r)_{\text{min}}$. Такое эмпирическое наблюдение полезно для установления области существования тетрельной связи на пути ее превращения в ковалентную.

В свою очередь, фундаментальные проблемы понимания природы и прогнозирования свойств тетрельных связей тесно связаны с рядом практически значимых задач, направленных на повышение эффективности синтезов органических веществ. Формирование предреакционных комплексов, в которых важную роль играет π -дырка, расположенная над атомом углерода карбонильной группы, обсуждалась в ранних работах [12], хотя термин «тетрельная связь» при этом еще не использовался. Одной из первых работ, связывающих концепцию σ -дырок с важнейшими концепциями реакционной способности и механизмами реакций в химии, можно назвать статью [13], в которой утверждается, что тетрельные связи можно рассматривать как предварительную стадию реакции $\text{S}_{\text{N}}2$.

Нековалентные взаимодействия, сформировавшиеся благодаря ориентации σ -дырки на область концентрации электронов и нуклеофильные центры, всегда сопровождаются широким набором атрибутов химической связи: наличием связевых путей и критических точек электронной плотности (3, -1), характеристики которых можно получить в QTAIM [14], индикаторами NCI [15], методами на основе NBO-анализа [16], анализа функций Фукуи [17], из энергетических вкладов и др. В ряде компьютерных исследований использован анализ распределения лапласиана электронной плотности, который отчетливо позволяет увидеть деконцентрацию электронов на атоме углерода электрофильных реагентов [18, 19] и помогает различать реактивные и неактивные ферменты. Аналогичную технику с использованием карт лапласиана электронной плотности применяли для различения реактивных и неактивных фермент-субстратных комплексов на примере основной протеазы SARS-CoV-2 (M^{pro}) [20].

Изучение электронных факторов при формировании тетрафенильных центров $\text{Tt} = \text{C}$, $\text{Tt} = \text{Si}$, $\text{Tt} = \text{Ge}$ актуально в задачах синтезов структурных единиц функционализированных органических каркасов (COF), обладающих окислительно-

восстановительными свойствами [21, 22], что используется для сорбции газов. Комбинаторно-топологическое моделирование самосборки 3D-каркасных структур, которое заключается в определении иерархической последовательности формирования трехмерного каркаса, не позволяет непосредственно изучить образование химических связей и их свойства, но определяет, в какой последовательности они формируются [23]. В синтезе структурных единиц COF участвуют тетрабороновые кислоты [24, 25], получаемые из тетрафенилметана (TPM) и тетрафенилсилана (TPSi) [24, 26, 27]. Известно, что образование тетрафенильного центра в TPM, TPSi и TPGe происходит по разным механизмам [28]. Для получения TPM используется синтез Гомберга [29] или метод, основанный на последовательном сочетании тритилхлорида с анилином, диазотирования с использованием изоамилнитрита и восстановления соли диазония. В отличие от TPM, синтеза TPSi и TPGe можно рассматривать как одностадийные при взаимодействии фенилмагнибромидов или фениллития с тетрахлорсиланом и тетрахлоргерманом [30, 31].

В нашей работе мы задаемся вопросами, актуальными для понимания природы тетрельных связей. Где проходит граница между сильными тетрельными связями и ослабленными ковалентными? Можно ли количественно охарактеризовать переход от ковалентных к нековалентным связям с помощью свойств электронной плотности и дескрипторов на ее основе? Для этого

мы исследуем изменение свойств электронной плотности, ее градиентов, электростатического и полного статического потенциалов для исходных, конечных и переходных состояний при формировании тетрафенильных центров (Tt = C, Tt = Si, Tt = Ge) в реакциях последовательного нуклеофильного замещения хлора в тетрахлорметане, тетрахлорсилане и тетрахлоргермане. На пути реакции уход хлорид-аниона сопровождается сменой типа связи Tt–Cl с ковалентной на нековалентную. При этом формирующееся нековалентное взаимодействие Tt...Cl по праву следует считать типичной тетрельной связью, изменение свойств которой при смене стадий реакции и сорта атома Tt мы стремимся проанализировать в нашей работе.

Расчетная часть

При исследовании образования тетрафенилметана из тетрахлорметана осуществлен поиск активированных комплексов путем сканирования энергии при отдалении атома хлора на стадиях последовательного замещения первого, второго, третьего и четвертого хлорид-анионов фенильными лигандами. Для каждого активированного комплекса проведена оптимизация B3LYP/6-311G(2d,d,p) и расчет частот в среде пентана с использованием модели SMD [32].

На основании каждого активированного комплекса сгенерировано минимально по 10 шагов IRC [33, 34] в обе стороны. В каждом шаге IRC рассчитана волновая функция и проведен

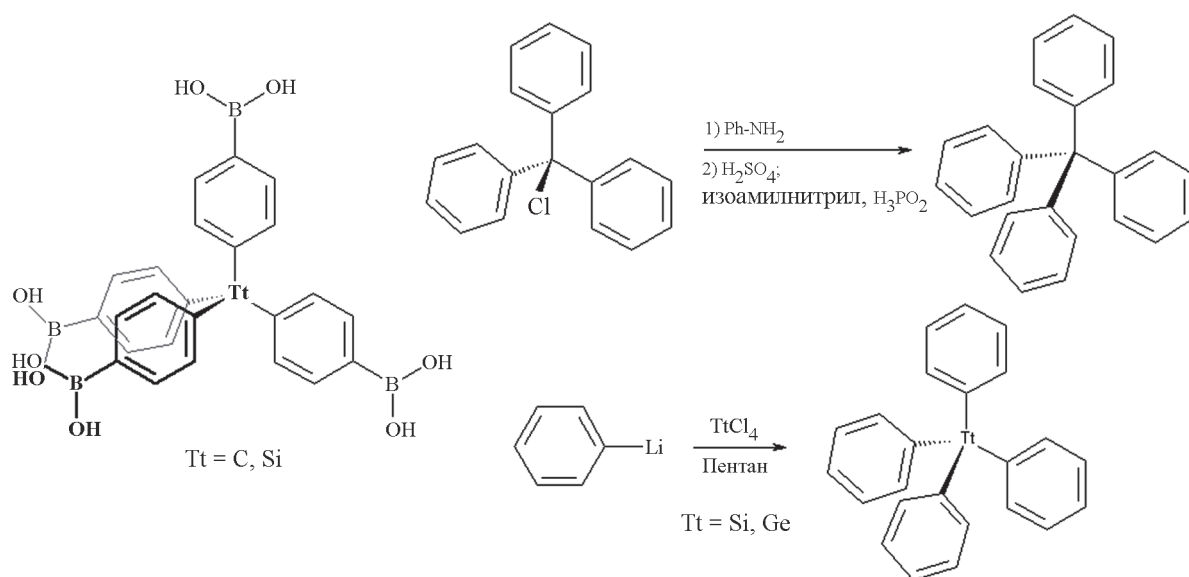


Рис. 1. Структура тетрабороновых кислот и схемы синтеза тетрафенилметана и тетрафенилсилана из тетрафенилгермана

ее анализ. При образовании тетрафенилсилана и тетрафенилгермана пятикоординированная конфигурация является интермедиатом. Поэтому сначала были найдены структуры пятикоординированных интермедиатов в среде пентана и рассчитаны частоты колебаний. Затем был проведен поиск переходных состояний на пути присоединения фенильного лиганда и диссоциации хлорид-аниона. На основании переходных состояний рассчитан путь реакции IRC в обоих направлениях, на каждом шаге рассчитана волновая функция для анализа свойств электронной плотности. Оптимизация, расчет частот и расчеты IRC проводили в программном пакете Gaussian 09 [35].

Для исходных, конечных и переходных состояний были охарактеризованы электронные свойства связей Tt–Cl/Tt...Cl, формируемых тетраэдрическими атомами (Tt = C, Tt = Si, Tt = Ge), выступающими как реакционные центры.

Полный статический потенциал $v_{st}(r)$ определяли как сумму вкладов электростатического $v_{els}(r)$ (с обратным знаком) и обменно-корреляционного $v_{xc}(r)$ потенциалов, которые зависят от равновесной ядерной конфигурации и соответствующей электронной плотности. В литературе он часто фигурирует как потенциал, действующий на электрон в молекуле [36, 37]. При его определении

обменно-корреляционную плотность оценивали в рамках приближения Мюллера [38].

$$v_{st}(r) = -v_{els}(r) + v_{xc}(r). \quad (1)$$

Анализ характеристик электронной плотности и ее градиентов, зарядов атомных бассейнов и индексов делокализации электронов, а также полного статического и электростатического потенциалов выполнен в программах AIMALL Profession (v. 17.11.14) [39] и Multiwfn (v. 3.7) [40].

Результаты и обсуждение

Сравнение энергетических и электронных характеристик для разных этапов замещения хлора на фенильный фрагмент в тетрахлорметане (Tt = C). Относительные энергии реагентов, переходных состояний и продуктов реакций представлены на рис. 2. На всех стадиях реакций продукт замещения обладает более низкой энергией, чем система реагентов. Наибольшие барьеры реакции наблюдаются на стадиях первого и последнего замещений хлора; вторая и третья стадии энергетически менее затратные.

Изменение электронных характеристик в ходе реакции по стадиям показано на рис. 3. Видно, что межатомные связевые пути и соответствующие

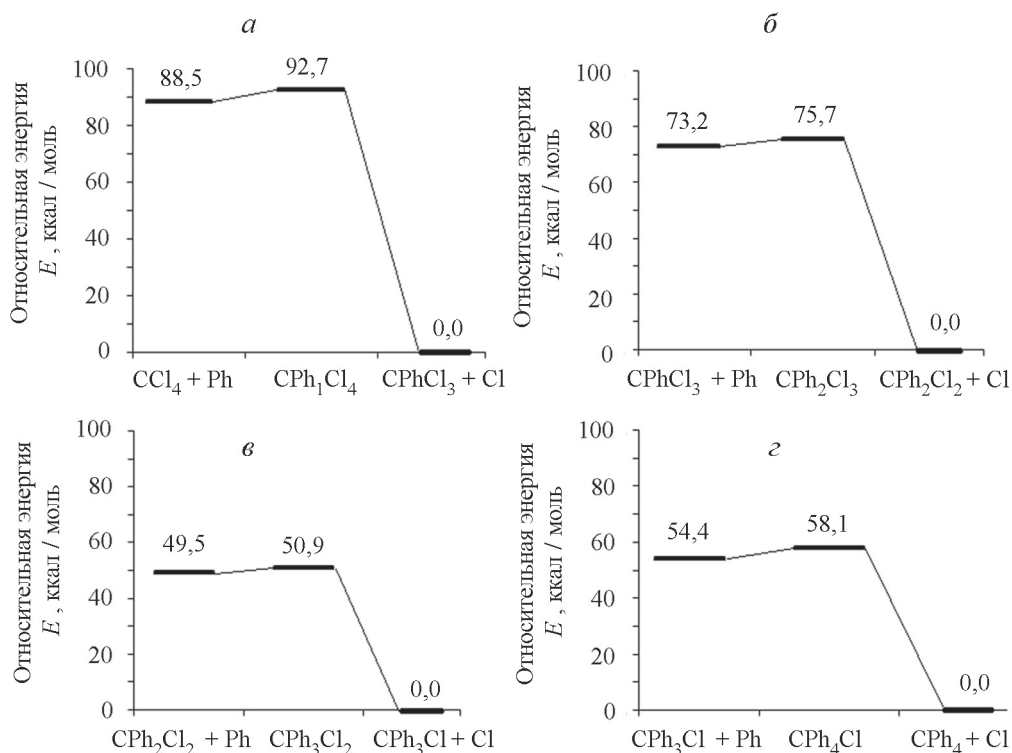


Рис. 2. Энергетические диаграммы стадий последовательного замещения хлора на фенильный заместитель на пути получения тетрафенилметана из тетрахлорметана

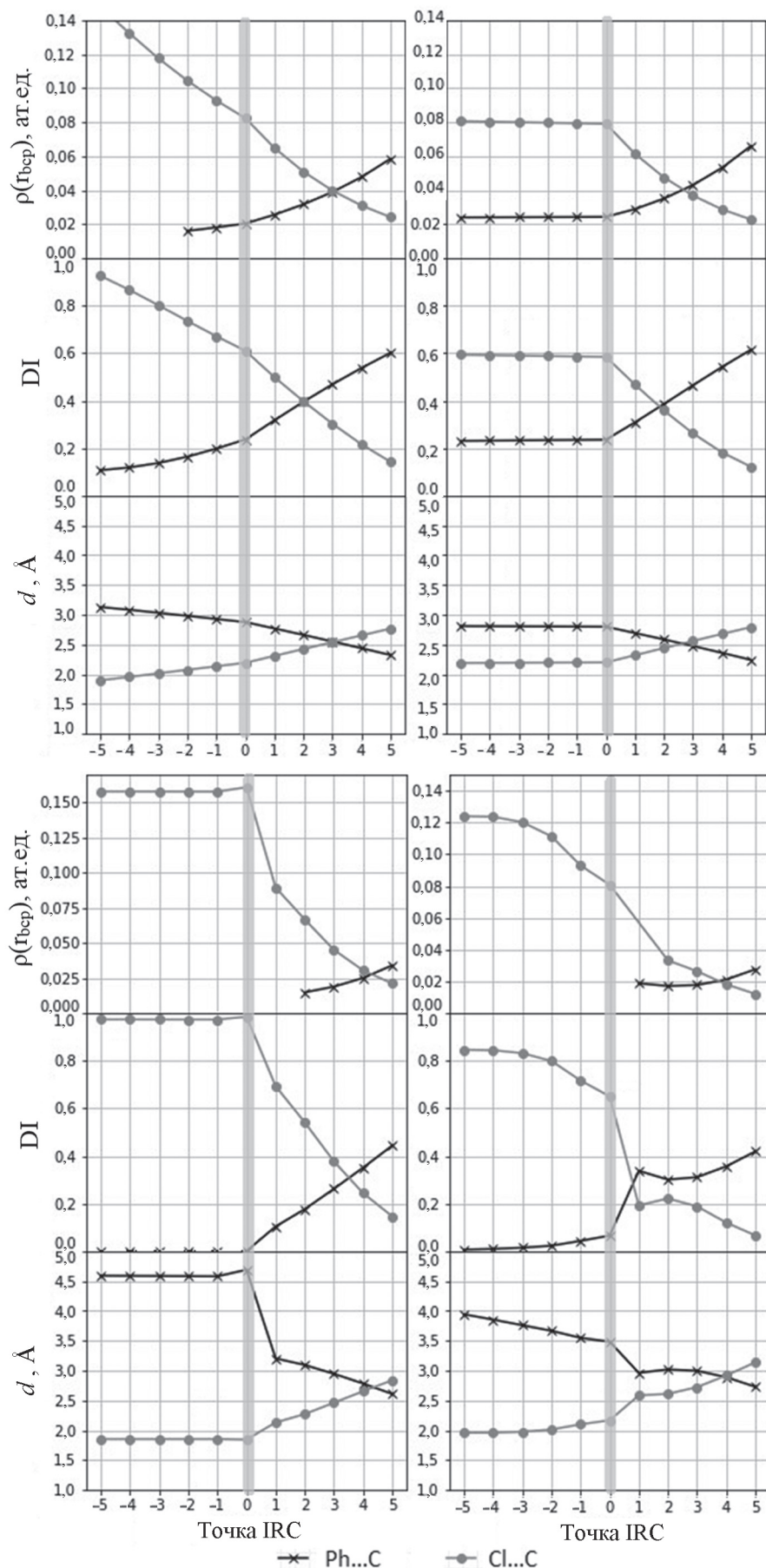


Рис. 3. Значения электронной плотности $\rho(r_{\text{бер}})$ в критических точках связей Ph...C, C...Cl, индексы делокализации электронов DI и межатомные расстояния d на пути элементарных стадий замещения Cl на фенильную группу. Переходные состояния (точка 0) обозначены серой линией

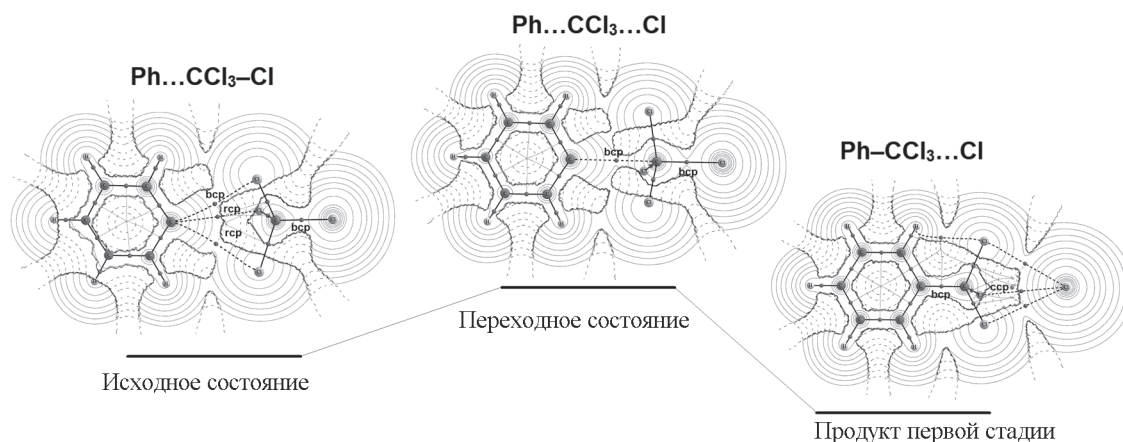


Рис. 4. Критические точки электронной плотности и связевые каналы, определяемые функцией $\text{sign}(\lambda_2)\rho(r)$ в исходном, переходном и конечном состояниях на пути реакции замещения Cl на фенил в тетрахлорметане

критические точки электронной плотности, характеризующие связи (бср) $\text{Ph}\dots\text{C}$ и $\text{C}\dots\text{Cl}$, присутствуют не на всем пути реакции. Особенно это характерно для третьей и четвертой стадий, где связевой путь $\text{Ph}\dots\text{C}$ образуется только тогда, когда Cl достаточно удален от реакционного центра. Это происходит уже после переходного состояния. По этой причине индексы делокализации электронов (DI) могут выступать более информативной характеристикой, чем величины электронной плотности. По графикам изменений DI также видно, что они повторяют тенденции изменений расстояния для связей между реакционным центром и взаимодействующим с ним анионом, т.е. DI ($\text{C}\dots\text{Cl}$) меняется так же, как длина связи $\text{Ph}\dots\text{C}$, а DI ($\text{Ph}\dots\text{C}$) ведет себя в соответствии с изменениями межатомных расстояний $\text{C}\dots\text{Cl}$.

Для заряда атомного бассейна углерода, являющегося реакционным центром, наблюдается каскадное уменьшение значения от 0,34 е до 0,05 е в ходе ступенчатого замещения хлора (рис. S1)*. При этом основное снижение величины заряда происходит именно на пути от одного переходного состояния к другому. Согласно QTAIM [14], связевые пути между аттракторами атомных бассейнов сопровождаются спаданием электронной плотности в направлениях, ортогональных связевому пути, и ее ростом в направлении атомных ядер, между которыми сформировалась эта связь. Такая кривизна характеризуется вторым отрицательным собственным числом электронной плотности ($\lambda_2 < 0$), она характерна для областей, находящихся вблизи связевых путей. Для комплекса, характеризу-

ющего предреакционную стадию $\text{Ph}\dots\text{CCl}_3\text{--Cl}$ (рис. 4) атом C в нуклеофильном реагенте не формирует связевые пути и бср с атомом C, выступающим в роли реакционного центра. Вместо этого формируются три связевых пути с атомами Cl в тетрахлорметане и две критических точки цикла (гср) между реагентами. На линии между реакционными центрами область отрицательных значений λ_2 претерпевает разрыв, как это показано на примере плоскости фенильного цикла и реакционного центра.

В переходном состоянии первой стадии замещения хлора [$\text{Ph}\dots\text{CCl}_3\dots\text{Cl}$] (рис. 4) пирамидальное строение молекулы тетрахлорметана существенно искажается и появляется бср для контакта $\text{Ph}\dots\text{C}$; связь $\text{Cl}\dots\text{C}$ в тетрахлорметане при этом существенно удлиняется. В таком переходном состоянии мы наблюдаем протяженный «связевой канал» – область отрицательных значений λ_2 , сопровождающая образующуюся и разрывающуюся связи. В продукте первой стадии бимолекулярного нуклеофильного замещения $\text{Ph}\text{--CCl}_3\dots\text{Cl}$ (рис. 4) между атомом-нуклеофугом и реакционным центром происходит разрыв «связевого канала» – формируется область с положительными значениями λ_2 , а на линии бывшей связи $\text{Cl}\dots\text{C}$ появляется критическая точка клетки (ссп).

Значения длины сформировавшихся и разорвавшихся связей C–C и Cl–C лежат в области традиционных значений, определяемых суммой либо ковалентных, либо ван-дер-ваальсовых радиусов, однако эти значения не могут дать нам однозначный ответ на вопрос,

* Здесь и далее звездочкой отмечены доп. мат-лы (<http://www.chem.msu.ru/rus/vmgu/244/319.html>).

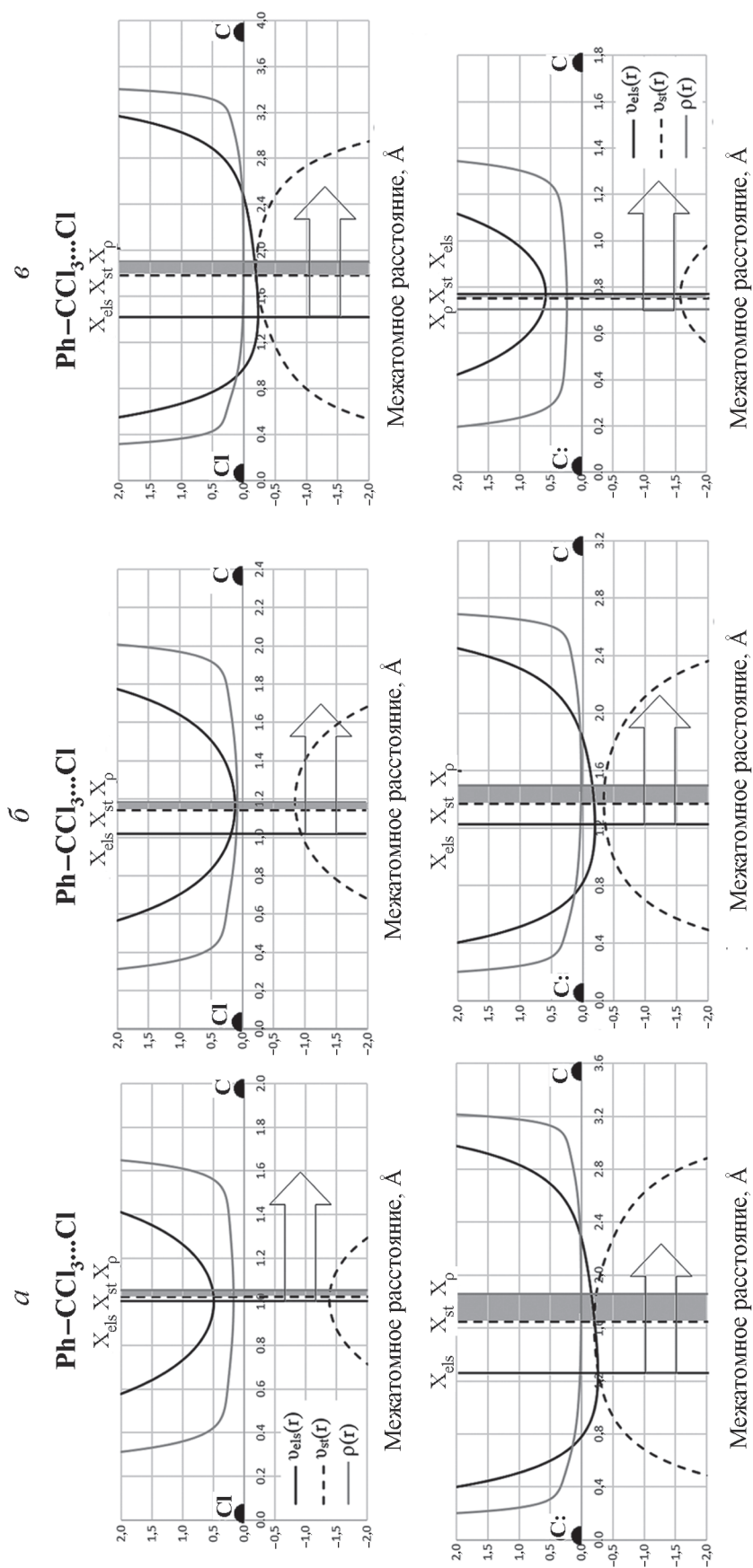


Рис. 5. Положение экстремумов электронной плотности (X_p), полного статического (X_{st}) и электростатического (X_{els}) потенциалов (ат.ед.) в следующих позициях: *a* – предреакционном комплексе, *b* – переходном состоянии, ρ – конечном продукте вдоль линий связей $\text{C}\cdots\text{C}/\text{C-C}$ и $\text{C-Cl}/\text{C}\cdots\text{Cl}$

где проходит граница области существования нековалентной тетрельной связи. Поэтому далее мы использовали набор электронных критериев [10, 11], зарекомендовавших себя как дескрипторы, позволяющие категоризировать наблюдаемые нековалентные взаимодействия, и попытались произвести отнесение химических связей к тому или иному типу. Для этого было проанализировано поведение функций электронной плотности, полного статического и электростатического потенциалов вдоль линии связей $C...C/C-C$ и $Cl-C/Cl...C$ в предреакционном комплексе, переходном состоянии и конечном продукте первой стадии реакции нуклеофильного замещения хлора.

Предложенный в работе [10] электронный критерий характеризует нековалентные взаимодействия $C...C$ в предреакционном комплексе $Ph...CCl_3-Cl$ (рис. 5, а снизу) и $Cl...C$ в продукте замещения $Ph-CCl_3...Cl$ (рис. 5, б сверху), как типичные тетрельные связи.

Это следует из того, что позиция минимума электростатического потенциала (x_{els}) расположена со стороны либо нуклеофила ($PhC:$), либо нуклеофуга (Cl), а позиция минимума электронной плотности – со стороны атома C , являющегося реакционным центром (на рис. 5 он всегда справа). Атом C в комплексах тетра-лорметана предоставляет свой электрофильный сайт для всех случаев нековалентных взаимодействий, кроме случая уже сформировавшейся $C-C$ -связи в продукте $Ph-CCl_3...Cl$ (рис. 5 снизу). Отметим, что электронный критерий, опирающийся в его упрощенном формате на анализ одномерных функций вдоль линии связи, изначально был разработан для нековалентных взаимодействий, и он не всегда переносим на случаи описания свойств типичных ковалентных связей, для которых трехмерное распределение анализируемых функций может играть существенную роль, как это было отмечено в работе [40]. Для обеих нековалентных связей $C...C$ и $Cl...C$ в

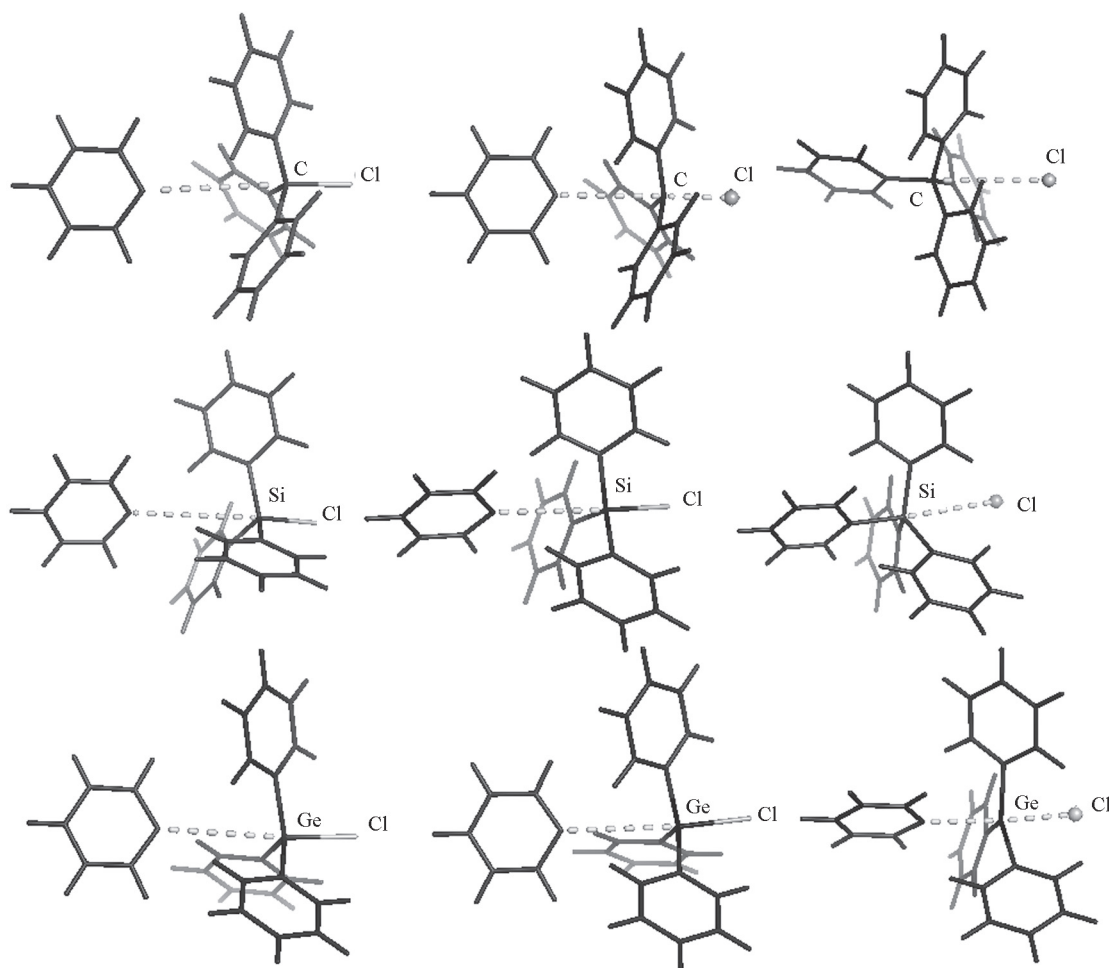


Рис. 6. Структура реагентов (а), переходных состояний (б) и продуктов (интермедиатов) замещения хлора в трифенилхлорметане, трифенилхлорсилане и трифенилхлоргермане (в)

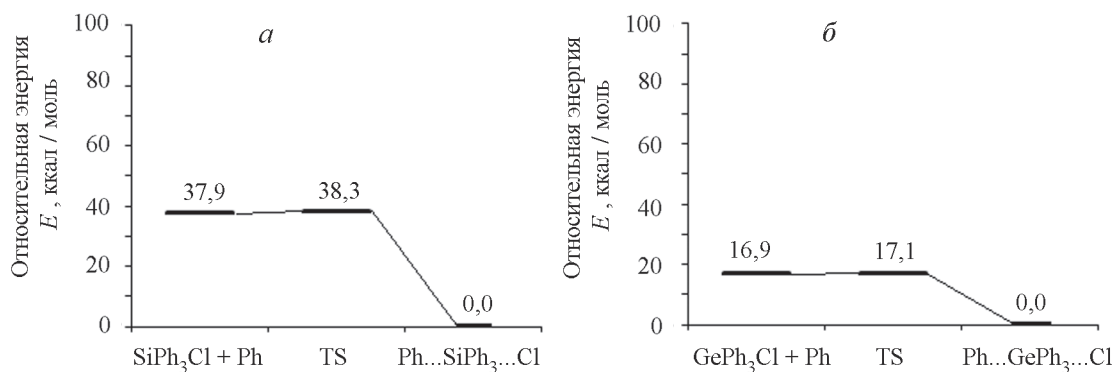


Рис. 7. Энергетические диаграммы замещения хлора на фенильную группу при получении интермедиатов $[\text{Ph} \dots \text{Tt}(\text{Ph})_3 \dots \text{Cl}]$ на пути к тетрафенилсилану и тетрафенилгерману

переходном состоянии $[\text{Ph} \dots \text{CCl}_3 \dots \text{Cl}]$ суперпозиция минимумов электронной плотности $\rho(r)$ и электростатического потенциала $v_{\text{els}}(r)$ иллюстрирует факт притяжения электронов как нуклеофила, так и нуклеофуга к электрофильному реакционному центру.

Расширенный электронный критерий [11], включающий положение максимума полного статического потенциала $v_{\text{st}}(r)$, несет дополнительную информацию об относительно сильных и слабых нековалентных связях. Согласно схеме на рис. 5, в переходном состоянии $[\text{Ph} \dots \text{CCl}_3 \dots \text{Cl}]$ связь $\text{Cl} \dots \text{C}$ может быть позиционирована как ослабляющаяся, а связь $\text{C} \dots \text{C}$ – как существенно усиливающаяся при переходе от предреакционного состояния к переходному. Это наблюдение очень хорошо коррелирует с изменением кривизны электронной плотности (рис. 3). Количественные данные о позициях и ширине зазоров для равновесных состояний на пути реакции замещения Cl на фенильный фрагмент в тетрафенилхлорметане приведены в табл. S1*.

Сравнение энергетических и электронных характеристик для разных реакционных центров $\text{Tt} = \text{C}$, $\text{Tt} = \text{Si}$, $\text{Tt} = \text{Ge}$. Замещение хлора на фенильную группу в трифенилхлоргермане и трифенилхлорсилане протекает через образование пятикоординированных интермедиатов (рис. 6). Поэтому для сравнения электронных характеристик тетрельных связей была подробно рассмотрена стадия реакции, на которой формируется пятикоординированный интермедиат $[\text{Ph} \dots \text{Tt}(\text{Ph})_3 \dots \text{Cl}]$, где $\text{Tt} = \text{Si}$, $\text{Tt} = \text{Ge}$.

Изменение относительной энергии на этой стадии показано на рис. 7. Относительная энергия интермедиатов пятикоординированных кремния и германия ближе к переходным состояниям, чем продукт замещения, наблюдаемый

для углерода, выступающего в качестве реакционного центра (рис. 2, з). Отметим, что при $\text{Tt} = \text{C}$ на этой стадии формируется продукт полного замещения, а для $\text{Tt} = \text{Si}$ или $\text{Tt} = \text{Ge}$ – интермедиат. В то же время барьер реакции, при которой фенил приближается к трифенилхлориду $\text{Tt}(\text{Ph})_3\text{Cl}$, является очень низким для всех тетрельных атомов (рис. 6).

В исходных комплексах, образующихся на последней стадии реакции, в переходных состояниях и продуктах замещения формируются разные наборы критических точек электронной плотности между реакционными центрами (рис. S2, S3). Кроме того, топология электронной плотности сильно зависит от Tt -атома, являющегося реакционным центром (табл. S1)*. В исходных комплексах и переходных состояниях трифенилхлорметана и трифенилхлорсилана отсутствуют связевые пути и bcp между нуклеофильным углеродом фенильного реагента и реакционным центром $\text{Tt} = \text{C}$, $\text{Tt} = \text{Si}$. При этом нуклеофильный углерод формирует связевые пути с атомами водорода и углерода фенильных заместителей при атоме Tt , а не с ним самим. Такие взаимодействия, как правило, приводят к формированию в атомной структуре нескольких кольцевых фрагментов (csp) и даже клеток (cssp), что наблюдается, например, в комплексе трифенилхлорметана. Связевые пути $\text{C} \dots \text{Tt}$ для всех рассматриваемых тетрельных атомов формируются уже после переходного состояния и присутствуют в продуктах рассматриваемой стадии замещения.

Отметим, что для реакционных состояний на пути формирования тетрафенилгермана во всех случаях (исходные, переходные и конечные состояния) имеются связевые пути bcp $\text{C} \dots \text{Ge}$ и $\text{Ge} \dots \text{Cl}$. В отличие от тетрафенилгермана, в комплексах конечных состояний для $\text{Tt} = \text{C}$, $\text{Tt} = \text{Si}$

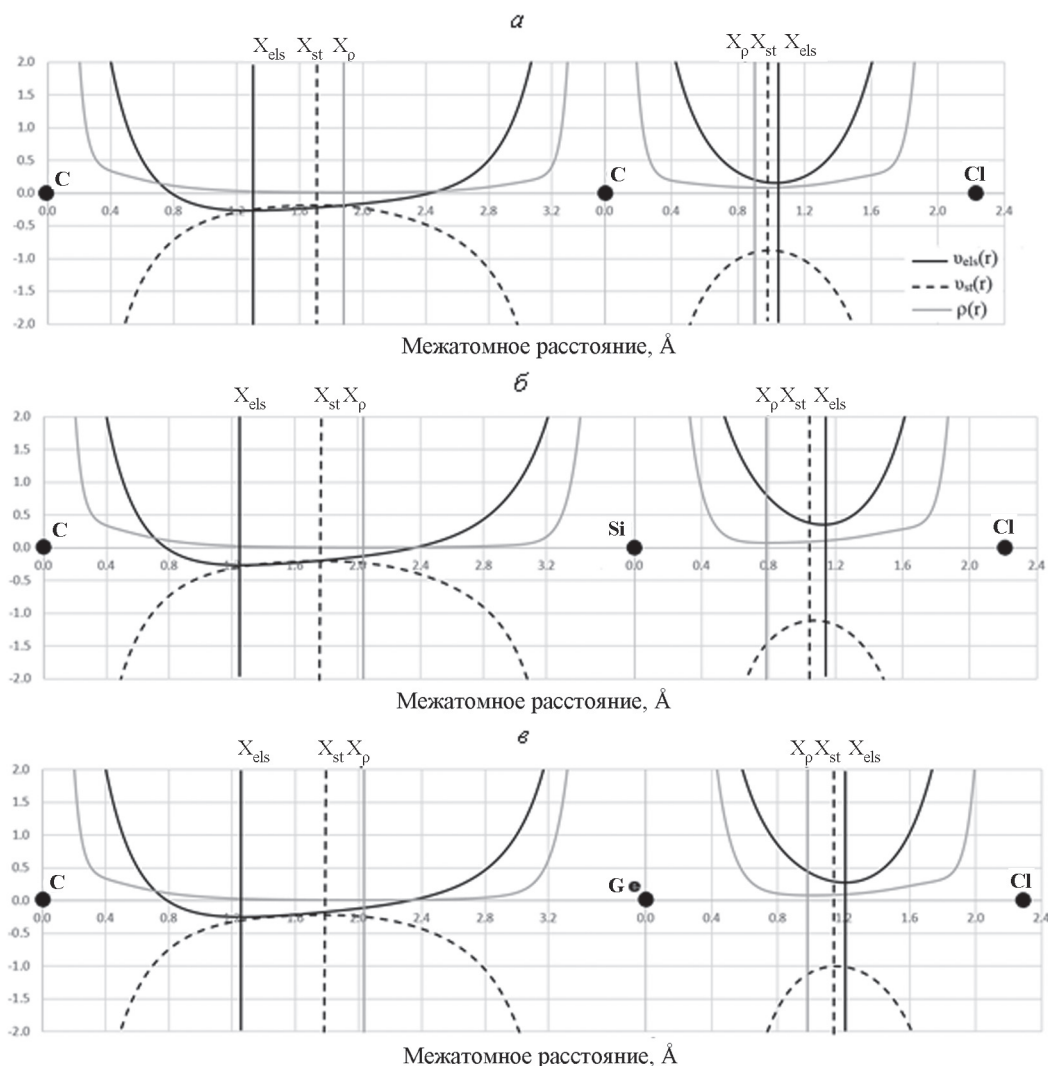


Рис. 8. Положение экстремумов электронной плотности (x_p), полного статического (x_{st}) и электростатического (x_{els}) потенциалов вдоль линии связей C...Tt/Tt-C и Tt-Cl/Tt...Cl в переходном состоянии последней стадии замещения хлора на фенил в трифенилхлорметане (*a*), трифенилхлорсилане (*b*), трифенилхлоргермане (*c*)

наблюдается иная конфигурация электронной плотности: когда связь C–Tt уже сформировалась, а взаимодействие Tt...Cl существенно ослабло, вср Tt...Cl оказались утраченными. Хлорид-анион образовал связевые пути с атомами водорода и углерода других фенильных колец при атоме Tt, за счет чего сформировались циклы с гср . Электронная плотность в вср , а также индексы делокализации электронов на рассматриваемых связях закономерно изменяются в зависимости от межатомных расстояний (рис. S4)*.

В результате анализа результатов применения электронного критерия [10] для описания типа нековалентных связей в переходном состоянии $\text{Ph...TtCl}_3\text{...Cl}$ последней стадии замещения (рис. 8) мы убедились, что тетрельный атом ($\text{Tt} = \text{C}$, $\text{Tt} = \text{Si}$, $\text{Tt} = \text{Ge}$) во всех

случаях ориентирует свои электрофильные сайты на области избыточной электронной плотности, находящиеся на атомах в аксиальных положениях тригональной бипирамиды. На рис. 8 показано, что минимум электростатического потенциала расположен со стороны нуклеофила (C) и нуклеофуга (Cl), а минимум электронной плотности – на той же линии со стороны реакционного центра, при котором проходит замещение. Для всех нековалентных связей C...C, C...Si и C...Ge в переходном состоянии $[\text{Ph...TtCl}_3\text{...Cl}]$ максимум статического потенциала расположен ближе к Tt-атому. Таким образом, наш критерий свидетельствует о слабом межатомном взаимодействии между реакционными центрами C...Tt для всех тетрельных атомов. Для связей Tt...Cl, наоборот, можно от-

метить разнообразие в особенностях электронных свойств скоординированного атома хлора. Наибольшая разница в ширине зазоров наблюдается для взаимодействия Si...Cl, наименьшая – для взаимодействия C...Cl, а следовательно, эта связь сохраняется более сильной. Таким образом, несмотря на то, что в переходном состоянии мы наблюдаем существенно ослабленную связь Tt–Cl (длина связи во всех случаях больше 2,2 Å), можно отметить, что расширенный электронный критерий чувствителен к непосредственному влиянию Tt-атома.

Выводы

Реакция замещения хлора в тетрахлорметане с образованием тетрафенилметана протекает последовательно, при этом на каждой стадии энергетические барьеры небольшие, а продукты стадий являются намного более энергетически выгодными, чем реагенты. Такое же соотношение между энергиями комплексов характерно для стадии образования пятикоординированного интермедиата на пути тетрафенилсилана и тетрафенилгермана.

В комплексах, формирующихся на последней стадии замещения, сказывается влияние вида Tt-атома (Tt = C, Tt = Si, Tt = Ge на топологию электронной плотности и формирование связевых каналов. Для случая Tt = Ge критические точки

связей C...Ge, Ge...Cl сохраняется как в продукте, так и в исходном, и в переходном состояниях. В продуктах (комплексы тетрафенилметана и тетрафенилсилана с нуклеофугом) хлорид-анион формирует связевые пути не с реакционным центром (Tt = C, Tt = Si), а с атомами водорода и углерода фенильных колец.

Электронный критерий, основанный на суперпозиции минимумов электронной плотности и электростатического потенциала и использованный для характеристики нековалентных взаимодействий на пути реакции, подтвердил, что во всех рассмотренных переходных состояниях взаимодействия C...Tt и Tt...Cl являются типичными тетрельными связями. Для ковалентных связей C–C, C–Cl в исходных комплексах и продуктах применение электронного критерия следует ограничивать: минимумы функций располагаются очень близко друг к другу независимо от полярности связи. Расширенный электронный критерий, сравнивающий ширину зазоров между экстремумами полного статического и электростатического потенциалов и границей атомных бассейнов, подтвердил, что в переходных состояниях последней стадии замещения хлора на фенильную группу, взаимодействия C...Tt слабы, а связи Tt...Cl остаются сравнительно сильными, причем наиболее сильной связью является связь в трифенилхлорметане.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2013. Vol. 85. P. 1711 (DOI: 10.1351/PAC-REC-12-05-10).
2. Aakeroy C.B., Bryce D.L., Desiraju G.R. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2019. Vol. 91 (11). P. 1889 (DOI: 10.1515/pac-2018-0713).
3. Resnati G. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2024. Vol. 96 (1). P. 135 (DOI: 10.1515/pac-2020-1002).
4. Scheiner S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. Vol. 23. P. 5702 (DOI: 10.1039/D1CP00242B).
5. Scheiner S.J. // *Phys. Chem. A.* 2018. Vol. 122. P. 2550 (DOI: 10.1021/acs.jpca.7b12357).
6. Scheiner, S. // *J. Phys. Chem. A.* 2017. Vol. 121. P. 5561 (DOI: 10.1021/acs.jpca.7b05300).
7. Bauzá, A.; Mooibroek, T.J.; Frontera, A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. Vol. 52, P. 12317 (DOI: 10.1002/anie.201306501).
8. Clark T., Hennemann M., Murray J.S. et al. // *J. Mol. Model.* 2007. Vol. 13, P. 291 (DOI: 10.1007/s00894-006-0130-2).
9. Scheiner S. // *J. Phys. Chem. A.* 2023. Vol. 127(46). P. 9760 (DOI: 10.1021/acs.jpca.3c06093).
10. Bartashevich E.V., Yushina I.D., Muhitdinova S.E., Tsirelson V.G. // *Acta Crystallogr. B.* 2019. Vol. B75. P. 117 (DOI: 10.1107/S2052520618018280).
11. Bartashevich E.V., Mukhitdinova S.E., Klyuev I.V., Tsirelson V.G. // *Molecules.* 2022. Vol. 27(17). P. 5411 (DOI: 10.3390/molecules27175411).
12. Burgi H.B., Dunitz J.D., Shefter E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. Vol. 95. P. 5065 (DOI: 10.1021/ja00796a058).
13. Grabowski S.J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. P. 18244 (DOI: 10.1039/C3CP53369G).
14. Bader, R.W.F. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* // USA: Oxford University Press, 1994. P. 23.
15. Johnson ER, Keinan S, Mori-Sánchez P, Contreras-García J, Cohen AJ, Yang W // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. P. 6498 (DOI: 10.1021/ja100936w).
16. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. // *Chem. Rev.* 1988. Vol. 88. P. 899 (DOI: 10.1021/cr00088a005).
17. Parr R.G., Yang W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. Vol. 106. P. 4049 (DOI: 10.1021/ja00326a036).
18. Krivitskaya A.V., Khrenova M.G., Nemukhin A.V. // *Molecules.* 2021. Vol. 26. P. 6280 (DOI: 10.3390/molecules26206280).
19. Khrenova M.G., Nemukhin A.V., Tsirelson V.G. // *Mendeleev Commun.* 2020. Vol. 30. P. 583 (DOI: 10.1016/j.mencom.2020.09.010).
20. Khrenova M.G., Tsirelson V.G., Nemukhin A.V. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22 (34). P. 19069 (DOI: 10.1039/D0CP03560B).

21. Li L. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. Vol. 11 (29). P. 26355 (DOI: 10.1021/acsami.9b06867).
22. Pei C. et al. // J. Mater. Chem. A. 2021. Vol. 9 (14). P. 8832 (DOI: 10.1039/D1TA00652E).
23. Блатов В. А., Илюшин Г. Д. // Кристаллография. 2012. Т. 57 (3). С. 415.
24. Fournier J.-H., Maris T., Wuest J.D., Guo W., Galoppini E. // J. American Chemical Society. 2003. Vol. 125 (4). P. 1002 (DOI: 10.1021/ja0276772).
25. Hunt J.R., Doonan C.J., LeVangie J.D., Côté A.P., Yaghi O.M. // J. Am. Chem. Soc. 2008. 130(36), P. 11872 (DOI: 10.1021/ja805064f).
26. Wilson L.M., Griffin A.C. // J. Mater. Chem. 1993. Vol. 3 (9). P. 991 (DOI: 10.1039/jm9930300991).
27. Gontarczyk K., Durka K., Klimkowski P., Luliński S., Serwatowski J., Woźniak K. // J. Organomet. Chem. 2015. Vol. 783, P. 1 (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.01).
28. Zareba J.K. // Inorg. Chem. Comm. 2017. Vol. 86. P. 172 (DOI: 10.1016/j.inoche.2017.10.013).
29. Gomberg M. // J. Am. Chem. Soc. 1898. Vol. 20 (10). P. 773 (DOI: 10.1021/ja02072a009).
30. Johnson O.H., Nebergall W.H. // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71 (5). P. 1720 (DOI: 10.1021/ja01173a049).
31. Zaitsev K.V., Kapranov A.A., Oprunenko Y.F., Churakov A.V., Howard J.A.K., Tarasevich B.N., Karlov S.S., Zaitseva G.S. // J. Organomet. Chem. 2012. Vol. 700. P. 207 (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2011.11.021).
32. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113, P. 6378 (DOI: 10.1021/jp810292n).
33. K. Fukui // Acc. Chem. Res. 1981. Vol. 14. P. 363 (DOI: 10.1021/ar00072a001).
34. Hratchian H.P., Schlegel H.B., in Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years, Ed. Dykstra C.E., Frenking G., Kim K.S., Scuseria G. (Elsevier, Amsterdam, 2005) P. 195.
35. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 09, Revision A.02 // Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).
36. Zhao D.X., Gong L.D., Yang, Z.Z. // J. Phys. Chem. A. 2005. Vol. 109. P. 10121 (DOI: 10.1021/jp053642n).
37. Bartashevich E.V., Tsirelson V.G. // J. Comput. Chem. 2018. Vol. 39, P. 573. DOI: 10.1002/jcc.25112).
38. Müller, A.M.K. Explicit Approximate Relation between Reduced Two- and One-Particle Density Matrices. Phys. Lett. A 1984. 105. P. 446.
39. Keith T.A. AIMAll (Version 17.11.14) // TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA. 2019 (aim.tkgristmill.com).
40. Lu T., Chen F. // J. Comput. Chem. 2012. Vol. 33, P. 580 (DOI: 10.1002/jcc.22885).
41. Saifina, A.F., Kartashov, S.V., Stash, A.I., Tsirelson, V.G., Fayzullin, R.R. // Cryst. Growth Des. 2023. Vol. 23 (4). P. 3002 (DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00088).

Информация об авторах

Ольга Сергеевна Бородина – мл. науч. сотр. НИЛ Многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных материалов, аспирант кафедры теоретической и прикладной химии ЮУрГУ (borodinaos@susu.ru);

Артем Эдуардович Масунов – Ph.D., профессор центра нанотехнологий университета Центральной Флориды (amasunov@ucf.edu);

Екатерина Владимировна Барташевич – зав. НИЛ Многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных материалов, профессор кафедры теоретической и прикладной химии ЮУрГУ доцент, докт. хим. наук (bartashevichev@susu.ru).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 10.03.2024;
одобрена после рецензирования 16.03.2024;
принята к публикации 25.03.2024.