# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. А. Е. ФАВОРСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Белоголова Елена Фёдоровна

# Внутримолекулярные комплексы кремния с дативными связями Si←N и Si←O: новые аспекты теории строения

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Иркутск – 2018

### Оглавление

Введение
Глава 1. Строение внутримолекулярных комплексов кремния и их радикалов
(Литературный обзор)11
1.1. Структурные особенности комплексов с координационными связями
$Si \leftarrow D (D = O, N)$
1.2. Влияние среды на спектральные и структурные характеристики
внутримолекулярных комплексов кремния 19
<ol> <li>Природа координационного связывания Si←N и ФЭС силатранов22</li> </ol>
1.4. Гипервалентные металлоатраны с открытой оболочкой 32
1.4.1. Электрохимическое окисление силатранов и герматранов и их
катион-радикалы. Экспериментальное исследование
1.4.2. Теоретическое изучение катион-радикалов силатранов и
герматранов
1.4.3. Валентно- и дипольно-связанные анион-радикалы
Глава 2 Соединения пентакоординированного кремния с координационной
связью SI←O
2.1. Электронно-пространственное строение и устойчивость Si-замещённых
(O-Si)диметил (N-ацетилацетамидометил)силанов
2.2. Влияние среды на структуру (O-Si)хелатных и цвиттерионных производ-
ных пентакоординированного атома кремния 57
2.2.1. Комплексы кремния с координационным узлом ClSiC <sub>3</sub> O 57
2.2.2. (Бензоилоксиметил)трифторсилан 65
2.3. Суммарный порядок аксиальных связей комплексов с координационным
узлом ClSiC <sub>3</sub> O 73
2.3.1. Моделирование реакции $S_N 2$ типа у $Si^{IV}$ в рамках метода
структурных корреляций73

длин связей Si←O и Cl-Si (O-Si)хелатных структур относительно кристалло-структурной корреляционной функции	2.3.2. Положение рассчитанных газофазных и жидкофазных значений
кристалло-структурной корреляционной функции	длин связей Si←O и Cl-Si (O-Si)хелатных структур относительно
2.4. Образуется ли связь Si←O в производных (трифторсилилэтил)фосфона-         тов R₂P(=O)CH₂CH₂SiF₃?       90         2.5. (O-M)хелаты хлородиметил(N-амидометил)силанов, -германов и -       95         станнанов.       95         2.6. Основные результаты.       99         ГЛАВА З. Взаимосвязь Газофазных, жидкофазных и твердофазных геометри-       99         Глава з. Взаимосвязь Газофазных, жидкофазных и твердофазных геометри-       103         3.1. Длина координационного контакта Si←N и химический сдвиг азота       105         3.2. Влияние растворителя на геометрию и химический сдвиг азота молекул       108         3.3. Зависимость химического сдвига азота от длины координационной связи       108         3.4. Основные результаты.       129         Глава 4. Отнесение фотоэлектронных спектров силатранов       131         4.1. 1-Гидро и 1-метилсилатран.       131         4.1. 2. Молекулярно-орбитальное строение       133         4.1.3. Вертикальные энергии ионизации       135         4.1.4. Геометрия основного состояния нейтральных молекул и их кати-       146         4.2.1. Геометрия основного состояния нейтральных молекул и их кати-       146         4.2.2. Молекулярно-орбитальное строение       146         4.2.2. Молекулярно-орбитальное строение       146         4.2.2. Молекулярно-орбитальное строение <t< td=""><td>кристалло-структурной корреляционной функции 79</td></t<>	кристалло-структурной корреляционной функции 79
тов R <sub>2</sub> P(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiF <sub>3</sub> ?	2.4. Образуется ли связь Si←O в производных (трифторсилилэтил)фосфона-
2.5. (О-М)хелаты хлородиметил( <i>N</i> -амидометил)силанов, -германов и -	тов $R_2P(=O)CH_2CH_2SiF_3?$
станнанов	2.5. (О-М)хелаты хлородиметил( <i>N</i> -амидометил)силанов, -германов и -
2.6. Основные результаты	станнанов
ГЛАВА 3. ВЗАИМОСВЯЗЬ ГАЗОФАЗНЫХ, ЖИДКОФАЗНЫХ И ТВЕРДОФАЗНЫХ ГЕОМЕТРИ- ЧЕСКИХ И ЯМР ПАРАМЕТРОВ ДАТИВНЫХ СВЯЗЕЙ В СИЛАТРАНАХ	2.6. Основные результаты
ческих и ЯМР параметров дативных связей в силатранах	Глава З. Взаимосвязь газофазных, жидкофазных и твердофазных геометри-
<ul> <li>3.1. Длина координационного контакта Si←N и химический сдвиг азота молекул силатранов в газовой фазе</li></ul>	ЧЕСКИХ И ЯМР ПАРАМЕТРОВ ДАТИВНЫХ СВЯЗЕЙ В СИЛАТРАНАХ 103
молекул силатранов в газовой фазе       105         3.2. Влияние растворителя на геометрию и химический сдвиг азота молекул силатранов       108         3.3. Зависимость химического сдвига азота от длины координационной связи Si       108         3.4. Основные результаты       129         Глава 4. Отнесение фотоэлектронных спектров силатранов       131         4.1.1. Геометрия основного состояния       131         4.1.2. Молекулярно-орбитальное строение       133         4.1.4. Геометрическая зависимость энергий ионизации       135         4.1.5. Отнесение фотоэлектронных спектров       142         4.2.1. Геометрическая зависимость энергий ионизации       136         4.2.1. Геометрия основного состояния нейтральных молекул и их кати-       146         4.2.2. Молекулярно-орбитальное строение       146         4.2.3. Онокулярно-орбитальное строение       146	3.1. Длина координационного контакта Si←N и химический сдвиг азота
<ul> <li>3.2. Влияние растворителя на геометрию и химический сдвиг азота молекул силатранов</li></ul>	молекул силатранов в газовой фазе 105
<ul> <li>силатранов</li></ul>	3.2. Влияние растворителя на геометрию и химический сдвиг азота молекул
<ul> <li>3.3. Зависимость химического сдвига азота от длины координационной связи</li> <li>Si←N для силатранов в газовой фазе, растворах и кристаллах</li></ul>	силатранов108
<ul> <li>Si←N для силатранов в газовой фазе, растворах и кристаллах</li></ul>	3.3. Зависимость химического сдвига азота от длины координационной связи
3.4. Основные результаты.       129         Глава 4. Отнесение фотоэлектронных спектров силатранов       131         4.1. 1-Гидро и 1-метилсилатран       131         4.1.1. Геометрия основного состояния       131         4.1.2. Молекулярно-орбитальное строение       133         4.1.3. Вертикальные энергии ионизации       135         4.1.4. Геометрическая зависимость энергий ионизации       138         4.1.5. Отнесение фотоэлектронных спектров       142         4.2. 1-фтор- и 1-этоксисилатран       146         4.2.1. Геометрия основного состояния нейтральных молекул и их кати-       146         4.2.2. Молекулярно-орбитальное строение       149         4.2.2. Орлекулярно-орбитальное строение       149	Si←N для силатранов в газовой фазе, растворах и кристаллах 128
Глава 4. Отнесение фотоэлектронных спектров силатранов       131         4.1. 1-Гидро и 1-метилсилатран       131         4.1. 1. Геометрия основного состояния       131         4.1.2. Молекулярно-орбитальное строение       133         4.1.3. Вертикальные энергии ионизации       135         4.1.4. Геометрическая зависимость энергий ионизации       138         4.1.5. Отнесение фотоэлектронных спектров       142         4.2. 1-фтор- и 1-этоксисилатран       146         4.2.1. Геометрия основного состояния нейтральных молекул и их кати-       146         4.2.2. Молекулярно-орбитальное строение       149         4.2.2. Ословение       149	3.4. Основные результаты129
4.1. 1-Гидро и 1-метилсилатран	Глава 4. Отнесение фотоэлектронных спектров силатранов 131
4.1.1. Геометрия основного состояния	4.1. 1-Гидро и 1-метилсилатран 131
4.1.2. Молекулярно-орбитальное строение       133         4.1.3. Вертикальные энергии ионизации       135         4.1.4. Геометрическая зависимость энергий ионизации       138         4.1.5. Отнесение фотоэлектронных спектров       142         4.2. 1-фтор- и 1-этоксисилатран       146         4.2.1. Геометрия основного состояния нейтральных молекул и их кати-       146         4.2.2. Молекулярно-орбитальное строение       149         4.2.2. Основного состояния нейтральных молекул и 149       142	4.1.1. Геометрия основного состояния 131
<ul> <li>4.1.3. Вертикальные энергии ионизации</li></ul>	4.1.2. Молекулярно-орбитальное строение 133
<ul> <li>4.1.4. Геометрическая зависимость энергий ионизации</li></ul>	4.1.3. Вертикальные энергии ионизации 135
<ul> <li>4.1.5. Отнесение фотоэлектронных спектров</li></ul>	4.1.4. Геометрическая зависимость энергий ионизации 138
<ul> <li>4.2. 1-фтор- и 1-этоксисилатран</li></ul>	4.1.5. Отнесение фотоэлектронных спектров 142
<ul> <li>4.2.1. Геометрия основного состояния нейтральных молекул и их кати- он-радикалов</li></ul>	4.2. 1-фтор- и 1-этоксисилатран 146
он-радикалов	4.2.1. Геометрия основного состояния нейтральных молекул и их кати-
4.2.2. Молекулярно-орбитальное строение 149	он-радикалов146
102.0 1 11 152	4.2.2. Молекулярно-орбитальное строение 149
4.2.3. Отнесение фотоэлектронных спектров 1-фторсилатрана 153	4.2.3. Отнесение фотоэлектронных спектров 1-фторсилатрана 153

4.2.4. Отнесение фотоэлектронного спектра 1-этоксисилатрана 158
4.3. Природа дативного контакта Si←N в силатранах и их первые энергии
ионизации
4.4. Основные результаты170
Глава 5. Электрохимическое окисление и катион-радикалы силатранов 174
5.1. Строение «изомеров растяжения» координационной связи Si←N катион-
радикалов силатранов 175
5.2. Относительная устойчивость катион-радикальных состояний
силатранов 179
5.3. Константы сверхтонкого взаимодействия катион-радикалов
силатранов
5.4. Потенциалы электроокисления силатранов 190
5.5. Основные результаты 196
Глава 6. Анион-радикалы силатранов
6.1. Валентно-связанные анион-радикалы 198
6.1.1. Анион-радикал 1-фенилсилатрана 199
6.1.2. Анион-радикалы 1-нитрофеноксисилатрана 209
6.2. Дипольно-связанные анионы 1-гидро- и 1-фторсилатрана 217
6.2.1. Строение дипольно-связанных анионов
6.2.2. Энергии связывания электрона 225
6.2.3. Фотоэлектронные спектры
6.3. Основные результаты 234
Глава 7. Парамагнитные комплексы силатранов с CuCl <sub>2</sub>
7.1. Пространственное строение и устойчивость комплексов 1-(N-гетерилме-
тил)силатранов с CuCl <sub>2</sub> 240
7.2. Электронные характеристики комплексов 1-( <i>N</i> -гетерилметил)силатранов
c CuCl <sub>2</sub>
7.3. Основные результаты 250
Глава 8. Молекулярное конструирование новых типов внутримолекулярных
КОМПЛЕКСОВ КРЕМНИЯ

8.1. Si, Si`-замещённые бис-N,N'-силилметилированные циклические	
мочевины	2
8.1.1. Пространственная структура и энергетика 254	4
8.1.2. Природа координационной связи Si←O в моно- и Si←O→ Si в	
бисхелатных формах 265	5
8.2. Комплексы sp <sup>2</sup> - гибридизованного атома кремния	3
8.2.1. Пространственное строение 1,1-бис[ <i>N</i> -(диметиламино)ацетими-	
дато]силена	6
8.2.2. Электронная и молекулярно-орбитальная структура 1,1-бис[N-	
(диметиламино)ацетимидато]силена	3
8.2.3. Относительные энергии моно-, бис- и нехелатной форм 1,1-бис[ <i>N</i> -	
(диметиламино)ацетимидато]силена и природа донорной стабилизации	
силенов	0
8.3. Основные результаты 292	2
<b>Глава 9.</b> Методы и подходы	4
9.1. Методика квантовохимических расчётов 294	4
9.2. Обзор теории атомов в молекулах (AIM) 299	9
9.3. Обзор анализа функции электронной локализации (ELF)	1
9.4. Метод структурных корреляций 302	2
9.5. OVGF подход и формализм линейного вибронного связывания 30.	3
Выводы	5
Список сокращений и условных обозначений 308	8
Список литературы	2
Приложение А 370	6

#### Введение

Актуальность работы. Неослабевающий интерес к внутримолекулярным комплексам кремния (ВКК) и его соседей по 14 группе (Ge, Sn) обусловлен свойственными им разнообразными специфическими свойствами. Это и интригующая структура и стереодинамическое поведение, повышенная реакционная способность, большой потенциал практического использования и уникальная биологическая активность.

Усилиями большого числа исследователей из разных стран были заложены основы теории строения соединений кремния с замкнутой валентной оболочкой и с нестандартным координационным числом. В её рамках были спрогнозированы и объяснены важные физико-химические свойства, присущие ВКК. Вместе с тем, вопрос о строении гиперкоординированных структур с нечётным числом электронов оставался, по существу, открытым. С другой стороны, из литературы известно, ВКК. например что катион-радикалы силатранов, являются перспективными использования ДЛЯ В катализе, В качестве спиновых переключателей и наноразмерных электромеханических систем и приводов.

наших исследований анализ К началу электронного строения И интерпретация спектральных свойств ВКК проводились на недостаточно высоком уровне теории. Поэтому выводы о чувствительности их структуры к действию внутренних и внешних факторов, полученные с использованием структурного (РСА, ГЭ) и ЯМР <sup>15</sup>N экспериментов, оставались много лет противоречивыми. Серьёзные трудности возникали при интерпретации фотоэлектронных спектров (ФЭС) и закономерностей изменения РСА структурных характеристик соединений пентакоординированного кремния (Si<sup>V</sup>). Это не способствовало решению запутанной проблемы о природе дативных контактов Si←N, Si←O в ВКК. Важным не только для теории, но и для практики представлялось проведение анализа возможности существования ВКК нового типа, содержащих несколько донорных и/или акцепторных центров. В их качестве могут выступать как sp<sup>3</sup>-, так и sp<sup>2</sup>-гибридизованные атомы кремния. Оставался недостаточно

теоретически изученным важный класс соединений с «мягким» координационным узлом (к.у.) XSiC<sub>3</sub>O (X – электроотрицательный заместитель). Они характеризуются гиперчувствительностью спектральных и структурных характеристик к влиянию среды, температуры и прохелатного окружения.

**Основные цели работы**: Развитие теории строения гиперкоординированных соединений кремния с открытой оболочкой; привлечение современных теоретических методов и подходов для разрешения многолетних противоречий в интерпретации спектральных свойств и структурных закономерностей ВКК.

В ходе выполнения работы решались следующие задачи:

1. Изучение особенностей строения и закономерностей взаимного влияния аксиальных связей соединений с «мягким» координационным узлом XSiC<sub>3</sub>O.

2. Установление взаимосвязи газофазных, жидкофазных и твердофазных геометрических и ЯМР параметров дативных связей в соединениях пентакоординированного кремния.

3. Интерпретация фотоэлектронных спектров 1-замещённых силатранов в рамках модели линейного вибронного связывания.

4. Установление взаимосвязи параметров дативных связей соединений Si<sup>V</sup> с потенциалами их электроокисления.

5. Изучение строения и распределения спиновой плотности в валентносвязанных анион-радикалах силатранов.

6. Анализ структуры и свойств первых представителей дипольно-связанных анион-радикалов внутримолекулярных комплексов.

7. Изучение строения парамагнитных комплексов 1-(*N*-гетерилметил)силатранов с хлоридом меди(II).

8. Теоретическое конструирование новых типов ВКК - *Si,Si*'-замещенных *N,N*'-бис(силилметил)пропиленмочевин и 1,1-бис[*N*-(диметиламино)ацетимидато]силена бисхелатного строения.

Научная и практическая значимость исследования. Впервые выявлена высокая чувствительность структурных параметров трёхцентрового четырёхэлектронного аксиального фрагмента Hal-Si←O (O-Si)хелатных и

цвиттер-ионных производных Si<sup>V</sup> с «мягким» к.у. к влиянию среды. В рамках метода Бюрги-Деница: 1) установлено единство характера изменения геометрии кремниевого полиэдра этих молекул под воздействием внутренних (природа «амидного» фрагмента) и внешних (среда) факторов; 2) найдена «идеальная» линии сохранения суммарного порядка аксиальных связей в тригональнобипирамидальных (ТБП) комплексах кремния. Она на экспериментальном уровне свидетельствует о наличии ковалентного вклада в дативных связях Si←O BKK.

С привлечением высокоуровневых расчётных методов приведены в согласие данные структурного (РСА, ГЭ) и ЯМР <sup>15</sup>N экспериментов для молекул силатранов относительно чувствительности их координационного контакта Si $\leftarrow$ N к эффекту среды. Это позволяет уверенно использовать значение химического сдвига азота силатранов, измеренное в растворах, для оценки прочности координационного связывания Si $\leftarrow$ N, а значит и реакционной способности этих соединений.

Впервые разрешены многолетние противоречия в отнесении первой полосы в фотоэлектронных спектрах 1-гидро-, 1-метил-, 1-фтор- и 1-этоксисилатранов. Это дало возможность проследить взаимосвязь их первых энергий ионизации с характеристиками дативного контакта Si—N и, в конечном счёте, надёжно установить наличие в нём ковалентной составляющей.

Предложена вертикальная модель адиабатической ионизации ВКК, которая позволяет уверенно предсказывать, в полном согласии с электрохимическими данными, наиболее вероятные направления их окисления. Впервые продемонстрировано наличие «изомерии растяжения» дативной связи Si—N в катион-радикалах силатранов.

Впервые изучено строение и распределение спиновой плотности в валентно-связанных анион-радикалах силатранов.

Впервые, на примере ВКК, продемонстрировано беспрецедентное различие в геометрии нейтральных молекул и их дипольно-связанных анион-радикалов.

Впервые определены условия и доказана возможность существования анкерных форм *Si,Si*'-замещенных *N,N*'-бис(силилметил)пропиленмочевин. На примере 1,1-бис[*N*-(диметиламино)ацетимидато]силена показана ранее неизвестная возможность стабилизации связи Si=C за счёт вовлечения sp<sup>2</sup>-гибридизованного атома кремния во внутримолекулярное взаимодействие с двумя донорными центрами.

Выполненное исследование значительно дополняет существующие представления об электронно-пространственном строении внутримолекулярных комплексов атома кремния с замкнутыми и открытыми оболочками.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Полученные расчётные данные достоверны, выводы объективны и научно обоснованы. Диссертация выполнена на хорошем научном уровне с привлечением современных теоретических методов исследования: MP2, CCSD, CCSD(T), широкого ряда функционалов теории функционала плотности. Полученные результаты прекрасно согласуются с имеющимися экспериментальными данными (ЯМР, ИК, ЭПР спектроскопии, ФЭС нейтральных молекул и анион-радикалов).

**Личный вклад автора.** Все изложенные в диссертации результаты получены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на конференции по квантовой химии и реакционной способности молекул (Ростовна-Дону, Россия, 1994); на IV Всероссийском симпозиуме "Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений (Иркутск, 1996 г.); "The XI International Symposium on Organosilicon Chemistry" (Montpellier II, France, 1996 г.); I Всероссийской конференции "Молекулярное моделирование" (Москва, 1998 г.); IV Всероссийском семинаре по магнитному резонансу (спектроскопия и томография) (Ростов-на-Дону, 1998 г.); "The XII<sup>-th</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry" (Sendai, Japan, 1999 г.); Всероссийской конференции "Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение" (Москва, 2000 г.); Всероссийском симпозиуме "Химия органических соединений кремния и серы" (Иркутск, 2001 г.); The XIII International Symposium on Organosilicon

Chemistry (Guanajuato, Mexico, 2002 г.);  $14^{th}$  International Symposium on Organosilicon Chemistry (Würzburg, Germany, 2005 г.);  $15^{th}$  International Symposium on Organosilicon Chemistry (Jeju, Korea, 2008 г.);  $17^{th}$  International Symposium on Silicon Chemistry (Berlin, Germany, 2014 г.); XIII Андриановской конференции "Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение" (Москва, 2015 г.);  $17^{th}$  International Symposium on Silicon Chemistry (Jinan, China, 2017 г.).

**Публикации**. По теме диссертации опубликованы 20 статей и тезисы 16 докладов.

Работа выполнена в рамках: планов НИР ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН (№ 01200107929, № 01990000413, № 01201061739, № АААА-А16-116112510009-5), программы ОХНМ РАН (№ 5.1.3) и грантов ИНТАС (№ 03-51-4164), ИНТАС-РФФИ (№ 95-070), РФФИ (№ 96-03-32718, № 99-03-33032, № 01-03-33034, № 02-03-32500, № 02-03-33182, № 04-03-32673) и Президента РФ (№ НШ-7545.2006.3, № НШ-255.2008.3).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 9 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка использованных литературных источников и приложения. Работа изложена на 389 страницах, содержит 85 рисунков и 95 таблиц. Список цитируемой литературы включает 541 наименование.

Автор выражает признательность профессору В. Ф. Сидоркину за содействие в выполнении работы и заинтересованное ее обсуждение, к.х.н. Е. П. Дорониной, д.х.н Т. И. Вакульской, д.х.н О. М. Трофимовой, к.х.н. Ю. И. Болговой, к.х.н. В. В. Беляевой, к.х.н. В. Г. Авакяну, профессору А. Б. Трофимову, профессору В. Жуйкову (Университет Ренн I, Франция) и профессору К. Боену (Университет Джонса Хопкинса, США) за плодотворное сотрудничество, а также М. А. Белоголову за подготовку программного обеспечения и помощь в организации расчётов.

## Глава 1. СТРОЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КРЕМНИЯ И ИХ РАДИКАЛОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

## 1.1. Структурные особенности комплексов с координационными связями Si $\leftarrow$ D (D = O, N)

Внутримолекулярные комплексы атома кремния (В-D) проявляют сравнению необычайную стабильность по С соответствующими межмолекулярными комплексами (А) [1, 2]. В качестве причины этому называют хелатный эффект. Он связан с различным соотношением энтропийного и энтальпийного вкладов в соединениях В-D и А. Стабильность кремниевых комплексов возрастает с увеличением числа мостиков между кремнием и донорным атомом (A < B < C < D), поэтому большинство устойчивых нейтральных пентакоординированного производных атома кремния Si←D. характеризуется внутримолекулярным характером координации Рассмотрению соединений будет такого типа И посвящено настоящее исследование.



Основное внимание будет уделено двум классам внутримолекулярных тригонально-бипирамидальных комплексов кремния. Прежде всего, ЭТО



силатраны (1). Являясь первыми представителями устойчивых внутрикомплексных органических производных пентакоординированного кремния, соединения 1 были подробно изучены разнообразными экспериментальными и теоретическими методами [3-8]. Ко второму классу относится обширный (O-Si)хелатных Siряд И цвиттер-ионных замещённых производных циклических И ациклических амидов, имидов, мочевин, ацилгидразинов. Характерной особенностью этих

соединений является необычайно высокая чувствительность их «мягкого» координационного узла XSiC<sub>3</sub>O к природе кремниевых лигандов и внешним факторам (среда, температура) [9-10].



Некоторые представители (O-Si)хелатных и цвиттер-ионных комплексов кремния

Вопросы получения, изучения основных физико-химических свойств и практического применения вышеуказанных соединений подробно рассматривались в нескольких обширных обзорах [2-10]. Здесь мы остановимся только на наиболее важных (преимущественно структурных) особенностях этих классов соединений.

Структурная нежёсткость большинства ВКК, проявляющаяся в необычных физико-химических свойствах, обусловлена наличием в них координационной связи Si←D, где D - донорный атом. Первые доказательства существования связи Si←N в силатранах основывались на ряде экспериментальных наблюдений. Среди них можно назвать высокие значения дипольных моментов, лежащие в диапазоне 5-11 Дебай силатранов В растворах [11-17]; инертность ДЛЯ молекул силатранового атома азота к йодистому метилу [18]; низкочастотные смещения полосы валентного колебания *v*<sub>SiH</sub> в ИК спектрах 1-гидросилатрана относительно наблюдаемой для триэтоксисилана [18-20]; бо́льшая устойчивость к атмосферной влажности и значительно более медленный их гидролиз и сольволиз по сравнению со свойственными модельным для них триалкоксисиланам [21]; преимущественное образование силатранильного и бициклического катиона в масс-спектрах силатранов [4].

Координационный узел XSiO<sub>3</sub>N в большинстве молекул силатранов имеет искажённую ТБП конфигурацию [4]. Межъядерное расстояние Si…N (d<sub>SiN</sub>)

существенно зависит от природы аксиального заместителя X у атома кремния. Оно уменьшается при увеличении его электронно-акцепторных свойств, а также нуклеофугности (для X = Cl). По данным PCA, в кристаллах большинства силатранов  $d_{SiN}$  лежит в диапазоне 2.00 - 2.26 Å [8, 22], что больше суммы ковалентных радиусов атомов Si и N (1.87 Å) [23], но значительно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (3.65 Å) [24]. Смещение атома азота из плоскости трёх соседних углеродов ( $\Delta_N$ ) в сторону атома кремния составляет 0.34-0.40 Å. Укорочение расстояния Si…N при варьировании заместителя X сопровождается увеличением  $\Delta_N$  и ТБП характера атома кремния (уменьшением валентного угла  $\angle$ XSiO и увеличением  $\angle$ OSiO).

Введение силильных групп в качестве аксиальных заместителей у атома кремния, осуществлённое недавно группами Ёримицу [25] и Маршнера [26-28], позволило существенно расширить диапазон наблюдаемых значений  $d_{SiN}$  в силатранах 1. Судя по данным таблицы 1.1, ослаблению взаимодействия Si…N в силил- и олигосиланилсилатранах способствуют объёмные кремниевые лиганды в составе этих групп.

#### Силатранильные олигосиланиды



Самое короткое расстояние Si···N в силатранах **1** наблюдалось в силатранильной оксониевой соли (X = OMe<sub>2</sub><sup>+</sup>,  $d_{SiN}$  = 1.965 Å [29]), а среди нейтральных структур в 1-изотиоцианатосилатране (2.007 Å) [30]. Наиболее длинные  $d_{SiN}$  оказались в нескольких силатранильных олигосиланидах [26], силатранил-платиновой структуре *trans*-Pt(Si{OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>}<sub>3</sub>N)Cl(CO)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> (2.89 Å) [31] и силатранил-осмиевых комплексах (например, в Os(Si[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N)Cl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  $d_{SiN}$  = 3.00 Å [32], а в Os(Si[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N)( $\eta^2$ -

 $S_2CNMe_2)(CO)(PPh_3)_2 d_{SiN} = 3.18$  Å [33]). В последней структуре атом азота практически плоский и даже смещается из плоскости  $C_3$  в направлении от атома кремния ( $\Delta_N = 0.088$  Å). Конфигурация связей у Si близка к тетраэдру.

Таблица 1.1 – Твёрдофазые (PCA) структурные параметры для ряда силил- и олигосиланилсилатранов ( $\mathbf{1}, X = \mathrm{SiR}^{1}\mathrm{R}^{2}\mathrm{R}^{3}$ ) по данным работ [25,26,28].

$\mathbb{R}^1$	$\mathbf{R}^2$	$\mathbf{R}^3$	$d_{\mathrm{SiN}}$ , Å	$d_{ m SiSi}$ , Å
Ме	Ph	Ph	2.13	2.354
Ме	Me	Ph	2.153	2.3426
Н	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	2.153	2.357
Ме	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	2.167	2.352
Et	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	2.182	2.344
Ph	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	2.162	2.383
SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	2.292	2.351
SiMe <sub>2</sub> tBu	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	2.283	2.346
Silatranyl	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	2.421	2.3415
ZnSi(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Silatranyl	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	2.265	2.349
$Hf(\eta^5-Cp)_2Cl$	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	2.374	2.361
Yb(THF) <sub>2</sub> Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Silatranyl	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	2.736/2.824	2.319/2.329
18-краун-6-К	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	3.134	2.308
SiMe <sub>2</sub> Bu	18-краун-6•К	SiMe <sub>3</sub>	3.184	2.295
Ph	18-краун-6•К	SiMe <sub>3</sub>	3.103	2.3088

Согласно экспериментальным (РСА и ГЭ) данным, все силатраны общей структуры 1 существуют в атрановой (эндо-) форме, характеризующейся смещением атома ИЗ плоскости трёх соседних азота атомов внутрь силатранильной клетки, либо в виде квази-атрана с практически плоским атомом азота и со слабым взаимодействием Si-N [4,8,22,31-33]. Однако классическая теория строения допускает их существование в виде про-атрана (экзо-формы), с ориентацией неподелённой пары (НЭП) азота вовне силатранильной клетки и отсутствием взаимодействия Si…N. Вопрос о том, присутствует ли экзо-форма

хотя бы в виде небольшой компоненты в газовой фазе и в растворах, является важным для корректной интерпретации спектральных данных по силатранам.



Расчёты полуэмпирическими методами МЧПДП/3, МПДП/ПМЗ и АМ1 указывают на наличие двух минимумов на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) силатранов, соответствующих изомерам растяжения связи Si←N (эндо- и экзо) [29, 34-41], отдавая энергетическое предпочтение эндо-форме. По данным неэмпирических и DFT расчётов, все теоретически изученные силатраны существуют исключительно в эндо-форме, а экзо-форме даже не соответствует минимума на ППЭ [37, 39, 41-44]. Вместе с тем, как полуэмпирические [29, 35-37, 40, 45, 46], так и неэмпирические [38, 39, 42-44, 46-48] методы указывают на очень пологий характер энергетической гиперповерхности силатранов.

В работе [49] была предпринята попытка моделирования структуры силатрана, который мог бы существовать исключительно в экзо-форме или проявлять изомерию растяжения координационной связи Si—N (демонстрировать наличие двух минимумов на ППЭ, которые соответствуют эндо- и экзо-форме). Расчёты на M11/6-311+G(d,p) уровне теории показали, что экзо-форма в нейтральных молекулах общей структуры 1 (X = H) может реализоваться при введении циклопропильных ( $d_{SiN} = 3.680$  Å,  $\Delta_N = 0.614$  Å) и циклобутенильных ( $d_{SiN} = 3.365$  Å,  $\Delta_N = 0.383$  Å) циклов в боковые цепочки силатранильной клетки, а также при замещении трёх атомов водорода при углеродах фрагмента NC<sub>3</sub> на *t-Bu* группу ( $d_{SiN} = 3.308$  Å,  $\Delta_N = 0.232$  Å). Ни одной из рассмотренных в работе структур не свойственна изомерия растяжения связи Si—N. Напротив, все они

существуют либо в эндо-, либо в экзо-форме, или же в форме с практически плоским атомом азота.





(O-Si)хелатные комплексы кремния в кристаллическом состоянии, также как и силатраны, имеют близкую к тригонально-бипирамидальной геометрию при

атоме кремния. Вместе с тем, длина координационной связи Si←O в них значительно более чувствительна к влиянию заместителей в них значительно более чувствительна к влиянию заместителей в Si ↓ coctabe координационного узла XSiY<sub>3</sub>D, чем длина связи Si ← N в молекулах силатранов. Большое влияние прочность на D = N, О координационного связывания класса ДЛЯ ЭТОГО соединений оказывает и характер прохелатного окружения, т. е. природа функциональных групп в составе молекул. Как следствие, на примере (O-Si)хелатов мы наблюдаем изменение прочности координационной связи от «нормальной» одинарной O-Si до слабого координационного контакта О...Si. Так, шестичленный хелат хлоро[1-{1,1-диметил-2-(4'-этоксибензоил)гидразоний)метил]диметилсилан 5 (R = 4`-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), характеризуется длиной связи SiO ( $d_{SiO} = 1.788$  Å) всего на 0.1 Å большей, чем у стандартной одинарной связи ( $d_{SiO} = 1.68$  Å) [51]. В этом комплексе координационным становится контакт Si $\leftarrow$ Cl со значением  $d_{ClSi} = 2.624$ Å, существенно превышающем стандартное значение  $d_{\text{CISi}} = 2.048$  Å [52], и смещением атома кремния из плоскости трёх углеродных атомов в направлении на кислород ( $\Delta_{si} = 0.178$  Å). Напротив, в структуре 2 (X = Cl)  $d_{si0} = 2.448$  Å,  $d_{ClSi} =$ 2.153 Å, а кремний смещен на 0.243 Å к атому хлора [53].

Широкий диапазон изменения прочности связи O-Si в (O-Si)хелатных и цвиттер-ионных комплексах кремния позволяет рассматривать эти соединения

как модели промежуточных стадий реакции замещения *S*<sub>N</sub>2 типа у тетраэдрического атома кремния [10,54-57].

На основе анализа РСА данных для большого числа внутримолекулярных комплексов с координационной связью Si←O были установлены структурные закономерности, многие из которых свойственны и другим комплексам пентакоординированного атома кремния, но наиболее ярко проявляются в ряду (O-Si)хелатных структур [1,3,9,10,22,50,57-59]. Далее коротко остановимся на наиболее существенных из этих закономерностей.

(1) Комплексы пентакоординированного кремния, как правило, имеют пятичленный хелатный цикл. Примеры (O-Si)хелатных структур, содержащих четырех- и шестичленные хелатные циклы, достаточно редки.

(2) Связи кремния с лигандами удлинены по сравнению с соответствующими нормальными расстояниями тетракоординированного атома Si. Увеличение длины аксиальной связи относительно стандартных значений всегда больше, чем экваториальных связей.

(3) Замена ациклической амидной группы в составе (O-Si)хелата на лактамный цикл, а также введение в последний атома кислорода способствуют увеличению расстояния Si-O, т.е. координация становится более слабой. Количество атомов в составе лактамного цикла оказывает незначительное влияние на прочность координационной связи.

(4) Дативная связь обычно занимает аксиальное положение В координационном узле атома кремния. В *транс*-положении к донорному атому располагается электроотрицательный лиганд (F, C1. О. N). Если электроотрицательных лигандов несколько, то их относительная апикофильность определяется eщë И поляризуемостью ИХ связей с атомом кремния. Апикофильность лиганда следует порядку: Cl, OCOR > F ~ SR > OR, NR<sub>2</sub> > арил > алкил > Н.

(5) Чем тяжелее галоген в апикальном положении, тем длиннее связь Si-X и короче внутримолекулярная координация Si←D. Очевидно, что силе координации

в этом случае содействует не электроотрицательность галогена, а его нуклеофугность.

(6) (O-Si)хелатным комплексам свойственно *транс*-влияние аксиального заместителя X, т.е. заметный отклик аксиальной (Si←D, D = O), а не экваториальных (Si-Y) связей на варьирование его природы.

(7) Для длин связей противоположных аксиальных лигандов свойственна антибатность, т е. ослабление по какой-либо причине одной связи сопровождается усилением другой.

Последнее положение связано с сохранением суммарного порядка аксиальных связей, которое было продемонстрировано на примере как (O-Si)хелатных структур [10,54-57], так и молекул силатранов [4,60,61], оно предопределяет «мягкий» характер потенциальной функции деформации в них координационной связи Si $\leftarrow$ D (D = O, N) [29,35-46,55].

Отмеченные выше наиболее общие структурные особенности комплексов пентакоординированного атома кремния получили обоснование в модели гипервалентных связей [3,4,5,57,62]. Отметим, что проявление ряда из них в молекулах силатранов осложнено стерическими затруднениями в трициклическом каркасе и действием аномерного эффекта, связанного с взаимодействием НЭП экваториальных кислородов со связью SiX [57,63-65].

Не все из экспериментально известных и предсказанных моделью гипервалентности структурных особенностей ВКК нашли обоснование на приемлемом квантовохимическом уровне с привлечением неэмпирических методов и методов теории функционала плотности (DFT) [5,57,63]. В значительной степени это относится к обширному ряду хелатных систем с координационной связью Si←O. Кроме того, существуют серьёзные проблемы теоретического описания газофазной структуры силатранов, которые будут подробно освещены в разделе 1.4.2. Вместе с тем, для интерпретации результатов структурного и спектральных экспериментов на современном теоретическом уровне, а также молекулярного моделирования новых типов ВКК, необходимо

дополнительное изучение возможностей современных квантово-химических методов для надёжного предсказания структуры соединений пентакоординированного кремния.

## 1.2. Влияние среды на спектральные и структурные характеристики внутримолекулярных комплексов кремния

Внутримолекулярным тригонально-бипирамидальным комплексам кремния свойственна аномальная чувствительность спектральных (ИК, ЯМР, ЭПР) характеристик координационного узла к изменению агрегатного состояния, полярности и температуры раствора [1,3-4, 8-10, 19, 20,50, 66-74], которую можно проиллюстрировать рядом примеров.

В ИК спектрах 1-гидросилатрана наблюдается увеличение частоты колебания связи Si-H ( $v_{SiH}$ ) от 1092 см<sup>-1</sup> в кристаллическом состоянии до 2116 и 2175 см<sup>-1</sup> в растворах ацетонитрила и тетрахлорметана, соответственно [20,19,68].



Влияние растворителя и агрегатного состояния на  $v_{SiH}$  модельных триалкоксисиланов HSi(OR)<sub>3</sub> меньше на порядок, изменяясь не более чем на 5 см<sup>-1</sup> [19,20,68]. В (ацетоксиметил)трифторсилане **6** (R = CH<sub>3</sub>) частота колебания связи C=O ( $v_{C=O}$ ) возрастает от 1640 см<sup>-1</sup> в твёрдой фазе до 1662 см<sup>-1</sup> в растворе бензола и 1693 см<sup>-1</sup> в

гептане [74]. Отметим, что в различных растворителях  $v_{C=0}$  для этого соединения не зависит от концентрации и, следовательно, соответствует одной молекулярной форме.

В ЯМР спектрах внутримолекулярных комплексов кремния заметную зависимость от эффектов среды демонстрируют химические сдвиги <sup>29</sup>Si ( $\delta_{Si}$ ) и донорного атома D ( $\delta_D$ , D = N, O). Действительно, переход 1-метилсилатрана из парообразного состояния в раствор ацетонитрила и, далее, в кристаллическое состояние сопровождается смещением сигнала  $\delta$ <sup>(15</sup>N) от -370.7 до -359.4 и -355.6 м.д., соответственно [71]. Смена растворителя с D<sub>2</sub>O на CCl<sub>4</sub> для этого соединения приводит к уменьшению  $\delta$ <sup>(29</sup>Si) на 13 м.д. [69,70]. В то же время, экранирование

кремния в модельных Si-замещённых триэтоксисилана XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> практически не зависит от природы растворителя [67].

Изменения ИК и ЯМР свойств ВКК под действием среды могут быть вызваны смещением равновесия между структурой с координационной связью и её некоординированной формой, обменом положения заместителей в ТБП стереоизомерах [75-77]. Однако для большого числа комплексов ТБП кремния аномальную чувствительность их спектральных характеристик к внешним факторам объясняют влиянием среды и температуры не на константы диссоциации этих комплексов, а на длины их связей Si←D и X-Si, а также валентные углы при атоме кремния [1,3,4,9,10,19,20,50,66,68,78].

Для молекул силатранов 1, единственных производных ТБП атома кремния, для которых известны экспериментальные газофазные структуры<sup>1</sup>, в пользу геометрического объяснения природы изменения спектральных характеристик под действием внешних факторов свидетельствуют следующие факты. Ворентгеноструктурного анализа (PCA) И газовой первых, ПО данным электронографии (ГЭ) [80,81], переход молекулы 1-гидросилатрана из твердой фазы в газовую приводит к увеличению расстояния Si…N более чем на 0.3 Å. Для молекул 1-метил- и 1-фторсилатранов такой переход также сопровождается значительным по величине (~0.28 Å) удлинением координационной связи Si←N [82-86]. Во-вторых, хорошего качества линейная зависимость между  $d_{\rm SiN}$  и  $^{15}{
m N}$ ЯМР химическим сдвигом ( $\delta_N$ ) была установлена [4, 87] для нескольких РСА кристаллических и одной экспериментальной газофазной структуры силатранов 1:

$$d_{SiN} = -4.30 - 1.82 \times 10^{-2} \delta_N \tag{1.1}$$

Эта зависимость неоднократно использовалась для оценки длины связи Si $\leftarrow$ N в растворах по величине измеренных в них значений  $\delta_N$  [88-90].

Возможность заметного влияния полярного растворителя на геометрию силатранов была впервые продемонстрирована [40,45] путем вычисления

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> В изученном методом газовой электронографии *N*,*N*-диметиламинопропилсилане конфигурация связей атома кремния близка к тетраэдрической [79].

потенциальных функций деформации связи Si N в 1-метил- и 1-фторсилатране в газовой фазе и растворе ДМСО полуэмпирическим методом МЧПДП/3 с привлечением модели реактивного поля Онзагера [91,92]. Анализ отклика колебаний аксиального фрагмента силатранов (в гармоническом приближении) на воздействие полярного растворителя в модели Онзагера позволил авторам [40,45] вскрыть физическую причину сокращения длины связи Si←N и удлинения связи Si-X в полярных средах. Было установлено, что в основе различия в поведении ковалентных (X-Si) и координационных (Si (N) связей лежат особенности их природы: увеличение полярности комплексов вызывает ослабление первых и упрочнение вторых. Проведённые позднее прямые неэмпирические (HF/EXT, где EXT – базис 6-31G(d), расширенный добавлением двух наборов d-функций и диффузиионной sp-оболочки на атомы к.у. Si [43]) и DFT (BP/6-31G(d5) [39]) расчёты геометрии 1-галогенсилатранов в растворе ДМСО действительно показали существенное укорочение  $d_{SiN}$  и удлинение  $d_{SiX}$  в их молекулах по сравнению с оцененными для газовой фазы. Отметим, что пологий характер потенциальной функции растяжения связи Si←N в силатранах [29,35-40,42-48] предопределяет лёгкость деформации их координационного узла XSiO<sub>3</sub>N при переходе молекул из газовой фазы в полярный раствор.

Таким образом, ИЗ литературы известны теоретические И экспериментальные доказательства влияния среды на геометрические параметры фрагмента X-Si←N в силатранах. Однако при объяснении гиперчувствительности ЯМР химического сдвига <sup>15</sup>N молекул силатранов к эффектам среды только геометрическим фактором возникает противоречие в данных структурного (РСА, ГЭ) и ЯМР <sup>15</sup>N экспериментов. Хотя абсолютно одинаковое удлинение связи Si←N наблюдается 1-фторсилатранов при переходе 1-метил-И ИЗ кристаллического в газообразное состояние [82-86], изменения их химических сдвигов ЯМР <sup>15</sup>N, индуцируемые варьированием растворителя, отличаются в 3-4 раза [4]. Это противоречие может быть обусловлено одной из трёх причин: (а) гиперчувствительность  $\delta_N$  к эффектам среды в силатранах определяется, помимо

(б) приведённая геометрического, другими факторами; выше линейная зависимость (1.1) между  $d_{SiN}$  и  $\delta_N$  не выполняется для растворов силатранов; (в) экспериментальные структурные данные нуждаются в уточнении. Чтобы прямую связь между теорией И экспериментом наладить И понять наблюдения экспериментальные возникла необходимость В проведении теоретического (ab initio И DFT) исследования (c привлечением экспериментальных данных) роли различных факторов в изменении ЯМР химического сдвига азота силатранов 1 при смене растворителей и агрегатного состояния. Отметим, что до настоящего времени не проводилось теоретического чувствительности констант экранирования донорного фрагмента изучения комплексов ТБП атома кремния к внешним факторам.

К началу наших исследований для обширного ряда (O–Si)хелатных и цвиттер-ионных систем доказательств влияния среды на их геометрические характеристики не было получено. Экспериментальное определение газофазной структуры этих соединений осложнено низкой симметрией молекул, а расчётная информация по их строению в растворах в литературе отсутствовала. Поэтому выявление роли геометрического фактора в поразительных по величине изменениях их ИК, ЯМР спектральных характеристик под действием среды стало актуальной задачей.

#### **1.3.** Природа координационного связывания Si←N и ФЭС силатранов

Природа координации Si $\leftarrow$ D (D = N, O) во внутримолекулярных комплексах кремния, в том числе и Si $\leftarrow$ N в силатранах, до сих пор является предметом дискуссии [46, 47, 93-100]. С одной стороны, приводятся доводы, отрицающие ковалентное взаимодействие атомов Si и N в силатранах [93,94,100]. С другой, доказывают наличие ковалентной компоненты в контакте Si $\leftarrow$ N [43, 97,98].

Первоначально, природа связи Si←N в молекулах силатранах описывалась с использованием sp<sup>3</sup>d модели (рис. 1.1) [7]. Эта модель, известная из химии

переходных элементов и благородных газов, привлекалась для описания связывания в молекулах с тригонально-бипирамидальной пространственной конфигурацией (например,  $PF_5$ ) [101,102]. В её рамках смешивание подходящей d-орбитали с s- и p-орбиталями центрального атома приводит к образованию 5 участвующих в связывании гибридных орбиталей, направленных к вершинам тригональной бипирамиды [101,102]. Однако высокая диффузность d-орбитали, её слабая гибридизация с 3s и 3p AO кремния из-за большой разницы в энергии и неоднозначность участия в стабилизации пентакоординированной структуры свидетельствовали скорее об её роли как поляризационной функции [103-105]. В настоящее время считается, что вовлечение d-орбиталей в связывание у элементов третьего периода минимально [102-105].



Рис. 1.1 – Гибридизация одной s-, трёх p- и одной d-орбитали атома кремния, ведущая к образованию пяти sp<sup>3</sup>d гибридных орбиталей.

Пришедшая на смену sp<sup>3</sup>d модели трёхцентровая четырёхэлектронная (3с-4е) модель [106-111] позволила описать связывание в соединениях с расширенным октетом без использования d-орбиталей. В 1977 году Сидоркин с соавт. модифицировал 3с-4е модель [5,62] применительно к гипервалентным соединениям элементов 14 группы. С её помощью были объяснены и спрогнозированы наиболее яркие особенности орбитального и электроннопространственного строения соединений гипервалентного кремния (см. раздел 1.1 и работы [5,57,62]). Приведём описание этой модели на примере молекулы силатрана.

Образование аксиальной 3с-4е связи XSi←N координационного центра XSiO<sub>3</sub>N тригонально-бипирамидального строения можно представить в рамках простой орбитально-корреляционной диаграммы (рис. 1.2). Отметим, что любое её усложнение, например, путём введения орбиталей экваториальных атомов [68,94,99], какой-либо новой информации о механизме связывания XSi←N не несёт.



Рис. 1.2 – Качественная орбитально-корреляционная диаграмма образования 3с-4е связи XSi←N силатранов из орбиталей связи XSi и НЭП атома азота [62].

Взаимодействие заполненной связывающей орбитали связи XSi (σ<sub>xSi</sub>) и вакантной разрыхляющей орбитали  $\sigma^*_{XSi}$  с орбиталью НЭП атома азота (n<sub>N</sub>) приводит к формированию трёх композитных молекулярных орбитали (MO), принадлежащих фрагменту XSi-N: связывающей безузловой HV<sub>1</sub>, одноузловой *HV*<sub>2</sub> и разрыхляющей *HV*<sub>3</sub>. Возможны два варианта представления *HV*<sub>2</sub>: *HV*<sub>2</sub><sup>*a*</sup> узел расположен в межъядерной области XSi; HV<sub>2</sub><sup>b</sup> – узел находится в районе SiN. дативного контакта Положение  $HV_2$ относительно исходного «невозмущённого» уровня n<sub>N</sub> определяется конкуренцией дестабилизирующего (обменное четырёхэлектронное отталкивание) взаимодействия  $n_N \sigma_{XSi}$ И

двухэлектронного стабилизирующего  $n_N,\sigma^*_{XSi}$ . При условии  $n_N,\sigma^*_{XSi} > n_N,\sigma_{XSi}$ реализуется вариант  $HV_2^a$ , а при  $n_N,\sigma_{XSi} > n_N,\sigma^*_{XSi} - HV_2^b$ . Важно отметить, что в отличие от соединений благородных газов [108-110], неподелённая электронная пара в производных ТБП кремния предоставляется не центральным атомом (Si), а атомом донора (D). Заполнение электронами безузловой МО  $HV_1$  обеспечивает необходимый энергетический выигрыш при взаимодействии трех AO и предопределяет закоррелированность компонент XSi и Si $\leftarrow$ D 3c-4e связи X-Si $\leftarrow$ D. Соответствующие 3c-4e модели МО  $HV_1$ ,  $HV_2$  и  $HV_3$  были впервые выделены в расчётах методом ППДП/2 молекулы 1-метилсилатрана и межмолекулярного комплекса MeSi(OMe<sub>3</sub>)·NMe<sub>3</sub>[112].

Ha модели 3c-4e связывания основе была развита концепция гипервалентности (или модель гипервалентных связей) [57], которая заняла лидирующее место В химии И теории строения соединений пентакоординированного кремния [3-5,10,57,96,113].



Рис. 1.3 – Качественные орбитально-корреляционные диаграммы образования связи Si←N силатранов согласно модели n, σ\*-сопряжения [110] (*a*) и дативного связывания [43] (*б*).

Для объяснения влияния природы заместителя X на прочность координационной связи Si $\leftarrow$ D и механизма её образования в ВКК привлекалась также концепция n, $\sigma^*$  сопряжения, т.е. не полная 3с-4е орбитальная модель, а её усечённый 3с-2е вариант (рис. 1.3а) двухэлектронного стабилизирующего взаимодействия НЭП донора с разрыхляющей  $\sigma^*_{six}$  MO [98,114-117]. Отметим, что в модели n, $\sigma^*$  сопряжения (в отличие от 3с-4е) не допускается возможность наличия вероятного узла в ВЗМО в районе координационного контакта Si $\leftarrow$ D.

На основании анализа методом HF/6-31G\* локализованных по Бойсу MO 1фторсилатрана и ряда других атранов, а также модельных силанов Гордон с соавт. [43] пришёл к заключению, что связь SiN в силатранах лучше описывается схемой дативного связывания<sup>2</sup> (рис. 1.3б), где неподеленная пара азота только незначительно взаимодействует с атомом кремния. Удлинение связей XSi в некоторых силатранах по сравнению со свойственными модельным силанам объяснялось авторами [43] тем, что связывание X-Si←D в этих соединениях является промежуточным между 3с-4е (рис. 1.2) и идеальным дативным (рис. 1.3б).

На рубеже 2000 года широкую популярность приобрели квантовотопологические подходы, и, в частности, теория «атомы в молекулах» (AIM, Atoms in Molecules, см. раздел 9.2) Бейдера [121,122], привлекавшиеся для анализа характера связывания в соединениях различного типа. Применение теории AIM к молекулам силатранов оживило дискуссию о природе связи Si $\leftarrow$ N. Ориентируясь преимущественно на анализ Лапласиана электронной плотности,  $L(\mathbf{r}_c) = -\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ , в межъядерной области Si $\cdots$ N, связь Si $\leftarrow$ N в молекулах силатранов

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Гордон с соавт. [43] использовал обозначение «дативная модель Хааланда», ссылаясь на работу [118]. Однако Хааланд не рассматривал орбитальный механизм образования комплексов, а проводил классификацию природы различных связей, основываясь на зарядоспиновых различиях процесса их диссоциации. При этом он удачно расширил модель VSEPR (отталкивания электронных пар валентной оболочки) Гиллеспи и Нихолма [119,120] для объяснения пространственной структуры различного типа комплексов.

(X = Me, OH) была отнесена либо к взаимодействию замкнутых оболочек (т.е. к ионному типу) (X = H, Me, OH) [47,80,100], либо к электростатическому взаимодействию с очень малой ковалентной составляющей (X = Me) [86]. Однако неоднозначное отношение в литературе к важности тех или иных плотностных характеристик вносит элемент неопределённости в идентификацию природы связей в рамках топологических подходов [121-129]. Например, Кремер и Крака отметили [123-127], что анализ  $L(\mathbf{r}_{c})$  дает довольно чувствительную меру накопления зарядовой плотности, но не всегда достаточен для проведения различия между ковалентным взаимодействием и взаимодействием замкнутых оболочек. По мнению этих авторов, химическое связывание может быть описано надлежащим образом только в том случае, если принимаются во внимание также энергетические плотностные характеристики [123]. Учитывая это обстоятельство, позднее взаимодействие Si…N в молекулах 1-гидро, 1-фтор- и 1-метилсилатрана как в газовой, так и в твёрдой фазе было отнесено к промежуточному типу [96]. Оно ионное, в соответствии с положительным знаком  $L(\mathbf{r}_{c})$  в связевой критической точке BCP(SiN), найденной в межъядерной области Si…N, но ковалентное, если ориентироваться на отрицательную величину плотности локальной энергии  $E(\mathbf{r}_{c})$  в BCP(SiN) [96].

Много работ было посвящено спектроскопическому изучению ситуации связывания в силатранах. В частности, привлекался метод фотоэлектронной спектроскопии для уточнения их орбитальной структуры и установления тенденций изменения их первого потенциала ионизации ( $\Pi U_1$ ) в зависимости от природы заместителя у атома кремния [130-136].

Согласно данным ФЭС эксперимента, значения  $\Pi U_1$  в молекулах силатранов находятся в диапазоне 8.5-10.1 эВ (табл. 1.2). При отсутствии высоколежащих МО на заместителе X первый потенциал ионизации в этих молекулах связывают с орбиталью неподелённой пары атома азота (n<sub>N</sub>) [130] или орбиталью связи Si-N ( $\sigma_{SiN}$  [133] или  $HV_2$  [135]).

Таблица 1.2 – Экспериментальные первые потенциалы ионизации ( $\Pi U_1^{3\kappa c \Pi}$ , 3B), их орбитальные отнесения, а также твёрдофазные длины связи Si $\leftarrow$ N ( $d_{SiN}^{T.\phi.}$ , Å)<sup>*a*</sup> в ряду силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N.

X	$d_{\mathrm{SiN}}^{\mathrm{T.}\phi.}$	ПИ1 <sup>эксп</sup>	отнесение	ссылка
Cl	2.022	9.6	$\sigma_{SiN}$	Пил с соавт. [133]
F	2.042	9.7	$\sigma_{SiN}$	Пил с соавт. [133]
		9.0	примесь	Сидоркин с соавт. [135]
Н	2.071 2.088	10.1 <sup>6</sup>	n <sub>N</sub>	Крадок с соавт. [130]
			$HV_2$	Сидоркин с соавт. [135]
ClCH <sub>2</sub>	2.120	9.2	$\sigma_{SiN}$	Пил с соавт. [133]
CH <sub>2</sub> =CH	2.150	8.5	$\sigma_{SiN}$	Пил с соавт. [133]
EtO	2.152	8.7 <sup>6</sup>	примесь	Крадок с соавт. [130]
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me	2.171	8.5	$\sigma_{SiN} + \pi_{Ph}$	Пил с соавт. [133]
Me	2.175	8.7	n <sub>N</sub> <sup>e</sup>	Крадок с соавт. [130]
		8.7	примесь	Воронков с соавт. [131]
		8.49	не примесь	Бродская с соавт. [132]
		8.5	$\sigma_{SiN}$	Пил с соавт. [133]
HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	2.177	8.7	$\sigma_{SiN} + n_S$	Пил с соавт. [133]
Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	2.181	9.0	$\sigma_{\rm SiN}$	Пил с соавт. [133]
Ph	2.132 2.156 2.193	8.8	$\sigma_{SiN} + \pi_{Ph}$	Пил с соавт. [133]

<sup>*a*</sup> Значения  $d_{SiN}^{T.\phi.}$  взяты из работ [4,80]. <sup>*б*</sup> Плечо. <sup>*в*</sup> Cradock с соавт. относит первую полосу 1-метилсилатрана к уровню n<sub>N</sub>, взаимодействующему предположительно с уровнем связи Si-C [130].

Повышенные значения  $\Pi U_1$  в силатранах по сравнению со свойственными соединениям тетраэдрического атома азота без связи Si $\leftarrow$ N (например, в (2-триметилсилоксиалкил)аминах  $\Pi U_1$ , соответствующий ионизации с n<sub>N</sub>, попадает в

диапазон 7.95-8.3 эВ [132]) объясняют связывающим взаимодействием, вовлекающим НЭП атома азота [130], а также интерпретируют через трансаннулярную связь Si←N и напряжение в силатранильной клетке, вызванное этим связыванием [132].

Первые потенциалы ионизации в силатранах существенно зависят от природы заместителя X у атома кремния и имеют общую тенденцию к возрастанию с упрочнением связи SiN. Однако, качество корреляции между  $\Pi U_1$  и длиной связи Si $\leftarrow$ N очень невысоко<sup>3</sup> (табл. 1.2). Действительно, из табл. 1.2. видно, что при укорочении расстояния Si $\cdots$ N первый потенциал ионизации в силатранах может как увеличиваться, так и уменьшаться, а также оставаться неизменным. Такой характер изменения  $\Pi U_1$  в зависимости от прочности связи Si $\leftarrow$ N, неестественный с точки зрения вовлечения n<sub>N</sub> в координационное связывание, указывает либо на отсутствие орбитальных взаимодействий между атомами N и Si, либо ставит под сомнение отнесение полос в ФЭС силатранов.

Полосы в низкоэнергетической части (8-12 эВ) ФЭС силатранов **1** проявляются в виде очень широкого максимума (например, при X = Me, CH<sub>2</sub>Cl и (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl) или плеча (например, при X = H, F и OEt) [130-135]. Их интерпретация затруднена вследствие того, что известные способы синтеза и очистки силатранов не всегда позволяют иметь дело с «идеально» чистыми соединениями [130,131,135]. Ситуация осложняется тем, что фотоэлектронные спектры (ФЭ) силатранов и вероятных примесей (в качестве которых рассматривают триалканоламин, а также продукты его неполного силилирования или гидролиза силатранов) могут перекрываться [131,135].

Наиболее ярко проблемы отнесения первой полосы в ФЭС проявились в случае 1-метил- и 1-фторсилатрана. Для этих соединений в литературе можно найти два противоположных представления о её природе: (а) полоса связана с загрязнением примесями (например, продуктами частичного гидролиза

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Отметим, что при построении корреляции между  $\Pi U_1^{\mathfrak{sксn}}$  и  $d_{SiN}^{\mathfrak{r.}\phi.}$  (для 6 точек) в работе [136] не учитывалась «плохая» точка, соответствующая 1-метилсилатрану. Кроме того, согласно нашим оценкам, качество полученной в работе корреляции (R = 0.97) является завышенным.

силатрана), то есть относится к другому веществу [131,135]; (б) полоса обусловлена ионизацией силатранов [130,132,133].

	X = Me		X = H		X = F	
метод	$d_{ m SiN}$	ПИ1	$d_{ m SiN}$	ПИ <sub>1</sub>	$d_{ m SiN}$	$\Pi \mathcal{U}_1$
Эксп.	2.453(47)	8.49	2.406(27)	10.1	2.324(14)	9.7
$(\Gamma \mathfrak{I}^{\delta}$ и $\Phi \mathfrak{I} \mathfrak{C}^{e})$		8.5 8.7				9.0
ΜΠДΠ <sup>2</sup>	2.52	10.19	2.44	10.40	2.3	11.12
AM1 <sup>2,0</sup>	2.52	9.63	2.44	9.81	2.3	10.53
HF/STO-3G <sup>e</sup>	-	8.92	-	-	-	10.12
НF/3-21G* <sup>ж,к</sup>	2.17	10.14	-	-	-	-
HF/3-21G* <sup>ж,л</sup>	2.45	9.87	-	-	-	-
B3LYP/6-311G(2d) <sup><i>M</i></sup>	2.72	8.05	2.59	8.46	2.48	9.01
B3LYP/6-311++G(3df,p) <sup>M</sup>	-	8.15	-	-	-	9.32
MP2/6-311G(2d) <sup>M</sup>	2.46	8.98	-	9.58	2.31	9.79

Таблица 1.3 – Экспериментальные и рассчитанные длины связи Si $\leftarrow$ N ( $d_{SiN}$ , Å) и первые потенциалы ионизации<sup>*a*</sup> ( $\Pi U_1$ , эВ) в ряду силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N.

<sup>*а*</sup>Рассчитанные значения *ПИ*<sub>1</sub> оценивались по теореме Купманса (как энергия ВЗМО, взятая с отрицательным знаком), либо как разность энергий силатрана и его катион-радикала, взятого с геометрией нейтральной структуры (жирный шрифт). <sup>*б*</sup>Экспериментальные (ГЭ) газофазные значения *d*<sub>SiN</sub> из работ [81,84,85]. <sup>*в*</sup>Данные работ [130-133,135]. <sup>*г*</sup>Данные из работы [135]. <sup>*д*</sup>Использовалась геометрия, оптимизированная методом МПДП. <sup>*в*</sup>Данные Пила с соавт. [133]. <sup>*м*</sup>Данные Гринберга с соавт. [138]. <sup>*к*</sup>Использовалась экспериментальная твёрдофазная геометрия, полученная методом РСА. <sup>*п*</sup>Использовалась твёрдофазная РСА геометрия, где расстояние SiN было модифицировано до "газофазного" значения с использованием программы молекулярного моделирования. <sup>*м*</sup>Данные Беляевой с соавт. [137,139].

Проведённые ранее теоретические исследования [131,133-135,137-139] не позволяют отдать предпочтение одной из двух точек зрения. Действительно, первые интерпретации ФЭ спектров силатранов проводились с использованием

полуэмпирических (ППДП/S, МПДП, AM1) и низкоуровневых *ab initio* (HF/STO-3G, HF/3-21G\*) расчетов в рамках теоремы Купманса (см. таб. 1.3) [131,133-135, 138]. В этом случае трудно установить, является ли отклонение расчётного значения  $\Pi U_1$  от экспериментального следствием недостатков расчётной схемы, или же это указание на примесную природу анализируемой полосы. Не исключены и случайные совпадения рассчитанных значений с экспериментальными данными.

Расчёты более высокого уровня (MP2 и B3LYP в различных базисах) дают величину  $\Pi U_1$  для четырёх силатранов (X = H, Me, CH<sub>2</sub>Cl, F) в диапазоне от 8.1 до 9.8 эВ (см. табл. 1.3 и работы [137,139]). Однако различие в значениях  $\Pi U_1$ , оцененных методами MP2/6-311G(2d) и B3LYP/6-311G(2d), достигает для 1метил- и 1-гидросилатрана почти 1 эВ. Отметим, что для последнего соединения только полуэмпирические методы AM1 и MNDO воспроизводят экспериментальное значение  $\Pi U_1$  с разумной точностью (~0.3 эВ), а на более высоких уровнях теории (MP2 и B3LYP) отклонение рассчитанных значений  $\Pi U_1$ от опытных достигает 0.5-1.1 эВ (табл. 1.3).

Таким образом, для силатранов 1, содержащих у атома кремния принципиально важные заместители  $X = H, CH_3, OEt^4, F, охватывающие большой$ диапазон электроотрицательностей (a, значит, на шкале допускающие варьирование прочности связи Si←N в широких пределах), положение первой полосы в ФЭС остаётся неопределённым. Это не способствует решению вопроса о природе Si←N взаимодействия в силатранах, основываясь на принципиально важных данных ФЭС эксперимента. Для разрешения проблемы молекулярноорбитальной структуры и ФЭ спектроскопии силатранов необходимо проведение систематического исследования на современном теоретическом уровне. Важным шагом в этом направлении может быть теоретическая интерпретация ФЭ спектров ключевых силатранов ( $X = H, CH_3, OEt \ u \ F$ ) с привлечением метода связанных кластеров [140-142] для оптимизации геометрии и подхода функции Грина [143]

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> В работе [130] первая полоса (8.7 эВ) в ФЭ спектре 1-этоксисилатрана была отнесена к примеси, и было отмечено, что потенциал ионизации, соответствующий НЭП азота, может находиться в интервале 9-10 эВ.

для расчёта энергии ионизационных переходов, а также получение теоретических спектральных профилей. Завершающим этапом такого исследования должно быть установление тенденций изменения первых потенциалов ионизации под влиянием геометрических, энергетических, электронных и орбитальных характеристик координационной связи Si←N.

#### 1.4. Гипервалентные металлоатраны с открытой оболочкой

Несмотря на обилие экспериментальной и расчётной информации по силатранам 1, катион-радикалы  $1^{+}$  до последнего времени оставались почти не изученными, а сведения об анион-радикалах  $1^{-}$  в литературе отсутствовали. Электрохимическое генерирование последних, как правило, затруднено из-за высоких потенциалов их восстановления [144], а химическое с помощью щелочных металлов – из-за возможного гидролиза исходных нейтральных структур [4,145]. Вместе с тем, изучение способности производных ТБП кремния отщеплять или присоединять электрон и получение пентакоординированных комплексов с нечётным числом электронов представляет значительный интерес. Действительно, исследование электронно-пространственного строения И распределения спиновой плотности в ион-радикалах  $1^{+\bullet}$  и  $1^{-\bullet}$  не только должно способствовать лучшему пониманию структурных особенностей и природы координационного связывания в исходных силатранах, но также необходимо для развития теории строения структур Si<sup>V</sup> (и соседей Si по 14 группе) с открытой разработки оболочкой оригинальных подходов И К синтезу новых кремнийорганических соединений, в том числе и силатранов 1. Отметим, что свободные силатранильные радикалы ·Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N могут образовываться и принимать участие в химических реакциях, имеющих препаративное значение [146].

## 1.4.1. Электрохимическое окисление силатранов и герматранов и их

#### катион-радикалы. Экспериментальное исследование

Электрохимическое окисление гипервалентных металлоатранов  $XM(OCH_2CH_2)_3N$  (M = Si, Ge, Sn...) приводит к катион-радикалам (KP),

обладающим уникальной структурой и перспективным в плане потенциального [27,144,147-156]. Это, применения например, нанопровода, спиновые переключатели и ловушки, а также электромеханические системы (молекулярные электрохимической адресацией) [149-151]. Иx потенциал мускулы с В исследовании поверхностей был продемонстрирован на примере защиты коррозии [157] и функционального кэппинга углеродистых металлов от контактных поверхностей [151].

В первом электрохимическом исследовании силатранов, которое было выполнено группой Коррю, группа рассматривалась силатранильная исключительно молекулах 1-силатранил-1'-(триметозаместитель как В ксисилил)ферроцена 1,1'-бис(силатранил)ферроцена, придающий И ИМ

Замещённые ферроцены

Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N

$$\mathbf{R}^{1}$$
Fe
$$\mathbf{R}^{1}, \mathbf{R}^{2} = \operatorname{Si}(OMe)_{3},$$
Si(OCH<sub>2</sub>CI

необычные свойства [147]. Так, при сравнении потенциалов окисления ( $E_{\pi}$ ) этих структур И бис(триметоксисилил) ферроцена с  $E_{\pi}$  ферроцена ( $(\eta^{5}$ наблюдался  $C_5H_5)_2Fe$ интересный эффект: электронный ДЛЯ

пентакоординированных производных потенциал  $E_{\pi}$ , соответствующий Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>, переходу понижался относительно обратимому незамещённого ферроцена, а для тетракоординированной структуры немного повышался. На этом основании авторы [147] сделали вывод о том, что координационное число атома кремния имеет решающее значение для его электронных свойств: он является электроноакцептором в случае тетракоординации и электронодонором при пентакоординации (независимо от геометрии молекулы). Для объяснения наблюдаемого эффекта было высказано предположение о существенной передаче электронной плотности от азота через кремний к железу за счёт бисапикальных положений атомов В тригональной бипирамиде кремниевого полиэдра силатранов.

Циклическая вольтамперометрия и вольтамперометрия на вращающемся кольцевом и дисковом электродах были использованы Брокой с соавт. для

электрохимического исследования силатранов 1 с широким диапазоном изменения природы аксиального заместителя X у атома кремния ( $X = H, CH_3$ , C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CI, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Cl, CH<sub>2</sub>=CH, CH≡C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-фурил, 3-фурил, 2-тиенил, 3-тиенил), родственных им герматранов 7 (X = Me, 3-фурил, 3-тиенил),



модельных соединений триэтаноламина также И a трис(триметилсилоксиэтил)амина И квазисилатранов  $(C_6H_5)_2Si(OCH(CH_3)CH_2)_2N-CH_3, (CH_3-C_6H_4)_2Si(OCH3CH_2)_2NCH_3$ [144,148]. Было установлено, что электроокисление 1 M = Si(1), Ge(7) контролируется диффузией и осуществляется с отрывом одного 1<sup>+•</sup>. электрона. Основными его продуктами являются катион-радикалы стабильность которых невысока.

Силатраны в тщательно высушенном ацетонитриле на стеклографитовом электроде подвергаются электроокислению при более высоких потенциалах ( $E_{\pi}$  = 1.42-1.85 В, см. табл. 1.4), чем модельные амины ( $E_{\pi} = 0.90-0.92$  В) и квазисилатраны (*E*<sub>п</sub> = 1.05-1.10 В), но более низких (на 0.07-0.10 В), чем герматраны, а 1-хлорсилатран вовсе не окисляется [144,148]. На потенциалы электроокисления 1 существенно влияют электронные эффекты заместителей у атома кремния [144,148], при этом электронодонорные заместители (СН<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) облегчают окисление, а электроноакцепторные (CH<sub>2</sub>Cl, CH=C, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl) затрудняют (табл. 1.4).

В качестве двух возможных потенциальных центров отрыва электрона в случае 1 авторами [144,148] рассматривались атомы азота и кремния. По их мнению, если реакционным центром является атом N, перенос электронной плотности от N к Si, происходящий вследствие образования трансаннулярной связи N→Si, должен затруднять электроокисление 1 по сравнению с модельными аминами, что и наблюдается в эксперименте.

Основываясь на зависимости  $E_{\rm n}$  силатранов от природы заместителя X (см. табл. 1.4), Брока с соавт. [144,148] сделал заключение, что электрохимический процесс протекает при сохранении донорно-акцепторного взаимодействия Si (N

в молекуле **1**, но высказали предположение, что при отщеплении электрона расстояние между атомами кремния и азота должно увеличиться, приводя к переходу молекулы из эндо- в экзо-форму.

Таблица 1.4 – Пиковые потенциалы электрохимического окисления ( $E_{\rm n}$ , относительно SCE) силатранов **1** в растворе CH<sub>3</sub>CN [144,148,150].

Х	$E_{\pi}, \mathbf{B}$	X	$E_{\pi}, \mathbf{B}$
Н	1.70 [144,148]	3-фурил	1.60 [144,148]
Me	1.43 [144,148]	2-тиенил	1.60 [144,148]
Et	1.42 [144,148]	3-тиенил	1.55 [144,148]
ClCH <sub>2</sub>	1.85 [144,148]	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.60 [144,148]
MeO	1.53 [144,148]	$p-H_2N-C_6H_4$	0.78 [150]
EtO	1.53 [144,148]	p-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.37 [150]
H <sub>2</sub> C=CH	1.52 [144,148]	PhCH <sub>2</sub>	1.42 [150]
HC≡C	1.80 [144,148]	<i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.35 [150]
Ph	1.55 [144,148]	2-цианоэтил	1.45 [150]
2-фурил	1.45 [144,148]	<i>t</i> -Bu	1.22 [150]

Жуйков с соавт. [27,149-156] продолжил исследование электроокисления атрановых структур, изучая не только силатраны, но и родственные им герматраны 7. Образуемые электрохимическим путём катион-радикалы этих соединений не только регистрировались методом циклической вольтамперометрии, но некоторые их представители были также изучены с помощью спектроэлектрохимии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) реального времени. Последний метод применялся для получения информации о месте локализации спиновой плотности (СП) в КР (атомы N, Si/Ge атрановой клетки или заместителя X) и геометрии взаимодействующего со спином центра.

Важно отметить, что замещение атома кремния германием, т.е. переход от силатранов **1** к герматранам **7**, не приводит к качественному различию в электрохимическом поведении атрановых структур [144-146,148-151]. Спектры ЭПР КР **1**<sup>+-</sup> и **7**<sup>+-</sup> при однотипном заместителе Х практически эквивалентны [149,151,155]. Поэтому результаты, полученные при изучении окисления

герматранов, применялись для понимания электрохимического поведения силатранов [149-151].

Согласно данным спектроэлектрохимии ЭПР, катион-радикалы силатранов и герматранов характеризуются двумя центрами преимущественной локализации спиновой плотности – это заместитель Х и атрановый атом азота [149-151,154,155]. Первая ситуация реализуется для молекул, в которых присутствует заместитель X с низкой собственной энергией ионизации (например, R<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (R Me, Et), тиенил), а также X бензильного типа (Х = H, = PhCH<sub>2</sub>, (гетеро)арилметил), где арильный фрагмент отделён от силатранового мостиком – группой CH<sub>2</sub>. Вторая ситуация наблюдается для остальных заместителей X, когда атрановый фрагмент имеет наименьший потенциал ионизации в молекуле, а также если первый атом, соединяющий X с Si (или Ge), имеет sp<sup>2</sup> или spгибридизацию (например, X = арил, винил, этинил). Неспаренный электрон в таких катион-радикалах остается локализованным внутри силатранильной клетки на практически планарном атоме азота, который взаимодействует с тремя аксиально ориентированными протонами CH<sub>2</sub>-групп [150,155]. Независимо от места локализации спиновой плотности в атранах, вклад в неё от атомов Si и Ge отсутствует.

Интересным результатом электрохимических исследований силатранов является двукратное окисление 2,5-дисилатранил-2,5-бис(триметилсилил)декаметилгексасилана, где по очереди окисляются две слабо взаимодействующих друг с другом силатранильных группы [27]. Полученная в результате структура, в принципе, может существовать в виде бирадикала.

2,5-дисилатранил-2,5-бис(триметилсилил)декаметилгексасилан


электроокисления При экспериментальном изучении силатранов И герматранов предпринимались попытки связать значения их потенциалов окисления  $E_{\rm n}$  с простыми ( $\sigma$ ), индуктивными ( $\sigma$ \*) параметрами Тафта и поляризационными константами  $\sigma_{\alpha}$  заместителя X [144,148,150,155]. Значения  $E_{\pi}$ силатранов меняются симбатно индуктивному эффекту заместителей (показано на примере X = H, Me, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>Cl), но не все точки укладываются на общую корреляционную прямую [144,148]. Заместители, способные к мезомерным взаимодействиям (X = Ph, CH<sub>2</sub>=CH, CH=C), выпадают из общей линейной зависимости. Нет также общей корреляции для различных заместителей Х между  $E_{\rm n}$  герматранов и  $\sigma^*$  [150]. Вместо этого наблюдается несколько локальных корреляций для подсемейств герматранов в зависимости от общего реакционного центра и механизма передачи электронных эффектов между X и Ge.

## 1.4.2. Теоретическое изучение катион-радикалов силатранов и герматранов

Для изучения влияния электроокисления на электронно-пространственную и молекулярно-орбитальную структуру металлоатранов привлекались методы квантовой химии.

Результаты расчётов для газовой фазы на HF и DFT уровнях теории показали, что при переходе металлоатранов **1** и **7** в катион-радикальное состояние, в зависимости от природы заместителя X может наблюдаться (см. табл. 1.5) как сокращение (до 2.1-2.2 Å) межъядерного расстояния M…N (M = Si, Ge), так и его удлинение (до 3.1-3.2 Å) [137,139,149,150,153-155]. В первом случае конфигурация координационного узла XMO<sub>3</sub>N приближается к тригональной бипирамиде (рис. 1.4, вариант **B**), а во втором – к тетраэдру (рис. 1.4, вариант **A**).



 $d_{\rm MN}$  удлиняется

d<sub>MN</sub> укорачивается

Рис. 1.4 – Изменение геометрии к.у. XMO<sub>3</sub>N (M = Si, Ge) в ряду силатранов и герматранов при удалении электрона по данным квантовохимических расчётов [137,139,149,150,153-155]. (A) M = Si, X = H, Me, Ph; M = Ge, X = o-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. (B) M = Ge, X = Ph, Ph-CH<sub>2</sub>, *p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>, *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C≡C.

Таблица 1.5 – Рассчитанные межъядерные расстояния М…N в атранах  $XM(OCH_2CH_2)_3N$  (M = Si, Ge) ( $d_{MN}(arp)$ , Å) и их катион-радикалах ( $d_{MN}(KP)$ , Å), а также центр преимущественной локализации спиновой плотности в последних (СП) в газовой фазе.

Μ	Х	метод	$d_{\rm MN}({\rm arp})$	$d_{\rm MN}({\rm KP})$	СП	Ссылки
Si	Н	B3LYP/6-311G(2d)	2.59	3.13	N <sub>atp</sub>	[137,139]
Si	Me	B3LYP/6-311G(2d)	2.72	3.16	N <sub>atp</sub>	[137,139]
Si	Ph	B3LYP/LanL2DZ	2.630	3.181	N <sub>atp</sub>	[149]
Ge	Ph	HF/3-21G	2.351	2.211		[155]
		B3LYP/LanL2DZ	2.476	2.211	N <sub>atp</sub>	[149,154]
Ge	o-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	HF/3-21G	2.443	3.129	N <sub>atp</sub>	[155]
		B3LYP/LanL2DZ	2.441	3.129	N <sub>atp</sub>	[154]
Ge	<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CC	HF/3-21G	2.447	2.213	Х	[155]
Ge	Ph-CH <sub>2</sub>	HF/3-21G	2.483	2.183	Х	[155]
		B3LYP/6-311G	2.527	2.208	Х	[153]
		B3LYP/LanL2DZ	2.425	2.184	Х	[154]
Ge	<i>p</i> -Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	B3LYP/LanL2DZ	2.516	2.148	Х	[153,154]

Атрановый атом азота в катион-радикалах с  $d_{SiN} \sim 3.1$  Å (вариант A) не принимает экзо-ориентации, а является практически планарным, на нём

локализуется большая часть спиновой плотности молекулы [151,155]. В структурах с  $d_{SiN} \sim 2.1$  Å (вариант **B**) атом азота не несёт заметной части ни спиновая плотность спиновой плотности, ни заряда: почти полностью локализована на заместителе Х, а наибольший положительный заряд – на атоме М (Si или Ge) [150,153,155]. Исключение, по данным расчётов методом B3LYP/LanL2DZ, представляет 1-фенилгерматран, но не 1-фенилсилатран. Действительно, катион-радикал 1-фенилсилатрана характеризуется длинным расстоянием Si…N (3.181 Å), а 1-фенилгерматран – коротким  $d_{\text{GeN}}$  (2.211 Å) [149]. Однако, в согласии с данными ЭПР, для обеих молекул расчеты не показывают наличие спиновой плотности на ароматическом кольце, она локализуется в основном на атоме N [149].

На примере 1-бензилгерматрана (B3LYP/6-311G [152]) и трис(триметилсилил)силилированного силатрана (B3LYP/LanL2DZ [27]) было показано, что в отличие от нейтральных силатранов, силатранильные и герматранильные катион-радикалы могут иметь два минимума на поверхности потенциальной энергии, которые соответствуют формам с коротким и длинным расстоянием М…N, причём относительная устойчивость этих форм может меняться при переходе из газовой фазы в раствор ацетонитрила. Отметим, что двуямная ППЭ характерна также для КР фосфатранов X=P(NRCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N [158].

Чтобы установить положение центра удаления электрона из силатранов и герматранов Жуйковым с соавт. сопоставлялись структуры их ВЗМО и однократно заполненной молекулярной орбитали (ОЗМО) соответствующих катион-радикалов [150,155]. Расчёты проводились методом HF в базисах 3-21G и 6-311G, а также ВЗLYP (базисы 6-311G(d,p) и LanL2DZ) и MP2/6-311G(dp,p). На основании структуры ВЗМО силатраны и герматраны по отношению к электроокислению, в зависимости от природы заместителя X, были разделены на два типа: а) «истинные», т. е. те, у которых высшая заполненная молекулярная орбиталь образуется по схеме 3с-4е и имеет наибольший вклад от орбитали НЭП атранового атома азота ( $n_N$ ) и б) те, у которых ВЗМО локализована на заместителе X [150,155]. В первой группе оказались силатраны и герматраны, у которых

катион-радикалы имеют спиновую плотность, локализованную внутри атрановой клетки, а во второй – на заместителе X. Исключение составляют только бензильные (X = PhCH<sub>2</sub>) и (гетеро)арилметильные (X =  $RC_6H_4CH_2$ ) производные, отнесённые к первой группе.

Сопоставление расчётных экспериментальных данных по И электроокислению металлоатранов выявило ряд противоречивых результатов: (1) Как было отмечено выше, ЭПР спектры КР 1-фенилсилатрана и 1фенилгерматрана практически эквивалентны (спиновая плотность локализуется в основном на атоме N [149,150,155]), но первое из этих соединений, по данным расчётов методом B3LYP/LanL2DZ, имеет длинное расстояние  $M \cdots N$  (3.181 Å), а второе – короткое (2.211 Å) [149]. Вместе с тем, укорочение  $d_{\rm MN}$  при переходе нейтральных атранов в КР состояние наблюдается, если спиновая плотность КР локализуется на заместителе Х [150,155], что противоречит расчётным и экспериментальным катион-радикальной структуры 1данным ДЛЯ фенилгерматрана [155].

(2) Методы HF/6-311G, DFT B3LYP/6-311G(d,p), B3LYP/LANL2DZ и MP2/6-311G(dp,p) помещают B3MO 1-фенилгерматрана на  $\pi$ -систему заместителя X, тем самым указывая, что именно Х является центром удаления электрона [155]. Однако, судя по структуре ОЗМО и характеру распределения спиновой плотности, спин в образующемся КР локализован внутри атрановой клетки [155]. Результаты эксперимента также подтверждают, что атрановая часть 1за удаление электрона при окислении [155]. фенилгерматрана отвечает Неожиданно оказалось, что данные более низкоуровневого метода HF/3-21G, в экспериментом, свидетельствуют, что B3MO согласии С локализована преимущественно на атрановом азоте [155].

(3) В 1-бензилсилатранах и -герматранах [150,151,153,155], по данным метода B3LYP/LanL2DZ, судя по структуре B3MO, удаление электрона происходит с атранового атома азота, но результирующий неспаренный электрон (согласно структуре O3MO в образующемся катион-радикале и данным ЭПР) в большей степени локализован (> 65%) [155] на заместителе Х. Полученный результат

трактовался как, по существу, не обоснованное явление «утечки спина» из атрановой клетки в ароматическую систему бензильного заместителя [150,151,153,155].

Можно отметить несколько возможных причин указанных выше несоответствий. Прежде всего, это неучёт влияния среды при сопоставлении экспериментальных и расчётных данных. Действительно, рассмотренные теоретические результаты были получены для газовой фазы, в то время как генерирование КР 1<sup>+•</sup> и 7<sup>+•</sup> и их ЭПР исследование проводилось в растворах. преимущественно в ацетонитриле. Вместе с тем, сольватация может играть важную роль в электрохимической реакционной способности атранов [27], поэтому она обязательно должна учитываться для корректной интерпретации эксперимента.

Другой вероятной причиной являются высокие требования, предъявляемые к уровню методов расчёта электронно-пространственной и молекулярноорбитальной структуры атрановых молекул. Действительно, ни один из используемых в литературе методов НГ [39,81,159], МР2 [81,100,159-161], DFT (B3LYP [81,94,97,98,100,139,159-161], PBE [162]), независимо от размеров базиса, не оказался в состоянии воспроизвести одновременно для трёх молекул силатранов (1-гидро- (1а), 1-метил- (1б) и 1-фторсилатран (1в)) с хорошей точностью ~0.01-0.03 Å [163] имеющиеся только для них ГЭ значения d<sub>SiN</sub>. В качестве причины этому можно назвать относительно «мягкий» характер зависимости полных энергий силатранов 1 от длины координационного контакта Si…N, в особенности в случае 1-гидро- и 1-фторсилатрана [4,43,45]. Например,  $d_{SiN}(B3LYP)$  и  $d_{SiN}(HF)$  молекулы 16 превышают по величине  $d_{SiN}(\Gamma \Theta)$ , как минимум, на 0.1 Å и 0.2 Å, соответственно. Метод PBE/TZ2P, напротив, приводит к укороченным на 0.05-0.1 Å, по сравнению с данными ГЭ, расстояниям Si···N в 1а-в [162]. В наиболее соединениях количественном отношении. предпочтительными являются MP2 расчёты d<sub>SiN</sub> силатранов **1а-в** в базисе 6-311G(2d,d) [159]. Тем не менее, и на этом уровне теории для молекулы 1a

соответствие ГЭ (2.406 Å) и рассчитанной (2.327 Å) величин  $d_{SiN}$  является неудовлетворительным.

Неточность в определении равновесной структуры силатранов может отразиться на относительном положении уровней их верхних заполненных МО, чувствительных к межъядерному расстоянию Si…N [164].

В молекулах силатранов и герматранов с ароматическими заместителями присутствуют почти вырожденные по энергии МО  $\pi$ -системы ароматического фрагмента ( $\pi_{CC}$ ) и МО атранового фрагмента (с максимальным вкладом от НЭП азота,  $n_N$ ). Для установления точного порядка расположения уровней этих МО приближения Купманса (использовавшегося при расчётном изучении окисления силатранов и герматранов) может оказаться недостаточно. Например, для молекул пиридина, аденина, пиримидина, пурина потребовался учёт влияния орбитальной релаксации и корреляции для воспроизведении экспериментального порядка в положении уровней НЭП азота и  $\pi$ -орбиталей [165].

Таким образом, для понимания и корректной интерпретации большого объёма экспериментальной информации по электроокислению металлоатранов необходимы дополнительные теоретические исследования. Это высокоуровневые расчёты атранов **1** и **7** и их КР в растворах, учёт эффектов орбитальной релаксации и электронной корреляции при определении энергии ионизации верхних заполненных молекулярных орбиталей. Кроме того, до сих пор даже не предпринимались попытки расчёта окислительно-восстановительных и экспериментальных потенциалов металлоатранов. Между тем, хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных потенциалов окисления гарантировало бы корректное понимание роли заместителя у атранового атома М в способности таких систем к отдаче электрона и в отклике их геометрической и орбитальной структуры на этот процесс.

### 1.4.3. Валентно- и дипольно-связанные анион-радикалы

Данные об анион-радикалах (AP) силатранов, а также родственных им герматранов и станнатранов в литературе отсутствуют. Предварительные электрохимические исследования, проведённые Брокой с соавт. [144] показали, силатраны не восстанавливаются на ртутном электроде что вплоть до восстановления фона (-2.8)В относительно потенциалов насыщенного каломельного электрода). Для генерирования первичных анионов-радикалов этих соединений необходимо понизить их потенциал восстановления. Этого можно достичь путём введения заместителя у атома кремния, который мог бы играть роль акцептора электрона в электрохимическом процессе. Из большого числа синтезированных силатранов такому условию могли бы удовлетворять производные с ароматическими заместителями у атома кремния (например, Ph, PhO, PhCH<sub>2</sub> и т.д.). Экспериментальные и теоретические исследования в этом направлении способствовали бы получению первой информации о возможности получения и строении валентно-связанных (ВС) анион-радикалов силатранов.

Классические валентно-связанные анион-радикалы образуются, если электрон, избыточный принимаемый исходной нейтральной молекулой, находится в пределах её ядерного остова (помещается на валентную нижнюю свободную молекулярную орбиталь, НСМО) [166]. Высокополярные молекулы, даже при отсутствии в них подходящих по энергии валентных НСМО, могут образовывать дипольно-связанные (ДС) анион-радикальные состояния [166,167]. В ДС анион-радикалах избыточный электрон находится вне ядерного остова нейтральной молекулы и слабо связывается с ней преимущественно за счёт электростатических зарядово-дипольных и дисперсионных взаимодействий [166]. Отметим, что в англоязычной литературе применительно к дипольно-связанным анион-радикалам слово «радикал» опускается, и они называются просто дипольно-связанными анионами [166-175].

Неослабевающий интерес к дипольно-связанным анионам [168-175] можно объяснить рядом причин. Считается, что образование ДС состояний является начальной стадией присоединения электрона ко многим полярным молекулам.

Дипольно-связанные AP, выступающие в таком качестве, иногда называют состояниями «двери (doorway)» или «трамплина (stepping stone)» [171,176,177]. Важный вклад в понимание строения ассоциатов растворенное вещество растворитель, а также особенностей реакций с переносом электрона в растворах вносят исследования ЛC кластерных анионов [172,174]. Практическую значимость имеют работы по изучению структуры и трансформаций ДС анионных состояний биомолекул (например, урацила и тимина), способствующие глубокому проникновению В механизм электрон-индуцированных биохимических процессов [176-182].

Трудно переоценить значение ДС анионов для развития вычислительной [167,170,172,183-185]. Действительно, квантовой химии ДЛЯ того чтобы воспроизвести количественно экспериментальные очень малые величины  $(< 0.3 \ B)$ энергии связывания добавочного электрона нейтральной с молекулярной структурой требуется привлечение высоко коррелированных методов [170,172,183,184] и экстра диффузионных функций [167], отсутствующих в стандартных базисных наборах. Поэтому ДС анионы рассматривают в качестве чувствительного зонда для учёта эффектов электронной корреляции [172].

В ходе длинной (более 40 лет) и интересной истории изучения большого числа ДС анионов так и не удалось сформулировать в полной мере их общие (не привязанные к структурному типу) свойства [172,186]. В частности, это относится к величине «критического» дипольного момента  $\mu \sim 2.5$  Дебай, необходимого для связывания избыточного электрона [184,187,188]. Приводились аргументы [172,184,189], что «критическое» значение сильно зависит от размера и химической структуры молекулы.

Дискуссионным является вопрос о влиянии присоединения дополнительного электрона на структуру полярной молекулы при образовании ДС анионов. Действительно, в течение многих лет на основании *ab initio* и DFT расчетов ДС анион рассматривался как невозмущенная нейтральная молекула с избыточным удалённым электроном [190-195]. Экспериментальную поддержку этому видели в фотоэлектронных спектрах ДС анионов. Они, как правило,

характеризуется одним узким, интенсивным сигналом, а появление существенно более слабых колебательных особенностей (линий) объясняли, в согласии с вышесказанным, без привлечения перекрывания Франка-Кондона [196,197]. Поэтому сюрпризом явилась уникальная для дипольно-связанных анионов фотоэлектронно-спектральная сигнатура димера  $(HF)_2^{-\bullet}$  [198]. Оказалось, что наблюдаемые в его ФЭС три пика есть результат различий потенциальных поверхностей для  $(HF)_2$  и  $(HF)_2^{-\bullet}$ , при этом они являются Франк-Кондоновскими по своему характеру [198]. Заметная деформация водородной связи в полярном кластере  $(HF)_2$  при присоединении электрона, в конечном счёте, способствовала увеличению энергии «прилипания» экзо-электрона к нейтральной молекуле.

Небольшие изменения геометрии анион-радикал/нейтральная молекула наблюдались и в других ДС анионах H-связанных димеров (например, (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>-•</sup> [199], (H<sub>2</sub>O·NH<sub>3</sub>)<sup>-•</sup> [200]). Нет особых причин сомневаться, что подобный структурный эффект добавочного электрона, при выполнении определённых условий, можно ожидать и в полярных меж- [186,201,202] и внутримолекулярных комплексах, стабилизированных не только H-связями, но и связями иной природы.

Какие-либо сведения о существовании ДС анионов огромного числа внутримолекулярных комплексов в литературе отсутствуют. В этой связи высокополярные ( $\mu > 5$  Дебай [4,11-17])  $C_3$  симметричные силатраны XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, содержащие чувствительные к внешним факторам дативные контакты Si $\leftarrow$ N, представляются перспективными кандидатами для образования ДС анионных остояний внутримолекулярных комплексов кремния.

Экспериментальное получение и теоретическое изучение валентно- и дипольно-связанных анион-радикалов производных пентакоординированного кремния внесло бы существенный вклад в развитие химии систем с открытой оболочкой.

\*\*\*

Обзор литературных данных показал, что обширный экспериментальный структурный и спектральный материал по внутримолекулярным комплексам кремния, прежде всего силатранам и их ион-радикалам, нуждается в теоретическом осмыслении на современном квантовохимическом уровне. В значительной степени остаётся открытым вопрос о природе связывания Si←D (D = N, O) в гипервалентных соединениях кремния. Большие перспективы имеет исследование возможности существования и условий наблюдения валентно- и дипольно-связанных анион-радикалов ВКК. Оно может открыть новую главу в химии систем производных ТБП кремния с открытой оболочкой. Несомненный интерес представляет также поиск новых классов ВКК, например, с мостиковыми связями Si-D-Si или бисхелатных производных силена.

## Глава 2. Соединения пентакоординированного кремния с

### координационной связью SI←О

(O-Si)хелатные и цвиттер-ионные Si-замещённые N-(диметилсилилметил)производные циклических и ациклических амидов, имидов, мочевин и ацилгидразинов, содержащие «мягкий» координационный узел XSiC<sub>3</sub>O, являются уникальными объектами для изучения влияния среды и заместителей на свойства структуру И спектральные внутримолекулярных комплексов тригонально-бипирамидального кремния, исчерпывающего моделирования оптимального пути реакции  $S_N 2$  замещения у <sup>IV</sup>Si (см. раздел 1.1). В этой главе приведены результаты теоретического изучения электронно-пространственного строения и устойчивости некоторых представителей (O-Si)хелатных систем [203оценки реальности и степени индуцируемой средой 206], структурной перестройки их координационных узлов ClSiC<sub>3</sub>O [207-210] и OSiCF<sub>3</sub> [211], моделирования пути реакции S<sub>N</sub>2 типа в рамках метода структурных корреляций [212,213]. Обсуждаются некоторые вопросы образования и условий наблюдения координационной связи P=O-Si в производных (трифторсилилэтил)фосфонатов R<sub>2</sub>P(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiF<sub>3</sub> [214]. Уделяется внимание влиянию природы центрального атома M (M = Si, Ge, Sn) на структуру и устойчивость (O-Si)хелатов хлородиметил(*N*-амидометил)силанов, германов и станнанов [215].

## 2.1. Электронно-пространственное строение и устойчивость Si-замещённых (O-Si)диметил(*N*-ацетилацетамидометил)силанов

Некоторые полезные качественные закономерности изменения электроннопространственных характеристик в ряду Si-замещённых (O-Si)диметил(Nацетилацетамидометил)силанов (X = OCOCF<sub>3</sub> (8), Cl (9), Br (10), F (11), OCOCH<sub>3</sub> (12)) были получены нами, используя полуэмпирический метод МПДП/ПМЗ [203]. Расчёты продемонстрировали взаимосогласованность изменения геометрических параметров, зарядового распределения, орбитального строения и энергетики «мягкого» координационного узла XSiC<sub>3</sub>O в зависимости от природы

заместителя Х. Полученные закономерности полностью отвечали имеющимся экспериментальным данным и следствиям модели гипервалентных связей. Интересным результатом явилось уменьшение (а не возрастание, как следовало бы из модели п, σ\*-сопряжения) потенциала ионизации донорного атома кислорода при образовании 3с-4е связи XSi←O. Однако по понятным причинам количественные оценки энергетики и газофазных геометрических характеристик рассмотренных систем были неудовлетворительными. В этой связи нами было предпринято изучение этих соединений с привлечением *ab initio* и DFT методов.



X = OCOCF<sub>3</sub> (8), Cl (9), Br (10), F (11), OCOCH<sub>3</sub> (12)

Молекулы Si-замещённых диметил(*N*-ацетилацетамидометил)силанов 8-12 могут, в принципе, существовать в четырёх формах. Две из них ( $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ ) отвечают трансоидному расположению карбонильных групп. В *транс*-связанной форме  $\mathbf{a}$  центральный атом кремния пентакоординирован, а в соответствующей несвязанной форме  $\mathbf{b}$  его координационное число равно четырём. Путём вращения одной из ацетильных групп вокруг связи <sup>6</sup>C-N в  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  можно перейти к двум конформерам с цисоидным расположением карбонильных групп.

Данные ЯМР спектроскопии [216] и РСА [56,217] отвергают существование (вероятно, по стерическим причинам) соединений **8-12** в цисоидной конформации в растворе и твёрдой фазе. По данным B3LYP/6-31G\* *транс*-хелатная форма **9** энергетически предпочтительнее (на 5.6 ккал/моль) *цис*-хелатной также и в газовой фазе. Поэтому мы ограничились рассмотрением *транс*-форм **а** и **б** Si-замещённых диметил(*N*-ацетилацетамидометил)силанов.

Таблица 2.1 – Рассчитанные методами HF/6-31G\* (обычный шрифт), B3LYP/6-31G\* (курсив), MP2/6-31G\* (круглые скобки) и экспериментальные (PCA [56,217], квадратные скобки) некоторые структурные параметры транс-хелатной формы Si-замещённых диметил(N-ацетилацетамидометил)силанов.

Х	расстоян	ие (Å)			валентни	$\Delta_{\mathrm{Si}}^{a}(\mathrm{\AA})$		
	X-Si	Si- <sup>1</sup> C	<sup>4</sup> C-N	<sup>4</sup> C-O	XSiO	XSi <sup>1</sup> C	<sup>1</sup> CSi <sup>2</sup> C	
8a	1.785	1.878	1.376	1.212	164.4	101.7	118.9	0.242
	1.811	1.880	1.386	1.241	165.0	100.6	119.5	0.203
9a	2.167	1.881	1.379	1.209	168.1	100.9	117.6	0.278
	2.187	1.883	1.389	1.237	168.8	100.2	118.1	0.251
	(2.159)	(1.879)	(1.387)	(1.245)	(169.1)	(100.6)	(118.5)	(0.257)
	[2.259]	[1.871]	[1.361]	[1.251]	[171.6]	[95.0]	[119.3]	[0.160]
10a	2.307	1.880	1.380	1.208	168.7	100.9	117.3	0.287
	2.332	1.883	1.390	1.237	169.3	100.3	117.8	0.259
	[2.467]	[1.838]	[1.371]	[1.253]	[-]	[-]	[-]	[0.052]
11a	1.638	1.879	1.384	1.206	167.2	102.7	117.0	0.318
	1.656	1.881	1.395	1.233	168.2	102.3	117.8	0.305
12a	1.749	1.879	1.384	1.206	163.4	104.4	118.3	0.319
	1.775	1.881	1.395	1.234	164.5	103.2	119.3	0.281

 $^{a} \Delta_{Si}$  - смещение атома Si из экваториальной плоскости трёх атомов C в сторону заместителя X.

Геометрия к.у. XSiC<sub>3</sub>O соединений **8а-12а** по результатам HF, MP2 (X = Cl) и B3LYP расчётов в базисе 6-31G\* отвечает искажённой тригональной бипирамиде (см. табл. 2.1). Действительно, валентные углы XSiC (100 ÷ 104°) и смещение кремния ( $\Delta_{si}$ ) из экваториальной плоскости трёх атомов C (0.20 ÷ 0.32 Å) имеют промежуточные значения между «идеальными» для ТБП (90°, 0 Å) и тетраэдра (109.5°, 0.6 Å). Межъядерные расстояния Si-O ( $d_{SiO}$ ) (HF 2.267 ÷ 2.412 Å; B3LYP 2.206 ÷ 2.356 Å) существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Si и O (3.62 Å) и заметно больше суммы ковалентных (1.83 Å). Эти структурные параметры свидетельствуют об образовании дополнительной координационной связи Si←O в **8а-12а**, замыкающей плоский хелатный цикл OCNCSi. Все расчёты указывают на почти тетраэдрическую конфигурацию связей Si в открытых формах **86-126** (HF, B3LYP:  $\angle XSiC - 108 \div 112^\circ$ ,  $\Delta_{Si} - 0.54 \div 0.59$  Å).

На примере 9а мы рассматривали влияние размера базисного набора и электронной корреляции на длины связей 8а-12а. Расчёты продемонстрировали, что расширение базисного набора в HF расчётах от 6-31G\* до 6-311+G\*\* приводит к возрастанию d<sub>SiO</sub> всего на 0.053 Å, при этом изменение длин всех остальных связей выражено на порядок меньше. С другой стороны, рассчитанное методом HF/6-31G\* значение  $d_{SiO}$  на 0.083 Å превышает его MP2/6-31G\* величину (см. табл. 2.2). По-видимому, противоположное влияние эффектов базисного набора и электронной корреляции на  $d_{\rm SiO}$ (удлинение и укорочение, соответственно) является причиной небольшого различия, всего на 0.019 Å длины координационной связи Si←O, рассчитанной методами MP2/6-311G\*\* и HF/6-31G\*. Необходимо подчеркнуть, что HF/6-31G\* и B3LYP/6-31G\* структурные параметры 8-12 (за исключением  $d_{SiO}$ ) неплохо согласуются между собой. Значение  $d_{SiO}$ , полученное методом B3LYP/6-31G\*, не более чем на 0.1 Å меньше HF/6-31G\* d<sub>sio</sub> и близко, судя по данным для 9а, к его MP2/6-31G\* величине. Существенное газофазными PCA различие между рассчитанными И твёрдофазными длинами связей SiO, XSi (см. табл. 2.1 и 2.2, на примере данных для 9a и 10a) свидетельствует о значительном влиянии среды на геометрические параметры аксиального фрагмента X-Si←O 8а-12а. Более детально влияние среды на структуру ВКК с координационным узлом ClSiC<sub>3</sub>O рассмотрено в разделе 2.2.1.

Образование координационной связи Si←O, независимо от метода расчёта, приводит к заметному увеличению значений  $d_{XSi}$  по сравнению со свойственными нехелатным формам **86–126** (HF/6-31G\*:  $\Delta d_{XSi} - 0.03 \div 0.08$  Å; B3LYP/6-31G\*:  $\Delta d_{XSi} - 0.03 \div 0.09$  Å). Это сопровождается закономерным удлинением (на 0.013 ÷ 0.016 Å – HF; 0.016 ÷ 0.021 Å – B3LYP) связи <sup>4</sup>C=O и укорочением (на 0.014 ÷ 0.021 Å – HF; 0.021 ÷ 0.034 Å – B3LYP) N-<sup>4</sup>C в координированном фрагменте N-

C=O по сравнению с аналогичной свободной группировкой. Сопоставление значений  $d_{SiO}$  и  $\Delta d_{XSi}$  свидетельствует об антибатном характере взаимовлияния связей SiO и XSi: чем прочнее связь SiO (меньше значение  $d_{SiO}$ ), тем больше ослабление связи XSi.

Таблица 2.2 – Значения  $d_{SiO}$  (Å),  $\Delta q^a$  (е), энергии комплексообразования  $E_k^{\ \delta}$  (ккал/моль), энтальпии  $\Delta H_{298}^{\ \delta}$  (ккал/моль) и свободной энергии  $\Delta G_{298}^{\ \delta}$  (ккал/моль) для структур **8а - 12а**.

комплекс	HF/6-31G*					B3LYP/6-31G*				
	$d_{ m SiO}$	$\Delta q$	E <sub>k</sub>	$\Delta H_{298}$	$\Delta G_{298}$	$d_{ m SiO}$	Ек	$\Delta H_{298}$	$\Delta G_{298}$	
8a	2.267	0.025	6.1	6.1	5.6	2.206	6.8	6.9	5.6	
9a	2.347	0.019	5.2	5.1	5.0	2.282	5.8	5.8	4.9	
	(2.264) <sup><i>e</i></sup>	(-)	(4.9)	(-)	(-)					
	[2.027] <sup>2</sup>									
10a	2.369	0.018	4.6	4.6	4.5	2.283	5.6	5.5	5.3	
	[1.978] <sup>2</sup>									
11a	2.401	0.012	4.3	4.2	4.1	2.356	4.0	4.1	2.9	
12a	2.412	0.014	3.2	3.1	3.3	2.327	3.8	3.8	3.2	

<sup>*a*</sup>  $\Delta q$  – степень электронного переноса с донорного атома кислорода на акцепторный фрагмент XSiC<sub>3</sub>, оценивалась в приближении NBO [218] как разность населённостей НЭП координированного и некоординированного атомов кислорода в хелатной форме **a**. <sup>*b*</sup> Энергия комплексообразования ( $E_{\kappa}$ ) **8-12** рассчитывалась как разность полных энергий нехелатных (**б**) и хелатных (**a**) форм с учётом поправки на энергию нулевых колебаний (ZPE). Расчёты энтальпии ( $\Delta H$ ) и свободной энергии ( $\Delta G$ ) процесса хелатирования проведены для стандартных условий (298.15 K, 1 атм.). Значения  $\Delta H_{298}$ ,  $\Delta G_{298}$  и ZPE масштабировались, используя факторы 0.9135 (HF/6-31G\*) и 0.9804 (B3LYP/6-31G\*) чтобы избавиться от переоценки колебательных частот [163].<sup>*e*</sup> Данные расчёта MP2/6-31G\*. <sup>*c*</sup> Данные PCA анализа [56,217].

Интервал изменения длин экваториальных связей Si-C ( $\Delta d_{\text{SiC}}$ ) в ряду **8а-12а** значительно меньше, чем аксиальных Si-O (HF, B3LYP:  $\Delta d_{\text{SiO}}/\Delta d_{\text{SiC}} \cong 45 \div 50$ , см. табл. 2.1 и 2.2), что однозначно указывает на преимущественное транс-влияние заместителя X.

Судя по рассчитанным методами HF и B3LYP значениям длины связи SiO в 8а-12а, её прочность возрастает в ряду заместителей X: OCOCH<sub>3</sub>  $\approx$  F < Br  $\approx$  Cl < OCOCF<sub>3</sub>. Существенным является то, что у фторпроизводного величина  $d_{SiO}$ заметно больше, чем в молекулах с X = Cl и Br. Расчёты с использованием базиса LanL2DZ, адаптированного для тяжёлых элементов, однозначно (по сравнению с 6-31G\*) указывают на сокращение  $d_{SiO}$  в рассматриваемых силанах с увеличением нуклеофугности, а не электроотрицательности галогенов. Действительно, по результатам MP2/LanL2DZ вычислений связь Si-O в 8а-12а удлиняется в следующей последовательности: OCOCF<sub>3</sub> (2.233 Å) < Br (2.276 Å) < Cl (2.314 Å) < F (2.356 Å) < OCOCH<sub>3</sub> (2.406 Å). Эта последовательность совпадает с установленной методом ЯМР спектроскопии [216].



Рис. 2.1 – Контурные изображения HF/6-31G\* MO  $HV_1$ – $HV_3$  для структуры **9а**. Расстояние между последовательными контурами 0.02 бор<sup>-3/2</sup>.

Отмеченные выше для хелатов **8а-12а** закономерности изменения их геометрических параметров под влиянием заместителя X полностью отвечают следствиям 3с-4е модели аксиального связывания в ТБП комплексах кремния (см. раздел 1.3). По данным метода HF/6-31G\*, среди молекулярных орбиталей **9а** выделяются соответствующие этой модели две заполненные (безузловая  $HV_1$  и имеющая узел в области связи O—Si  $HV_2$ ), а также одна вакантная (полностью антисвязывающая  $HV_3$ ) молекулярные орбитали, локализованные в основном на фрагменте XSiO. Контурные изображения MO  $HV_1$ - $HV_3$  для структуры **9а** 

приведены на рис. 2.1. Низкая симметрия исследуемых молекул позволяет значительные смешивания орбиталей, усложняющие картину МО. Для ясности мы показали на рис. 2.1 вклады в МО только от атомов фрагмента ClSiO.

Наличие в силанах 8-12 внутреннего репера – свободной карбонильной позволяет сравнительно легко (в отличие группы OT других внутримолекулярных комплексов кремния [135]) установить, что уровень HV<sub>2</sub> комплексов 8а-12а лежит выше уровня донора, т.е. неподелённой электронной пары (НЭП) атома кислорода n<sub>0</sub>. Например, для комплекса **9a** потенциалы ионизации уровней HV<sub>2</sub> и n<sub>0</sub> равны (теорема Купманса) 11.8 эВ и 12.2 эВ, что «усечённой», двухорбитальной соответственно. Отметим, В схеме взаимодействий НЭП донора с разрыхляющей орбиталью связи XSi (концепция n, σ\*-сопряжения, см. раздел 1.3) такая ситуация в принципе невозможна. В этой данных об связи. получение экспериментальных орбитальном строении соединений 8-12 методом фотоэлектронной спектроскопии представляет особый интерес.

Важно подчеркнуть, что полученные методом HF/6-31G\* величины индексов трёхцентрового связывания [219],  $I_{XSiO}$ , в **8а-12а** оказались отрицательными:  $I_{BrSiO} = -0.0093$ ,  $I_{CISiO} = -0.0082$ ,  $I_{FSiO} = -0.0021$ ,  $I_{OSiO} = -0.0030$  (X = OCOCF<sub>3</sub>) и  $I_{OSiO} = -0.0027$  (X = OCOCH<sub>3</sub>). Это, согласно [219], указывает на 3с-4е характер связей X-Si $\leftarrow$ O, а малое абсолютное значение  $I_{XSiO}$  – на небольшую по величине (в соответствии с приведёнными ниже данными Бейдеровского анализа) их ковалентную составляющую.

Судя по значениям энергии комплексообразования,  $E_{\kappa}$ , рассчитанной всеми использованными в данной работе методами (табл. 2.2), молекулы 8-12 существуют в газовой фазе (также как в растворах [216] и кристаллах [56,217]) исключительно в хелатных формах **a**. Этот вывод, справедливый для нулевой температуры по Кельвину, остаётся в силе и при комнатной температуре. Это следует из HF и B3LYP оценок термодинамических параметров  $\Delta H_{298}$  и  $\Delta G_{298}$ 

(табл. 2.2). Сопоставление значений  $E_k$  и  $\Delta H_{298}$  показывает, что температурная коррекция энергии комплексообразования **8-12** является незначительной.

Вызванное варьированием заместителя X у атома кремния сокращение  $d_{sio}$  в 8а-12а сопровождается увеличением степени переноса электронной плотности  $\Delta q$ с донорного атома O на акцепторный фрагмент SiC<sub>3</sub>X и независимым от метода расчёта возрастанием, судя по значением  $E_{\kappa}$  и  $\Delta H_{298}$ , стабильности хелатных форм (см. табл. 2.2). Тенденция к повышению устойчивости 8а-12а с укорочением связи SiO сохраняется и при оценке стабильности, основанной на значениях свободной энергий процесса диссоциации этой связи,  $\Delta G_{298}$ . Однако, последовательности её повышения, полученные HF/6-31G\* методом и более предпочтительным B3LYP/6-31G\*, несколько различаются, при этом последняя (F < OCOCH<sub>3</sub> < Cl < Br < OCOCF<sub>3</sub>) кажется более разумной.

На образование хелатного цикла SiCNCO в **8a** - **12a**, в рамках анализа электронного распределения по Бейдеру [121] (волновые функции методов MP2/6-31G\*, B3LYP/6-31G\*), указывают найденные в его центре циклическая, RCP(3,+1), а в межъядерной области Si…O - связевая, BCP(3,-1), критические точки (табл. 2.3).

В критических точках большинства связей, не образуемых атомом кремния, значения лапласиана электронной плотности ( $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ ) и плотности электронной энергии  $(E(\mathbf{r}))$  меньше нуля, причём по абсолютному значению величины электронной плотности ( $\rho(\mathbf{r})$ ) и  $E(\mathbf{r})$  достаточно велики. В целом, согласно [121], электронные характеристики свидетельствуют ковалентном указанные 0 характере этих связей. В критических точках связей Si-O<sup>1</sup>, X-Si, Si-C<sup>3</sup>, Si- $^{1}$ C и Si-<sup>2</sup>С, входящих в к.у. ТБП атома кремния  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c) > 0$ , а  $E(\mathbf{r}_c) < 0$ . Отрицательное значение  $E(\mathbf{r}_{c})$  указывает на наличие ковалентной составляющей в этих связях [123-126], а положительное значение  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$  – ионной [121]. Аналогичная ситуация со знаками электронных свойств в критических точках связей кремниевого полиэдра ( $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c) > 0$  и  $E(\mathbf{r}_c) < 0$ ) характерна и для других производных ТБП кремния [47,86,100,220]. Это, в значительной степени, является причиной неопределённости В трактовке природы координационных взаимодействий в ВКК. Действительно, в силатранах связь Si←N отнесли, ориентируясь на положительное значение  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ , к ионному типу [47,86,100], а внутренних солях с к.у. XSiC<sub>3</sub>O связь Si←O, учитывая отрицательные BO значения  $E_{\rm e}({\bf r}_{\rm c})$ , – к промежуточному типу [220]. На наш взгляд, учёт ковалентного вклада является необходимым для объяснения экспериментально наблюдаемого [3,9,10,22,58,73] и теоретически подтверждённого [47,55,220] антибатного характера взаимного влияния аксиальных связей кремниевого полиэдра КТБПК. Основываясь на критериях Кремера и Крака [123-126], связи Si-О<sup>1</sup> в **8а-12а** можно охарактеризовать как слабые ковалентные.

Таблица 2.3 – Электронная плотность ( $\rho(\mathbf{r}_c)$ ,  $e/Å^3$ ), лапласиан электронной плотности ( $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ ,  $e/Å^5$ ) и плотность электронной энергии ( $E(\mathbf{r}_c)$ , хартри/Å) в некоторых связевых критических точках хелатов **8а-12a** по данным методов B3LYP/6-31G\* (обычный шрифт), HF/6-31G\* (курсив) и MP2(FC)/6-31G\* (**8a**, круглые скобки).<sup>*a*</sup>

Х	BCP(Si-O <sup>1</sup> )			BCP(X	(-Si)		$BCP(Si-C^1)$		
	$\rho(\mathbf{r}_{c})$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\rm c})$	$E(\mathbf{r}_{c})$	$\rho(\mathbf{r}_{c})$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\rm c})$	$E(\mathbf{r}_{c})$	$\rho(\mathbf{r}_{c})$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\rm c})$	$E(\mathbf{r}_{c})$
OCOCF <sub>3</sub>	0.29	1.29	-0.10	0.59	10.98	-0.14	0.82	6.09	-0.49
	0.24	1.60	-0.05	0.57	14.29	-0.04	0.83	7.93	-0.46
Cl	0.26	1.15	-0.07	0.52	2.43	-0.28	0.81	6.01	-0.48
	0.22	1.61	-0.03	0.51	4.62	-0.23	0.82	7.84	-0.45
	(0.26)	(1.18)	(-0.08)	(0.54)	(3.63)	(-0.29)	(0.81)	(7.08)	(-0.47)
Br	0.26	1.15	-0.07	0.49	1.01	-0.28	0.81	5.98	-0.48
	0.21	1.61	-0.03	0.48	3.20	-0.23	0.82	7.84	-0.46
F	0.23	1.24	-0.05	0.75	21.17	-0.08	0.81	6.31	-0.48
	0.20	1.70	-0.02	0.74	24.98	0.02	0.82	8.13	-0.45
OCOCH <sub>3</sub>	0.24	1.20	-0.06	0.65	12.98	-0.15	0.81	6.10	-0.48
	0.20	1.67	-0.05	0.64	16.58	-0.06	0.82	7.95	-0.46

<sup>*a*</sup> 1 a.e.  $\rho(\mathbf{r}_{c}) = e/a_{0}^{3} = 6.748 e/Å^{3}$ , 1 a.e.  $\nabla^{2} \rho(\mathbf{r}_{c}) = e/a_{0}^{5} = 24.099 e/Å^{5}$ , 1 a.e.  $E(\mathbf{r}_{c}) = 24.09 e/Å^{$ 

 $e^2/a_0^4 = 6.748$  хартри/Å.

Удлинение связи SiO<sup>1</sup> при варьировании природы X сопровождается уменьшением величины  $\rho(\mathbf{r}_c)$  в соответствующей ей BCP. Плотностные характеристики в BCP(Si-O) у молекул **9a** (X = Cl) и **10a** (X = Br) практически не различаются.

Для волновых функций **8а-12а**, полученных методом HF/6-31G\*, результаты Бейдеровского анализа очень близки к рассмотренным выше B3LYP и MP2 (**9a**) данным (см. табл. 2.3), единственное исключение составляет область Si…O. Так, HF/6-31G\* BCP, найденные для **8а-12а** между атомами Si и O, строго говоря, относятся не к связям Si-O<sup>1</sup>, а к связям O<sup>1</sup>–C<sup>3</sup>! Данный факт был установлен путём прослеживания связевых путей, исходящих из BCP этих связей.



Рис. 2.2 – Контурные карты  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  структуры **9a** по данным методов HF/6-31G\* (**a**) и B3LYP/6-31G\* (**б**). Каждая карта приведена для плоскости ядер <sup>3</sup>C, Si и <sup>1</sup>O с наложением некоторых связевых путей. Критические точки типа (3,-1) обозначены символом (**•**), а (3,+1) – символом (**O**). Пунктирные линии соответствуют  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$  (области деконцентрации заряда), непрерывные -  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ < 0 (области зарядовой концентрации). Контуры в  $e/a_0^5$  соответствуют значениям ±0.002, ±0.004 и ±0.008, возрастая по степеням 10 до ±8.0.

На рис. 2.2 приведены контурные карты Лапласиана плотности структуры 9а, построенные для HF/6-31G\* (а) и B3LYP/6-31G\* (б) волновых функций, с

наложением на них интересующих нас связевых путей. Из этого рисунка хорошо видно, что HF/6-31G\* связевый путь, исходящий от атома O<sup>1</sup>, искривляясь, продолжается до атома C<sup>3</sup> (случай **a** рис. 2.2), тогда как для B3LYP/6-31G\* волновой функции (случай **б** рис. 2.2) он соединяет атомы O<sup>1</sup> и Si. Первую ситуацию можно считать артефактом метода HF/6-31G\*. Он подчёркивает необходимость учёта электронной корреляции при описании тонких эффектов связывания в гипервалентных структурах.

HF/6-31G\* свойства критической точки типа (3,-1) в области связи Si-O и её положение в молекуле близки к найденным в рамках методов B3LYP/6-31G\* и MP2(FC)/6-31G\* (табл. 2.3). Небольшое искривление связевого пути O-Si (рис. 2.2б) молекулы 9а (типичное для всех хелатов 8а-12а), по-видимому, вызвано стерическими причинами (∠XSiO  $\neq$  180°, табл. 2.1). Деформация области концентрации электронной плотности на атоме O<sup>1</sup> в сторону кремния выражена слабо. При варьировании заместителя X она меняется незначительно.

Как было сказано выше, в критических точках экваториальных связей Si-C 8а-12а величина  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$  – положительна, а  $E(\mathbf{r}_c)$  – отрицательна, как и в BCP(Si-O). Однако, положение BCP связи SiC очень близко к протяжённой области концентрации электронного заряда (см. рис. 2.2). Это подчёркивает (несмотря на положительный знак  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ ) весомую ковалентную составляющую Si-C связей 8а-12а [121]. Аналогичная ситуация, как видно из рис. 2.2, характерна также для связей Si-Cl и C=O<sup>1</sup>.

# 2.2. Влияние среды на структуру (O-Si)хелатных и цвиттерионных производных пентакоординированного атома кремния

## 2.2.1. Комплексы кремния с координационным узлом ClSiC<sub>3</sub>O

Для изучения влияния среды на структуру (O-Si)хелатных и цвиттерионных производных пентакоординированного атома кремния с координационным узлом ClSiC<sub>3</sub>O мы привлекли ряд структур **9**, **13-16**. Их выбор в качестве объектов исследования не случаен. По данным PCA и ЯМР <sup>29</sup>Si (см. обзоры [9, 10]), при

одинаковом к.у. ClSiC<sub>3</sub>O (**E**) эти соединения характеризуются значительным интервалом изменения длин (прочности) аксиальных связей: от слабой «координационной» Si $\leftarrow$ O (сильной «ковалентной» ClSi) в (O–Si)хелатном 2,2,5-триметил-3-(диметилхлорсилил-метил)-4-оксазалидиноне **13** до сильной «ковалентной» SiO (слабой **E** «координационной» Cl $\rightarrow$ Si) в цвиттер-ионном хлориде 2,4,4,6,6-пентаметил-6 $\lambda^5$ -сила- $\Delta^2$ -дигидро-1,3,4 $\lambda^4$ -оксадиазония **16**. Это позволяет рассмотреть важный вопрос о зависимости степени деформации геометрии комплексов под влиянием среды от их исходной стабильности в газовой фазе.



Комплексы 9, 13-16 могут, в принципе, находится в равновесии с продуктами их диссоциации по координационной связи. Детальное исследование такой проблемы выходит за рамки поставленной задачи. Тем не менее, экспериментальные результаты (данные РСА, ИК, ЯМР <sup>29</sup>Si спектроскопии) [9, 10] отвергают возможность диссоциации ВКК 9, 13-16 в конденсированных средах. По-видимому, аналогичная ситуация характерна и для газовой фазы<sup>5</sup>.

Ряд наиболее информативных структурных параметров ВКК 9, 13–16, рассчитанных методом HF/6-31G\* с полной оптимизацией геометрии, вместе с найденными PCA представлены в табл. 2.4. Её анализ показывает практически полное совпадение наблюдаемой в кристаллах и вычисленной для газовой фазы конформации рассматриваемых соединений. Разность между газофазными и твердофазными значениями длин большинства связей и непринадлежащих координационному узлу валентных углов является сравнительно небольшой,

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> По предварительным расчётам методом HF/6-31G\*, комплексы **9**, **13–14** более, чем на 5 ккал/моль энергетически предпочтительнее соответствующих тетраэдрических структур.

характерной для прочных донорно-акцепторных комплексов [221]. За эти рамки (< 0.1 Å) ярким образом выходят лишь различия длин аксиальных связей ClSi и особенно SiO. Для каждого из соединений **9**, **13–16** газофазное значение длины связи SiO ( $d_{\text{SiO}}^{\text{r.}\phi}$ ) существенно превышает твёрдофазное ( $d_{\text{SiO}}^{\text{r.}\phi}$ ). Напротив, для второй аксиальной связи, ClSi, значения  $d_{\text{ClSi}}^{\text{r.}\phi}$  заметно меньше  $d_{\text{ClSi}}^{\text{r.}\phi}$ . Это весьма симптоматично: обусловленное внутренними или внешними факторами упрочнение (ослабление) одной аксиальной связи ТБП атома кремния должно, согласно теории гипервалентности, приводить к ослаблению (упрочнению) другой [57].

Таблица 2.4 – HF/6-31G\* значения некоторых длин связей (d, Å), валентных и двугранных углов (°) и смещение атома Si из экваториальной плоскости трёх атомов C ( $\Delta_{Si}$ , Å) молекул **9**, **13–16**<sup>*a*</sup>.

Геом.	соединение										
параметры	13	9	14	15	16						
Si- <sup>1</sup> O	2.740 (2.448)	2.348 (2.027)	2.372 (1.954)	2.135 (1.879)	1.966						
Cl-Si	2.134 (2.153)	2.167 (2.259)	2.176 (2.307)	2.229 (2.432)	2.304						
Si- <sup>2</sup> C	1.878 (1.859)	1.881 (1.87)	1.900 (1.862)	1.883 (1.851)	1.886						
C <sub>sp2</sub> -N	1.332 (1.327)	1.379 (1.36)	1.333 (1.315)	1.285 (1.283)	1.290						
<sup>1</sup> C-N	1.450 (1.455)	1.474 (1.46)	1.458 (1.473)	1.511 (1.522)	1.511						
<sup>1</sup> C-Si-Cl	96.6 (93.3)	93.4 (92.6)	93.9 (88.0)	88.7 (82.5)	85.8						
$^{1}$ C-Si- $^{2}$ C	119.5 (116.2)	118.0 (121.1)	118.0 (121.7)	118.2 (117.7)	120.6						
N- <sup>1</sup> C-Si	118.5 (114.8)	118.3 (116.6)	116.9 (109.6)	121.3 (117.4)	118.7						
Si- <sup>1</sup> O-C <sub>sp2</sub>	98.7 (103.0)	112.9 (114.8)	109.1 (113.2)	123.3 (122.5)	125.2						
<sup>1</sup> O-C <sub>sp2</sub> -N	126.1 (123.7)	117.8 (117.8)	120.4 (119.1)	129.6 (131.3)	126.6						
$^{1}\text{C-Si-}^{1}\text{O-C}_{\text{sp2}}$	0.2 (1.9)	0.0	0.9 (5.9)	27.6 (25.9)	31.8						
Si- <sup>1</sup> O-C <sub>sp2</sub> -N	0.8 (2.1)	0.0	1.1 (-4.7)	-42.1 (-40.7)	-45.1						
N- <sup>1</sup> C-Si- <sup>1</sup> O	-1.0 (-4.9)	0.0	-2.4 (-5.5)	18.5 (18.2)	15.3						
$\Delta_{ m Si}$	0.369 (0.243)	0.278 (0.160)	0.271 (0.058)	0.133 (-0.078)	0.041						

<sup>*а*</sup> В скобках приведены данные РСА [9, 10].

Особенно наглядно различие между кристаллической и газофазной геометрией фрагментов ClSiO проявилось на примере комплекса **15** (табл. 2.4). По

данным ЯМР <sup>29</sup>Si и РСА [3,9,10], в твёрдой фазе эти соединения находятся в цвиттер-ионной форме, характеризуемой более слабым ( «координационным») взаимодействием атома кремния не с атомом кислорода, а с анионом хлора. На это указывает выход ТБП атома кремния из экваториальной плоскости трёх атомов С в сторону атома кислорода (значение соответствующего отклонения,  $\Delta_{si}$ , отрицательно). В газовой же фазе, по результатам расчётов методом HF/6-31G\*, их молекулы должны существовать в (O-Si)хелатной форме: атом кремния выдвинут в противоположную сторону ( $\Delta_{si} > 0$ , связь CISi – «ковалентная», SiO – «координационная»). Такое же различие характерно также и для комплекса 16. Расчеты предсказывают его (O-Si)хелатную структуру в газовой фазе, а спектроскопия ЯМР <sup>29</sup>Si указывает на его цвиттер-ионную структуру в растворе [222].

Свой вклад в рассматриваемую разность  $\Delta d_{\text{SiO}(\text{CISi})}^{\text{г.ф.-т.ф.}}$  ( $\Delta d_{\text{SiO}(\text{CISi})}^{\text{г.ф.-т.ф.}}$  =  $d_{\text{SiO}(\text{CISi})}^{\text{г.ф.}} - d_{\text{SiO}(\text{CISi})}^{\text{г.ф.}}$ ) вносят, конечно, и ошибки вычисления газофазной геометрии, вызванные ограниченностью базисного набора и неучётом эффектов корреляции. Их влияние на квантовохимические значения длин некоторых связей ВКК продемонстрируем на примере (O-Si)диметил(*N*,*N*-диацетиламино-метил)хлорсилана **9** (см. табл. 2.5).

Из табл. 2.5 следует, что выбор базиса наиболее критичен для оценки длин аксиальных связей ТБП атома кремния. В этом отношении наши результаты совпадают с известными для силатранов [4,38,43]. В худших по качеству по сравнению с 6-31G(d) базисах различие  $d_{\rm Si0}^{r.\phi.}$  и  $d_{\rm Si0}^{r.\phi.}$  существенно уменьшается. Напротив, расширение базисного набора и учёт эффектов корреляции непринципиальным образом сказывается на HF/6-31G(d) оценке  $\Delta d_{\rm Si0(CISi)}^{r.\phi.-r.\phi.}$ . В базисе 6-311+G(d,p) разность  $d_{\rm Si0}^{r.\phi.}$  -  $d_{\rm Si0}^{r.\phi.}$  возрастает относительно HF/6-31G(d) значения (0.321 Å) всего на 0.052 Å, а более ярко выраженный MP2/6-31G(d) эффект электронной корреляции уменьшает его на 0.084 Å<sup>6</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Это значение близко к ранее определённому нами (~0.1 Å) через сдвиг минимума потенциальной функции.

Таблица 2.5 – Влияние размера базисного набора и корреляции на разность ( $d^{r.\phi.}$  -  $d^{r.\phi.}$ , Å) между рассчитанными методами НF и MP2 ( $d^{r.\phi.}$ ) и определёнными методом PCA ( $d^{r.\phi.}$ ) значениями некоторых длин связей молекулы **9**.

Связь	HF/	HF/	HF/	HF/	HF/	MP2/
	3-21G(d)	6-31G	6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-31G*
Si-O	0.040	0.126	0.321	0.341	0.373	0.237
Cl-Si	-0.045	0.101	-0.092	-0.093	-0.092	-0.100
Si- <sup>2</sup> C	0.009	0.030	0.011	0.008	0.003	0.009
C <sub>sp2</sub> -O	-0.005	-0.005	-0.041	-0.041	-0.047	-0.005
C <sub>sp2</sub> -N	-0.002	0.010	0.019	0.022	0.024	0.027
<sup>1</sup> C-N	0.033	0.023	0.014	0.015	0.016	0.013



Рис. 2.3 – Относительная энергия молекулы (Si-O)диметил(N-диацетиламинометил)хлорсилана **9** как функция длины «координационной» связи SiO по данным метода HF/6-31G\* (за нуль отсчёта принято значение полной энергии в минимуме).

Имеющиеся в литературе данные не позволяют уверенно спрогнозировать характер изменения разности  $d_{\text{SiO}}^{\text{r.\phi.}} - d_{\text{SiO}}^{\text{r.\phi.}}$  для ВКК **9**, **13** – **16** при дальнейшем улучшении базисного набора и при более полном учёте энергии корреляции электронов. Однако, у нас нет серьёзных оснований полагать, что при этом величина  $\Delta d_{\text{SiO}}^{\text{г.\phi.-т.\phi.}}$  может стать незначительной (т.е. уменьшится на порядок). Решающий вклад эффекта среды в значительное различие рассчитанных

газофазных и определённых РСА значений длин связей ClSi и SiO 9, 13-16 хорошо иллюстрирует рис. 2.3. Из него видно, что изменение  $d_{SiO}$  в значительном интервале ~0.2 Å требует небольших затрат энергии ~1.5 ккал/моль, сопоставимых по величине с энергией неспецифических межмолекулярных взаимодействий.

Реальность изменения геометрии молекул 9, 13-16 при переходе из газовой фазы в полярный раствор можно продемонстрировать на качественном уровне и с использованием самосогласованной модели реактивного поля Онзагера (SCRF) [223]. В рамках этой модели энергия взаимодействия,  $E_s$ , между молекулой (с дипольным моментом  $\mu$  и радиусом сферической полости a) и полярным растворителем (с диэлектрической постоянной  $\varepsilon$ ) определяется следующим выражением:

$$E_{\rm S} = \frac{-2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \cdot a^{-3} \cdot \mu^2$$

В табл. 2.6 представлены значения длин аксиальных связей ТБП кремния и степени его выхода из плоскости экваториальных заместителей в молекулах 9, 13 - 16 в среде ДМСО ( $\varepsilon$  = 45), рассчитанные методом HF/6-31G\* в модели SCRF. Для этих соединений, в отличие от силатранов [43], использование значений а, неправдоподобным равных ИХ кристаллическому радиусу, приводит к результатам. Например, предсказываемая длина связи Si←O молекул 9 и 13 в ДМСО оказалась меньше, чем в твёрдой фазе (табл. 2.4, 2.6). Разумная геометрия рассматриваемых комплексов в полярном растворе получается лишь при выборе в качестве а их ван-дер-ваальсового радиуса или определённого квантовохимически по методике [224]. В этих случаях последовательность изменения рассчитанных газофазных, жидкофазных и экспериментально найденных твёрдофазных значений длин аксиальных связей для каждой из изученных молекул выглядит следующим образом (табл. 2.4, 2.6):

$$d_{\mathrm{SiO}}^{\Gamma,\Phi.} > d_{\mathrm{SiO}}^{\#,\Phi.} > d_{\mathrm{SiO}}^{\#,\Phi.};$$
  
$$d_{\mathrm{ClSi}}^{\Gamma,\Phi.} < d_{\mathrm{ClSi}}^{\#,\Phi.} < d_{\mathrm{ClSi}}^{\Pi,\Phi.}.$$

Таблица 2.6 – Влияние выбора величины онзагеровского радиуса (*a*) на HF/6-31G\*-SCRF значения длин аксиальных связей и смещения атома Si из экваториальной плоскости трёх атомов C комплексов 9, 13 – 16 в растворе с  $\varepsilon$  = 45.0.

Молекула	a, Å	$d_{\rm SiO}^{\rm w.\phi.}$ , Å	$d_{\text{ClSi}}^{ imes.\phi.},\text{ Å}$	$\Delta_{\mathrm{Si}} \overset{\mathrm{w.}\phi.}{}, \mathrm{\AA}$
13	5.69 <sup><i>a</i></sup>	2.685	2.144	0.351
	$5.05^{\circ}$	2.650	2.151	0.339
	4.24 <sup><i>e</i></sup>	2.027	2.349	0.202
9	5.07 <sup><i>a</i></sup>	2.249	2.194	0.236
	$5.07^{\circ}$	2.249	2.194	0.236
	3.92 <sup>e</sup>	1.973	2.352	0.071
14	5.61 <sup><i>a</i></sup>	2.106	2.258	0.150
	$4.69^{\delta}$	1.964	2.368	0.054
	3.98 <sup>e</sup>	-	-	-
15	5.27 <sup><i>a</i></sup>	2.027	2.422	0.068
	$4.70^{6}$	1.955	2.317	0.017
16	4.99 <sup><i>a</i></sup>	1.865	2.441	-0.059
	$4.76^{\circ}$	1.835	2.517	-0.113

<sup>*а*</sup> Взят равным ван-дер-ваальсовому радиусу молекул. <sup>*б*</sup> Рассчитан по изоплотностной методике, используя процедуру, описанную в [224]. <sup>*в*</sup> Определён из плотности кристаллов.

Это отвечает физически обоснованным и экспериментально подтверждённым на примере силатранов представлениям о влиянии среды на геометрию ВКК [3,4,43,45]. Действительно, инициируемая полярной средой структурная перестройка таких молекул должна, в рамках рассматриваемой модели сольватации, осуществляться в направлении возрастания их дипольного момента. Последнее для молекул **9**, **13-16** сопровождается сжатием эндоциклической связи SiO и растяжением экзо-циклической ClSi ( $\partial \mu / \partial d_{SiO} < 0$  и  $\partial \mu / \partial d_{ClSi} > 0$ , см. рис. 2.4).

В согласии с данными ЯМР <sup>29</sup>Si [9,10], расчеты указывают на (O-Si)хелатную (Cl-Si←O) структуру соединения **15** и цвиттер-ионную (Cl→Si-O) комплекса **16** в растворе ДМСО. Напомним, что первая свойственна этим

соединениям в газовой фазе, а вторая их кристаллам. Об этом свидетельствуют знаки соответствующих величин  $\Delta_{si}$  (табл. 2.4, 2.6).



Рис. 2.4 – Зависимость дипольного момента молекулы (Si-O)диметил(Nдиацетиламинометил)хлорсилана 9 от длины связи SiO и ClSi по данным метода HF/6-31G\*.

На первый взгляд кажется очевидным, что в ряду соединений 9, 13-16 степень деформации связи SiO полярным растворителем должна возрастать симбатно её ослаблению в газовой фазе:  $d_{\rm SiO}^{16} < d_{\rm SiO}^{15} < d_{\rm SiO}^{14} < d_{\rm SiO}^{9} < d_{\rm SiO}^{13}$ . Расчеты же предсказывают минимальное и примерно равное укорочение этой связи в растворах комплексов с наиболее прочным (16) и наиболее слабым (13) взаимодействием SiO (табл. 2.4 и 2.6). В качественном отношении это соответствует данным ЯМР <sup>29</sup>Si [9,10] и объясняется зависимостью разности ( $d_{\rm SiO}^{\kappa.\phi.} - d_{\rm SiO}^{\Gamma.\phi.}$ ) не только от исходной (газофазной) прочности координационной связи, но и от других характеристик комплексов ( $\mu$ ,  $\partial \mu/\partial d$  и т.д.) [3, 45].

Учёт эффектов корреляции с использованием методов функционала плотности B3LYP и B3PW91 в комбинации с моделями сольватации SCRF (радиус *a* рассчитан по изоплостностной методике [224]), а также более совершенной IEF-PCM [225,226], также подтвердил реальность геометрической перестройки (O-Si)хелатных структур под действием среды (см. табл. 2.7., пример молекулы **9**).

	модель	метод	базис	d <sub>Si-O</sub> , Å	$d_{ m Si-Cl}$ , Å
газ		B3LYP	6-31G(d)	2.282	2.187
		B3PW91	6-31G(d)	2.233	2.181
		B3PW91	6-311G(2d,p)	2.251	2.181
ДМСО	SCRF	B3LYP	6-31G(d)	2.205	2.212
		B3PW91	6-31G(d)	2.144	2.213
		B3PW91	6-311G(2d,p)	2.127	2.227
ДМСО	IEF-PCM	B3LYP	6-31G(d)	2.089	2.296
		B3LYP	6-311G(d)	2.084	2.33
		B3PW91	6-31G(d)	2.067	2.281
		B3PW91	6-311G(2d,p)	2.058	2.294

Таблица 2.7 – Влияние метода расчёта и модели сольватации значения на длину аксиальных связей комплекса **9** в газовой фазе и растворе ДМСО.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о значительной чувствительности геометрии к.у. ClSiC<sub>3</sub>O комплексов **9**, **13-16** к действию полярной среды. Тем самым, они подтверждают справедливость геометрического объяснения [3,4,9,10,20,45,71,72] природы изменения спектральных характеристик ВКК при варьировании внешних факторов.

## 2.2.2. (Бензоилоксиметил)трифторсилан

Гипотеза о существенной геометрической перестройке (O-Si)хелатных структур под действием среды была проверена нами на примере ещё одного представителя этого класса соединений – (бензоилоксиметил)трифторсилана 17. В отличие от комплексов 9, 13-16, он содержит координационный узел FSiF<sub>2</sub>CO.

Молекула (бензоилоксиметил)трифторсилана, в принципе, может существовать в двух формах: (O-Si)-хелатной со связью Si (17a) и ациклической **176**. Результаты РСА [227], ЯМР [78] и ИК спектроскопии [72,228] свидетельствуют об её исключительно хелатном строении не только в кристаллах и растворах этого соединения, но и в газовой фазе при умеренных температурах (T < 420 K).Согласно ИК спектроскопии [228], данным энергия

внутримолекулярного комплексообразования (*E*<sub>к</sub>) для комплекса **17а** в газовой фазе составляет ~6.8 ккал/моль, а вычисленная [229] методом MP2(FC)/6-



31G(d)//HF/6-31G(d) ~6.0 ккал/моль. Проведённые нами расчёты методом MP2(Full)/6-31G(d)//MP2(Full)/6-31G(d) + ZPE с поправкой на энергию нулевых колебаний приводят к величине  $E_{\kappa} = 5.4$  ккал/моль. Таким образом, имеются все основания не учитывать в дальнейшем равновесие комплекса **17a** с

продуктом его диссоциации по связи SiO (176).

НF и MP2 расчеты молекул 1-фтор- (1в) [44], 1-метилсилатрана (16) [38,43,44] и (O-Si)хелата 9 (см. предыдущий раздел) показали чрезвычайно мягкий характер зависимости полных энергий ВКК с к.у. XSiO<sub>3</sub>N (X = Me, F) и ClSiC<sub>3</sub>O от межъядерных расстояний Si-N и Si-O, соответственно. Как показали наши расчёты (см. рис. 2.5), подобным свойством характеризуется также молекула (бензоилоксиметил)трифторсилана. Однако, в немногочисленных неэмпирических исследованиях равновесной геометрии ВКК [38,43,44,100,229] это обстоятельство не учитывалось. Все вычисления в рамках программного комплекса GAMESS [230] проводятся, как правило, со стандартным пороговым значением  $10^{-4}$  а.е./Бор градиента энергии (*q*), а в пакете программ Gaussian 98 [231] – без использования при оптимизации режима «Tight (VeryTight)», которые не могут обеспечить необходимой точности значений длин координационных связей.

Хорошей иллюстрацией сказанному является пример расчета **17а** не только с копланарным (**A**), как в работе [229], но и ортогональным (**Б**) первоначальным взаимным расположением фенильного кольца и хелатного цикла Si-C(5)-O(6)-C(3)-O(4). В случае **Б** при стандартном значении q, как видно из табл. 2.8, оптимизированная методами HF и MP2 геометрия **17а** заметно отличается от ранее полученной [229] длиной аксиальных связей SiF<sub>a</sub> и SiO (при разности их полных энергий, не превышающей  $2 \cdot 10^{-3}$  ккал/моль). Более того, в варианте

расчёта **А** можно сделать [229] неожиданный по отношению к ВКК вывод о нечувствительности длины координационной связи в этом комплексе к учёту корреляционной энергии. Напротив, в равноправном варианте **Б** различие между длиной связи Si $\leftarrow$ O ( $d_{SiO}$ ), рассчитанной на HF/6-31G\* уровне теории и определённой методом MP2/6-31G\*, становится заметным. Ложная зависимость длин аксиальных связей к.у. атома кремния **17а** от стартового значения двухгранного угла C(1)-C(2)-C(3)-O(6) исчезает при уменьшении q до 10<sup>-5</sup> а.е./Бор.



Рис. 2.5 – Потенциальные функции молекул **17а** (*1*), **1в** (2), **9** (*3*), по результатам расчетов HF/6-31G\* (за нуль отсчета приняты значения полной энергии и длин координационной связи Si $\leftarrow$ D (D = O, N) в минимуме).

В отличие от иных структурных параметров (см. табл. 2.9), вычисленное стандартным методом HF/6-31G(d) газофазное значение  $d_{\text{SiO}}^{\text{г.ф.}}$  в **17а** значительно отличается от наблюдаемого твердофазного  $d_{\text{SiO}}^{\text{г.ф.}}$  в рентгеноструктурном эксперименте и превышает его на 0.134 Å. В принципе, это может быть обусловлено как влиянием среды, так и недостаточно высоким уровнем расчета, вызванным неучётом эффекта корреляции и ограниченностью базисного набора.

Действительно, переход к базису 6-311G(d) в методе HF существенно уменьшает разность ( $\Delta d_{SiO}^{r.\phi.-т.\phi.}$ ) рассчитанных и PCA значений длины координационной связи Si-O до 0.083 Å. Однако, последующее добавление

диффузионных функций на тяжелых атомах и дополнительных поляризационных функций в этом базисе практически не отразилось на величине  $\Delta d_{\rm SiO}^{r.\phi.-r.\phi.}$ .

Таблица 2.8 – Рассчитанные методами HF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) структурные параметры (длины связей (Å), валентные и торсионные углы (град)) молекулы (бензоилоксиметил)трифторсилана 17а.

Структурный		$q=10^{-4}$ a	а.е./Бор	$q=10^{-5}$ a.e./Бор			
параметр	HF	HF	MP2	MP2	ΗЕ	MD2	
	$\mathbf{A}^{a}$	Б	$\mathbf{A}^{a}$	Б		1011 2	
Si-O(4)	2.140	2.133	2.140	2.145	2.140	2.143	
Si-F <sub>a</sub>	1.608	1.608	1.627	1.633	1.608	1.633	
Si-F <sub>e</sub>	1.583	1.583	1.606	1.611	1.583	1.611	
Si-C(5)	1.891	1.892	1.891	1.893	1.892	1.893	
C(3)=O	1.213	1.213	1.242	1.242	1.213	1.242	
C(5)-Si-F <sub>a</sub>	95.3	95.2	94.5	94.5	95.3	94.5	
F <sub>a</sub> -Si-F <sub>e</sub>	100.1	100.0	100.4	100.4	100.1	100.4	
C(5)-Si-F <sub>e</sub>	119.6	119.7	119.7	119.8	119.7	119.7	
C(1)-C(2)-C(3)-O(6)	0.0	0.2	0.0	-2.3	0.0	0.0	
C(3)-O(4)-Si-C(5)	0.0	0.4	0.0	-0.7	0.0	0.0	
C(3)-O(6)-C(5)-Si	0.0	0.3	0.0	-0.7	0.0	0.0	

<sup>*а*</sup> Данные [229].

Учёт корреляции методом MP2/6-31G(d) в приближении FC приводит к незначительному увеличению (на 0.003 Å), а в варианте Full - уменьшению (на 0.012 Å) полученного в рамках метода Хартри-Фока (0.140 Å) значения разности  $\Delta d_{\rm Si0}^{r.\phi.-r.\phi.}$ . Напротив, выход за рамки одноэлектронного приближения приводит к резкому возрастанию HF/6-311G\* величины  $\Delta d_{\rm Si0}^{r.\phi.-r.\phi.}$  (0.083 Å) до 0.130 Å (MP2(FC)/6-311G(d)) и 0.152 Å (MP2(Full)/6-311G(d)).

Подчеркнём следующие важные методические моменты. До сих пор привлечение метода MP2 к исследованию ВКК ограничивалось его наиболее простым вариантом MP2(FC)/6-31G\*. Однако, для **17а**, в принципиальном отличии от **16**, **1в** и **9**, такой учёт корреляции электронов приводит к на порядок

меньшему по величине изменению  $d_{\text{SiO}}$  (0.003 Å) по сравнению с таковым для «нормальных» связей (например, SiF, C=O, табл. 2.9). И только в расчёте MP2(Full)/6-311G\* восстанавливается разумное соотношение  $|d_{\text{SiO}}^{\text{MP2(Full)}} - d_{\text{SiO}}^{\text{HF}}| > |d_{\text{CO(SiF)}}^{\text{MP2(Full)}} - d_{\text{CO(SiF)}}^{\text{HF}}|$ . Имеющиеся в литературе данные не позволяют уверенно спрогнозировать характер изменения разности  $d_{\text{SiO}}^{\text{r.\phi.}} - d_{\text{SiO}}^{\text{т.\phi.}}$  для **17а** при дальнейшем улучшении базисного набора и при более полном учете корреляции электронов. Тем не менее, у нас нет серьёзных оснований полагать, что при этом величина  $\Delta d_{\text{SiO}}^{\text{r.\phi.-т.\phi.}}$  может стать незначительной (т. е. уменьшится на порядок).

Возможность деформации координационной связи Si←O под действием среды хорошо иллюстрирует рис. 2.5. Из него видно, что изменение межъядерного расстояния Si…O в значительном интервале (~0.2 Å) требует небольших затрат энергии (~1.5 ккал/моль), которые вполне сопоставимы по величине с энергией неспецифических межмолекулярных взаимодействий.

Реальность значительной структурной перестройки **17a** при смене агрегатного состояния можно продемонстрировать и с использованием моделей поляризованного континуума SCI-PCM [225,226,232] и реактивного поля Онзагера [223]. Табл. 2.9 иллюстрирует изменение ( $\Delta d_{sio}^{r.\phi.-ж.\phi}$ ) длины связи Si–O, рассчитанной методом HF/6-31G(d), при переходе **17a** из газовой фазы в полярный раствор (ДМСО). Независимо от способа определения жидкофазной геометрии этого комплекса значение  $\Delta d_{sio}^{r.\phi.-ж.\phi.}$  более чем на порядок превышает присущие «нормальным» связям.

Физически разумное укорочение связи Si–O в последовательности  $d_{SiO}^{r,\varphi} > d_{SiO}^{x,\varphi} > d_{SiO}^{r,\varphi}$ , полученное в HF/6-31G(d) и MP2(FC)/6-31G(d) расчётах при использовании модели SCRF и в качестве радиуса кавитационной полости (*a*) вандер-ваальсового радиуса молекулы, отвечает возрастанию дипольного момента ( $\mu$ ) молекулы в этом направлении ( $\partial \mu / \partial d_{SiO} < 0$ ). Аналогичное поведение  $d_{SiN}$  и  $d_{SiO}$  отмечено и в HF/6-31G(d) исследованиях внутримолекулярных комплексов кремния с координационными узлами F(O)<sub>3</sub>Si $\leftarrow$ N [43] и Cl(C)<sub>3</sub>Si $\leftarrow$ O (см. предыдущий раздел), проведённых с использованием модели SCRF. Однако, судя по данным табл. 2.9, в рамках проведённых расчётов **17а** нам не удалось в полной

мере воспроизвести ожидаемую (на основании результатов теоретического и экспериментального изучения строения ВКК [3,43,45,57,80,81]) закономерность изменения длины «ковалентной» аксиальной связи SiF<sub>a</sub>:  $d_{\text{SiF}}^{\text{r.}\phi.} < d_{\text{SiF}}^{\text{ж.}\phi.} < d_{\text{SiF}}^{\text{т.}\phi.}$ .

Таблица 2.9 – Влияние среды на некоторые длины связей (*d*), валентные (*ω*) и торсионные (*α*) углы молекулы (бензоилоксиметил)трифторсилана по данным расчетов и рентгеноструктурного анализа.

метод		$d_{i}$	, Å			$\omega$ , град		
	Si-O(4)	Si-F <sub>a</sub>	Si-F <sub>3</sub>	C(3)=O		C(5)-Si-F <sub>a</sub>	$F_a$ -Si- $F_{\mathfrak{I}}$	$C(5)$ -Si- $F_{\mathfrak{H}}$
				Газова	Я	раза		
$HF/6-31G(d)^a$	2.140	1.608	1.583	1.213		95.3	100.1	119.7
HF/6-311G(d) <sup>a</sup>	2.089	1.611	1.585	1.210		95.1	99.2	120.1
$HF/6-311+G(d)^{a}$	2.088	1.615	1.586	1.210		95.3	99.0	120.2
HF/6-311+G(d,p) <sup>a</sup>	2.090	1.615	1.586	1.210		95.3	99.0	120.1
MP2(FC)/6-31G(d) <sup>a</sup>	2.143	1.633	1.611	1.242		94.5	100.4	119.7
$MP2(Full)/6-31G(d)^a$	2.125	1.631	1.609	1.242		94.4	100.2	119.9
MP2(FC)/6-311G(d) <sup>a</sup>	2.136	1.631	1.605	1.232		94.8	100.1	119.9
$MP2(Full)/6-311G(d)^a$	2.158	1.622	1.599	1.230		95.1	100.5	119.7
			]	Раствор ДМ	АС	O (E=45)		
SCRF HF/6-31G(d) <sup><math>a</math></sup>	1.998 <sup>6</sup>	1.627	1.592	1.228		93.9	97.1	121.4
	2.068 <sup>e</sup>	1.616	1.587	1.219		94.6	98.7	120.5
PCM HF/6-31G(d) <sup><math>2</math></sup>	1.969	1.632	1.600	1.233		94.8	96.0	121.4
				Крис	та	ЛЛ		
$PCA^{\partial}$	2.006 <sup>e</sup>	1.610	1.577	1.243		95.4	97.4	121.3
			1.580				96.4	122.6

<sup>*a*</sup> Торсионные углы C(1)-C(2)-C(3)-O(6), C(3)-O(4)-Si-C(5) и C(3)-O(6)-C(5)-Si равны 0°. <sup>*b*</sup> Радиус кавитационной полости *a* определён по квантовохимической методике [224]. <sup>*b*</sup> В качестве *a* использовали ван-дер-ваальсовый радиус молекулы. <sup>*c*</sup> Торсионные углы C(1)-C(2)-C(3)-O(6), C(3)-O(4)-Si-C(5) и C(3)-O(6)-C(5)-Si равны 0.1°, 0.1° и 0.2°, соответственно. <sup>*b*</sup> Торсионные углы C(1)-C(2)-C(3)-O(6), C(1)-C(2)-C(5) и C(3)-O(6)-C(5)-Si равны 5.9°, 2.5° и 2.6°, соответственно. <sup>*e*</sup> Данные [227].

Важно подчеркнуть, что все структурные параметры **17а**, найденные используя модели SCRF и PCM для высокополярного раствора ДМСО и определённые PCA в твёрдофазном состоянии, близки по величине (табл. 2.9). Такая ситуация известна и для межмолекулярных комплексов и отвечает дипольному механизму изменения их геометрии при кристаллизации [233].

Пространственное расположение связей атома кремния **17а**, определенное экспериментально в кристалле и рассчитанное каждым из использованных методов, отвечает искаженной тригональной бипирамиде с практически плоским хелатным циклом Si-C(5)-O(6)-C(5)-O(4) (см. табл. 2.9). Об его образовании, в рамках анализа электронного распределения по Бэйдеру [121], проведенного методом MP2(Full)/6-31G(d), свидетельствует обнаружение двух критических точек: (3,+1) и (3,-1), соответствующих, соответственно, хелатному циклу и связи Si-O. Судя по свойствам последней, а именно значению электронной плотности ( $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.312 \text{ e/Å}^3$ ), ее лапласиана ( $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c) = 1.351 \text{ e/Å}^5$ ) и плотности электронной энергии  $E(\mathbf{r}_c) = -0.111 \text{ хартри/Å}^3$ , координационную связь Si $\leftarrow$ O в **17а** можно рассматривать как ковалентную, но сильно полярную.

Принципиально важным представляется вопрос о связи чувствительности геометрии ВКК к эффектам среды с энергией их комплексообразования ( $E_{\kappa}$ ), или, в упрощённом варианте, с прочностью (длина, энергия, степень переноса заряда и т.д.) координационых связей. На первый взгляд представляется очевидным, что чем меньше значение  $E_{\kappa}$ , тем выше должна быть степень структурной перестройки комплекса, инициированной сменой агрегатного состояния. Однако, в общем случае это не соответствует действительности. По имеющимся к настоящему времени (литературным и полученным нами) HF и MP2 расчётным сведениям, минимальной чувствительностью к эффекту среды ИЗ ВКК характеризуется молекула (бензоилоксиметил)трифторсилана 17а. Например, значения  $\Delta d^{r.\phi.-r.\phi.}$  для координационной связи в **17а**, **9** (см. предыдущий раздел), **1**в [38,43] и **16** [100], полученные методом HF/6-31G(d), составляют 0.134 Å, 0.321 Å, 0.414 Å и 0.570 Å, соответственно. На этом основании можно было предположить, что энергия комплексообразования для силатранов 1 существенно

меньше, чем у **17а** (5.4-6.8 ккал/моль, см. выше). Тем не менее, она, согласно проведённым оценкам, на самом деле больше 12 ккал/моль [4,234]. Полученные результаты можно объяснить куполообразным характером зависимости  $\Delta d_{\text{SiO}}^{\text{г.ф.}}$ <sup>ж.ф.(т.ф.)</sup> от прочности координационной связи Si $\leftarrow$ O, продемонстрированным на теоретическом уровне в предыдущем разделе в ряду (O-Si)хелатных и цвиттер-ионных соединений с к.у. ClSiC<sub>3</sub>O, и подтверждённым результатами ЯМР <sup>29</sup>Si эксперимента [10].

Впечатляющие примеры можно найти и в ряду межмолекулярных комплексов [233,235]. По экспериментальным данным, энергия связи В  $\leftarrow$  N в комплексе ВH<sub>3</sub> · NH<sub>3</sub> (~31 ккал/моль) существенно выше, чем в BF<sub>3</sub> · NH<sub>3</sub> (~19 ккал/моль). Однако, в первом комплексе  $\Delta d_{BN}^{r.\varphi.-т.\varphi.} \approx 0.1$  Å и на порядок больше  $\Delta d_{BN}^{r.\varphi.-т.\varphi.}$  (~0.01 Å) в последнем. Гиперчувствительность геометрии комплексов к эффектам среды, которая на один-два порядка превышает типичную для нормальных соединений [233], определяется не только значением  $E_{\kappa}$ , но существенно зависит и от других их характеристик. В первую очередь, от дипольного момента и его градиентов [45,233].

Результаты проведённых расчётов свидетельствуют, что (ароилоксиметил)трифторсиланы не являются перспективными объектами для детального изучения явления гиперчувствительности структуры ВКК к влиянию среды. Однако они демонстрируют возможность заметного сокращения координационной связи Si←O в молекуле 17а при её переходе из газовой фазы в полярный раствор и кристалл. Тем самым расчёты подтверждают гипотезу о причинах спектральных геометрических изменения характеристик (ароилоксиметил)трифторсиланов 17 при варьировании внешних факторов.
# 2.3. Суммарный порядок аксиальных связей комплексов с координационным узлом ClSiC<sub>3</sub>O 2.3.1. Моделирование реакции S<sub>N</sub>2 типа у Si<sup>IV</sup> в рамках метода

#### структурных корреляций

*N*-диметилхлорсилилметильные производные амидов, лактамов, карбамидов и гидразидов карбоновых кислот (**18-21**) характеризуются значительным интервалом изменения кристаллических значений длин аксиальных связей Si $\leftarrow$ O и Cl–Si (1.988-2.450 и 2.154-2.321 Å, соответственно, см. табл. 2.10). Согласно основной идее метода структурных корреляций (МСК) Бюрги-Деница (см. раздел 9.4 и работы [9,54,55,60,62,236-246]), использование этой совокупности структур (промежуточные комплексы **B**) позволяет восстановить значительную часть пути реакции S<sub>N</sub>2 замещения у атома кремния с включением области Вальденовского обращения его конфигурации:



Теоретической координатой реакции (к.р.) для (2.1) является, по определению [247-249], линия сохранения суммарного порядка аксиальных связей Cl-Si (*N*<sub>ClSi</sub>) и Si←O (*N*<sub>SiO</sub>):

$$N_{\rm CISi} + N_{\rm SiO} = 1 \tag{2.2}$$

Порядки связей  $N_{\text{CISi}}$  и  $N_{\text{SiO}}$  выражают через длины этих связей ( $d_{\text{CISi}}$  и  $d_{\text{SiO}}$ ), используя эмпирическое соотношение Полинга [250]:

$$\Delta d_i = C \log N_i, \tag{2.3}$$

где  $\Delta d_i = d_i - d_i^0$  (*i* = ClSi, SiO) - изменение межъядерных расстояний ClSi, SiO комплексов **B** относительно длин  $d_{ClSi}^0$ ,  $d_{SiO}^0$  ковалентных связей с порядком N = 1, отвечающих, соответственно, нехелатной форме **A** (реагенту) и катиону **C** (продукту), а *C* является константой, которая может быть различной для Cl–Si и Si $\leftarrow$ O контактов ( $C_1$  и  $C_2$ ).



С учётом выражения (2.3) зависимость (2.2) представляет собой гиперболоподобную функцию:

$$10^{-(\Delta d_{CSi}/C_1)} + 10^{-(\Delta d_{SiO}/C_2)} = 1$$
(2.4)

Взаимосвязь кристаллических значений  $d_{\text{CISi}}$  и  $d_{\text{SiO}}$  (см. табл. 2.10) в ряду структур **18-21**, представленная на рис. 2.6, действительно имеет гиперболический вид и является характерной для реакций  $S_{\text{N}}2$  типа [55,240,247].

Параметры функции (2.4) обычно находят, используя определения<sup>7</sup> [256] порядков связей Cl-Si и Si←O в комплексах **18-21** через геометрические параметры их кремниевого полиэдра ClSiC<sub>3</sub>O [246,257]:

$$\begin{cases} N_{ClSi} = (\Delta_{Si}^{\max} + \Delta_{Si}) / 2\Delta_{Si}^{\max} \\ N_{SiO} = (\Delta_{Si}^{\max} - \Delta_{Si}) / 2\Delta_{Si}^{\max} \end{cases}$$
(2.5)

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Выражение (2.5) не единственное представление порядков связей Cl–Si и Si $\leftarrow$ O комплексов **18-21** через геометрические характеристики их кремниевого полиэдра ClSiC<sub>3</sub>O. В меньшей степени используются уравнения [ $N_{ClSi} = (1-3\cos\varphi)/2$ ,  $N_{SiO} = (1 + 3\cos\varphi)/2$ , где  $\varphi$  - средний угол Cl-Si-C между аксиальной и экваториальными связями во фрагменте ClSiC<sub>3</sub>O.

где  $\Delta_{si}$ - смещение атома кремния из плоскости трёх углеродных атомов в **18-21**; а  $\Delta_{si}^{\max}$ - в реагенте **A** (продукте **C**).

Таблица 2.10 – Геометрические параметры (Å) координационного узла ClSiC<sub>3</sub>O соединений **18-21** по данным PCA.

соединение	$d_{ m SiO}{}^a$	$d_{\mathrm{ClSi}}{}^a$	$\Delta_{ m Si}^{~~\delta}$	ссылка
18a	2.450	2.154	0.322	[53]
186	1.954	2.307	0.058	[10]
18в	1.950	2.315	0.055	[10]
18д	1.939	2.321	0.055	[251]
18e	2.021	2.282	0.082	[10]
18ж	2.050	2.284	0.099	[10]
18к	1.989	2.307	0.060	[53]
18к	1.988	2.312	0.074	[53]
18л	2.171	2.210 0.190		[252]
18м	2.050	2.271	0.110	[253]
19a	2.077	2.229	0.134	[217]
19a	2.027	2.259	0.160	[217]
196	1.918	2.348	0.027	[10]
19в	1.974	2.307	0.050	[254]
19д	1.975	2.294	0.077	[10]
19e	1.923	2.316	-	[255]
19ж	2.142	2.223	0.187	[10]
20a	1.879	2.432	-0.078	[10]
20в	1.788	2.624	-0.178	[10]
21	1.840	2.438	-0.073	[257]

<sup>*a*</sup>  $d_{\text{SiO}}$  и  $d_{\text{ClSi}}$  – длины связей Si $\leftarrow$ O и Cl–Si. <sup>*б*</sup>  $\Delta_{\text{Si}}$  – смещение атома кремния из плоскости трёх углеродных атомов.

С учётом выражения (2.5) можно представить (2.3) в двух формах: (2.6) и (2.7).

$$\begin{cases} \Delta d_{ClSi} = C_1 \log((\Delta_{Si}^{\max} + \Delta_{Si})/2\Delta_{Si}^{\max}) \\ \Delta d_{SiO} = C_2 \log((\Delta_{Si}^{\max} - \Delta_{Si})/2\Delta_{Si}^{\max}) \end{cases}$$
(2.6)

$$\Delta d_{ClSi,SiO} = C \log((\Delta_{Si}^{\max} \pm \Delta_{Si}) / 2\Delta_{Si}^{\max}), \qquad (2.7)$$

где знак «+» относится к связи Cl-Si, а знак «-» к связи Si←O.



Рис. 2.6 – Взаимосвязь РСА значений межъядерных расстояний SiO и SiCl (*d*, Å) соединений **18-21** и положение экспериментальных точек относительно кривых, определенных уравнениями 2.11 (кривая 11) и 2.12 (кривая 12).

В варианте  $C_1 \neq C_2$  подчёркивается очевидная неэквивалентность связей Cl-Si и Si $\leftarrow$ O, а при  $C_1 = C_2 = C$  более обоснованно [258] представление координаты реакции из (2.2) в идеальной форме (2.4).

Воспользовавшись рекомендованными в работе [246] экспериментальными PCA значениями  $d_{sio}^{0}($ эксп) = 1.639 Å,  $d_{ClSi}^{0}($ эксп) = 2.065 Å и  $\Delta_{Si}^{max}($ эксп) = 0.60 Å, свойственными модельным для **18-21** соединениям тетракоординированного кремния, мы нашли явный вид уравнений линейной регрессии (2.6) и (2.7):

$$\Delta d_{CISi} = -1.348 \log[1.180 \cdot (\Delta_{Si}^{\max} + \Delta_{Si}) / 2\Delta_{Si}^{\max}]; R = 0.98, sd = 0.02$$

$$\Delta d_{SiO} = -1.448 \log(1.298 \cdot (\Delta_{Si}^{\max} - \Delta_{Si}) / 2\Delta_{Si}^{\max}]; R = .97, sd = 0.03$$
(2.8)

$$\Delta d_{ClSi,SiO} = -1.313 \log[1.194 \cdot (\Delta_{Si}^{\max} \pm \Delta_{Si}) / 2\Delta_{Si}^{\max}]; R = 0.97, sd = 0.03$$
(2.9)

Это позволило конкретизировать представление координаты реакции (2.1) в виде суммы порядков аксиальных связей:

$$10^{-(\Delta d_{CSi}/1.348)} + 10^{-(\Delta d_{Si0}/1.448)} = 1.239 + f(\Delta_{Si})$$
(2.10)

$$10^{-(\Delta d_{CSi}/1.313)} + 10^{-(\Delta d_{SiO}/1.313)} = 1.194$$
(2.11)

В случае (2.10) интервал изменения значений функции  $f(\Delta_{Si}) = -0.098\Delta_{Si}$  в ряду комплексов **18-21** не превышает 0.03. Поэтому независимо от формы задания уравнений линейной корреляции ((2.6) или (2.7)) суммарный порядок аксиальных связей Cl-Si и Si $\leftarrow$ O в ряду **18-21** является действительно с хорошей точностью величиной постоянной. Вместе с тем, гиперболоподобные функции (2.10) и (2.11) являются плохими координатами  $S_N2$  реакции, поскольку сумма  $N_{ClSi} + N_{SiO}$  в них значительно превышает единицу, и поэтому не удовлетворяются естественные начальные и конечные условия для реакции (2.1): при  $N_{ClSi}$  ( $N_{SiO}$ )  $\rightarrow$  1,  $N_{SiO}$  ( $N_{ClSi}$ )  $\rightarrow$  0.

Уникальную совокупность структур **18-21** уже использовали для картирования пути реакции S<sub>N</sub>2 типа у атома кремния [246,257]. Однако вопрос об оптимальной корреляционной функции геометрических параметров фрагмента ClSiC<sub>3</sub>O для таких родственных соединений оставался открытым.

К невысокому качеству полученных к.р. (2.10) и (2.11), также как и найденных в работах [246,257], может приводить ожидаемое различие в величинах  $d_{sio}^0$ ,  $d_{clsi}^0$  и  $\Delta_{si}^{max}$  для реагента **A** (продукта **C**) процесса (2.1) и вынужденно привлекаемых модельных соединений [55]. Практически невозможно осуществить их корректный экспериментальный выбор. Однако, можно попытаться найти представление реакционного пути (2.1) в идеальной форме (2.4), не задаваясь конкретным определением порядков связей и не используя опытных значений  $d_{sio}^0$ ,  $d_{clsi}^0$  и  $\Delta_{sii}^{max}$ .

Воспользовавшись нелинейным методом наименьших квадратов<sup>8</sup> [259], мы осуществили поиск параметров *C* и  $d_i^0$  функции (2.4), при которых она наилучшим образом описывала бы совокупность экспериментальных точек **18-21**. Было найдено три таких оптимальных параметра:  $d_{clsi}^0$  (опт) = 2.140 Å,  $d_{sio}^0$  (опт) =

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Применяемый подход основан на минимизации параметра  $\chi^2$  (его определение дано в разделе 9.1)

1.723 Å и  $C_1 = C_2 = C = 0.679$ . Тогда соответствующий реакционный путь представляется аналитически в виде:

$$10^{-(\Delta d_{CSi}/0.679)} + 10^{-(\Delta d_{Si0}/0.679)} = 1; \quad \chi^2 = 0.0003, R = 0.98$$
(2.12)

Рис. 2.6 показывает, что вдоль кривой (2.12) кристаллические структуры **18**-**21** концентрируются с существенно меньшим среднеквадратичным отклонением ( $\chi^2 = 0.0003$ ) по сравнению с лучшей корреляционной функцией (2.11), найденной стандартно ( $\chi^2$  равняется 0.0010 для (2.10) и 0.0009 для (2.11)). В относительно узком интервале изменений  $d_{\text{CISi}}$ , составляющем 2.2-2.5 Å ( $d_{\text{SiO}} = 1.8$ -2.1 Å), различие между (2.11) и (2.12) является, тем не менее, незаметным (см. рис. 2.6). Оно становится значимым для больших расстояний SiO и CISi. При  $d_{\text{SiO}} > 2.1$  Å корреляционная функция (2.11), по сравнению с (2.12), переоценивает ковалентный вклад связи Si $\leftarrow$ O [**18a** ( $d_{\text{SiO}} = 2.45$  Å):  $N_{\text{SiO}} = 0.241$  для (2.11) и 0.085 для (2.12)]. Напротив, при  $d_{\text{CISi}} > 2.5$  Å она недооценивает ионную составляющую связи Cl-Si [**20**в ( $d_{\text{CISi}} = 2.624$  Å):  $N_{\text{CISi}} = 0.375$  для (2.11) и 0.194 для (2.12)].

Оптимальные значения  $d_{sio}^{0}(\text{опт}) = 1.723$  Å и  $d_{Clsi}^{0}(\text{опт}) = 2.140$  Å для Å функции (2.12)оказались на ~0.08 больше соответствующих экспериментальных значений ( $d_{sio}^{0}$ (эксп) = 1.639 Å и  $d_{clsi}^{0}$ (эксп) = 2.065 Å), использованных при получении уравнений (2.10) и (2.11).<sup>9</sup> Как согласуются величины  $d_{CISI}^{0}(OTT)$  и  $d_{SIO}^{0}(OTT)$  с присущими истинному реагенту (нехелатная форма А) и продукту (катион С) рассматриваемой реакции (2.1)? Оказалось, что рассчитанные как DFT, так и MP2 методами значения  $d_{\text{CISi}}$  для нехелатных форм А и d<sub>SiO</sub> для катионов С соединений 18а-б, 19а и 20а-б также превышают соответствующие экспериментальные значения  $d_{CISI}^0$  (эксп) и  $d_{SIO}^0$  (эксп) и существенно ближе по величине к значениям  $d_{CISi}^{0}(OTT)$  и  $d_{SiO}^{0}(OTT)$ , полученным из корреляции. Например, для соединения 186, согласно результатам метода МР2/6-

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Различие между значениями  $d_{OH}^0$  (эксп) и  $d_{OH}^0$  (опт) наблюдалось также при моделировании МСК путей реакции переноса протона совокупностью Н-комплексов с фрагментом OH…O [260, 261].

31G(d),  $d_{\text{CISi}} = 2.096$  Å в A и  $d_{\text{SiO}} = 1.778$  Å в C, а по данным B3LYP/6-31G(d) – 2.121 Å и 1.774 Å, соответственно.

Таким образом, сомнения [246,257] в возможности описания совокупностью твёрдофазных структур **18-21** координаты реакции (2.1) классической функцией (2.4) не поддерживаются результатами нашего исследования.<sup>10</sup> В действительности такая функция (2.12) гиперболического вида хорошо описывает геометрическую перестройку координационного узла ClSiC<sub>3</sub>O комплексов **18-21** в ходе процесса (2.1) и включает разумные значения для  $d_{cisi}^0$  и  $d_{sio}^0$ . На этом основании выражение (2.12) можно рассматривать как надёжное аналитическое представление взаимосвязи РСА значений  $d_{ClSi}$  и  $d_{SiO}$  в ряду **18-21** и использовать для анализа структурной квантовохимической информации.

# 2.3.2. Положение рассчитанных газофазных и жидкофазных значений длин связей Si←O и Cl-Si (O-Si)хелатных структур относительно кристаллоструктурной корреляционной функции

Законы, управляющие химическим связыванием и межмолекулярными взаимодействиями, по существу, одинаковы в газах, кристаллах и в растворах [240]. Поэтому нахождения корреляционной функции (КФ) для можно, в принципе, использовать координационного узла структурные параметры родственных соединений, определенные в любом их фазовом состоянии. Из-за скудных сведений о геометрии меж- и внутримолекулярных комплексов в газовой фазе и их полного отсутствия для растворов подтверждения этому заключению до сих пор не получено<sup>11</sup>. Однако необходимую информацию о строении молекул в их изолированном состоянии и в растворах могут

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Полученные здесь уравнения (2.10) и (2.11) отличаются от найденных ранее [246], поскольку мы использовали более точные РСА данные для комплекса **18a** [53] и привлекли новые кристаллические структуры **18д**, **18л**, **19в**, **19е** и **21**.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Реакцию комплексообразования боранов с аминами [262] можно указать как редкий пример, когда для моделирования РП оказалось возможным привлечь не только рентгеноструктурный твёрдофазные, но также и газофазные структуры (микроволновая спектроскопия). Оказалось, что структуры хорошо сочетаются друг с другом и позволяют описать координату реакции более точно.

предоставить и методы квантовой химии. Причём, в согласии с вышесказанным, сомневаться, что большие нет серьёзных причин ПО величине среднеквадратичные отклонения ( $\chi^2$ ) теоретических точек от хорошего качества по данным РСА, должны быть вызваны приближённым КФ, найденной характером методов расчёта и моделей сольватации. Это обстоятельство заманчиво использовать для оригинальной оценки по значению  $\chi^2$  качества молекулярных геометрий, полученных с использованием ab initio и DFT методов в газовой фазе и, в особенности (из-за отсутствия опытных данных), в растворах $^{12}$ .

При моделировании координаты реакции (2.1) мы расширили ряд кристаллических структур **18-21** газофазными и жидкофазными структурами **18а-6**, **19а** и **20а-6**<sup>13</sup>, рассчитанными *ab initio* и DFT методами. Привлечение широкого набора структур с к.у. ClSiC<sub>3</sub>O в различных фазовых состояниях позволяет рассмотреть следующие вопросы: (а) действительно ли деформации к.у. в ряду родственных комплексов, вызванные изменением его внутримолекулярного окружения и эффектами среды, подчиняются общей закономерности; (б) насколько чувствительными являются отклонения ( $\chi^2$ ) теоретических точек от корреляционной функции, определённой из коллективного массива PCA данных для геометрических параметров к.у., к методу расчёта и модели сольватации, используемым для расчёта этих точек.

Расчёты комплексов **18а-6**, **19а** и **20а-6** проводились на MP2 и DFT (широко используемые B3LYP, BP86, B3PW91 функционалы и недавно разработанный M05-2X [251] функционал) уровнях теории с использованием базисов 6-31G(d), 6-311G(d), 6-311G(d), 6-311G(2d,p). Влияние неспецифической сольватации на

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Тестирование моделей сольватации осуществляют по их способности воспроизводить экспериментальную спектральную информацию или энергетику реакций в растворах [263-266]. Однако хорошее согласие теоретической и экспериментальной разности энергий ключевых структур на пути реакции не может гарантировать надёжного качества их рассчитанной геометрии в растворах. В качестве причины этому можно назвать, например, параметрический характер популярных континуальных моделей сольватации и эффект компенсации ошибок, неизбежный при оценке разности энергий [267,268].

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Структуры **18а-6**, **19а** и **20а-6** идентичны структурам **13-14**, **9** и **15-16**, рассмотренным в предыдущих разделах. Такое переобозначение было произведено для удобства описания всей совокупности комплексов **18-21**.

геометрию соединений **18а-6**, **19а** и **20а-6** оценивалось в континуальных моделях Онзагера (SCRF) [223] и IEF-PCM [225,226]. Эффект специфической сольватации этих соединений рассматривался в рамках супермолекулярного подхода (SM) [269] на примере нескольких Н-комплексов **18а-6**, **19а** и **20а-6** с явным учётом двух молекул хлороформа (см. рис. 2.7) [270]. В модели SCRF радиус кавитационной сферической полости определялся по изоплотностной методике [224]. В вычислительной схеме PCM полость представлялась в виде комбинации пересекающихся атомных сфер с радиусами ( $r_A$ ), оптимизированными: (1) для универсального силового поля (UFF) [271] – PCM/UA0; (2) методом HF/6-31G(d) – PCM/UAHF [272]. В обоих случаях атомы водорода включались в сферы тяжёлых атомов, с которыми они связаны.



Рис. 2.7 – Схематическое изображение Н-комплексов (О-Si)хелатов.

Ряд структур 18а-6, 19а и 20а-6, рассчитанных для изолированного состояния и в растворе с использованием различных сольватационных моделей (см. табл. 2.11, 2.12), можно разделить на две группы по величине их среднеквадратичного отклонения  $\chi^2$  от определённой по данным РСА корреляционной функции (2.12).

В первую мы отнесли теоретические точки со значениями  $\chi^2$ , меньшими или равными 0.0005 (см. рис. 2.8 и табл. 2.11 и 2.12), сопоставимым по величине с  $\chi^2 \sim 0.0003$ , характерным для кристаллических комплексов 18-21.

Независимо от размеров базиса, все привлечённые нами вычислительные схемы теории функционала плотности (B3LYP, BP86, B3PW91, M05-2X) дают газофазные структуры, которые незначительно ( $\chi^2 \leq 0.0005$ ) отклоняются от кривой (2.12). В континуальной модели РСМ/UA0 хорошие теоретические точки для **18а-6**, **19а** и **20а-6** в мало- и высокополярном растворителях получены только при её использовании с методом MP2. Более простая модель Онзагера в

сочетании с методами DFT (B3LYP, B3PW91) также приводит к сольватированным структурам **18а-6**, **19а** и **20а-6** из первой группы. Судя по значениям  $\chi^2$ , деформированные водородными связями с молекулами CHCl<sub>3</sub> (O-Si) хелаты **18а-6**, **19а** и **20а-6** (эффект специфической сольватации; см. рис. 2.7) группируются вдоль кривой (2.12) на MP2 уровне теории и заметно отклоняются от этой кривой на B3PW91 уровне (см. рис. 2.9 и табл. 2.12).

Таблица 2.11 – Газофазные связевые расстояния Si $\leftarrow$ O и Cl-Si (*d*, Å) и среднеквадратичные отклонения  $\chi^2$  от гиперболоподобной функции (2.12) для структур **18а-6**, **19а** и **20а-6** по данным методов MP2 и DFT.

	18a		186		19a	
метод	$d_{ m SiO}$	$d_{ m ClSi}$	$d_{ m SiO}$	$d_{ m ClSi}$	$d_{ m SiO}$	$d_{ m ClSi}$
MP2/6-31G(d)	2.578	2.127	2.223	2.172	2.263	2.153
MP2/6-311++G(d,p)	2.682	2.117	2.330	2.155	2.334	2.143
BP86/6-31G(d)	2.500	2.176	2.221	2.219	2.251	2.200
B3LYP/6-31G(d)	2.629	2.155	2.248	2.207	2.282	2.187
B3PW91/6-31G(d)	2.509	2.155	2.195	2.202	2.233	2.181
B3PW91/6-311G(2d,p)	2.532	2.153	2.212	2.203	2.251	2.181
M05-2X/6-31G(d)	2.546	2.163	2.127	2.234	2.170	2.212

#### Таблица 2.11 (продолжение)

	20a		20	)б	
метод	$d_{ m SiO}$	$d_{ m ClSi}$	$d_{ m SiO}$	$d_{ m ClSi}$	$\chi^2$
MP2/6-31G(d)	2.118	2.196	2.005	2.234	0.0013
MP2/6-311++G(d,p)	2.206	2.178	2.027	2.235	0.0010
BP86/6-31G(d)	2.125	2.245	2.014	2.290	0.0002
B3LYP/6-31G(d)	2.123	2.240	1.996	2.292	0.0001
B3PW91/6-31G(d)	2.091	2.230	1.985	2.274	0.0002
B3PW91/6-311G(2d,p)	2.100	2.234	1.966	2.291	0.0001
M05-2X/6-31G(d)	2.046	2.259	1.958	2.304	0.0001

Таблица 2.12 — Жидкофазные связевые расстояния Si $\leftarrow$ O и Cl-Si (*d*, Å) и среднеквадратичные отклонения  $\chi^2$  от гиперболоподобной функции (2.12) для структур **18а-б**, **19а** и **20а-б** по данным методов MP2 и DFT.

		18a		186		19a	
модель	метод	$d_{ m SiO}$	$d_{ m ClSi}$	$d_{ m SiO}$	$d_{\text{ClSi}}$	$d_{ m SiO}$	$d_{ m ClSi}$
раство	$\mathbf{p} \ \mathbf{CHCl}_3 \ (\boldsymbol{\varepsilon} = 4.9)$						
SCRF	BP86/6-31G(d)	2.364	2.204	2.094	2.275	2.198	2.218
	B3LYP/6-31G(d)	2.505	2.175	2.096	2.268	2.196	2.215
	B3PW91/6-31G(d)	2.388	2.177	2.084	2.249	2.172	2.202
	B3PW91/6-311G(2d,p)	2.380	2.183	2.042	2.279	2.170	2.209
PCM/UA0	MP2/6-31G(d)	2.309	2.187	2.064	2.255	2.156	2.204
	BP86/6-31G(d)	2.290	2.241	2.065	2.316	2.139	2.262
	B3LYP/6-31G(d)	2.337	2.228	2.046	2.324	2.143	2.256
	B3LYP/6-311G(d)	2.488	2.209	2.044	2.358	2.172	2.265
	B3PW91/6-31G(d)	2.248	2.229	2.035	2.302	2.114	2.246
	B3PW91/6-311G(2d,p)	2.273	2.228	2.017	2.319	2.119	2.249
SM	MP2/6-31G(d)	2.266	2.208	2.086	2.253	2.132	2.223
	B3LYP/6-31G(d)	2.274	2.252	2.074	2.311	2.116	2.277
	B3PW91/6-31G(d)	2.216	2.242	2.063	2.287	2.103	2.255
<u>Раствор</u>	<u>дМСО (ε = 46.7)</u>						
SCRF	BP86/6-31G(d)	2.294	2.222	2.045	2.309	2.173	2.228
	B3LYP/6-31G(d)	2.426	2.190	2.044	2.301	2.205	2.212
	B3PW91/6-31G(d)	2.323	2.191	2.044	2.273	2.144	2.213
	B3PW91/6-311G(2d,p)	2.278	2.209	1.980	2.329	2.127	2.227
PCM/UA0	MP2/6-31G(d)	2.199	2.226	2.010	2.307	2.113	2.230
	BP86/6-31G(d)	2.163	2.300	2.012	2.376	2.093	2.299
	B3LYP/6-31G(d)	2.171	2.293	1.974	2.410	2.089	2.296
	B3LYP/6-311G(d)	2.221	2.301	1.935	2.523	2.084	2.330
	B3PW91/6-31G(d)	2.131	2.284	1.978	2.367	2.067	2.281
	B3PW91/6-311G(2d,p)	2.139	2.289	1.945	2.405	2.058	2.294
PCM/UAHF	MP2/6-31G(d)	2.346	2.171	2.081	2.235	2.176	2.188
	B3LYP/6-31G(d)	2.403	2.204	2.068	2.294	2.168	2.236
	B3PW91/6-31G(d)	2.251	2.217	2.053	2.277	2.135	2.226
	B3PW91/6-311G(2d,p)	2.302	2.212	2.032	2.296	2.135	2.233

Таблица 2.12 (продолжение)

		20a		206		
модель	метод	$d_{ m SiO}$	$d_{ m ClSi}$	$d_{ m SiO}$	$d_{ m ClSi}$	$\chi^2$
раство	$\mathbf{p} \operatorname{CHCl}_3(\boldsymbol{\varepsilon} = 4.9)$					
SCRF	BP86/6-31G(d)	2.083	2.261	1.972	2.323	0.0006
	B3LYP/6-31G(d)	2.067	2.261	1.926	2.356	0.0003
	B3PW91/6-31G(d)	2.050	2.247	1.933	2.319	0.0001
	B3PW91/6-311G(2d,p)	2.034	2.261	1.918	2.333	0.0002
PCM/UA0	MP2/6-31G(d)	2.025	2.263	1.922	2.338	0.0001
	BP86/6-31G(d)	2.024	2.327	1.932	2.403	0.0032
	B3LYP/6-31G(d)	1.997	2.341	1.890	2.456	0.0030
	B3LYP/6-311G(d)	2.001	2.372	1.857	2.592	0.0091
	B3PW91/6-31G(d)	1.987	2.319	1.899	2.400	0.0008
	B3PW91/6-311G(2d,p)	1.974	2.336	1.866	2.445	0.0010
SM	MP2/6-31G(d)	1.995	2.292	1.921	2.347	0.0001
	B3LYP/6-31G(d)	1.970	2.367	1.892	2.455	0.0038
	B3PW91/6-31G(d)	1.968	2.335	1.900	2.399	0.0009
раствор	<u>о ДМСО (ε = 46.7)</u>					
SCRF	BP86/6-31G(d)	2.066	2.268	1.955	2.339	0.0009
	B3LYP/6-31G(d)	2.046	2.271	1.898	2.396	0.0005
	B3PW91/6-31G(d)	2.034	2.254	1.911	2.344	0.0001
	B3PW91/6-311G(2d,p)	2.005	2.276	1.900	2.353	0.0004
PCM/UA0	MP2/6-31G(d)	1.988	2.303	1.883	2.423	0.0004
	BP86/6-31G(d)	1.988	2.374	1.894	2.490	0.0077
	B3LYP/6-31G(d)	1.944	2.414	1.830	2.662	0.0114
	B3LYP/6-311G(d)	1.901	2.535	1.744	3.526	0.0868
	B3PW91/6-31G(d)	1.952	2.367	1.861	2.502	0.0032
	B3PW91/6-311G(2d,p)	1.918	2.412	1.809	2.633	0.0046
PCM/UAHF	MP2/6-31G(d)	2.052	2.237	1.941	2.300	0.0004
	B3LYP/6-31G(d)	2.024	2.306	1.915	2.393	0.0012
	B3PW91/6-31G(d)	2.017	2.285	1.912	2.362	0.0002
	B3PW91/6-311G(2d,p)	2.000	2.303	1.879	2.403	0.0004



Рис. 2.8– Положение рассчитанных *ab initio* и DFT методами структур **18а-6**, **19а** и **20а-6** со средним квадратичным отклонением  $\chi^2 \le 0.0005$  относительно кривой (2.12).

Нахождение рассчитанных *ab initio* и DFT методами точек на кривой (2.12) свидетельствует, что на каком-либо уровне теории удалось хорошо передать экспериментально установленный антибатный характер взаимозависимости аксиальных компонент Si $\leftarrow$ O и Cl–Si координационного узла ClSiC<sub>3</sub>O. Однако это ещё не гарантирует, естественно, хорошего качества в целом для пары взаимосогласованных значений  $d_{ClSi}$  и  $d_{SiO}$ . Действительно, анализ данных таблиц 2.11 и 2.12 показывает, что точка ( $d_{ClSi}$ ,  $d_{SiO}$ ), которая относится к комплексу **18а**, может в зависимости от методов расчёта первой группы ( $\chi^2 \le 0.0005$ ) значительно перемещаться вдоль кривой (2.12) (по координате  $d_{SiO}$  на 0.12 Å).

Вторая группа структур характеризуется значениями  $\chi^2$ , большим 0.0005 (см. рис. 2.10). Точки, им соответствующие, существенно отклоняются от кривой (2.12).



Рис. 2.9 – Положение оптимизированных методами MP2 и B3PW91 Н-комплексов **18а-6**, **19а** и **20а-б** относительно кривой (2.12).



Рис. 2.10 – Положение оптимизированных методами MP2 и DFT структур **18а-б**, **19а** и **20а-б** со средним квадратичным отклонением  $\chi^2$ , большим 0.0005, относительно кривой (2.12).

Наиболее «плохие» длины связей Si–O и Cl–Si получены, независимо от величины диэлектрической постоянной *є*, при сочетании сольватационной модели PCM/UA0 с методами DFT (см. табл. 2.12 и рис. 2.10). По-видимому, параметры сольватационной модели РСМ/UA0, т.е. радиусы атомных сфер UFF силового поля, не являются оптимальными для предсказания геометрии O-Si хелатов **18-21** в растворах на РСМ/UAHF-B3PW91 уровне теории.<sup>14</sup> Модель РСМ/UAHF, в которой привлекаются атомные радиусы, оптимизированные методом HF, является намного предпочтительней для методов DFT. Наилучшие результаты достигаются на РСМ/UAHF B3PW91 уровне теории. Рассчитанные в рамках этой схемы геометрические параметры к.у. CISiC<sub>3</sub>O **18a-6**, **19a** и **20a-6** прекрасно описываются корреляцией (2.12) (см. табл. 2.12 и рис. 2.8). Заметно уменьшается значение  $\chi^2$  (в ~10 раз, см. табл. 2.12) и при сочетании РСМ/UAHF с B3LYP функционалом. Однако, судя по критерию  $\chi^2 \le 0.0005$ , жидкофазные точки ( $d_{CI-Si}$ ,  $d_{Si-O}$ ), полученные в схеме РСМ/UAHF B3LYP/6-31G(d), всё ещё остаются «плохими». Для метода MP2/6-31G(d) использование модели РСМ/UAHF вместо РСМ/UA0 не повлияло на качество расчёта геометрий **18a-6**, **19a** и **20a-6** в растворах (см. табл. 2.12).

Заметное отклонение рассчитанных методами DFT (в особенности B3LYP) точек ( $d_{\text{CISi}}$ ,  $d_{\text{SiO}}$ ), соответствующих специфически сольватируемым в модели SM структурам **18а-б**, **19а** и **20а-б** (B3PW91:  $\chi^2 = 0.0009$ ; B3LYP:  $\chi^2 = 0.0038$ ) от кривой (2.12) (см. рис. 2.9 и табл. 2.12), может быть следствием неточности передачи вычислительными схемами теории функционала плотности энергетики образования относительно слабых межмолекулярных комплексов [274].

Во второй группе структур оказались молекулы 18а-6, 19а и 20а-6, рассчитанные методом MP2 в изолированном состоянии. Увеличение размера базиса от 6-31G(d) до 6-311++G(d,p) приводит к уменьшению значения  $\chi^2$  (см. табл. 2.11), однако это принципиально ситуацию не улучшает. В то же время,

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Надёжность модели РСМ зависит от параметров, характеризующих полость растворителя, в которую помещается сольват. К ним относятся радиусы сфер вокруг атомов, а также тип молекулярной поверхности, представляющей границу между сольватом и растворителем (Вандер-ваальсовая, исключающая растворитель или допускающая растворитель) [263,273]. Такие параметры, оптимизированные для определённых базисных наборов и квантово-механических уровней теории, могут хуже работать с другими базисными наборами и уровнями теории, и производительность РСМ модели с заданными параметрами зависит от изучаемых молекулярных свойств [263].

такое улучшение вполне возможно при использовании базисов другого типа (например, Даннинга [275]).

Существенное отклонение структур, рассчитанных *ab initio* и DFT методами, от кривой (2.12) может сигнализировать о ненадёжной оценке той или иной рассчитанной длины аксиальной связи. Например, судя по рис. 2.10, метод MP2 переоценивает контакт Cl–Si или Si $\leftarrow$ O в изолированном состоянии молекул **18а-6**, **19а** и **20а-6**. Необходимо либо на ~0.03 Å увеличить  $d_{ClSi}$  (не затрагивая величину  $d_{SiO}$ !), либо на ~0.06 Å повысить значение  $d_{SiO}$  (не меняя  $d_{ClSi}$ ), чтобы принципиально улучшить положение соответствующей точки ( $d_{ClSi}$ ,  $d_{SiO}$ ) относительно кривой (2.12).

Рис. 2.11 наглядно демонстрирует, что большое число «хороших» теоретических точек ( $\chi^2 \le 0.0005$ ), относящихся к хелатам **18а-6**, **19а** и **20а-6** с газо- и жидкофазной геометрией, находится в области больших межъядерных расстояний  $d_{\text{SiO}}$  (>2.1 Å), плохо заполненной кристаллическими структурами **18-21**. Это, несомненно, способствует более реалистичному описанию координаты реакции S<sub>N</sub>2 замещения у Si<sup>IV</sup>.



Рис. 2.11 – Взаимосвязь рассчитанных газофазных, жидкофазных и экспериментальных кристаллических значений длин связей Si $\leftarrow$ O и Si-Cl комплексов **18-21** ( $\chi^2 \le 0.0005$ ).

Применение для оценки качества рассчитанных *ab initio* и DFT методами газофазных и жидкофазных структур **18-21** величин отклонений  $\chi^2$  соответствующих точек от корреляционной функции (2.12), найденной по данным PCA, привело к разумным, а не обескураживающим результатам. Например, в литературе уже отмечалось неудовлетворительное воспроизведение методом MP2 экспериментальных ГЭ значений длин связей Hal–Si (Hal = F, Cl) [276-278]. О наблюдаемом различии оптимальных параметров PCM модели для разных методов расчета также сообщалось ранее [263].

Из использованных методов расчёта MP2 и DFT только на B3PW91 уровне теории удалось адекватно описать кристалло-структурной корреляционной функцией (2.12) всю совокупность газофазных и жидкофазных (подходы SCRF, PCM/UAHF) значений  $d_{\text{CISi}}$  и  $d_{\text{SiO}}$  для **18а-6**, **19а** и **20а-6**. Ориентируясь на критерий ( $\chi^2 \le 0.0005$ ) подчеркнём также отличные результаты метода MP2 при определении геометрии комплексов **18-21** в растворах в приближениях PCM и SM. Результаты методов MP2 и B3PW91 уверенно свидетельствуют, что деформация координационного узла ClSiC<sub>3</sub>O в ряду **18-21**, вызванная изменением его внутримолекулярного окружения и влиянием среды, действительно подчиняется общей закономерности (2.12) и соответствует ожидаемой в ходе реакции S<sub>N</sub>2 типа.

Важным следствием нахождения линии сохранения суммарного порядка (2.12) для набора структур **18-21** является то, что она служит экспериментальной поддержкой наличия ковалентного вклада в дативном контакте Si←O. Отметим, что линии сохранения суммарного порядка водородных связей (например, O-H…O) использовались как решающее свидетельство наличия ковалентной составляющей в водородно-связанных комплексах [260,261,279,280].

## 2.4. Образуется ли связь Si←O в производных (трифторсилилэтил)фосфонатов R<sub>2</sub>P(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiF<sub>3</sub>?

Образование пентакоординированных кремния при комплексов координации силанов с электронодонорными сопровождается атомами существенным сильнопольным сдвигом резонанса <sup>29</sup>Si в спектрах ЯМР [4,10, 216]. Вклад координации в химический сдвиг ЯМР <sup>29</sup>Si оценивают по разности  $(\Delta \delta_{\rm Si})$  между химическим сдвигом кремния у комплекса и модельного силана ( $\Delta \delta_{\rm Si}$ ) =  $\delta_{Si}(комплекса) - \delta_{Si}(силана))$  с близкой суммой электроотрицательностей заместителей, ковалентно связанных с центральным атомом [216].  $\Delta\delta$  обычно называют «координационным сдвигом», он служит мерой степени координации и смещается в сильное поле при сокращении дативной связи [216,281-283]. Это можно проиллюстрировать на примере экспериментальных данных для трёх комплексов 9, 14, 15 с координационным узлом ClSiC<sub>3</sub>O, обсуждавшимся в разделе 2.2.1 (см. табл. 2.13).

Табл. 2.13 показывает повышение экранирования кремния при уменьшении расстояния SiO и увеличении ClSi. Отметим, что комплекс 16, в котором связь Si←O прочнее, чем в 9 и 14 (см. раздел 2.2.1), демонстрирует отклонение от общей тенденции. Однако в этой структуре меняется знак выхода атома кремния из плоскости трёх углеродных атомов, так что связь Si-O становится ковалентной, а Cl-Si координационной.

Таблица 2.13 – Твёрдофазные (РСА) длины связей Si $\leftarrow$ O и Si-Cl, а также химические сдвиги ЯМР <sup>29</sup>Si ( $\delta_{Si}$ ) и координационные сдвиги ( $\Delta \delta_{Si}$ ) комплексов 9, 14, 15-16 [9,10,216,222].

	$d_{ m SiO}$ , Å	$d_{\text{ClSi}}$ , Å	$\delta_{ m Si}$ , м.д.	$\Delta \delta_{ m Si}$ , м.д.
9	2.027	2.259	-24.2	-47.7
14	1.954	2.307	-38.5	-62.2
15	1.879	2.432	-42.9	-65.9
16	-	-	-33.5	-56.3

В то время как высокие значения  $\Delta\delta$  указывают на существенную координацию в (O-Si)хелатных комплексах, малая величина этой характеристики позволяет дать ответ на вопрос, имеется ли в не комплексе слабое координационное взаимодействие или оно вовсе отсутствует. Для разрешения спорных ситуаций с наличием или отсутствием дативной связи Si-O в соединениях кремния возникает необходимость привлечения квантовохимических методов. Подобная ситуация наблюдалась и в синтезированных комплексах 22а-в.

(RO)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>3</sub>  
$$\bigcup_{O}$$
  
22: R = Me (22a), R = Et (226)  
R = Me, Et (22B)

Положительный знак и величина измеренного координационного сдвига кремния ( $\Delta \delta_{si} = \delta_{si}(226) - \delta_{si}(ClCH_2SiF_3) = 10.1 \text{ м.д.}, где <math>\delta_{si}(226)$  и  $\delta_{si}(ClCH_2SiF_3)$ химические сдвиги ЯМР <sup>29</sup>Si молекул **226** и модельного соединения ClCH\_2SiF\_3) косвенно указывали на то, что координационная связь Si $\leftarrow$ O в растворе CDCl<sub>3</sub> молекулы **226** не образуется. Химические сдвиги кремния-29, фосфора-31, фтора-19 и КССВ <sup>29</sup>Si-<sup>19</sup>F, <sup>29</sup>Si-<sup>31</sup>P, а также неизменность химического сдвига <sup>29</sup>Si в температурном интервале –20-50°C (CDCl<sub>3</sub>) или 25-70°C (CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>) в молекуле **226** подтверждали этот вывод, но допускали наличие слабого координационного взаимодействия между атомами Si и O. Химические сдвиги в спектрах ЯМР свидетельствовали об аналогичном строении соединения **228**. Доказать отсутствие связи O $\rightarrow$ Si в молекулах **22** методом ИК спектроскопии оказалось невозможным, так как в области 700-1000 см<sup>-1</sup>, наряду с колебаниями группы SiF<sub>3</sub> находились полосы поглощения *v*(P–C) 765 см<sup>-1</sup>, *v*<sub>s</sub>(P–O) 796 см<sup>-1</sup>, *v*<sub>as</sub>(P–O) 1160 см<sup>-1</sup>, *v*(P–O–C) 900-1100 см<sup>-1</sup> [284].

Для установления наличия или отсутствия координационной связи O→Si в молекулах 22а,б и их аналогах 23 и 24 (формы А и Б) нами были предприняты квантовохимические расчёты методом B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе и в

растворе CHCl<sub>3</sub>. Учёт среды проводился в рамках модели сольватации IEF-PCM [232,285].



 $R = OMe (22a), OEt (226), NMe_2 (23), Me (24)$ 

Данные метода B3LYP/6-31G(d) свидетельствуют, что в форме A молекулы 22а (в этой форме НЭП атома кислорода направлена к атому кремния) расстояние между атомами О и Si в газовой фазе составляет 2.917 Å, а в растворе CHCl<sub>3</sub> – 3.176 Å. Эти расстояния лишь незначительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода и кремния (3.62 Å) [24] и существенно превышает длину ковалентной связи O-Si в алкоксисиланах (1.63 Å) [286]. Длина аксиальной связи Si-F<sub>a</sub> в форме A молекулы 22a близка к длинам экваториальных связей Si-F<sub>a</sub>, а также к межатомным расстояниям Si-F в некоординированной форме Б (табл. 2.14). Рассчитанные методом B3LYP/6-311++G(2d,p) с привлечением подхода GIAO [263,287] значения химических сдвигов ЯМР <sup>29</sup>Si ( $\delta_{si}$ ) и координационных сдвигов  $\Delta \delta_{Si}$  молекулы 22а в формах А и Б отличаются незначительно и близки к полученным экспериментально для молекулы 226. Небольшой сильнопольный химический сдвиг <sup>29</sup>Si (~4 м.д.) кремния в форме А по сравнению с Б может указывать на наличие очень слабого электростатического взаимодействия между атомами О и Si в псевдохелатной форме молекулы 22a. По энергии формы A и **Б** у структуры 22а практически эквивалентны. Учёт энтропийных факторов дополнительно стабилизирует некоординированную форму Б (на 1.6-1.9 ккал/моль).

Таблица 2.14 – Некоторые структурные, спектральные характеристики и относительная энергетика псевдохелатной (**A**) и нехелатной (**Б**) форм молекулы **22а** в газовой фазе и растворе CHCl<sub>3</sub>.

форма	Α		Б		
	вакуум	CHCl <sub>3</sub>	вакуум	CHCl <sub>3</sub>	
Si←O, Å	2.917	3.176	5.108	5.117	
Si-F <sub>a</sub> , Å	1.605	1.604	1.596	1.599	
Si-F <sub>3</sub> (1), Å	1.603	1.596	1.597	1.599	
Si-F <sub>3</sub> (2), Å	1.591	1.599	1.595	1.598	
С-Si-F <sub>э</sub> (1), град	111.2	114.1	111.1	111.6	
С-Si-F <sub>э</sub> (2), град	117.0	114.0	111.5	111.9	
O-Si-F <sub>a</sub> , град	179.2	172.8	-	-	
$\Delta_{\mathrm{Si}}, \mathrm{\AA}^{a}$	0.453	0.470	0.584	0.595	
О-Р-С-С, град	20.3	57.8	-56.2	-57.8	
Р-С-С-Ѕі, град	-63.0	-57.7	179.3	179.0	
$\Delta E$ , ккал/моль $^{\delta, e}$	0.1	0.6	0.0	0.0	
$\Delta H$ , ккал/моль $^{\delta, c}$	-0.2	0.5	0.0	0.0	
$\Delta G$ , ккал/моль $^{\delta, c}$	-1.9	-1.6	0.0	0.0	
$\delta_{\mathrm{Si}}$ , м.д. <sup><math>\partial</math></sup>	-63.0	-60.4	-59.0	-59.1	
$\Delta\delta_{ m Si}$ , м.д. $^{e}$	9.6	12.2	13.6	13.5	

<sup>*a*</sup> Смещение атома кремния из плоскости трёх экваториальных атомов фтора. <sup>*b*</sup> За нуль принята энергия в форме **Б**. <sup>*b*</sup> Полные энергии (*E*) приведены с учётом энергии нулевых колебаний (ZPE). <sup>*c*</sup> Расчёты энтальпии (*H*) и свободной энергии (*G*) проводились для стандартных условий (298.15 K, 1 Атм.). <sup>*b*</sup> В качестве внутреннего стандарта для х.с. <sup>29</sup>Si в комплексе **22a** использовалась молекула ТМС. <sup>*e*</sup> Координационный сдвиг, определяемый как разность  $\delta_{si}$  молекулы **22a** и модельного соединения ClCH<sub>2</sub>SiF<sub>3</sub>.

Замена двух метоксигрупп у атома фосфора молекулы **22а** на более электронодонорные заместители NMe<sub>2</sub> значительно сокращает расстояние между атомами Si и O (до 2.177 Å). При этом аксиальная связь Si-F<sub>a</sub> удлиняется на 0.28 Å, а смещение атома кремния из плоскости трёх экваториальных атомов фтора ( $\Delta_{si}$ ) уменьшается на 0.238 Å. Координационный сдвиг  $\Delta \delta_{si}$  во внутрикомплексной

форме А полученной молекулы 23 в газовой фазе составляет -17.3 м.д. В целом, структурные и спектральные параметры молекулы 23 в координированной форме А свидетельствуют о наличии координационной связи Si $\leftarrow$ O. Вместе с тем, расчётные данные указывают на равновесие координированной и некоординированной форм молекулы 23 в газовой фазе. Однако в растворе CHCl<sub>3</sub> координированная форма выгоднее некоординированной более чем на 2 ккал/моль. Длина связи O $\rightarrow$ Si оказывается на 0.192 Å короче, чем в газовой фазе, а аксиальная связь Si-F<sub>a</sub> длиннее на 0.024 Å, экранирование кремния возрастает на 9 м.д.

В молекуле диметил(трифторсилилэтил)фосфиноксида **24** в газовой фазе рассчитанная длина связи Si $\leftarrow$ O и аксиальной Si-F равны 2.268 и 1.626 Å, соответственно. В растворе CHCl<sub>3</sub> длина связи Si-O понижена до 1.994 Å, а связь Si-F<sub>a</sub> удлинена до 1.657 Å. Для изолированной молекулы **24** реализуется равновесие внутрикомплексной (**A**) и некоординированной (**Б**) форм. В растворе CHCl<sub>3</sub> это равновесие смещается в сторону формы **A**. Учитывая энтропийные факторы в среде хлороформа, форма **A** предпочтительнее **Б** на 1.1 ккал/моль.

Рассчитанные значения расстояния между атомами кислорода и кремния в молекулах **22a**, **23** и **24** равны 2.917, 2.177 и 2.268 Å, соответственно. В ряду  $R_2P(O)CH_2CH_2SiF_3$  оно убывает в следующем порядке изменения заместителей R (в скобках приведены значения констант Гаммета  $\sigma_{Meta}^{0}$  этих заместителей [288]): MeO (0.06) > Me (-0.07) > Me\_2N (-0.12). В таком же порядке в молекулах **22a**, **24**, **23** увеличивается длина аксиальной связи Si-F: 1.605, 1.626, 1.885 Å. Этот ряд соответствует изменению констант  $\sigma_{Meta}^{0}$  этих заместителей, характеризующих их взаимодействие с  $\pi$ -электронной системой (в данном случае с группировкой **>P=O**).

Таким образом, полученные расчётные данные свидетельствуют о практическом отсутствии связывания Si←O в соединении 22 в растворе хлороформа. ТБП структура и связь Si←O реализуются в соединениях 23 и 24. Это становится возможным при введении групп NMe<sub>2</sub> и Me к атому фосфора. Для

структур 23, 24 в газовой фазе должно наблюдаться равновесие нехелатной и хелатной форм, а в растворе хлороформа хелатная форма будет доминировать. Перспективной для реализации связывания Si—O в структурах такого типа является также замена CH<sub>2</sub> группы при атоме P на NMe группу.



Прекрасным подтверждением сделанных нами на основании расчётных данных выводов явились результаты работы [289]. Действительно, синтезированный позднее N,N,N`,N`,N``-пентаметил-N``-[(трифторсилил)метил] фосфорный триамид существует, по данным ЯМР спектроскопии, в (О-

Si)хелатной форме с внутримолекулярной координационной связью P=O→Si [289].

#### 2.5. (О-М)хелаты хлородиметил(*N*-амидометил)силанов, -германов и станнанов

По строению валентной оболочки атомы германия, олова и свинца аналогичны кремнию и образуют с ним одно семейство, называемое подгруппой кремния [290,291]. Внутримолекулярные комплексы этих атомов обладают необычными структурными и стереодинамическими особенностями, высокой реакционной способностью [292]. Для систематического изучения соединений гипервалентного кремния и его соседей по подгруппе важно было рассмотреть особенности влияния природы центрального атома М (M = Si, Ge, Sn) на структуру и термодинамическую стабильность (О-М)хелатых комплексов. В этом результаты квантовохимического исследования 1разделе представлены (хлордиметилсилилметил)-2-пиперидона (14) и его Ge- (Ge-14) и Sn- (Sn-14) аналогов в сопоставлении их с литературными данными рентгеноструктурного анализа [215,253,293,294]. Все расчёты проводились методом MP2/LanL2DZ. Базисный набор LanL2DZ с релятивистской параметризацией остовного потенциала был специально адаптирован для тяжёлых элементов и дополнен поляризационными функциями [231,295].

По данным PCA анализа и квантовохимических расчётов (см. табл. 2.15), молекулам 14, Ge-14 и Sn-14 свойственно тригонально-бипирамидное окружение центрального атома, хелатный цикл в них практически плоский. Благоприятная «твист» конформация шестичленного лактамного цикла в твёрдофазных структурах 14 и Ge-14 переходит в конформацию «софа» в кристаллах Sn-14, характеризующихся более длинным (табл. 2.15), по сравнению со свойственным 14 и Ge-14, расстоянием M $\leftarrow$ N (в шестичленном цикле этой структуры один из атомов углерода отклоняется от средней плоскости других 5 атомов на ~0.65 Å). В газовой фазе расчёты предсказывают конформацию «софа» шестичленных лактамных циклов для всех трёх молекул 14, Ge-14 и Sn-14.

Структура гипервалентного фрагмента OMC<sub>3</sub>Cl заметно меняется в ряду 14  $\rightarrow$  Ge-14  $\rightarrow$  Sn-14. При увеличении размера атома M наблюдается удлинение обеих компонент гипервалентной связи O $\rightarrow$ M-Cl (табл. 2.15). Отклонение геометрии OMC<sub>3</sub>Cl в соединении 14 и его Ge- и Sn-аналогах Ge-14 и Sn-14 от идеальной ТБП можно оценить по выходу центрального атома из экваториальной плоскости ( $\Delta_{\rm M}$ , для идеальной ТБП  $\Delta_{\rm M} = 0$ ), а также по сумме экваториальных углов C-M-C ( $\Sigma_{\rm экв.}$ ; для идеальной ТБП  $\Sigma_{\rm экв.} = 360^{\circ}$ ). Сопоставление соответствующих параметров указывает на то, что отклонение от ТБП структуры возрастает в порядке Si <Ge ≤ Sn (табл. 2.15).

Степень отклонения фрагмента OMC<sub>3</sub>Cl от ТБП к тетраэдрической геометрии также можно определить одним параметром  $\Delta \Omega = 2\pi - \Omega$ , где  $\Omega$  - телесный угол<sup>15</sup>, образованный тремя экваториальными связями атома M [296].

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Телесный угол (*Ω*) можно определить как отношение площади, вырезанной конусом на сфере, центр которой находится в вершине конуса, к квадрату радиуса сферы. Стандартная

Вместо стандартных единиц *ср* или *мср* (=10<sup>-3</sup> *ср*) для  $\Omega$ были использованы более удобные (хотя и нестандартные) единицы градуса (°), определенные с учётом того, что 360° =  $2\pi$  *ср*. Кроме того, степень ТБП пентакоординации атома М можно охарактеризовать параметрами  $\eta_a$ ,  $\eta_e$  и  $\eta_{\Omega}$  (см. определение этих параметров в разделе 9.1).

Судя по значениям  $\eta_a$ ,  $\eta_e$ ,  $\eta_\Omega$  и  $\Delta\Omega$  (табл. 2.15), увеличение размера центрального атома M в координационном узле ClMC<sub>3</sub>O в ряду Si – Ge – Sn приводит к уменьшению его пентакоординации в твёрдой фазе. Для изолированных молекул такая тенденция наблюдается только при переходе от Si к Ge, в то время как в структурах с M = Ge и Sn, степень ТБП центрального атома M оказалась одинаковой.

Ковалентный характер связи О-М,  $\lambda_{OM}$ , для молекул 14, Ge-14 и Sn-14 определялся по уравнению:

 $\lambda_{\rm OM} = (1 - \Delta d_{\rm OM}/d_{\rm OM}) \times 100\%,$ 

где  $\Delta d_{\rm OM}$  – удлинение связевого расстояния по отношению к одинарной связи (использовались значения стандартных длин «тетраэдрических» связей:  $d_{\rm SiO} = 1.63$  Å [297],  $d_{\rm GeO} = 1.76$  Å,  $d_{\rm SnO} = 1.94$  Å [298]).

Как видно из табл. 2.15,  $\lambda_{OM}$  меняется несогласованно с величинами  $\eta_a$ ,  $\eta_e$ ,  $\eta_\Omega$  и  $\Delta\Omega$  для хелатов 14, Ge-14 и Sn-14. Действительно, в ряду этих структур максимальное значение  $\lambda_{OM}$  и минимальные  $\eta_a$ ,  $\eta_e$ ,  $\eta_\Omega$  были найдены для (O-Sn)хелата Sn-14.

единица для твердого угла (стерадиан, ср) довольно неудобна в нашем случае из-за необходимости сравнивать, например, такие значения, как 0.87 и 1.05 ср, учитывая при этом предел  $\pi = 3.14...$  ср отклонения  $\Omega$  ( $\Delta \Omega$ ) от  $2\pi = 6.28...$  ср для идеальной тригональной бипирамиды. Формальная единица «градус телесного угла» =  $(1/180)\pi$  ср намного удобнее, поскольку максимальное значение для  $\Delta \Omega$  (тетраэдрическая координация) равно 180°. Значения телесного угла даются в виде двузначных чисел, так как типичные оценки средне-квадратичного отклонения имеют значение  $\leq 5^{\circ}$ . Для приведенных выше примеров эти значения равны 50° и 60°, соответственно.

Таблица 2.15 – Некоторые структурные параметры и энергетика комплексообразования родственных (О→М)хелатов 14, Ge-14 и Sn-14 в кристаллах (данные PCA, жирный шрифт) [215,253,293,294] и газовой фазе (по данным MP2/LanL2DZ расчётов).

Соединение	1	14		-14	Sn-14		
М	S	Si		Ge		Sn	
$d_{\rm OM}({ m \AA})$	2.258	1.954	2.305	2.181	2.338	2.303	
$\lambda_{\mathrm{OM}} \left(\%\right)^{a}$	61.5	80.1	69.0	76.1	79.5	81.3	
$d_{ m MCl}( m \AA)$	2.332	2.307	2.386	2.363	2.518	2.489	
$\Sigma_{\mathfrak{KB.}} (\circ)^{\delta}$	357.2	359.7	356.8	358.3	356.8	357.4	
$\Delta_{\mathrm{M}}(\mathrm{\AA})^{e}$	0.186	0.058	0.205	0.147	0.224	0.196	
$\Delta \Omega(^{\circ})^{^{2}}$	57	19	61	45	61	55	
$\eta_{\rm a} \left(\%\right)^{\partial}$	71	91	70	78	70	73	
$\eta_{ m e} \left(\% ight)^{\partial}$	91	99	90	95	90	92	
$\eta_{\Omega}\left(\% ight)^{\partial}$	68	90	66	75	66	70	
$\Delta E_{\kappa}^{+\text{ZPE}}$ (ккал/моль) <sup>e</sup>	7.2		9.7		15.1		
$\Delta G_{\kappa}$ (ккал/моль) <sup>е</sup>	6.0		8.3		13.4		

<sup>*a*</sup>Фактор ковалентности связи О — М (использование общеизвестного выражения для фактора ковалентности координационных связей Рида с соавт. [218] затруднено из-за отсутствия надёжных данных для ван-дер-ваальсовых радиусов атомов германия и олова). <sup>*б*</sup>Сумма экваториальных углов. <sup>*в*</sup>Отклонение центрального атома от экваториальной плоскости по направлению к атому галогена. <sup>*е*</sup> $\Omega$  - телесный угол, образованный тремя экваториальными связями центрального атома,  $\Delta \Omega = 2\pi - \Omega$  (0° для идеальной TBP и 180° для идеального тетраэдра). <sup>*о*</sup>Степень пентакоординации атома М. <sup>*е*</sup> $\Delta E_{\kappa}^{+ZPE}$  и  $\Delta G_{\kappa}$  рассчитывались, соответственно, как разность полных энергий с учётом поправок на ZPE и свободных энергий (О->M)хелата и его открытой формы. Значения  $\Delta G_{\kappa}$  оценивались для стандартных условий (298.15 К и 1 атм.).

Максимальным различием вычисленных газофазных (г.ф.) и определённых РСА твёрдофазных (т.ф.) структурных параметров характеризуются межъядерные расстояния О…М (см. табл. 2.15), причём на количественном уровне это различие  $(\Delta d_{OM}^{\Gamma.\phi.-T.\phi.} = d_{OM}^{\Gamma.\phi.} - d_{OM}^{T.\phi.})$  существенно зависит от природы атома М.

Максимальной чувствительностью к эффекту среды характеризуется координационная связь O—Si, а минимальной – O—Sn:  $\Delta d_{OSi}^{\Gamma.\phi.-T.\phi.}$  ( $\approx 0.30$  Å) >  $\Delta d_{OGe}^{\Gamma.\phi.-T.\phi.}$  ( $\approx 0.11$  Å) > $\Delta d_{OSn}^{\Gamma.\phi.-T.\phi.}$  ( $\approx 0.03$  Å). На более прочных аксиальных связях Cl-M переход газ — кристалл отразился слабее:  $\Delta d_{ClSi}^{\Gamma.\phi.-T.\phi.} \approx \Delta d_{ClGe}^{\Gamma.\phi.-T.\phi.}$  ( $\approx 0.02$  Å) <  $\Delta d_{ClSn}^{\Gamma.\phi.-T.\phi.}$  ( $\approx 0.03$  Å).

С учётом антибатного характера изменения  $\Delta d_{OM}^{\Gamma, \phi, -\tau, \phi}$  и фактора ковалентности ( $\lambda_{OM}$ ) контакта О····М можно ожидать уменьшения устойчивости внутримолекулярных комплексов 14, Ge-14 и Sn-14 в последовательности (O $\rightarrow$ Si) < (O $\rightarrow$ Ge) < (O $\rightarrow$ Sn). Как видно из табл. 2.15, эти качественное заключение подтверждается прямыми расчётами полной ( $\Delta E_{\kappa}$ ) и свободной ( $\Delta G_{\kappa}$ ) энергий комплексообразования.

Результаты расчётов и данные РСА (табл. 2.15) свидетельствуют, что замещение Si  $\rightarrow$  Ge  $\rightarrow$  Sn приводит к бессистемному (непрогнозируемому) характеру изменения газофазных и твёрдофазных параметров, определяющих степень ковалентности координационной связи О $\rightarrow$ M ( $\lambda_{OM}$ ) и пентакоординации М ( $\eta$ ). По-видимому, их корректное использование (например, для оценки прочности комплексов) по ряду причин возможно только при анализе строения хелатов с однотипным координационным узлом. В качестве таких причин можно назвать зависимость невалентных взаимодействий, силовых констант валентных углов координационного узла ClMC<sub>3</sub>O и эффекта кристаллического поля от природы атома М.

#### 2.6. Основные результаты

Si-замещённые (O-Si)диметил(*N*-ацетилацетамидометил)силаны существуют исключительно в виде хелатных форм с пентакоординированным атомом кремния. Энергетическая предпочтительность этих форм над нехелатными (при *T* = 0 К и 298 К) составляет в зависимости от природы аксиального заместителя X у атома кремния ~3–6 ккал/моль. Гетероциклы SiCNCO в исследованных соединениях замыкаются слабыми ковалентными связями Si-O. Отрицательный

знак индексов трёхцентрового связывания, рассчитанных для фрагмента X-Si-O, и результаты молекулярно-орбитального анализа свидетельствуют о 3с-4е характере аксиального связывания в этих молекулах. Закономерности изменения их геометрических параметров под влиянием заместителя X отвечают следствиям модели 3с-4е связывания.

Для ряда (O-Si) хелатных и цвиттер-ионных внутримолекулярных комплексов координационным центром ClSiC<sub>3</sub>O были обнаружены С значительные различия между экспериментальной твёрдофазной геометрией и геометриями, рассчитанными для газовой фазы и раствора. Установленная изменения молекулярной структуры комплексов последовательность при переходе из газовой фазы в раствор и в твердое состояние соответствует ожидаемой из анализа данных ЯМР <sup>29</sup>Si и физической модели влияния среды на геометрию гипервалентных соединений кремния.

Из всех рассмотренных в данной главе гипервалентных соединений (бензоилоксиметил)трифторсилан небольшой кремния при энергии (~5-7 комплексообразования ккал/моль) характеризуется минимальной чувствительностью геометрии к влиянию среды. Тем не менее, полученные результаты указывают на заметную деформацию координационной связи Si - O этого комплекса при его переходе из газовой фазы в полярный раствор и кристалл. Это является теоретическим обоснованием гипотезы о геометрической причине значительных изменений ИК, ЯМР спектральных характеристик (Оварьировании Si)хелатных (ароилоксиметил)трифторсиланов при внешних факторов.

Методом структурных корреляций с привлечением представительного ряда кристаллических структур внутримолекулярных комплексов С единым координационным узлом ClSiC<sub>3</sub>O было проведено картирование пути реакции Si<sup>IV</sup>  $S_{\rm N}2$ замещения y Классическое аналитическое представление  $(10^{-(\Delta d_{G-Si}/0.679)} + 10^{-(\Delta d_{Si-O}/0.679)} = 1)$ её координаты удалось найти, используя нелинейный метод наименьших квадратов. Величину среднеквадратичного отклонения  $\chi^2$ теоретических точек ( $d_{\text{CISi}}$ ,  $d_{\text{SiO}}$ ) от кристалло-структурной корреляционной

функции предложено использовать как индикатор качества расчёта (при отсутствии опытных данных) геометрии родственных соединений в их изолированном состоянии И В растворах. В рамках ЭТОГО критерия проанализированы рассчитанные методами MP2 и DFT (B3LYP, BP86, B3PW91, M05-2X) газо- и жидкофазные (SCRF, PCM, SM) значения длин аксиальных связей Cl-Si и Si←O пяти комплексов. Полученные результаты свидетельствуют, что деформацию к.у ClSiC<sub>3</sub>O во внутримолекулярных комплексах кремния, вызванную изменением его внутримолекулярного окружения и эффектами среды, можно хорошо описать одной функцией. Тем самым подтверждается гипотеза о единстве характера изменения геометрических параметров реакционного центра родственных структур под влиянием внутренних и внешних факторов. Линия сохранения суммарного порядка аксиальных связей, найденная для набора структур К.V ClSiC<sub>3</sub>O, служит экспериментальной поддержкой наличия ковалентного вклада в дативном контакте Si←O.

Квантовохимические методы привлекались оценки ДЛЯ наличия координационной связи Si (О в производных (трифторсилилэтил) фосфонатов  $R_2P(=O)CH_2CH_2SiF_3$  (R = OMe, OEt, Me, Me\_2N) Проведённые расчёты свидетельствуют, что связь образуется при  $R = Me_1 Me_2 N$  как в газовой фазе, так и в растворе CHCl<sub>3</sub>. Расстояние между атомами О и Si в молекулах этого ряда убывает в следующем порядке изменения заместителя R: MeO > Me > Me<sub>2</sub>N. В таком же порядке возрастает длина аксиальной связи Si-F. Он соответствует изменению констант Гаммета  $\sigma_{Meta}^{0}$  этих заместителей, характеризующих их взаимодействие с  $\pi$ -электронной системой. При R = OMe и OEt в изученных фосфонатах координационная связь Si←O практически отсутствует, а атом кремния тетракоординирован.

По данным PCA и квантовохимических расчётов, замещение Si  $\rightarrow$  Ge  $\rightarrow$  Sn в ряду 1-(хлордиметилсилилметил)-2-пиперидона и его Ge- и Sn-аналогов приводит к непрогнозируемому характеру изменения газофазных и твёрдофазных параметров, определяющих степень ковалентности координационной связи М $\leftarrow$ O

(M = Si, Ge, Sn) и пентакоординации центрального атома. Их корректное использование возможно только при анализе строения хелатов с однотипным координационным узлом. Согласно расчётным результатам, стабильность (O-M)хелатов возрастает в последовательности:  $(O \rightarrow Si) < (O \rightarrow Se) < (O \rightarrow Sn)$ .

#### Глава **3.** Взаимосвязь газофазных, жидкофазных и твердофазных геометрических и **ЯМР** параметров дативных связей в силатранах

В разделе 2.2 было продемонстрировано существенное влияние среды на структуру (O-Si)хелатных и цвиттер-ионных производных пентакоординированного атома кремния. В настоящей главе на примере молекул силатранов 1 будет рассмотрен вопрос о возможности объяснения гиперчувствительности спектральных характеристик ВКК (в частности, ЯМР химического сдвига <sup>15</sup>N) к эффектам среды только геометрическим фактором [299-301]. Этот вопрос напрямую связан с разрешением многолетнего противоречия между данными структурного (РСА, ГЭ) и ЯМР <sup>15</sup>N экспериментов для молекул 1-метил- и 1-фторсилатрана относительно чувствительности их координационного контакта Si $\leftarrow$ N к эффекту среды (см. раздел 1.2 литературного обзора).

Величины изотропных химических сдвигов ядра <sup>15</sup>N ( $\delta_N$ ) донорного атома азота используют в качестве меры прочности дативной связи Si—N в силатранах, наряду с её длиной ( $d_{SiN}$ ), энергетическими и электронными характеристиками [4,87]. Основанием этому является тот факт, что для силатрановых молекул при варьировании заместителя X (X = Me, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ClCH<sub>2</sub>, ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O, Cl, F) наблюдается надёжная линейная взаимосвязь (R = 0.99) между кристаллическими значениями  $d_{SiN}$  и  $\delta_N$  [4,87]:

$$\delta_{\rm N} = -252.41 - 47.07 d_{\rm SiN} \tag{3.1}$$

Однако справедливость соотношения (3.1) (см. также обратное соотношение (1.1) в разделе 1.2) не только для кристаллов силатранов, но также и для их для молекул в газовой фазе и растворах при любом заместителе X нуждается в подтверждении или опровержении. Единый характер зависимости  $\delta_N = f(d_{SiN})$  для любого агрегатного состояния свидетельствовал бы об определяющей роли геометрического фактора в изменении  $\delta_N$  в силатранах под действием среды и явился бы обоснованием привлечения (3.1) для оценки экспериментально недоступных жидкофазных значений  $d_{SiN}$ , а значит и реакционной способности [88-90] силатранов, используя только величины  $\delta_N$ , измеренные в растворах.



Для установлении роли геометрического и полярного вкладов в гиперчувствительность ЯМР химического сдвига азота силатранов к действию среды мы провели квантовохимическое исследование с привлечением ключевых для ряда 1 молекул 1-гидро (1а), 1-метил- (1б) и 1-фторсилатрана (1в), характеризуемых наиболее полным набором экспериментальных значений  $\delta_N$  и  $d_{SiN}$  в различных средах.

При изучении структуры молекул **1а-в** мы использовали методы MP2 и CCSD [140-142]. Кроме того, привлекались три метода теории функционала плотности (DFT): гибридный однопараметровый обменно-корреляционный GGA функционал PBE0 [302], гибридный GGA функционал B3PW91 [303,304], который хорошо себя проявил при изучении неклассических структур [160,305-307] и мета-GGA функционал нового поколения M06-2X [308].

Химические сдвиги азота **1а-в** ( $\delta_N$ ) рассчитывались с использованием подходов GIAO [286] и IGLO [309,310] (методы MP2, PBE0, B3LYP, B3PW91 в базисах 6-311++G(2d,p), 6-311++G(2d,2p) и IGLOIII [311]) относительно аммиака [ $\delta_N = \sigma_N(NH_3) - \sigma_N(1)$ , где  $\sigma_N -$ ядерное экранирование азота]. Затем они пересчитывались в шкалу нитрометана [ $\delta_N = (\sigma_N[NH_3] - \sigma_N[1]) - 400.9$ ] с учётом разности в 400.9 м.д. между  $\delta_N$  жидкого CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> и газофазного NH<sub>3</sub> [312]. Непрямой расчёт  $\delta_N$  продиктован известными проблемами вычисления приемлемого значения экранирования азота в нитрометане [313-315].

GIAO ЯМР тензоры экранирования азота молекул **1а-в** разделялись на вклады от различных локализованных связей и неподелённых электронных пар в рамках подхода NCS (натуральное химическое экранирование) [316].

### 3.1. Длина координационного контакта Si←N и химический сдвиг азота молекул силатранов в газовой фазе

При теоретическом рассмотрении вопроса о зависимости  $\delta_N = f(d_{SiN})$  в ряду силатранов **1** важным является выбор адекватных методов оптимизации их геометрии и расчёта химических сдвигов азота. Сделать такой выбор, ориентируясь только на литературные данные, не представляется возможным (см. раздел 1.4.2 в литературном обзоре). Квантовохимические оценки  $\delta_N$  молекул **1а-в** к началу наших исследований в литературе не проводились [317-320]. На относительно низком уровне теории GIAO-HF//HF в базисах 3-21G, 6-31G и 6-31G(d) для силатранов **1** (X = H, Me, F, Cl) рассчитывались только константы экранирования  $\sigma_N$  ядер азота [317-319].

В табл. 3.1 приведены экспериментальные (ГЭ) и рассчитанные выбранными нами методами значения некоторых структурных параметров молекул **1а-в**. Более широкий набор этих параметров представлен в таблицах A.1 и A.2.

Большинство рассчитанных на разных уровнях теории длин связей и валентных углов молекул **1а-1в** хорошо согласуются между собой и отклоняются от экспериментальных не более чем на ~0.03 Å и 4°, соответственно (см. табл. 3.1, А.1 и А.2). Исключение составляют только связевые расстояния при атоме кремния ( $d_{SiN}$ ,  $d_{SiF}$ ,) и угол ОСС. Связь Si-F в **1в** систематически недооценивается всеми рассмотренными расчётными методами на 0.03-0.04 Å, а вычисленный угол ОСС меньше экспериментального во всех структурах на 4-8°.

Значительное различие в результативности метода MP2 в базисах 6-311G(2d,p) и в корреляционно согласованном сс-pVTZ является неожиданным. Например, если в первом ГЭ значение  $d_{SiN}$  в молекуле **1в** воспроизводится с точностью ~0.01 Å, то в сс-pVTZ она существенно ниже, ~0.09 Å!

Таблица 3.1 – Газофазные экспериментальные (ГЭ) и рассчитанные межъядерные расстояния Si-N ( $d_{SiN}$ , Å), X-Si ( $d_{XSi}$ , Å), N-C ( $d_{NC}$ , Å) и валентный угол C-N-C ( $\angle$ CNC, °) в молекулах силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N **1а-в**<sup>*a*</sup>.

	Х	Метод	Базис	$d_{ m SiN}$	$d_{ m XSi}$	$d_{ m NC}$	∠CNC
1a	Н	$(\Gamma \mathfrak{Z})^a$		2.406(27)	_	1.443(7)	113.2(17)
		CCSD	6-31G(d)	2.393	1.478	1.464	115.6
		CCSD	6-311G(d.p)	2.425	1.465	1.461	115.9
		MP2	6-311G(d,p)	2.332	1.466	1.463	115.1
		MP2	6-311G(2d,p)	2.352	1.467	1.459	115.5
		MP2	6-311++G(d.p)	2.355	1.466	1.463	115.2
		PBE0	6-31G(d)	2.318	1.478	1.459	115.4
		PBE0	6-311G(d.p)	2.371	1.475	1.456	115.8
		PBE0	6-311++G(d,p)	2.376	1.474	1.456	115.8
		B3PW91	6-31G(d)	2.347	1.477	1.461	115.7
		B3PW91	6-311G(d,p)	2.400	1.474	1.459	116.1
		B3PW91	6-311++G(d,p)	2.405	1.473	1.459	116.1
		M06-2X	6-31G(d)	2.453	1.470	1.457	116.5
		M06-2X	6-311G(d,p)	2.535	1.465	1.454	117.1
1б	Me	$(\Gamma \Im)^{\delta}$		2.453(47)	1.853	1.458(6)	114.7(13)
		CCSD	6-31G(d)	2.515	1.864	1.459	116.6
		CCSD	6-311G(d,p)	2.525	1.857	1.457	116.8
		MP2	6-311G(d,p)	2.420	1.857	1.458	115.8
		MP2	6-311G(2d,p)	2.441	1.859	1.455	116.2
		MP2	6-311++G(d,p)	2.458	1.857	1.458	116.0
		MP2	cc-pVTZ	2.371	1.863	1.456	115.4
		PBE0	6-31G(d)	2.461	1.863	1.452	116.5
		PBE0	6-311G(d,p)	2.502	1.854	1.450	116.9
		PBE0	6-311++G(d,p)	2.520	1.853	1.450	117.0
		B3PW91	6-31G(d)	2.501	1.866	1.454	116.9
		B3PW91	6-311G(d,p)	2.533	1.857	1.452	117.1
		B3PW91	6-311++G(d,p)	2.558	1.856	1.452	117.3
		M06-2X	6-31G(d)	2.686	1.854	1.447	118.6
		M06-2X	6-311G(d,p)	2.700	1.847	1.448	118.6
1в	F	$(\Gamma \Im)^{e}$		2.324(14)	1.568(6)	1.481(8)	115.0(3)
		CCSD	6-31G(d)	2.322	1.612	1.468	115.1
		CCSD	6-311G(d,p)	2.324	1.605	1.466	115.2
		MP2	6-311G(d,p)	2.276	1.611	1.466	114.8
		MP2	6-311G(2d,p)	2.312	1.600	1.461	115.3
		MP2	6-311++G(d,p)	2.276	1.616	1.467	114.8
		MP2	cc-pVTZ	2.233	1.606	1.463	114.5
		PBE0	6-31G(d)	2.287	1.604	1.461	115.3
		PBE0	6-311G(d,p)	2.293	1.609	1.460	115.3
		PBE0	6-311++G(d,p)	2.277	1.614	1.461	115.2
		B3PW91	6-31G(d)	2.323	1.607	1.464	115.6
		B3PW91	6-311G(d,p)	2.321	1.612	1.463	115.6
		B3PW91	6-311++G(d,p)	2.304	1.616	1.464	115.4
		M06-2X	6-31G(d)	2.370	1.599	1.461	115.9
		M06-2X	6-311G(d,p)	2.352	1.605	1.462	115.7

<sup>*a*</sup> Данные газовой электронографии (ГЭ) взяты из работ [81,84,85].

Важно подчеркнуть, что точность определения экспериментального газофазного межъядерного расстояния Si…N в молекуле 1-метилсилатрана 16 значительно ниже, чем в 1-гидро- 1а и 1-фторсилатране 1в, так как амплитуда колебаний SiN при обработке данных газовой электронографии для 16 [84], в отличие от 1а и 1в, не оптимизировалась. Поэтому принципиальным моментом при выборе адекватного метода расчёта геометрии 1 является, в первую очередь, воспроизведение с приемлемой точностью ~0.01-0.03 Å [321] газофазных экспериментальных значений длины координационного контакта Si←N в структурах 1а и 1в.

С этой задачей успешно справились (рис. 3.1, табл. 3.1) только три метода: CCSD в базисах 6-31G(d) и 6-311G(d,p), B3PW91/6-311G(d,p) и PBE0/6-311G(d,p). Однако при этом для молекулы MeSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N значения  $d_{SiN}$ (CCSD),  $d_{SiN}$ (B3PW91) и  $d_{SiN}$ (PBE0) превышают  $d_{SiN}$ (ГЭ) на 0.05 и более ангстрем. Столь большое различие в величинах  $d_{SiN}$  в этом случае можно разумно, с учётом вышесказанного, объяснить тем, что предсказанное методами CCSD, B3PW91 и PBE0 значение  $d_{SiN} \sim 2.50$  Å для 16 является более точным, чем общепринятое  $d_{SiN}$ (ГЭ)  $\sim 2.45$  Å [84] (уместно подчеркнуть, что при анализе данных ГЭ для 16, авторы [84] не исключали, как вероятное, и значение  $d_{SiN}$  в окрестности пика при  $\sim 2.5$  Å). Действительно, имеется три близко расположенных пика на расстоянии друг от друга более чем 0.05 Å в окрестности 2.5 Å в функции радиального распределения 16 (см. рис. 3 в работе [84]), так что экспериментальная неточность составляет, по-видимому, как минимум 0.05 Å. Поэтому результаты расчета, представленные здесь, согласуются с этой неточностью.

О необходимости корректировки  $d_{SiN}(\Gamma \Im)$  в случае **16** свидетельствует и сопоставление рассчитанного и найденного экспериментально [4], к сожалению, только для 1-метилсилатрана, газофазного значения химического сдвига азота  $\delta_N$ . Действительно, рассчитанные методом GIAO в рамках расчётных схем MP2/6-311++G(2d,p)//CCSD/6-31G(d) и MP2/6-311++G(2d,p)//CCSD/6-311G(d,p) значения  $\delta_N$  для **16** (-370.7 и -370.4 м.д., соответственно) практически совпадают с  $\delta_N$ (эксп)

= -370.7 м.д. Напротив, для MP2/6-311G(2d,p) геометрии **16** (см. табл. 3.1), которая очень хорошо поддерживает  $d_{SiN}(\Gamma \Im)$ , наблюдается заметное ~2 м.д. различие определённого методом GIAO MP2/6-311++G(2d,p) значения  $\delta_N$  (-372.3 м.д.) и  $\delta_N(\Im$ ксп).



Рис. 3.1 – Избранные экспериментальные (ГЭ) и рассчитанные методами ВЗРW91/6-311G(d,p) (курсив) и CCSD/6-311G(d,p) (жирный шрифт) длины связей (Å) для силатранов **1а-в**.

Отметим, что включение диффузионных функций для тяжёлых и лёгких атомов в базисные наборы методов B3PW91 и PBE0 привело (см. табл. 3.1) в случае 1-гидросилатрана к незначительному изменению  $d_{SiN}$  (~0.007 Å), а в случае 1-фторсилатрана – к увеличению различия рассчитанных и экспериментального значений  $d_{SiN}$  на ~0.03 Å. На MP2 уровне теории переход от 6-311G(d,p) к 6-311++G(d,p) базису не влияет на  $d_{SiN}$  в 1в и улучшает согласие этого расстояния с данными ГЭ для 1а на 0.02 Å.

# **3.2.** Влияние растворителя на геометрию и химический сдвиг азота молекул силатранов

Влияние растворителя на геометрию **1а-в** оценивалось в рамках: (*a*) континуальных моделей COSMO [322,323], C-PCM [324,325]; (*б*) в дискретной
модели сольватации («супермолекулярный» (SM) или «кластерный» подход [269]) с явным включением молекул растворителя; (в) в комбинированной модели SM + C-PCM. В моделях (б) и (в) энергия образования,  $\Delta E_{\kappa}$ , комплексов **1а-в** с молекулами хлороформа и метанола определялась как разность их электронных энергий и исходных компонент с учётом энергии нулевых колебаний (ZPE) и ошибки суперпозиции базисного набора (BSSE) [326,327]. Свободная энергия Гиббса процесса комплексообразования,  $\Delta G_{\kappa}$ , вычислялась при 298.15 и 160°К. Значения  $\Delta E_{\kappa}$  и  $\Delta G_{\kappa}$  рассчитывались на B3PW91/6-311G(d,p)//B3PW91/6-311G(d,p) и MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3PW91/6-311G(d,p) (расчёт в точке) уровнях теории. ZPE и термическая поправка к  $\Delta E_{\kappa}$  оценивались методом B3PW91/6-311G(d,p).

Изучать влияние растворителя на геометрию силатранов **1а**-в на CCSD уровне теории с использованием общедоступных программ технически невозможно. Поэтому с этой целью мы привлекли методы B3PW91/6-311G(d,p) и PBE0/6-311G(d,p). Они, как было сказано выше, обеспечивают (табл. 3.1) с приемлемой точностью для всех трёх газофазных структур **1а**-в согласие со значениями  $d_{SiN}$  (CCSD).

Независимо от природы заместителя X силатраны XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N содержат, как минимум, три доступных основных центра (атомы кислорода). Поэтому неоднократно высказывалось предположение [12,328-331], что с протонодонорными растворителями они могут образовывать Н-комплексы. Приводились доводы, основанные на данных методов ИК спектроскопии [330] и диэлектрических потерь [329], а также на сопоставлении дипольных моментов силатранов 1 в бензоле, хлороформе и этилацетате [12] о формировании силатранами комплексов с хлороформом или дейтерометанолом при комнатных температурах. Вместе с тем, образцы силатранов 1 часто содержат примеси (например, ОТ исходных триалканоламинов И продуктов ИХ неполного силилирования) [4,131,135]. Поэтому требуется особая осторожность при изучении специфической сольватации 1. Из литературы известно, что

игнорирование этого обстоятельства, т.е. чистоты силатранов, может приводить к неверным заключениям о их комплексообразовании с протонодонорами [332].

По данным наших расчётов, при взаимодействии **1а-в** с хлороформом (см. примеры на рис. 3.2-3.4) и метанолом (см. рис. 3.5), формируются ассоциаты состава 1:1 и 1:2, стабилизированные водородными связями О…H-С или О…H-О, а в случае **1**в – бифуркационной (трёхцентровой) связью F…H…O. Об этом свидетельствует существенное превышение суммы ВДВ радиусов атомов O(F) и H (~2.7 Å) над длиной контактов О…H и F…H.



Рис. 3.2 – Оптимизированные методом B3PW91/6-311G(d,p) геометрии комплексов **1a**·CHCl<sub>3</sub>, **1a**·2CHCl<sub>3</sub> и **1b**·CHCl<sub>3</sub> в модели SM и энергии (в ккал/моль) их образования (в скобках приведены MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3PW91/6-311G(d,p) значения  $\Delta E_{\kappa}$  и  $\Delta G_{\kappa}$ ).

Энергия образования сольватов (**1а-в**)·CHCl<sub>3</sub> и (**1а-в**)·CH<sub>3</sub>OH (рис. 3.2-3.5) относительно небольшая по абсолютной величине и слабо зависит от природы заместителя X у атома кремния.

При учёте как кислотных, так и полярных свойств рассматриваемых растворителей наблюдается ослабление взаимодействия **1а-1в** с хлороформом и

метанолом (см. рис. 3.2-3.5). Например, если в газовой фазе (супермолекулярная модель, SM) величина  $|\Delta E_{\kappa}|$  для **1**а·CHCl<sub>3</sub> составляет, согласно MP2/6-311++G(3df,3pd) расчётам в точке, 5.4 ккал/моль, то в гибридной модели (SM + C-PCM) она уменьшается до 4.7 ккал/моль. Ориентируясь на значения  $d_{SiN}$  (см. табл. 3.2-3.4, рис. 3.2, 3.3) можно сделать вывод, что координация Si $\leftarrow$ N в молекулах **1**а-в при включении их в ассоциаты с H-кислотами становится существенно сильнее.



	1a·C	$HCl_3$	<b>16</b> ·C	$HCl_3$	<b>1B</b> ·CHCl <sub>3</sub>		
	SM	SM+PCM	SM	SM+PCM	SM	SM+PCM	
$\Delta E_{\kappa}$ :	-2.8 (-5.4)	-2.2 (-4.7)	-2.3 (-5.7)	-1.7 (-5.3)	-2.9 (-6.3)	-2.5 (-5.5)	
$\Delta G_{\kappa}^{298.15\mathrm{K}}$ :	4.7 (2.1)	5.8 (3.6)	5.8 (2.5)	7.7 (4.3)	4.2 (0.8)	5.1 (2.1)	
$\Delta G_{ extsf{k}}^{160 extsf{K}}$ :	1.5 (-1.1)	2.3 (0.0)	2.3 (-1.1)	3.6 (0.1)	1.1 (-2.2)	1.8 (-1.1)	

Рис. 3.3 – Оптимизированные методом B3PW91/6-311G(d,p) геометрии комплексов силатранов **1а-в** с молекулой CHCl<sub>3</sub> в модели SM и в гибридной модели SM + C-PCM (жирный шрифт), а также энергии (ккал/моль) их образования (в скобках приведены MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3PW91/6-311G(d,p) значения  $\Delta E_{\kappa}$  и  $\Delta G_{\kappa}$ ).





1a.2CHCl<sub>3</sub>



1B-2CHCl<sub>3</sub>

	1a·2CHCl <sub>3</sub>		<b>16</b> ·2C	CHCl <sub>3</sub>	<b>1</b> в·2СНСl <sub>3</sub>		
	SM	SM+PCM	SM	SM+PCM	SM	SM+PCM	
$\Delta E_{\kappa}$ :	-5.3 (-10.6)	-4.1 (-9.3)	-4.4 (-11.5)	-3.5 (-10.7)	-5.6 (-12.5)	-4.4 (-10.5)	
$\Delta G_{\kappa}^{298.15\mathrm{K}}$ :	9.2 (3.9)	12.4 (7.2)	11.5 (4.4)	15.0 (7.8)	8.9 (2.1)	12.0 (5.9)	
$\Delta G_{ extsf{k}}^{ extsf{160K}}$ :	3.1 (-2.3)	5.3 (0.1)	4.6 (-2.5)	7.0 (-0.3)	2.7 (-4.1)	5.0 (-1.1)	

Рис. 3.4 – Оптимизированные методом B3PW91/6-311G(d,p) геометрии комплексов силатранов **1а-в** с двумя молекулами CHCl<sub>3</sub> в модели SM и в гибридной модели SM + C-PCM (жирный шрифт), а также энергии (ккал/моль) их образования (в скобках приведены MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3PW91/6-311G(d,p) значения  $\Delta E_{\kappa}$  и  $\Delta G_{\kappa}$ ).



Рис. 3.5 – Оптимизированные методом B3PW91/6-311G(d,p) геометрии комплексов силатранов **1а-в** с молекулой CH<sub>3</sub>OH в модели SM и в гибридной модели SM + C-PCM (жирный шрифт), а также энергии (ккал/моль) их образования (в скобках приведены MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3PW91/6-311G(d,p) значения  $\Delta E_{\kappa}$  и  $\Delta G_{\kappa}$ ).

Судя по положительным значениям  $\Delta G_{\kappa}$ , комплексы **1а-в** с CHCl<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>OH любого состава при нормальных условиях являются нестабильными (рис. 3.2). Однако при низких температурах, например, при T=160 K, они могут, согласно MP2/6-311++G(3df,3pd) расчётам в точке, быть устойчивыми (рис. 3.2). Отметим, что при T=160 K было зафиксировано (PCA) образование комплекса

диацетиленового силатрана (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-C≡C-C≡C-Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N с хлороформом [333].

Таблица 3.2 – Межъядерные расстояния SiN ( $d_{SiN}$ , Å), X-Si ( $d_{XSi}$ , Å), Si-O ( $d_{SiO}$ , Å), валентный угол O-Si-O ( $\angle$ OSiO, °), степень пентакоординации атома кремния ( $\eta_a$ , %) 1-гидросилатрана в газовой фазе, растворах и кристалле.<sup>*a*</sup>

среда	метод	$d_{ m SiN}$	$d_{ m HSi}$	$d_{ m SiO}$	∠OSiO	$\eta_{\mathrm{a}}$
газ	B3PW91	2.400	1.474	1.677	116.6	45
газ	PBE0	2.371	1.475	1.675	116.8	46
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM B3PW91	2.209	1.486	1.687	118.4	63
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM PBE0	2.191	1.487	1.685	118.5	64
CHCl <sub>3</sub>	COSMO B3PW91	2.199	1.485	1.689	118.5	64
CHCl <sub>3</sub>	COSMO PBE0	2.181	1.486	1.686	118.6	64
CH <sub>3</sub> OH	C-PCM B3PW91	2.164	1.491	1.690	118.8	68
CH <sub>3</sub> OH	C-PCM PBE0	2.151	1.492	1.687	118.8	68
CH <sub>3</sub> OH	COSMO B3PW91	2.142	1.493	1.692	119.0	70
CH <sub>3</sub> OH	COSMO PBE0	2.127	1.494	1.689	119.0	70
ДМСО	C-PCM B3PW91	2.165	1.491	1.690	118.8	68
ДМСО	C-PCM PBE0	2.151	1.492	1.687	118.8	68
ДМСО	COSMO B3PW91	2.133	1.493	1.693	119.0	70
ДМСО	COSMO PBE0	2.124	1.494	1.689	119.0	71
кристаллб	PCA	2.088	1.38	1.659(4)	-	-

<sup>*а*</sup> Все расчёты проводились в базисе 6-311G(d,p). <sup>*б*</sup>Данные [80].

Таким образом, реалистичное описание строения **1а-в** в растворах при комнатной температуре возможно, по всей видимости, в рамках моделей неспецифической сольватации.<sup>16</sup> Об этом свидетельствует близкая к идеальной линейная взаимосвязь (рис. 3.6) жидкофазных экспериментальных,  $\delta_N^{,w.\phi.}$ (эксп), и рассчитанных,  $\delta_N^{,w.\phi.}$ (теор), химических сдвигов азота **1а-в**. Её можно получить (табл. 3.5-3.7), если при вычислении  $\delta_N^{,w.\phi.}$  в приближениях GIAO и IGLO

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> Подобный вывод был сделан раннее [67] при анализе корреляционных уравнений Тафта-Камлета и Пальма-Коппеля, которые служат для описания влияния растворителя на разнообразные физико-химические свойства соединений [334].

использовать как B3PW91/6-311G(d,p), так и PBE0/6-311G(d,p) геометрии **1а-в**, найденные в континуальных моделях C-PCM или COSMO (рис. 3.6 и А.1).

Таблица 3.3 – Межъядерные расстояния SiN ( $d_{SiN}$ , Å), X-Si ( $d_{XSi}$ , Å), Si-O ( $d_{SiO}$ , Å), валентный угол O-Si-O ( $\angle$ OSiO, °), степень пентакоординации атома кремния ( $\eta_a$ , %) 1-метилсилатрана в газовой фазе, растворах и кристалле.<sup>*a*</sup>

среда	метод	$d_{ m SiN}$	$d_{ m CSi}$	$d_{ m SiO}$	∠OSiO	$\eta_{ m a}$
газ	B3PW91	2.533	1.857	1.676	114.8	32
газ	PBE0	2.502	1.854	1.673	115.1	33
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM B3PW91	2.320	1.872	1.688	117.2	51
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM PBE0	2.292	1.869	1.686	117.4	52
CHCl <sub>3</sub>	COSMO B3PW91	2.315	1.871	1.689	117.3	51
CHCl <sub>3</sub>	COSMO PBE0	2.285	1.869	1.687	117.5	53
CH <sub>3</sub> OH	C-PCM B3PW91	2.267	1.878	1.691	117.8	56
CH <sub>3</sub> OH	C-PCM PBE0	2.243	1.875	1.689	117.9	57
CH <sub>3</sub> OH	COSMO B3PW91	2.243	1.878	1.693	118.0	58
CH <sub>3</sub> OH	COSMO PBE0	2.225	1.875	1.691	118.0	58
ДМСО	C-PCM B3PW91	2.266	1.878	1.691	117.8	56
ДМСО	C-PCM PBE0	2.243	1.875	1.689	117.9	57
ДМСО	COSMO B3PW91	2.239	1.879	1.694	118.0	58
ДМСО	COSMO PBE0	2.221	1.875	1.691	118.1	59
кристаллб	PCA	2.160	1.880	1.679	118.6	65

<sup>*а*</sup> Все расчёты проводились в базисе 6-311G(d,p). <sup>*б*</sup> Данные [86].

На качество корреляции  $\delta_N^{, *.\phi.}$ (эксп) и  $\delta_N^{, *.\phi.}$ (теор) заметно влияет выбор метода получения волновой функции для  $\delta_N^{\text{ж.ф.}}$  (теор) (см. табл. 3.5-3.7). достигаются с GIAO PBE0. Наилучшие результаты B3PW91 и IGLO РВЕ0/IGLOIII функциями. Причем, различие в GIAO DFT значениях  $\delta_N^{\text{ж.ф.}}$ (теор) для базисов 6-311++G(2d,p) и 6-311++G(2d,2p) не превышает 0.7 м.д.. Несколько ниже результативность GIAO и IGLO B3LYP расчётных схем. Отметим, что для  $\delta_{N}^{\Gamma.\varphi.}$ (GIAO фазе значение MP2/6-1-метилсилатрана газовой В 311++G(2d,p)//ВЗРW91/6-311G(d,p)) отличается от  $\delta_N^{r.\phi}$ (эксп) = -370.7 м.д. на 3.3 м.д, а растворе хлороформа  $\delta_N^{,\mathrm{ж},\mathrm{\phi}.}$  (C-PCM GIAO MP2/6-311++G(2d,p)//B3PW91/6311G(d,p)) превышает по абсолютной величине  $\delta_N^{,\mathrm{w.}\phi}$  (эксп) = -359.4 м.д. на 5.1 м.д.

Таблица 3.4 – Межъядерные расстояния SiN ( $d_{SiN}$ , Å), X-Si ( $d_{XSi}$ , Å), Si-O ( $d_{SiO}$ , Å), валентный угол O-Si-O ( $\angle$ OSiO, °), степень пентакоординации атома кремния ( $\eta_a$ , %) 1-фторсилатрана в газовой фазе, растворах и кристалле.<sup>*a*</sup>

среда	метод	$d_{ m SiN}$	$d_{ m FSi}$	$d_{ m SiO}$	∠OSiO	$\eta_{ m a}$
газ	B3PW91	2.321	1.612	1.666	117.6	54
газ	PBE0	2.293	1.609	1.664	117.8	55
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM B3PW91	2.150	1.637	1.674	119.1	72
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM PBE0	2.134	1.633	1.672	119.1	72
CHCl <sub>3</sub>	COSMO B3PW91	2.141	1.637	1.675	119.1	72
CHCl <sub>3</sub>	COSMO PBE0	2.128	1.633	1.673	119.2	73
CH <sub>3</sub> OH	C-PCM B3PW91	2.115	1.645	1.676	119.3	76
CH <sub>3</sub> OH	C-PCM PBE0	2.100	1.641	1.673	119.4	76
CH <sub>3</sub> OH	COSMO B3PW91	2.092	1.649	1.678	119.4	78
CH <sub>3</sub> OH	COSMO PBE0	2.080	1.645	1.675	119.5	78
ДМСО	C-PCM B3PW91	2.114	1.645	1.676	119.3	76
ДМСО	C-PCM PBE0	2.100	1.641	1.673	119.4	76
ДМСО	COSMO B3PW91	2.091	1.649	1.678	119.5	78
ДМСО	COSMO PBE0	2.078	1.645	1.675	119.5	79
кристаллб	РСА	2.042(1)	1.622(1)	1.645(2)	119.5(5)	79

<sup>*а*</sup> Все расчёты проводились в базисе 6-311G(d,p); <sup>*б*</sup> Данные [83].

Переход высокополярных (дипольный момент больше 4.5 Дебай) молекул **1а-в** из газовой фазы в раствор (независимо от используемой континуальной модели) любой полярности и далее в кристаллическое состояние (табл. 3.1-3.4) в наибольшей степени затронул структурные параметры координационного центра XSiO<sub>3</sub>N (в особенности  $d_{SiN}$ ).<sup>17</sup> При этом наблюдается (табл. 3.2-3.4) последовательное укорочение дативного контакта Si $\leftarrow$ N:

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Как правило, различие между газофазными и жидкофазными или твёрдофазным длинами связей и значениями валентных углов  $\alpha$ , не принадлежащих кремниевому полиэдру **1а-в**, является сравнительно небольшим, например:  $\Delta d^{\Gamma.\varphi.-\varkappa.\varphi.} = d^{\Gamma.\varphi.} - d^{\varkappa.\varphi.} < 0.02$  Å;  $\Delta \alpha^{\Gamma.\varphi.-\varkappa.\varphi.} = \alpha^{\Gamma.\varphi.-\alpha^{\varkappa.\varphi.} < 3^{\circ}}$ .

$$d_{\mathrm{SiN}}^{\mathrm{r.\phi.}} > d_{\mathrm{SiN}}^{\mathrm{w.\phi.}} > d_{\mathrm{SiN}}^{\mathrm{r.\phi.}}$$
(3.2)

и возрастание степени тригонально-бипирамидальной пентакоординации атома кремния:  $\eta_a(ras) < \eta_a$  (раствор)  $< \eta_a(кристалл)$ . Важно отметить хорошее согласие жидкофазных геометрических параметров **1а-в**, рассчитанных методами РВЕ0 и ВЗРW91. Максимальное различие в длинах связей для них составляет 0.02 Å. Поэтому привлечение любого из этих двух методов приводит к полностью согласующимся результатам нижеприведённого анализа чувствительности структуры **1а-в** к эффектам среды.



Рис 3.6 -("идеальная" представлена Взаимосвязь сплошной линией)  $\delta_{N}^{*.\phi}$  (reop),  $\delta_{N}^{*.\phi}$  (эксп), экспериментальных, вычисленных, И значений химических сдвигов азота силатранов 1а-1в в растворах хлороформа (П), метанола (о) и диметилсульфоксида ( $\Delta$ ). Расчёт  $\delta_N^{\text{ж.ф.}}$  проводился: (*a*) в приближении C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p)//B3PW91/6-311G(d,p)); (б) в приближении COSMO IGLO PBE0/IGLOIII//PBE0/6-311G(d,p)).

Как и следовало ожидать [4], в любом фазовом состоянии соединений **1а-в** (см. табл. 3.1-3.4), присущее им связывание Si $\leftarrow$ N, судя по значениям  $d_{SiN}$ , усиливается с увеличением электроотрицательности заместителя X (Me < H < F):

$$16 < 1a < 1B.$$
 (3.3)

Для гипервалентных соединений кремния с ТБП ориентацией связей Si<sup>V</sup> теоретически обоснованным и экспериментально подтверждённым является

антибатный характер взаимного влияния двух аксиальных связей [4,10,43,57,335,336]. Применительно к силатранам это означает, что в трёхцентровом четырёхэлектронном (3с-4е) аксиальном фрагменте X-Si←N упрочнение, по каким-либо причинам, связи Si←N должно сопровождаться ослаблением связи X-Si. На этом основании мы вправе были ожидать с учётом (3.2), что

$$d_{\text{SiX}}^{\Gamma,\phi.} < d_{\text{SiX}}^{\#,\phi.} < d_{\text{SiX}}^{\#,\phi.}$$
(3.4)

Действительно (табл. 3.3-3.4), для **16** и **1в** имеем:  $d_{\text{SiC}}^{\text{г.ф.}} < d_{\text{SiC}}^{\text{г.ф.}}$ ;  $d_{\text{SiF}}^{\text{г.ф.}} < d_{\text{SiF}}^{\text{г.ф.}}$ ;  $d_{\text{SiF}}^{\text{г.ф.}}$ ;  $d_{\text{SiF}}^{\text{г.φ.}}$ ;  $d_{\text{SiF}}^{\text{
.φ.}}$ ;

В рамках привлекаемых континуальных моделей жидкофазные величины  $d_{\text{SiF}}$  **1в** превышают твёрдофазные, т.е., вопреки (3.4),  $d_{\text{SiF}}^{\text{ж.ф.}} > d_{\text{SiF}}^{\text{т.ф.}}$ . По всей видимости, одной из причин этому является, как отмечалось выше (см. табл. 3.1), существенная недооценка в расчётах (на любом из используемых уровней теории) связывания Si-F в **1в**. Напротив, в случае 1-метилсилатрана **1б** (табл. 3.3), в согласии с (3.4), значения  $d_{\text{SiC}}^{\text{ж.ф.}} < d_{\text{SiC}}^{\text{т.ф.}}$ .

Чувствительность химического сдвига азота,  $\delta_{\rm N}$ , и длины дативного контакта Si $\leftarrow$ N,  $d_{\rm SiN}$ , внутримолекулярных комплексов **1а**-в к их переходу из жидкой фазы в кристалл и из малополярного раствора CHCl<sub>3</sub> в высокополярный ДМСО (т.е. абсолютные величины изменений  $\delta_{\rm N}$  и  $d_{\rm SiN}$  при варьировании внешнего окружения:  $\Delta \delta_{\rm N} = |\delta_{\rm N}^{\rm cpeda\,1} - \delta_{\rm N}^{\rm cpeda\,2}|$ ;  $\Delta d_{\rm SiN} = |d_{\rm SiN}^{\rm cpeda\,1} - d_{\rm SiN}^{\rm cpeda\,2}|$ ) возрастает согласовано (табл. 3.8) следующим образом:

 $\Delta \delta_{\rm N}, \Delta d_{\rm SiN}$ : **1**в (X = F) < **1**а (X = H) < **16** (X = Me) (3.5) В этом случае для оценки  $\Delta \delta_{\rm N}$  и  $\Delta d_{\rm SiN}$  можно безоговорочно использовать как имеющиеся рассчитанные ( $\delta_{\rm N}^{\text{ж.ф.}}; d_{\rm SiN}^{\text{к.ф.}}$ ), так и экспериментальные ( $\delta_{\rm N}^{\text{к.ф.}}; \delta_{\rm N}^{\text{т.ф.}}; d_{\rm SiN}^{\text{т.ф.}}$ ) значения  $\delta_{\rm N}$  и  $d_{\rm SiN}$  (табл. 3.2-3.7).

Таблица 3.5 – Рассчитанные ( $\delta_N^{\text{теор}}$ , м.д.) и экспериментальные ( $\delta_N^{\text{эксп}}$ , м.д.) химические сдвиги азота молекулы 1-гидросилатрана в газовой фазе, растворах и кристалле<sup>*a*</sup>.

среда	модель	$\delta_{ m N}^{ m reop}$	$\delta_{\!\mathrm{N}}^{_{\mathfrak{I}\!KCII}}$
газ	GIAO MP2/6-311++G(2d,p)//CCSD/6-31G(d)	-365.7	-
газ	GIAO MP2/6-311++G(2d,p)//CCSD/6-311G(d,p)	-366.3	-
газ	GIAO PBE0/6-311++G(2d,p)// B3PW91	-363.2	-
газ	GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p)// B3PW91	-363.9	-
газ	IGLO PBE0/IGLOIII// B3PW91	-364.9	-
газ	GIAO PBE0/6-311++G(2d,p)//PBE0	-362.7	-
газ	GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p)//PBE0	-363.4	-
газ	IGLO PBE0/IGLOIII//PBE0	-364.5	-
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d, p) // B3PW91	-354.6	-354.4
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p) // B3PW91	-355.0	-354.4
CHCl <sub>3</sub>	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// B3PW91	-355.9	-354.4
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,p)//PBE0	-355.2	-354.4
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p)//PBE0	-355.7	-354.4
CHCl <sub>3</sub>	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// PBE0	-356.2	-354.4
MeOH	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p) // B3PW91	-353.5	-
MeOH	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// B3PW91	-353.5	-
MeOH	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p)//PBE0	-354.0	-
MeOH	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// PBE0	-354.0	-
ДМСО	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p) // B3PW91	-353.4	-353.0
ДМСО	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// B3PW91	-353.1	-353.0
ДМСО	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p)//PBE0	-354.0	-353.0
ДМСО	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// PBE0	-353.9	-353.0
кристалл		-	-351.6

<sup>*a*</sup> Оптимизация геометрии проводилась методами B3PW91 и PBE0 с использованием базисного набора 6-311G(d,p). Экспериментальные значения δ<sub>N</sub> взяты из работ [4,69,337].

Таблица 3.6 – Рассчитанные ( $\delta_N^{\text{теор}}$ , м.д.) и экспериментальные ( $\delta_N^{\text{эксп}}$ , м.д.) химические сдвиги азота молекулы 1-метилсилатрана в газовой фазе, растворах и кристалле<sup>*a*</sup>.

среда	модель	$\delta_{ m N}^{ m calc}$	$\delta_{ m N}^{ m exp}$
газ	GIAO MP2/6-311++G(2d,p)//CCSD/6-31G(d)	-370.7	-370.7
газ	<i>GIAO MP2/6-311++G(2d,p)//CCSD/6-311G(d,p)</i>	-370.4	-370.7
газ	<i>GIAO MP2/6-311++G(2d,p)//MP2/6-311G(2d,p)</i>	-372.3	-370.7
газ	GIAO MP2/6-311++G(2d,p) // B3PW91	-374.0	-370.7
газ	GIAO PBE0/6-311++G(2d,p) // B3PW91	-369.5	-370.7
газ	GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p) // B3PW91	-370.2	-370.7
газ	IGLO PBE0/IGLOIII// B3PW91	-371.2	-370.7
газ	GIAO PBE0/6-311++G(2d,p)//PBE0	-369.0	-370.7
газ	GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p)//PBE0	-369.7	-370.7
газ	IGLO PBE0/IGLOIII//PBE0	-370.7	-370.7
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM GIAO MP2/6-311++G(2d,p) // B3PW91	-364.5	-359.4
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,p) // B3PW91	-359.5	-359.4
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p) // B3PW91	-359.9	-359.4
CHCl <sub>3</sub>	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// B3PW91	-361.0	-359.4
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d, p)//PBE0	-359.5	-359.4
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p)//PBE0	-359.9	-359.4
CHCl <sub>3</sub>	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// PBE0	-360.6	-359.4
MeOH	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p) // B3PW91	-357.6	-356.8
MeOH	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// B3PW91	-357.7	-356.8
MeOH	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p)//PBE0	-357.8	-356.8
MeOH	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// PBE0	-358.0	-356.8
ДМСО	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p) // B3PW91	-357.6	-356.4
ДМСО	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// B3PW91	-357.5	-356.4
ДМСО	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p)//PBE0	-357.8	-356.4
ДМСО	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// PBE0	-357.8	-356.4
кристалл		-	-355.6

<sup>*a*</sup> Оптимизация геометрии проводилась методами B3PW91 и PBE0 с использованием базисного набора 6-311G(d,p). Экспериментальные значения δ<sub>N</sub> взяты из работ [4,69,337].

Таблица 3.7 – Рассчитанные ( $\delta_N^{\text{теор}}$ , м.д.) и экспериментальные ( $\delta_N^{\text{эксп}}$ , м.д.) химические сдвиги азота молекулы 1-фторсилатра в газовой фазе, растворах и кристалле<sup>*a*</sup>.

среда	модель	$\delta_{\!\mathrm{N}}^{\mathrm{reop}}$	$\delta_{\!\mathrm{N}}^{_{ m 5 K C II}}$
газ	GIAO MP2/6-311++G(2d,p)//CCSD/6-31G(d)	-359.2	-
газ	GIAO MP2/6-311++G(2d,p)//CCSD/6-311G(d,p)	-358.9	-
газ	GIAO PBE0/6-311++G(2d,p) // B3PW91	-355.7	-
газ	GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p) // B3PW91	-356.4	-
газ	IGLO PBE0/IGLOIII// B3PW91	-357.6	-
газ	GIAO PBE0/6-311++G(2d,p)//PBE0	-355.8	-
газ	GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p)//PBE0	-356.3	-
газ	IGLO PBE0/IGLOIII// PBE0	-357.4	-
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d, p) // B3PW91	-348.5	-349.3
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p) // B3PW91	-349.0	-349.3
CHCl <sub>3</sub>	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// B3PW91	-349.8	-349.3
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,p)//PBE0	-349.2	-349.3
CHCl <sub>3</sub>	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p)//PBE0	-349.7	-349.3
CHCl <sub>3</sub>	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// PBE0	-350.6	-349.3
MeOH	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p) // B3PW91	-347.8	-348.7
MeOH	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// B3PW91	-348.1	-348.7
MeOH	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p)//PBE0	-348.6	-348.7
MeOH	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// PBE0	-349.1	-348.7
ДМСО	C-PCM GIAO MP2/6-311++G(2d,2p) // B3PW91	-354.9	-348.4
ДМСО	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p) // B3PW91	-347.8	-348.4
ДМСО	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// B3PW91	-348.1	-348.4
ДМСО	C-PCM GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p)//PBE0	-348.6	-348.4
ДМСО	COSMO IGLO PBE0/IGLOIII// PBE0	-349.0	-348.4
кристалл		-	-348.3

<sup>*а*</sup> Оптимизация геометрии проводилась методами B3PW91 и PBE0 с использованием базисного набора 6-311G(d,p). Экспериментальные значения  $\delta_N$  взяты из работ [4,69].

Таблица 3.8 – Рассчитанные и экспериментальные интервалы изменения длины связи Si $\leftarrow$ N ( $\Delta d_{SiN}$ , Å) и химического сдвига азота ( $\Delta \delta_N$ , м.д.) молекул силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N при переходе из кристалла в газовую фазу и в раствор CHCl<sub>3</sub>, а также из сильнополярного раствора (ДМСО) в слабополярный (хлороформ).<sup>*a*</sup>

модель	$\Delta d_{ m SiN}$	$\Delta\delta_{ m N}$	$\Delta d_{ m SiN}$	$\Delta\delta_{ m N}$	$\Delta d_{ m SiN}$	$\Delta\delta_{ m N}$
	г.фт.ф.	г.ф-т.ф.	CHCl <sub>3</sub> -	CHCl <sub>3</sub> -	СНСl <sub>3</sub> -т.ф.	CHCl <sub>3</sub> -т.ф.
			ДМСО	ДМСО		
эксп.	0.293	-15.1	-	-3.0 <sup>6</sup>	-	-3.8
эксп.	0.318	-	-	-1.4 <sup>6</sup>	-	-2.8
эксп.	0.282	-	-	$-0.9^{\tilde{o}}$	-	-1.0
GIAO MP2	0.355 <sup>e</sup>	-15.1 <sup>e</sup>	-	-	-	-
GIAO MP2	0.305 <sup>e</sup>	-14.1 <sup>e</sup>	-	-	-	-
GIAO MP2	0.280 <sup>e</sup>	-10.9 <sup>e</sup>	-	-	-	-
C-PCM GIAO	0.373 <sup>e</sup>	-14.6 <sup>e</sup>	0.054	-2.3	0.160 <sup>e</sup>	-4.3 <sup>e</sup>
C-PCM GIAO	0.312 <sup>e</sup>	-12.3 <sup>e</sup>	0.044	-1.6	0.121 <sup>e</sup>	-3.4 <sup>e</sup>
C-PCM GIAO	0.279 <sup>e</sup>	-8.1 <sup>e</sup>	0.036	-1.2	$0.108^{e}$	-0.7 <sup>e</sup>
COSMO IGLO	0.373 <sup>e</sup>	-15.6 <sup>e</sup>	0.076	-3.5	0.155 <sup>e</sup>	-5.4 <sup>e</sup>
COSMO IGLO	0.312 <sup>e</sup>	-13.3 <sup>e</sup>	0.066	-2.8	0.111 <sup>e</sup>	-4.3 <sup>e</sup>
COSMO IGLO	0.279 <sup><i>e</i></sup>	-9.3 <sup>e</sup>	0.050	-1.7	0.099 <sup>e</sup>	-1.5 <sup>e</sup>
	модель эксп. эксп. эксп. <i>GIAO MP2</i> <i>GIAO MP2</i> <i>GIAO MP2</i> <i>GIAO MP2</i> <i>C</i> -PCM GIAO C-PCM GIAO C-PCM GIAO COSMO IGLO COSMO IGLO	модель $\Delta d_{SiN}$ г.фт.ф. эксп. 0.293 эксп. 0.318 эксп. 0.282 <i>GIAO MP2</i> 0.355 <sup>e</sup> <i>GIAO MP2</i> 0.305 <sup>e</sup> <i>GIAO MP2</i> 0.280 <sup>e</sup> C-PCM GIAO 0.373 <sup>e</sup> C-PCM GIAO 0.312 <sup>e</sup> C-PCM GIAO 0.279 <sup>e</sup> COSMO IGLO 0.312 <sup>e</sup> COSMO IGLO 0.312 <sup>e</sup>	модель $\Delta d_{SiN}$ $\Delta \delta_N$ г.фт.ф. $\Gamma.ф$ -т.ф. эксп. 0.293 -15.1 эксп. 0.318 - эксп. 0.282 - <i>GIAO MP2</i> 0.355 <sup>6</sup> -15.1 <sup>6</sup> <i>GIAO MP2</i> 0.305 <sup>6</sup> -14.1 <sup>6</sup> <i>GIAO MP2</i> 0.280 <sup>6</sup> -10.9 <sup>6</sup> C-PCM GIAO 0.373 <sup>6</sup> -14.6 <sup>6</sup> C-PCM GIAO 0.312 <sup>6</sup> -12.3 <sup>6</sup> C-PCM GIAO 0.279 <sup>6</sup> -8.1 <sup>6</sup> COSMO IGLO 0.312 <sup>6</sup> -15.6 <sup>6</sup> COSMO IGLO 0.279 <sup>6</sup> -9.3 <sup>6</sup>	МОДЕЛЬ $\Delta d_{SiN}$ $\Delta \delta_N$ $\Delta d_{SiN}$ $\Gamma. \phi T. \phi.$ $\Gamma. \phi T. \phi.$ $\Gamma. \phi T. \phi.$ $CHCl_{3^-}$ ЭКСП. $0.293$ $-15.1$ $-$ ЭКСП. $0.318$ $ -$ ЭКСП. $0.282$ $ -$ <i>GIAO MP2</i> $0.355^{e}$ $-15.1^{e}$ $-$ <i>GIAO MP2</i> $0.305^{e}$ $-14.1^{e}$ $-$ <i>GIAO MP2</i> $0.280^{e}$ $-10.9^{e}$ $-$ <i>GIAO MP2</i> $0.280^{e}$ $-10.9^{e}$ $-$ <i>GIAO MP2</i> $0.280^{e}$ $-10.9^{e}$ $-$ <i>GIAO MP2</i> $0.280^{e}$ $-12.3^{e}$ $0.054$ C-PCM GIAO $0.312^{e}$ $-12.3^{e}$ $0.044$ C-PCM GIAO $0.279^{e}$ $-8.1^{e}$ $0.036$ COSMO IGLO $0.312^{e}$ $-13.3^{e}$ $0.066$ COSMO IGLO $0.279^{e}$ $-9.3^{e}$ $0.050$	Модель $\Delta d_{SiN}$ $\Delta \delta_N$ $\Delta d_{SiN}$ $\Delta d_{SiN}$ $\Delta \delta_N$ г.фт.ф. $\Gamma.\phi$ -т.ф. $\Gamma.\phi$ -т.ф. $CHCl_3$ - ДМСО $CHCl_3$ - ДМСОэксп. $0.293$ $-15.1$ $ -3.0^{\tilde{0}}$ эксп. $0.318$ $  -1.4^{\tilde{0}}$ эксп. $0.282$ $  -0.9^{\tilde{0}}$ <i>GIAO MP2</i> $0.355^{\tilde{6}}$ $-15.1^{\tilde{6}}$ $-$ <i>GIAO MP2</i> $0.305^{\tilde{6}}$ $-14.1^{\tilde{6}}$ $-$ <i>GIAO MP2</i> $0.280^{\tilde{6}}$ $-10.9^{\tilde{6}}$ $-$ <i>GIAO MP2</i> $0.280^{\tilde{6}}$ $-10.9^{\tilde{6}}$ $-$ <i>GIAO MP2</i> $0.305^{\tilde{6}}$ $-14.1^{\tilde{6}}$ $-$ <i>GIAO MP2</i> $0.280^{\tilde{6}}$ $-10.9^{\tilde{6}}$ $-$ <i>GIAO MP2</i> $0.280^{\tilde{6}}$ $-10.9^{\tilde{6}}$ $-$ <i>C</i> -PCM GIAO $0.373^{\tilde{6}$ $-14.6^{\tilde{6}}$ $0.054$ $-2.3$ <i>C</i> -PCM GIAO $0.312^{\tilde{6}}$ $-12.3^{\tilde{6}}$ $0.044$ $-1.6$ <i>C</i> -PCM GIAO $0.373^{\tilde{6}}$ $-15.6^{\tilde{6}}$ $0.076$ $-3.5$ COSMO IGLO $0.312^{\tilde{6}}$ $-13.3^{\tilde{6}}$ $0.066$ $-2.8$ COSMO IGLO $0.279^{\tilde{6}}$ $-9.3^{\tilde{6}}$ $0.050$ $-1.7$	Модель $\Delta d_{SiN}$ $\Delta \delta_N$ $\Delta d_{SiN}$ $\Delta \delta_N$ $\Delta \delta_N$ $\Delta d_{SiN}$ $\Gamma. \varphi T. \varphi.$ $\Gamma. \varphi T. \varphi.$ $\Gamma. \varphi T. \varphi.$ $\Gamma. \varphi T. \varphi.$ $CHCl_{3^-}$ $CHCl_{3^-}$ $CHCl_{3^-}$ ЭКСП. $0.293$ $-15.1$ $ -3.0^{\phi}$ $-$ эКСП. $0.318$ $  -1.4^{\phi}$ $-$ эКСП. $0.282$ $  -0.9^{\phi}$ $-$ <i>GIAO MP2</i> $0.355^{e}$ $-15.1^{e}$ $  -$ <i>GIAO MP2</i> $0.305^{e}$ $-14.1^{e}$ $  -$ <i>GIAO MP2</i> $0.280^{e}$ $-10.9^{e}$ $  -$ <i>GIAO MP2</i> $0.305^{e}$ $-14.1^{e}$ $  -$ <i>GIAO MP2</i> $0.280^{e}$ $-10.9^{e}$ $  -$ <i>GIAO MP2</i> $0.305^{e}$ $-14.1^{e}$ $  -$ <i>GIAO MP2</i> $0.280^{e}$ $-10.9^{e}$ $  -$ <i>GIAO MP2</i> $0.280^{e}$ $-12.1^{e}$ $  -$ <i>GIAO MP2</i> $0.280^{e}$ $-12.3^{e}$ $0.054$ $-2.3$ $0.160^{e}$ C-PCM GIAO $0.312^{e}$ $-12.3^{e}$ $0.044$ $-1.6$ $0.121^{e}$ C-PCM GIAO $0.279^{e}$ $-8.1^{e}$ $0.076$ $-3.5$ $0.155^{e}$ COSMO IGLO $0.312^{e}$ $-13.3^{e}$ $0.066$ $-2.8$ $0.111^{e}$ COSMO IGLO $0.279^{e}$ $-9.3^{e}$ $0.050$ $-1.7$ $0.099^{e}$

<sup>*a*</sup> Оптимизация геометрии молекул проведена методами B3PW91/6-311G(d,p) и CCSD/6-31G(d) (курсив). Учёт эффектов среды осуществлялся в рамках моделей C-PCM и COSMO. Расчёт жидкофазных хим. сдвигов проводился методами GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p) и IGLO PBE0/IGLOIII. Оценка интервалов проводилась относительно твёрдофазных значений  $d_{SiN} =$ 2.160 Å (X = Me) [86], 2.088 Å (X = H) [80] и 2.042 Å (X = F) [83]. <sup>*b*</sup> Экспериментальные значения  $\delta_N$  в растворах **1а-в** взяты из работ [69,337]. <sup>*b*</sup> Использовались экспериментальные твёрдофазные значения  $d_{SiN}$  и  $\delta_N$  [4].

Напротив, в случае переходов с участием изолированных состояний **1а-в** (газ — раствор или газ — кристалл) неравенства (3.5) остаются справедливыми при выполнении следующего условия: для оценки  $\Delta d_{\text{SiN}}^{\text{г.ф.-ж.ф.}}$ , т.е.  $|d_{\text{SiN}}^{\text{г.ф.}} - d_{\text{SiN}}^{\text{ж.ф.}}|$ , и  $\Delta d_{\text{SiN}}^{\text{г.ф.-т.ф.}}$  в 1-метилсилатране **16** нужно использовать (табл. 3.1 и 3.3) только ССSD, ВЗРW91 или РВЕ0 газофазные величины  $d_{\text{SiN}}$  ( $\geq 2.5$  Å). Действительно, ориентируясь при вычислении  $\Delta d_{\text{SiN}}^{\text{г.ф.-т.ф.}}$  для **16** на присущее этой молекуле

газофазное экспериментальное значение  $d_{\text{SiN}}^{\ r.\phi.} = 2.453$  Å приходим к несогласованному порядку изменения  $\Delta \delta_{\text{N}}^{\ r.\phi.-т.\phi.}$  и  $\Delta d_{\text{SiN}}^{\ r.\phi.-т.\phi.}$  в ряду **1а-в**:

$$\Delta \delta_{N}^{\Gamma,\phi,-\tau,\phi}: \mathbf{1}_{\mathbf{B}} (10.9 \text{ м.д.}) < \mathbf{1}_{\mathbf{a}} (14.1 \text{ м.д.}) < \mathbf{1}_{\mathbf{b}} (15.1 \text{ м.д.})$$
(3.6)

Значения  $\Delta \delta_N^{\Gamma, \Phi^{-T, \Phi}}$  в скобках получены с использованием экспериментальных твёрдофазных [4] и рассчитанных GIAO MP2/6-311++G(2d,p)//CCSD/6-31G(d) газофазных (табл. 3.5-3.7)  $\delta_N$  соединений **1а-в**.

Нет серьёзных оснований полагать, что при варьировании внешнего окружения силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N мы должны иметь дело с двумя (3.6) и (3.7), а не одной (3.5) зависимостями  $\Delta d_{\text{SiN}}^{\text{г.ф.-т.ф.}}$  от природы заместителя X. Поэтому, с учётом вышесказанного (см. раздел 3.1) можно сделать вывод: причиной расхождения в чувствительности молекул **1а**-в к внешним факторам, определённой, с одной стороны, по результатам структурного (РСА, ГЭ), а с другой - ЯМР <sup>15</sup>N экспериментов, является ГЭ значение  $d_{\text{SiN}}$  для **16**. Оно, согласно ССSD, ВЗРW91 и РВЕ0 расчётам, недооценено на ~0.05 Å.

Из цепочки неравенств (3.5), принимая во внимание соотношения (3.3), следует, что чем слабее координация Si $\leftarrow$ N в исходном силатране, тем больше чувствительность его не только геометрических ( $d_{SiN}$ ), но и магнитных ( $\delta_N$ ) [4] характеристик к эффекту среды<sup>18</sup>. В этой связи возникает вопрос: почему в **1а-б** при смене их агрегатного состояния или полярности растворителя соответствующие разности  $\Delta \delta_N$  и  $\Delta d_{Si-N}$  изменяются согласованно?

Для ответа на поставленный вопрос, мы, на примере переходов структур **1а-в** из газовой фазы в раствор ДМСО, проанализировали, как соотносятся полярный  $\Delta \sigma_N^{non}$  и геометрический  $\Delta \sigma_N^{seom}$  вклады в изменение экранирования ядер азота  $\Delta \sigma_N$  (3.8), а, значит, и в  $\Delta \delta_N$ , под действием растворителя.

Влияние растворителя на изотропную константу ядерного экранирования  $\sigma_N$  оценивалось в рамках континуальных моделей С-РСМ и СОЅМО как разность:

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> В общем случае зависимость чувствительности геометрии соединений пентакоординированного кремния к эффекту среды от прочности соответствующих координационных связей является, по всей видимости, нелинейной (куполообразной) [10].

$$\Delta \sigma_{\rm N} = \sigma_{\rm N}(\text{pactb};\text{pactb}) - \sigma_{\rm N}(\text{ras};\text{ras})$$
(3.8)

где  $\sigma_N(\text{раств};\text{раств})$  и  $\sigma_N(\text{газ};\text{газ})$  – соответственно, значения изотропной константы экранирования ядра азота молекул **1а-в** в растворе и в газовой фазе, рассчитанные при их жидкофазной и газофазной равновесных геометриях [266,338]. Разделение  $\Delta \sigma_N$  на прямые  $\Delta \sigma_N^{non}$  (полярный вклад) и непрямые  $\Delta \sigma_N^{seom}$  (геометрический вклад) эффекты проводилось с использованием соотношений (3.9) и (3.10) [266,338].

$$\Delta \sigma_N^{non} = \sigma_N(\text{pactb;ras}) - \sigma_N(\text{ras;ras})$$
(3.9)

$$\Delta \sigma_N^{\text{reom}} = \sigma_N(\text{pactb}; \text{pactb}) - \sigma_N(\text{pactb}; \text{ras})$$
(3.10)

где  $\sigma_N$  (раств;газ) – значения  $\sigma_N$  молекул **1а-в** в растворе, рассчитанные для их равновесной геометрии в изолированном состоянии. Прямые эффекты являются следствием возмущения под действием растворителя электронной волновой функции сольвата с геометрией, оптимизированной в газовой фазе, а непрямые – релаксации этой геометрии под влиянием растворителя.

Оказалось, что индуцированное средой изменение химического сдвига ядер азота,  $\Delta \delta_N$ , в соответствии с (3.5), определяется главным образом геометрическим  $\Delta \sigma_N^{\text{геом}}$  вкладом (рис. 3.7 и табл. А.3), а не полярным  $\Delta \sigma_N^{\text{пол}}$ , как это свойственно ковалентным молекулам [266,338,339]. Прямой (3.9) и непрямой (3.10) эффекты среды действуют на  $\Delta \sigma_N$  в противоположных направлениях.

При усилении взаимодействия Si $\leftarrow$ N в силатранах XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, вызванного их переходом из газовой фазы в жидкую или из малополярного в высокополярный раствор (табл. 3.2-3.4), наблюдается тенденция к смещению  $\delta_N$ (табл. 3.5-3.7) в слабое поле<sup>19</sup>. Разбиение константы экранирования  $\sigma_N$ внутримолекулярных комплексов **1а-в** в газовой фазе и в растворах CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CN, ДМСО и H<sub>2</sub>O (модель C-PCM, см. табл. 3.9-3.11) на магнитные вклады от различных связей и неподелённых пар позволило установить следующее. Максимальный вклад в  $\sigma_N$  вносит атомная орбиталь азота

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> Тенденция к смещению  $\delta_N$  в слабое поле при переходе молекул силатранов из мало полярного в высоко полярный раствор отмечалась ранее [4].

1s, определяя её диамагнитный характер. Этот вклад не зависит от природы X и эффектов среды и равняется 240 м.д.. Вторым по значимости вкладом в  $\sigma_N$  является  $\sigma_{SiN}/n_N$  (см. табл. 3.9-3.11). Он идет от орбитали связи Si—N (в NBO анализе она выделяется для структур с  $d_{SiN} < 2.3$  Å) или неподелённой пары азота  $(d_{SiN} > 2.3$  Å), взаимодействующей с разрыхляющей орбиталью  $\sigma^*_{SiX}$  связи SiX<sup>20</sup>.



Рис. 3.7 – Геометрический (геом) и полярный (пол) вклад в суммарное (сумм) влияние среды (раствор ДМСО) на ядерное экранирование азота ( $\Delta \sigma_N$ ) структур **1а-в**. Расчёт  $\Delta \sigma_N^{non}$  и  $\Delta \sigma_N^{reom}$  проведён на GIAO C-PCM PBE0/6-311++G(2d,2p)//С-PCM-B3PW91/6-311G(d,p) уровне теории.

Суммарная по трём связям величина вклада от орбиталей связей N-C ( $3\sigma_{NC}$ ) сопоставима с вкладом от  $\sigma_{SiN}/n_N$ , но её изменение с варьированием полярности окружения идёт в противоположном к  $\sigma_N$  направлении. Вклады в  $\sigma_N$  структур **1а**в от остальных орбиталей, локализованных в рамках схемы NBO, относительно невелики и при изменении  $d_{SiN}$  меняются незначительно (см. табл. 3.9-3.11).

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> Энергия взаимодействия  $n_N, \sigma^*_{SiX}$ , рассчитанная во втором порядке теории возмущения, находится в интервале 4-10 ккал/моль.

Таблица 3.9 – NCS орбитальные вклады в изотропное магнитное экранирование азота ( $\sigma_N$ , м.д.) и длина связи Si $\leftarrow$ N ( $d_{SiN}$ , Å) для 1-гидросилатрана в газовой фазе и различных растворах.<sup>*a*</sup>

				орбиталь						
раств.	ε	$d_{ m SiN}$	$\sigma_{ m N}$	$\sigma_{\rm SiN}/n_{\rm N}$	$\sigma_{ m NC}$	$\sigma_{ m CC}$	$\sigma_{ m CO}$	$\sigma_{ m SiO}$	$\sigma_{ m CH}$	
(газ)	1.0	2.400	225.8	12.0	-9.6	1.9	-1.0	-0.2	1.1	
CCl <sub>4</sub>	2.228	2.260	219.5	0.4	-7.9	1.7	-1.1	-0.3	1.9	
CHCl <sub>3</sub>	4.9	2.209	217.1	-3.1	-7.7	1.7	-1.1	-0.3	1.9	
ΤΓΦ	7.58	2.187	216.0	-4.6	-7.5	1.6	-1.1	-0.3	1.8	
$CH_2Cl_2$	8.93	2.182	216.2	-4.7	-7.4	1.6	-1.1	-0.3	1.8	
CH <sub>3</sub> OH	32.63	2.164	215.4	-5.8	-7.4	1.6	-1.1	-0.3	1.8	
CH <sub>3</sub> CN	36.64	2.167	215.3	-5.5	-7.6	1.7	-1.1	-0.3	1.8	
ДМСО	46.7	2.165	215.2	-5.6	-7.5	1.7	-1.1	-0.3	1.8	
H <sub>2</sub> O	78.39	2.165	215.2	-5.6	-7.5	1.7	-1.1	-0.3	1.8	

<sup>*а*</sup> Оптимизация геометрии проводилась методом С-РСМ ВЗРW91/6-311G(d,p), ядерное магнитное экранирование рассчитывалось на GIAO С-РСМ РВЕ0/6-311++G(2d,2p) уровне теории. *є* - использованное при расчётах значение диэлектрической проницаемости раствора.

Таблица 3.10 – NCS орбитальные вклады в изотропное магнитное экранирование азота ( $\sigma_N$ , м.д.) и длина связи Si $\leftarrow$ N ( $d_{SiN}$ , Å) в 1-метилсилатране в газовой фазе и различных растворах.<sup>*a*</sup>

				орбиталь							
раств.	Е	$d_{ m SiN}$	$\sigma_{ m N}$	$\sigma_{\rm SiN}/n_{\rm N}$	$\sigma_{\text{N-C}}$	$\sigma_{\text{C-C}}$	$\sigma_{\text{C-O}}$	$\sigma_{ m Si-C}$	$\sigma_{ m Si-O}$	$\sigma_{ m C1-H}$	$\sigma_{ m C2-H}$
(газ)	1.0	2.533	232.1	22.2	-10.3	2.1	-1.0	-	-0.3	-0.6	1.0
CCl4	2.228	2.383	225.4	9.9	-6.9	1.4	-1.2	-	-0.5	-1.1	1.2
CHCl <sub>3</sub>	4.9	2.320	221.9	4.5	-5.8	1.2	-1.3	-	-0.6	-1.1	1.2
ΤΓΦ	7.58	2.296	220.9	3.9	-5.3	1.1	-1.3	-1.2	-0.9	-1.1	1.4
$CH_2Cl_2$	8.93	2.289	220.7	3.4	-5.1	1.1	-1.3	-1.2	-0.9	-1.1	1.4
CH <sub>3</sub> OH	32.63	2.267	219.5	1.5	-4.8	1.1	-1.3	-1.3	-1.0	-1.1	1.4
CH <sub>3</sub> CN	36.64	2.267	219.5	1.5	-4.8	1.1	-1.3	-1.3	-1.0	-1.1	1.4
ДМСО	46.7	2.266	219.5	1.4	-4.8	1.1	-1.3	-1.3	-1.0	-1.1	1.3
H <sub>2</sub> O	78.39	2.262	219.5	1.2	-4.7	1.0	-1.3	-1.3	-1.0	-1.1	1.3

<sup>*а*</sup> См. примечание к табл. 3.9.

Таблица 3.11 – NCS орбитальные вклады в изотропное магнитное экранирование азота ( $\sigma_N$ , м.д.) и длина связи Si $\leftarrow$ N ( $d_{SiN}$ , Å) 1-фторсилатрана в газовой фазе и различных растворах.<sup>*a*</sup>

раств.	Е	$d_{ m SiN}$	$\sigma_{ m N}$	орбиталь						
				$\sigma_{\rm SiN}/n_{\rm N}$	$\sigma_{\text{N-C}}$	$\sigma_{\text{C-C}}$	$\sigma_{\text{C-O}}$	$\sigma_{ m Si-O}$	$\sigma_{ ext{C-H}}$	
(газ)	1.0	2.321	218.4	25.9	-17.0	2.5	-0.5	-0.3	0.1	
CCl <sub>4</sub>	2.228	2.197	212.8	19.0	-17.0	2.4	-0.5	-0.3	0.6	
CHCl <sub>3</sub>	4.9	2.150	211.0	15.8	-16.8	2.4	-0.5	-0.3	0.7	
ΤΓΦ	7.58	2.131	210.5	14.4	-16.6	2.4	-0.5	-0.3	0.7	
$CH_2Cl_2$	8.93	2.132	210.3	14.7	-16.8	2.5	-0.5	-0.3	0.8	
CH <sub>3</sub> OH	32.63	2.115	209.8	13.6	-16.7	2.4	-0.5	-0.3	0.8	
CH <sub>3</sub> CN	36.64	2.115	209.7	13.6	-16.7	2.4	-0.5	-0.3	0.8	
ДМСО	46.7	2.114	209.7	13.5	-16.7	2.5	-0.5	-0.3	0.8	
H <sub>2</sub> O	78.39	2.109	209.5	13.3	-16.7	2.5	-0.5	-0.3	0.8	

<sup>*а*</sup> См. примечание к табл. 3.9.



Рис. 3.8 – Зависимость изотропного ядерного экранирования азота ( $\sigma_N$ ) и вкладов в него ( $\sigma_{SiN}/HЭ\Pi(N)$ ) и ( $3\sigma_{CN}$ ) от длины связи Si—N молекул 1-гидро- (**1a**), 1метил- (**1б**) и 1-фторсилатрана (**1в**) в газовой фазе и в восьми растворах. Значение  $\sigma_N$  использовалось без учёта постоянного вклада в него от орбитали 1s азота.

Как иллюстрирует рис. 3.8, при варьировании длины дативной Si $\leftarrow$ N связи молекул **1а-в** под действием среды константа экранирования  $\sigma_N$  и вклад в неё от локализованной орбитали связи Si $\leftarrow$ N или неподелённой пары азота ( $\sigma_{SiN}/n_N$ ) изменяются согласованно. Поэтому слабопольное смещение резонанса <sup>15</sup>N

силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N при упрочнении их дативной связи Si $\leftarrow$ N вызвано соответствующим уменьшением вклада  $\sigma_{SiN}/n_N$  в  $\delta_{N.}$ 

# 3.3. Зависимость химического сдвига азота от длины координационной связи Si←N для силатранов в газофой фазе, растворах и кристаллах

Как отмечалось выше, между кристаллическими значениями  $d_{SiN}$  и  $\delta_N$  силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N наблюдается надёжная линейная взаимосвязь (3.1).



Рис. 3.9 – Положение газофазных и жидкофазных точек  $(d_{\rm SiN}, \delta_{\rm N}),$ соответствующих молекулам 1а-в, относительно корреляционной прямой (3.1), найденной по экспериментальным значениям  $d_{SiN}$  и  $\delta_N$  (закрашенные квадратики) силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N в их кристаллах. Для газовой фазы рассчитанные точки ( $d_{SiN}(CCSD)$ ,  $\delta_N(GIAO MP2//CCSD)$ ) отмечены полыми кружками, а точки 1  $(d_{SiN}(CCSD), \delta_N(эксп))$  и 2  $(d_{SiN}(\Gamma \Theta), \delta_N(эксп))$  показаны закрашенными кружками. Полые квадратики соответствуют рассчитанным жидкофазным точкам  $(d_{SiN}(COSMO PBE0//PBE0), \delta_N(IGLO COSMO PBE0//PBE0)).$ 

Оказалось, что представленные в табл. 3.1-3.7 газофазные и жидкофазные точки ( $d_{SiN}$ ,  $\delta_N$ ), характеризующие молекулы **1а-в**, хорошо группируются (рис. 3.9) относительно корреляционной прямой (3.1). Их максимальное отклонение от неё не превышает 1.7 м.д.. Отметим, что в соответствии со сказанным в разделах 3.1 и

3.2, точка ( $d_{SiN}(CCSD)$ ,  $\delta_N(эксп)$ ) для **16**, обозначенная цифрой 1, практически находится на прямой (3.1), а точка ( $d_{SiN}(\Gamma \Theta)$ ,  $\delta_N(эксп)$ ) под цифрой 2 заметно от неё отклоняется.

Таким образом, для внутримолекулярных комплексов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N при любом заместителе X зависимость (3.1) является единой для их кристаллов, газов и растворов. Причиной расхождения структурных и ЯМР экспериментов в оценках чувствительности геометрии и магнитных свойств соединений **1а-в** к изменению их агрегатного состояния и полярности растворителя является недооценка на ~0.05 Å ГЭ значения  $d_{sin}$  для **16**.

#### 3.4. Основные результаты

Ab initio (CCSD, MP2) и DFT (B3PW91, PBE0, M06-2X) методы были использованы для изучения строения молекул 1-гидро- 1а, 1-метил- 16 и 1фторсилатрана 1в в газовой фазе и в ряде растворителей. Только трём из использованных методов (CCSD, B3PW91 и PBE0) удалось с приемлемой точностью (~0.01 - 0.03 Å) воспроизвести ГЭ значения длины координационного контакта Si $\leftarrow$ N ( $d_{SiN}$ ) в структурах **1а** и **1в**. Реалистичное описание строения силатранов  $XSi(OCH_2CH_2)_3N$  в растворах при комнатной температуре возможно в рамках моделей неспецифической сольватации COSMO и C-PCM. Об этом свидетельствует близкая к идеальной линейная взаимосвязь жидкофазных экспериментальных и рассчитанных химических сдвигов азота 1а-в. Причиной расхождения в оценках чувствительности геометрии и магнитных свойств соединений 1а-1в к изменению их агрегатного состояния и полярности растворителя, проведённых, с одной стороны, по результатам структурного (РСА, ГЭ), а с другой - ЯМР <sup>15</sup>N экспериментов, является ГЭ значение  $d_{SiN}$  для 1метилсилатрана, равное 2.45 Å. Оно, согласно расчётам методами CCSD, B3PW91 и РВЕО, недооценено на ~0.05 Å.

Индуцированное средой изменение химического сдвига ядер азота,  $\Delta \delta_N$ , во внутримолекулярных комплексах XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N определяется главным

образом геометрическим вкладом, а не полярным, как это свойственно ковалентным молекулам. По данным NCS анализа, слабопольное смещение резонанса <sup>15</sup>N силатранов при упрочнении их дативной Si—N связи под действием среды вызвано уменьшением вклада от локализованной орбитали связи Si—N ( $d_{SiN} < 2.3$  Å) или неподелённой пары азота ( $d_{SiN} > 2.3$  Å) в  $\delta_{N.}$ .

Была получена теоретическая поддержка гипотезы о независимости линейной взаимосвязи между длиной дативного контакта Si $\leftarrow$ N и химическим сдвигом азота в структурах XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N от заместителя X и эффектов среды. В практическом отношении это позволяет уверенно использовать (3.1) и (1.1) для оценки прочности координационного связывания Si $\leftarrow$ N, а значит и реакционной способности силатранов в растворах по значению измеренного в них химического сдвига азота.

### Глава 4. ОТНЕСЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ СИЛАТРАНОВ

В настоящей главе приводятся результаты теоретического изучения электронной структуры и фотоэлектронных спектров четырёх силатранов



фтор- (X = F, 1в) и 1-этоксисилатрана (X = OEt, 1г)), проведённого с целью разрешения спорных вопросов (см. раздел 1.3) о природе низкоэнергетических полос в фотоэлектронных спектрах этих соединений [340-343]. Будут рассмотрены тенденции изменения вертикальных энергий ионизации, VIE, 1

XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (1-гидро- (X = H, 1a), 1-метил- (X = Me, 1б), 1-

(X = H, Me, OEt u F) под влиянием геометрических, энергетических, электронных и орбитальных характеристик координации Si $\leftarrow$ N.

Для расчета энергий и спектроскопических факторов (коэффициентов переходов интенсивности) ионизационных использовалось приближение функции Грина (OVGF) [143,344-347]. Колебательная внешневалентной структура ионизационных полос рассматривалась в формализме линейного вибронного связывания (ЛВС, см. Главу 9) [348]. Оптимизация геометрии силатранов, их катион-радикалов и продуктов гидрирования проводилась *ab initio* (MP2, CCSD) и DFT (функционалы B3LYP, B3PW91) методами. Гармонические частоты в подходе ЛВС рассчитывались на DFT уровне теории. Обменно-систем с нековалентными взаимодействиями, привлекались для оценки их возможностей описания структуры силатранов на примере 1в и 1г.

## 4.1. 1-Гидро и 1-метилсилатран

#### 4.1.1. Геометрия основного состояния

Результаты оптимизации геометрии основного состояния для 1-гидро- и 1метилсилатрана приведены в табл. 4.1. Обе молекулы имеют  $C_3$  симметричную конфигурацию, в которой циклические фрагменты Si-N-C<sub> $\alpha$ </sub>-C<sub> $\beta$ </sub>-O непланарны вследствие выхода из плоскости атома C<sub> $\beta$ </sub>.

Таблица 4.1 – Экспериментальные (ГЭ) и рассчитанные методами MP2/6-31G(d), B3LYP/6-311G(d) и CCSD/6-31G(d) геометрические параметры 1-гидро- и 1-метилсилатрана.<sup>*a*</sup>

	1-	гидроси	латран (2	X = H)	1-метилсилатран (X = Me)					
	MP2	DFT	CCSD	эксп. [81]	MP2	DFT	CCSD	эксп. [84]		
Si-N	2.30	2.52	2.39	2.406(27)	2.39	2.70	2.52	2.453(47)		
Si-X	1.47	1.47	1.48	-	1.86	1.86	1.86	1.853(15)		
Si-O	1.69	1.67	1.68	1.648(3)	1.69	1.67	1.68	1.656(3)		
O-C <sub>β</sub>	1.41	1.41	1.41	1.399(11)	1.41	1.41	1.42	1.414(5)		
$C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$	1.52	1.53	1.53	1.504(15)	1.52	1.54	1.53	1.558(10)		
C <sub>α</sub> -N	1.46	1.46	1.46	1.443(7)	1.46	1.45	1.45	1.458(6)		
XSiO	99.4	103.2	101.0	101.2(2.1)	101.3	105.6	103.4	101.0(1.5)		
$SiOC_{\beta}$	122.0	125.0	122.9	128.1(1.1)	122.3	125.4	123.2	127.0(1.5)		
$OC_{\beta}C_{\alpha}$	108.8	110.5	106.8	117.0(2.6)	109.0	111.0	109.6	116.4(1.6)		
$C_\beta C_\alpha N$	108.9	106.3	106.8	108.2(3.0)	106.5	110.0	107.3	106.7(1.6)		
$C_{\alpha}NC_{\alpha}$	114.7	117.6	115.6	113.2(1.7)	115.3	118.5	116.6	114.7(1.3)		

<sup>*а*</sup> Длины связей в Å, углы в градусах.

Данные в табл. 4.1 отражают трудности теоретического описания молекул силатранов, поскольку методы, используемые в расчетах, дают очень различающиеся результаты. Длина связи Si←N, предсказанная методами MP2/6-31G(d) и B3LYP/6-311G(d), различается примерно на 0.3 Å. B3LYP расстояния Si←N в 1-гидро- и 1-метилсилатране (2.57 и 2.70 Å соответственно) сильно завышены по сравнению с их газофазными экспериментальными значениями (2.41 и 2.45 Å, соответственно [81,84]). В то же время, МР2 значения d<sub>SiN</sub> (2.30 и 2.39 Å, соответственно), наоборот, занижены. Низкое согласие между результатами MP2 и B3LYP можно увидеть и для других параметров, зависящих от расстояния Si-N. Например, различия валентных углов в циклах Si-N-C<sub>a</sub>-C<sub>b</sub>-O достигают 3°. С другой стороны, параметры, не зависящие от расстояния Si-N, менее чувствительны к уровню теории и почти одинаковы для обеих молекул. Более детально проблемы выбора расчётного метода для оптимизации геометрии рассмотрены в предыдущей главе.

Из-за существенных различий между результатами методов MP2 и B3LYP и, основываясь на данных Главы 3, при анализе ФЭС привлекались геометрии силатранов, полученные с использованием более точного подхода CCSD (табл. 4.1). Результаты расчётов методом CCSD/6-31G(d) для 1-гидросилатрана хорошо согласуются с экспериментальными данными. То же самое наблюдается и для 1метилсилатрана, с учётом обоснованной в Главе 3 поправки (~0.05 Å) к экспериментальной длине связи Si←N.

#### 4.1.2. Молекулярно-орбитальное строение

Электронная конфигурация основного состояния в методе Хартри-Фока (HF) для 1-гидро- и 1-метилсилатрана (точечная группа  $C_3$ ) может быть записана, соответственно, как: (остов)(внутривалентные MO)12a<sup>2</sup>8e<sup>4</sup>13a<sup>2</sup>9e<sup>4</sup>10e<sup>4</sup>14a<sup>2</sup>11e<sup>4</sup>15a<sup>2</sup> 12e<sup>4</sup>16a<sup>2</sup>17a<sup>2</sup>13e<sup>4</sup>14e<sup>4</sup>18a<sup>2</sup>19a<sup>2</sup> и (остов)(внутривалентные MO)14a<sup>2</sup>8e<sup>4</sup>15a<sup>2</sup>9e<sup>4</sup>10e<sup>4</sup> 16a<sup>2</sup>11e<sup>4</sup>12e<sup>4</sup>17a<sup>2</sup>13e<sup>4</sup>18a<sup>2</sup>14e<sup>4</sup>19a<sup>2</sup> 15e<sup>4</sup>20a<sup>2</sup>21a<sup>2</sup>, где в явном виде показана только внешневалентная часть конфигурации.



Рис. 4.1 – Высшие заполненные молекулярные орбитали 1-гидро- (**A**) и 1метилсилатрана (**Б**).

Координационный центр XSiO<sub>3</sub>N молекул **1** содержит от 4 до 5 гетероатомов. Поэтому МО валентной оболочки **1** вообще, а **1а** и **16** в частности, являются, как правило, делокализованными по всей молекуле вследствие

эффективного перемешивания по механизму п, $\sigma$  или  $\sigma$ , $\sigma$  сопряжения орбиталей НЭП азота (n<sub>N</sub>), кислорода (n<sub>O</sub>), заместителя X (n<sub>X</sub>) и  $\sigma$ -связей силатранильного остова. Это существенно усложняет интерпретацию МО в **1a** и **16**. Тем не менее, несколько крайних молекулярных орбиталей (МО) этих молекул можно удовлетворительно интерпретировать, используя результаты малликеновского анализа заселенностей в табл. 4.2 и 4.3.

Таблица 4.2 – Малликеновские заселённости восьми высоколежащих МО 1гидросилатрана<sup>*a*</sup>

атом	19a	18a	14e	13e	17a	16a	12e	15a
N	0.89	0.34	0.03	0.01	0.01	0.03	0.28	0.01
Si	0.07	0.09	0.06	0.08	0.37	0.18	0.03	0.02
0	0.09	0.32	0.34	0.32	0.18	0.31	0.15	0.09
$C_{\beta}$	0.05	0.03	0.10	0.11	0.07	0.11	0.05	0.06
$C_{lpha}$	0.07	0.03	0.09	0.06	0.01	0.10	0.23	0.25
H(X)	0.14	0.23	0.00	0.00	0.69	0.01	0.00	0.02

<sup>*а*</sup> НF расчёты, использующие базис 6-311G(d,p) для CCSD/6-31G(d) молекулярной геометрии. Единицы - электроны; сумма по всем атомам равна 2.

Таблица 4.3 – Малликеновские заселённости девяти высоколежащих МО 1метилсилатрана<sup>*a*</sup>

атом	21a	20a	15e	19a	14e	18a	13e	17a	12e
N	1.03	0.23	0.03	0.00	0.01	0.06	0.09	0.01	0.20
Si	0.07	0.20	0.05	0.24	0.09	0.15	0.00	0.01	0.04
0	0.05	0.24	0.35	0.25	0.31	0.34	0.04	0.08	0.12
$C_{\beta}$	0.06	0.03	0.09	0.06	0.11	0.11	0.03	0.06	0.02
$C_{lpha}$	0.07	0.02	0.09	0.02	0.05	0.08	0.07	0.26	0.16
C(X)	0.09	0.53	0.02	0.46	0.00	0.00	0.71	0.01	0.30

<sup>а</sup> См. примечания к табл. 4.2.

В обеих молекулах высшая заполненная МО (ВЗМО) демонстрирует большую компоненту 2р НЭП азота (n<sub>N</sub>), но также широко делокализована по

всей молекуле (рис. 4.1). Группа из шести МО (18а, 14е, 13е, 16а в 1гидросилатране и 19а, 15е, 14е, 18а в 1-метилсилатране) связана с НЭП экваториальных кислородов ( $n_N$ ) и связями SiO ( $\sigma_{SiO}$ ). Орбитали 17а в 1гидросилатране и 20а в 1-метилсилатране – связывающие МО связи X-Si ( $\sigma_{XSi}$ ). Более глубоколежащие МО очень делокализованы и описывают различные  $\sigma$ связи между атомами Si, C, O, N и H.

#### 4.1.3. Вертикальные энергии ионизации

Результаты проведенных OVGF расчетов для 1-гидро- и 1-метилсилатрана представлены в табл. 4.4 и 4.5, соответственно. Как можно видеть, рассчитанные методом OVGF вертикальные энергии ионизации для CCSD геометрии примерно на 1.4 эВ ниже HF значений. Максимальная OVGF поправка не превышает 2 эВ, что свидетельствует об отсутствии сильной электронной корреляции или эффектов орбитальной релаксации. Орбитальные спектроскопические факторы, равные примерно 0.9, также поддерживают это заключение и указывают, что для 1-гидро- и 1-метилсилатрана одноэлектронная картина ионизации [351] должна быть справедлива во всей внешней валентной области.

Экспериментальные вертикальные энергии ионизации (VIE) были определены для 1-метилсилатрана Пилом с соавт. [133] (табл. 4.5). Расхождения с экспериментом при CCSD геометрии составляют менее 0.4 эВ; это согласие несколько лучше обычно получаемого для OVGF оценок VIE типичных органических молекул [143,344-346].

Наш анализ влияния базисного набора на энергии ионизации (табл. 4.4 и 4.5) показал, что расширение базиса от 6-31G(d) до 6-31G(d,p) и далее до 6-311G(d,p) увеличивает на каждом шаге OVGF значения VIE примерно на 0.1 эВ. Среднее изменение энергии за счет дополнительных d- и f-поляризационных функций в базисе 6-311G(2df,p) составляет 0.03 эВ. По-видимому, две верхних заполненных молекулярных орбитали несколько более чувствительны к изменению базисного набора, чем остальные МО. Небольшой и почти единообразный эффект базисного набора, подобный наблюдаемому в табл. 4.4 и

4.5, как правило, практически не влияет на качественную картину ионизации. Таким образом, успешное отнесение экспериментальных спектров силатранов должно быть возможно с использованием широкого ряда базисных наборов. В данной работе отнесение ФЭС 1-гидро- и 1-метилсилатрана проводилось на основании расчётов методом OVGF/6-311G(d,p) для CCSD молекулярных геометрий.

Таблица 4.4 – Вертикальные энергии ионизации (*E*, эВ) и спектроскопические факторы (*P*) для 1-гидросилатрана.

	$\mathrm{HF}^{a}$	OVGF <sup>a</sup>		Эксп.б	OVGF <sup>e</sup>				
MO	Ε	Ε	Р	Ε	$E^{e}$	$E^{o}$	$E^{e}$	$E^{\mathcal{H}}$	
19a	10.76	9.38	0.91		9.68	9.68	9.54	9.38	
18a	11.76	10.28	0.91	10.1	10.36	10.30	10.19	10.05	
14e	11.98	10.55	0.91	10.4	10.64	10.56	10.49	10.36	
17a	12.68	11.72	0.92		11.54	11.49	11.39	11.22	
13e	12.75	11.35	0.91	11.2	11.40	11.35	11.28	11.15	
16a	13.71	12.25	0.90		12.24	12.22	12.16	12.04	
12e	14.36	13.00	0.91		13.02	13.04	12.95	12.80	
15a	14.75	13.49	0.91		13.57	13.61	13.53	13.36	
11e	15.77	14.43	0.91		14.44	14.45	14.39	14.26	
14a	16.67	15.34	0.91		15.25	15.26	15.21	15.12	
10e	16.80	15.12	0.90		15.02	15.03	15.12	15.00	
9e	17.70	16.20	0.90		16.06	16.09	16.02	15.95	
13a	18.38	16.80	0.90		16.71	16.75	16.68	16.60	
8e	18.87	17.30	0.90		17.24	17.29	17.22	17.14	
12a	19.81	17.85	0.89		17.71	17.78	17.71	17.64	

<sup>*а*</sup>Результаты для базисного набора 6-311(d,p) и геометрии CCSD/6-31G(d). <sup>*б*</sup>Вертикальные энергии ионизации измерены как максимумы полос или пики плеча [130]. <sup>*в*</sup>Результаты для геометрии MP2/6-31G(d). <sup>*г*</sup>С базисным набором 6-311G(2df,p). <sup>*д*</sup>С базисным набором 6-311G(d,p). <sup>*в*</sup>С базисным набором 6-31G(d).

	$\mathrm{HF}^{a}$	OVGF <sup>a</sup>		Эксп.	OVGF <sup>e</sup>				
MO	Ε	Ε	Р	E	$E^{2}$	$E^{\partial}$	$E^{e}$	$E^{\mathcal{H}}$	
21a	10.29	8.86	0.90	8.5	9.25	9.24	9.07	8.92	
20a	11.51	10.11	0.90	9.8	10.15	10.10	9.94	9.80	
15e	11.85	10.39	0.91	10.2	10.48	10.41	10.32	10.19	
19a	12.47	11.16	0.91	11.0	10.95	10.89	10.78	10.65	
14e	12.66	11.26	0.91		11.30	11.25	11.17	11.03	
18a	13.68	12.16	0.90	12.1	12.14	12.11	12.04	11.92	
13e	13.91	12.94	0.91	12.6	12.89	12.88	12.75	12.58	
12e	14.38	13.13	0.91	12.9	13.08	13.07	12.96	12.81	
17a	14.54	13.27	0.91		13.38	13.42	13.33	13.16	
11e	15.68	14.34	0.90	14.0	14.38	14.39	14.32	14.18	
16a	16.39	15.04	0.90	14.7	15.12	15.13	15.06	14.92	
10e	16.67	14.96	0.90		15.06	15.06	14.98	14.86	
9e	17.66	16.14	0.90		15.99	16.02	15.94	15.87	
15a	18.15	16.52	0.90		16.44	16.48	16.40	16.32	
8e	18.72	17.15	0.90		17.10	17.15	17.07	16.99	
14a	19.53	17.55	0.89		17.40	17.46	17.38	17.31	

Таблица 4.5 – Вертикальные энергии ионизации (*E*, эВ) и спектроскопические факторы (*P*) для 1-метилсилатрана.

<sup>*а*</sup> Результаты для базисного набора 6-311(d,p) и геометрии CCSD/6-31G(d). <sup>*б*</sup> Вертикальные энергии ионизации измерены как максимумы полос или пики плеча [133]. <sup>*в*</sup> Результаты для геометрии MP2/6-31G(d). <sup>*г*</sup> С базисным набором 6-311G(2df,p). <sup>*д*</sup> С базисным набором 6-311G(d,p). <sup>*е*</sup> С базисным набором 6-31G(d,p).

Сравнение результатов OVGF/6-311G(d,p) для CCSD и MP2 геометрий выявляет различие на ~0.3-0.4 эВ в энергиях ионизации для MO 2p HЭП азота, а также  $\sigma_{XSi}$ . В то же время VIE других орбиталей для этих двух геометрий отличаются не более чем на 0.1 эВ. Больший геометрический эффект в случае MO 2p HЭП N и Si-X очень примечателен, поскольку он свидетельствует о сильной ядерной релаксации и увеличенной колебательной ширине в соответствующих фотоэлектронных полосах. Эти факторы, важные для корректного отнесения экспериментальных спектров, анализируются в следующем разделе.

#### 4.1.4. Геометрическая зависимость энергий ионизации

Константы вибронного связывания k отражают зависимость энергий ионизации от полностью симметричных нормальных координат (см. формулу (9.11) в Главе 9). В табл. 4.6 и 4.7 приведены константы k для восьми и девяти внешних МО 1-гидро- и 1-метилсилатрана, соответственно (константы для более глубоколежащих МО не показаны, так как они менее информативны). Полностью симметричные моды в табл. 4.6 и 4.7 пронумерованы в соответствии с их положением в полном списке нормальных мод, упорядоченных по частотам. Для экономии вычислительных ресурсов мы определили параметры k через энергии ионизации, оцененные на HF уровне теории, и нормальные координаты метода B3LYP (привлекался базисный набор 6-311G(d,p)). Этот уровень приближения обеспечивает достаточно точные значения k. Применимость такого приближения иллюстрируется данными табл. 4.8, где сравниваются HF и OVGF значения k для двух выбранных МО и нормальных мод. Разумеется, точность полученных методом B3LYP колебательных координат и частот может быть не очень высокой в виду его ошибок в определении геометрии основного состояния (табл. 4.1), но это не должно повлиять на выводы нашего исследования.

В обеих молекулах наблюдаются очень большие константы связывания для МО 2р НЭП азота ( $n_N$ ) вдоль нормальных мод  $v_1$  и  $v_4$ . Эти моды описывают одновременное растяжение связи Si $\leftarrow$ N с некоторым скручиванием фрагментов X-Si-O<sub>3</sub> и -N[-CH<sub>2</sub>-]<sub>3</sub> вокруг оси Si-N. Дополнительные большие значения k для  $n_N$ найдены для моды  $v_{27}$  в 1-гидросилатране и аналогичной моды  $v_{31}$  в 1метилсилатране. Эти моды описывают растяжения связей N-C<sub>a</sub> и C<sub>a</sub>-C<sub>b</sub>, которые также влияют на расстояние Si-N. Полученные данные показывают, что при ионизации электронов с 2р НЭП азота будет сильно возбуждаться колебание растяжения связи Si $\leftarrow$ N. При учете знака констант связывания и фазовых коэффициентов нормальных координат видно, что энергия ионизации  $n_N$ уменьшается с увеличением  $d_{SiN}$ . Это означает, что расстояние Si-N в катионрадикалах будет больше, чем в нейтральных молекулах.

Таблица 4.6 – Константы линейного вибронного связывания,  $k \times 10$  (эВ), для 8 ионизационных переходов 1-гидросилатрана, оцененные методом HF относительно полностью симметричных нормальных мод,  $v_n$ , частоты,  $\omega$  (см<sup>-1</sup>) и соответствующие колебательные ширины,  $\Delta$  (эВ).

Vn	ω	19a	18a	14e	13e	17a	16a	12e	15a
1	83	-1.73	0.26	0.00	0.00	1.42	0.63	-0.16	-0.64
4	206	1.96	-0.41	0.00	0.00	-0.81	-0.50	0.13	-0.26
7	293	0.49	0.23	0.18	0.00	0.29	-0.24	0.00	0.50
12	477	0.47	0.00	-0.36	-0.20	0.49	-0.13	-0.26	-0.37
13	569	0.58	0.28	0.22	0.26	-0.52	0.50	0.52	0.47
16	636	-0.23	0.17	-0.22	-0.27	1.09	-0.46	-0.52	-0.30
17	752	-0.19	0.27	0.36	0.33	0.00	0.38	0.60	-0.23
22	895	-0.72	0.23	0.00	-0.23	0.68	0.34	0.32	0.16
27	1005	1.15	0.00	0.13	0.12	-0.21	0.00	-0.57	0.15
30	1103	-0.71	0.00	0.00	0.00	0.47	-0.56	0.18	0.61
33	1157	0.00	-0.39	0.94	0.86	-1.69	0.89	0.00	0.00
36	1272	0.28	0.12	0.00	0.23	0.34	0.29	0.00	-0.11
39	1297	-0.22	-0.11	0.19	0.15	0.29	0.40	0.00	-0.40
44	1400	-0.14	-0.19	0.41	0.17	-0.17	0.30	-0.75	-0.14
45	1412	-0.58	0.48	0.00	0.40	0.80	0.00	-0.64	-0.53
50	1510	-0.56	0.00	0.00	-0.12	0.19	0.00	0.22	1.24
53	1535	-0.44	0.13	-0.25	0.33	-0.23	-0.21	-0.14	0.71
54	2308	0.23	-0.48	0.32	0.32	-2.75	0.11	0.29	0.00
57	2988	0.17	-0.22	-0.31	-0.36	-0.17	-0.27	0.18	0.73
60	3011	-0.25	0.00	0.16	0.52	0.00	-0.23	0.00	0.43
63	3072	0.00	-0.14	0.00	0.13	-0.29	0.43	-0.31	-0.96
64	3086	0.38	0.15	0.00	0.00	0.13	-0.20	-0.63	-1.72
Δ		0.79	0.27	0.32	0.34	0.96	0.43	0.42	0.73

Таблица 4.7 – Константы линейного вибронного связывания,  $k \times 10$  (эВ), для 9 ионизационных переходов 1-метилсилатрана, оцененные методом HF относительно полностью симметричных нормальных мод,  $v_n$ , частоты,  $\omega$  (см<sup>-1</sup>) и соответствующие колебательные ширины,  $\Delta$  (эВ).

Vn	ω	21a	20a	15e	19a	14e	18a	13e	17a	12e
1	89	-1.50	0.30	0.00	0.82	0.00	0.48	0.30	-0.14	0.37
5	192	1.54	-0.49	0.00	-0.33	0.00	-0.43	-0.23	-0.26	-0.34
10	292	0.37	0.11	0.20	0.54	0.00	-0.18	-0.12	0.21	-0.10
15	438	0.46	0.00	-0.40	0.00	-0.28	-0.47	0.00	-0.23	0.00
16	552	0.49	0.22	0.20	-0.30	0.22	0.67	0.11	0.34	0.00
19	600	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.19	0.00	0.00	-0.13
22	742	-0.37	0.47	0.12	0.60	0.00	0.24	0.34	0.00	0.51
23	779	-0.32	0.52	-0.61	0.46	-0.52	-0.76	0.00	0.00	0.47
26	888	-0.70	0.38	0.00	0.32	-0.31	0.00	0.44	0.27	0.45
31	1001	1.01	0.00	0.15	-0.12	0.00	0.00	-0.40	0.00	-0.17
34	1102	-0.69	0.00	0.00	0.44	0.00	-0.47	0.00	0.41	0.00
37	1156	0.32	-0.61	0.90	-0.21	0.91	0.75	-0.53	-0.22	-0.64
40	1273	-0.26	0.00	0.00	-0.46	-0.21	-0.27	0.00	0.00	0.13
43	1298	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.49	0.00	-0.17	0.16
44	1333	0.00	-1.48	0.13	-1.19	0.10	0.00	0.92	0.53	1.19
49	1402	0.00	-0.16	0.40	-0.12	0.00	0.00	-0.43	-0.19	-0.25
50	1416	-0.62	0.42	0.0	0.60	0.43	0.14	-0.36	-0.39	-0.11
57	1508	-0.60	0.00	0.13	0.20	-0.13	-0.18	0.17	0.83	0.22
58	1530	0.21	0.00	0.12	-0.18	0.00	0.00	0.11	-0.15	0.00
60	1532	-0.38	0.00	-0.26	0.00	0.29	0.00	-0.19	0.27	0.00
63	2973	0.00	-0.19	-0.29	-0.20	-0.31	-0.31	0.00	0.45	0.00
66	3011	-0.29	0.00	0.16	0.17	0.66	-0.10	0.00	0.13	-0.17
67	3040	0.00	-0.20	0.00	-0.14	0.00	0.00	1.28	0.60	1.71
70	3066	0.00	-0.13	0.00	-0.32	0.00	0.50	-0.23	-0.78	-0.27
71	3081	0.38	0.13	0.00	0.14	0.00	-0.12	-0.36	-1.03	-0.26
Δ		0.71	0.47	0.33	0.50	0.37	0.43	0.48	0.49	0.60

Большие константы связывания получены также для МО связи Si-X. Как и следовало ожидать, наибольшие значения k здесь наблюдаются для колебаний растяжения связи Si-X (моды v<sub>54</sub> и v<sub>44</sub> в 1-гидро- и 1-метилсилатране, соответственно). Интересно отметить, что достаточно большие константы связывания можно видеть для мод  $v_1$  и  $v_4$ . Это указывает на то, что смещение атома азота некоторым образом влияет также на энергии ионизации MO Si-X связывания. Так как все константы связывания здесь имеют противоположный сравнению свойственным 2p НЭП N, знак ПО co предсказывается противоположное поведение IE MO  $\sigma_{XSi}$  при изменении расстояния Si-N.

Орбитали НЭП кислородов 14е, 13е и 16а в 1-гидросилатране и 15е, 14е и 18а в 1-метилсилатране имеют большие константы связывания для нормальных мод, описывающих чередующиеся колебания растяжения O-C<sub>β</sub> и O-Si ( $v_{33}$  и  $v_{37}$  в 1-гидро- и 1-метилсилатране, соответственно). Это показывает, что, хотя вышеперечисленные орбитали в большей степени являются несвязывающими, их энергии все же зависят от положения кислорода и соседних атомов. Оставшиеся орбитали 2р НЭП кислородов (18а в 1-гидросилатране и 19а в 1-метилсилатране) имеют явно отличные схемы взаимодействия, которые также различаются в **1а** и **16**.

Суммарное влияние полностью симметричных колебаний на энергии ионизации можно увидеть из параметра колебательной ширины  $\Delta$  (см. формулу (9.10) в Главе 9). Полученные значения ⊿ для 2р уровней НЭП азота в 1-гидро- и 1-метилсилатране (соответственно, 0.79 и 0.71 эВ) свидетельствуют об очень широких фотоэлектронных полосах. Для этих полос может быть трудно наблюдать реальную колебательную структуру из-за малых частот мод  $v_1$  (83 см<sup>-1</sup>  $\mathrm{CM}^{-1}$ 89 в в 1-гидросилатране И 1-метилсилатране), которые здесь преимущественно активны. Проявление полос, таким образом, может быть несколько диффузным. На основании больших констант связывания и малых частот колебаний для уровней n<sub>N</sub> 1a и 1б можно ожидать, что адиабатические энергии ионизации переходов 0-0 будут существенно ниже, чем вертикальные IE,

а спектральные интенсивности этих переходов будут малы [348]. Кроме того, в такой ситуации положения максимумов полосы 2р НЭП N могут не точно соответствовать вертикальным IE для этих переходов. Этот вывод применим к вертикальным энергиям ионизации Крадока [130] и Пила [133] в табл. 4.5, которые были получены как максимумы полосы или пики плеча.

Полученные результаты также предсказывают большие колебательные ширины для фотоэлектронных полос МО связей Si-X. Действительно, значения Δ для 1-гидро- и 1-метилсилатрана равняются 0.96 и 0.47 эВ, соответственно. Напротив, фотоэлектронные полосы уровней 2р уровней НЭП кислородов (14е, 13е, 16а и 18а в **1а** и 15е, 14е и 18а в **1б**), характеризующиеся значениями Δ, равными 0.3-0.4 эВ, должны быть более узкими.

#### 4.1.5. Отнесение фотоэлектронных спектров

На рис. 4.2 и 4.3 мы сравниваем наши теоретические результаты с фотоэлектронными спектрами 1-гидро- и 1-метилсилатранов [130]. В панелях **А** полученные методом OVGF вертикальные ионизационные спектры (показанные в виде гистограммы) налагаются на экспериментальные спектральные профили. В панелях **В** показаны также теоретические фотоионизационные огибающие.

Как видно из рис. 4.2(**A**) и 4.2(**B**), полученные теоретические результаты хорошо согласуются с экспериментальными спектрами. Рассчитанные переходы при низких энергиях соответствуют главным особенностям экспериментальных огибающих, так что можно легко сделать отнесение максимумов A-D экспериментального спектра. Колебательная особенность A, представляемая плечом в спектре 1-гидросилатрана и максимумом в спектре 1-метилсилатрана, очевидно, идёт от ионизации электрона с 2р НЭП N. Пики B и C в обоих случаях строятся из переходов, представляющих ионизацию с 2р уровней НЭП O и орбиталей связей Si-O и Si-X. Максимумы D имеют более сложную структуру и содержат три и четыре перехода в 1-гидро- и 1-метилсилатране, соответственно. В каждой молекуле один из этих переходов обусловлен ионизацией с  $\sigma_{sio}$  (MO 16а в

1-гидросилатране и 18а в 1-метилсилатране), тогда как оставшиеся переходы представляют собой ионизацию с более глубоких σ-уровней.



Рис. 4.2 – (**A**) Фотоэлектронный спектр внешневалентной оболочки 1гидросилатрана [130]. Линейчатый спектр представляет результаты, полученные, используя OVGF подход. (**B**) Теоретический фотоэлектронный спектр, полученный комбинацией результатов OVGF с колебательными ширинами электронных переходов, оцененных с привлечением подхода ЛВС (см. детали в тексте).

Предварительные расчеты с использованием метода ADC(3), который разработан для более полного учёта эффектов корреляции в конечных состояниях, показывают, что при более высоких энергиях спектры усложняются из-за

повышенной плотности переходов, и их однозначное отнесение становится невозможным [143,344-346,352-354].



Рис. 4.3 – (**A**) Фотоэлектронный спектр внешневалентной оболочки 1метилсилатрана [130]. Линейчатый спектр представляет результаты, полученные, используя OVGF подход. (**B**) Теоретический фотоэлектронный спектр, полученный комбинацией результатов OVGF с колебательными ширинами электронных переходов, оцененных с привлечением подхода ЛВС (см. детали в тексте).

Чисто энергетические рассмотрения, использованные до этого момента, не объясняют формы наблюдаемых спектральных огибающих. С другой стороны, такая информация была бы очень желательна для подтверждения наших отнесений. Это особенно важно для экспериментальных полос A, отнесение
которых было произведено выше, основываясь на вертикальных энергиях ионизации 2р НЭП N силатранов. В более ранних работах необычайно широкий вид этой полосы в спектре 1-метилсилатрана наряду с её несколько отличным (при более низкой энергии) положением по сравнению со спектрами других силатранов положило начало существенным противоречиям в её отнесении (см. раздел 1.3. и работы [130-137]). Предполагалось, в частности, что наиболее низколежащая фотоэлектронная полоса в спектре 1-метилсилатрана происходит от другого соединения [131,135]. Такое отнесение также поддерживалось наблюдением, что почти все образцы исследованных силатранов были загрязнены продуктами их неполного гидролиза, и что спектральная интенсивность в соответствующем энергетическом диапазоне зависит от концентрации этих продуктов [135]. Теоретическая огибающая, представленная на рис. 4.3(В), однако, ясно показывает, что эта полоса прежде всего подлинная полоса 2р НЭП Ν 1-метилсилатрана С повышенной колебательной шириной. Конечно. определённая часть её экспериментальной интенсивности может действительно быть обусловлена вкладами от продуктов загрязнения, как наблюдалось в работе [135], но это не противоречит данному отнесению. Рассчитанные теоретические профили качественно воспроизводят вид полосы А в обеих молекулах. В 1гидросилатране эта полоса сливается со спектральными полосами при более высокой энергии, давая начало низкоэнергетическому плечу. Он не очень выражен в экспериментальном спектре, но равномерный рост фотоэлектронной интенсивности между 8 и 10 эВ даёт явное свидетельство лежащего под ним электронного перехода.

Полученные теоретические спектры также качественно воспроизводят другие особенности экспериментальных спектров приблизительно до 14 эВ. В этой области энергий наши расчеты предсказывают, в соответствии с экспериментом, отдельные пики В, С и D.

Относительная интенсивность и форма спектральных пиков в теоретических спектрах на рис. 4.2(**B**) и 4.3(**B**) могут быть не вполне корректными из-за неучёта сечений фотоионизации. Колебательные эффекты учитываются

только на качественном уровне, и пока не было сделано попытки воспроизвести реальные колебательные огибающие. На спектральные полосы силатранов могут влиять эффекты вибронного связывания вследствие больших констант связывания для отдельных мод и наличия вырожденных электронных состояний <sup>2</sup>E, которые могут подвергаться действию эффекта Яна-Теллера. Наконец, не следует пренебрегать возможной неточностью геометрий основного состояния, которые рассчитывались, используя достаточно ограниченный базисный набор 6-31G(d). Учитывая все эти факторы, согласие теоретических и экспериментальных спектральных профилей можно считать удовлетворительным.

#### 4.2. 1-Фтор- и 1-этоксисилатран

### 4.2.1. Геометрия основного состояния нейтральных молекул и их катионрадикалов

ССЅD и ГЭ геометрические параметры 1-фторсилатрана (**1**в) обсуждались в Главе 3. Информация о ГЭ экспериментальной газофазной структуре 1этоксисилатрана (**1**г) в литературе отсутствует. Так как электроотрицательность F больше чем OEt, то можно было ожидать, что замещение фтора на этокси-группу приведёт к удлинению дативного контакта Si…N. Действительно, это поддерживается данными CCSD расчетов молекул **1**в и **1**г (рис. 4.4 и табл. 4.8).

При фотоотщеплении электрона от силатранов 1в и 1г наблюдается преимущественная неспаренного локализация электрона (деконцентрация электронной плотности) на атоме азота (см. рис. 4.5). По этой причине в катионрадикалах 1-фтор- и 1-этоксисилатранов по сравнению с материнскими свойства НЭП нейтральными молекулами донорные азота. т.е. его координирующая способность, являются пониженными. Таким образом, переход 1в и 1г в соответствующие катион-радикальные состояния 1в<sup>+•</sup> и 1г<sup>+•</sup> сопровождается резким ослаблением взаимодействия Si (N, т.е. увеличением межъядерного расстояния Si $\cdots$ N,  $d_{SiN}$  (см. рис. 4.4) и, как следствие, уменьшением степени пентакоординации атома кремния ( $\eta_e$ ) до нуля и планаризацией атома

азота (см. значения углов XSiO и CNC на рис. 4.4 и табл. 4.8). В этой связи не удивительно, что адиабатические энергии ионизации (AIE) соединений **1в** и **1г** оказались значительно меньше их первых вертикальных энергий ионизации (VIE<sub>1</sub>). Для **1в**: AIE = 8.01 эВ, VIE<sub>1</sub> = 9.69 эВ; для **1г**: AIE = 7.61 эВ, VIE<sub>1</sub> = 9.09 эВ. Величины AIE рассчитывались как разность полных энергий ( $\Delta E$ ) **1** и **1**<sup>+•</sup> при их равновесных CCSD/6-31G(d) геометриях. При оценке VIE<sub>1</sub> через  $\Delta E$  (т.е. VIE<sub>1</sub>( $\Delta E$ )) величина  $\Delta E$  для **1** и **1**<sup>+•</sup> вычислялась с геометрией нейтральных молекул. Ориентируясь на существенные различия в значениях AIEs и VIE<sub>1</sub> 1-фтор- и 1-этоксисилатрана можно ожидать, что первые полосы в их ФЭ спектрах будут уширенными.

Таблица 4.8 – Избранные геометрические параметры нейтральных молекул и катион-радикалов 1-фтор- и 1-этоксисилатрана по данным методов CCSD/6-31G(d) и CCSD/6-311G(d,p) (жирный шрифт)<sup>*a*</sup>.

		X = F				X = OEt		
	1	В	1 B <sup>+•</sup>			1г		1r <sup>+•</sup>
Si-N	2.322	2.324	3.039	3.049		2.426	2.441	3.084
Si-O	1.672	1.661	1.652	1.642		1.674	1.664	1.668
0-C	1.415	1.407	1.416	1.408		1.415	1.408	1.412
C-N	1.468	1.466	1.464	1.462		1.463	1.460	1.462
XSiO	99.4	99.5	110.9	110.9		101.6	101.9	113.3
OCC	108.6	108.6	110.6	111.0		109.0	109.1	111.2
CNC	115.2	115.2	120.0	120.0		116.0	116.2	120.0
CNSi	102.9	102.8	89.2	88.9		101.8	101.4	88.8
$\eta_e$	75	75	0	0		62	61	0

<sup>*а*</sup> Длины связей в Å, углы в градусах. Для 1-этоксисилатрана геометрические параметры усредняются по трём цепочкам.

По всей видимости, процесс перехода в катион-радикальное состояние всех атраноподобных структур XM(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (M = Si, Ge, P; см. например, работы [137,150,151,155,158]) характеризуется уменьшением координационного числа

центрального атома М от 5 до 4 при условии локализации спиновой плотности неспаренного электрона на атрановом азоте.

Отметим, что продемонстрированное в предыдущей главе хорошее согласие CCSD/6-31G(d) и CCSD/6-311G(d,p) геометрических параметров для нейтральных молекул **1** наблюдается и для их открыто-оболочечных структур  $\mathbf{1}^{+\bullet}$ .



Рис. 4.4 – CCSD/6-31G(d) и CCSD/6-311G(d,p) (жирный шрифт) равновесные геометрии 1-фторсилатрана (**1**в), 1-этоксисилатрана (**1**г), а также их катионрадикалов (**1** $B^{+\bullet}$  и **1** $\Gamma^{+\bullet}$ ). Межъядерное расстояние Si…N приведено в Å, валентные углы X-Si-O и C-N-C – в градусах. Для несимметричных структур **1**г и **1** $\Gamma^{+\bullet}$  даны средние значения углов.



Рис. 4.5 – Распределение спиновой плотности в катион-радикалах 1фторсилатрана и 1-этоксисилатрана на CCSD/6-31G(d) уровне теории при значении изоплотности 0.0008 ат.ед..

### 4.2.2. Молекулярно-орбитальное строение

Внешняя валентная часть электронной конфигурации основного состояния 1-фтор- и 1-этоксисилатрана ( $C_3$  и  $C_1$  точечная группа симметрии, соответственно) полученная на HF//CCSD уровне теории может быть записана как 14a<sup>2</sup>8e<sup>4</sup>15a<sup>2</sup>9e<sup>4</sup>16a<sup>2</sup>10e<sup>4</sup>11e<sup>4</sup>17a<sup>2</sup>12e<sup>4</sup>18a<sup>2</sup>13e<sup>4</sup>19a<sup>2</sup>14e<sup>4</sup>15e<sup>4</sup>20a<sup>2</sup>21a<sup>2</sup> и 32a<sup>2</sup>33a<sup>2</sup>34a<sup>2</sup> 35a<sup>2</sup>36a<sup>2</sup>37a<sup>2</sup>38a<sup>2</sup>39a<sup>2</sup>40a<sup>2</sup>41a<sup>2</sup>42a<sup>2</sup>43a<sup>2</sup>44a<sup>2</sup>45a<sup>2</sup>46a<sup>2</sup>47a<sup>2</sup>48a<sup>2</sup>49a<sup>2</sup>50a<sup>2</sup>51a<sup>2</sup>52a<sup>2</sup>53a<sup>2</sup>54a<sup>2</sup> 55a<sup>2</sup>56a<sup>2</sup>57a<sup>2</sup>58a<sup>2</sup>59a<sup>2</sup>, соответственно.

Низкоэнергетическую (8-12 эВ) часть ФЭС молекулы **1в** формируют шесть MO 14e<sup>4</sup>15e<sup>4</sup>20a<sup>2</sup>21a<sup>2</sup>, а молекулы **1г** восемь 52a<sup>2</sup>53a<sup>2</sup>54a<sup>2</sup>55a<sup>2</sup>56a<sup>2</sup>57a<sup>2</sup>58a<sup>2</sup>59a<sup>2</sup> (см. раздел 4.2.3). Удовлетворительное описание нескольких высших заполненных MO 1-фтор- и 1-этоксисилатрана можно провести, ориентируясь на результаты Малликеновского анализа заселённостей (табл. 4.9 и 4.10), а также величины и знаки орбитальных коэффициентов (табл. 4.11 и 4.12).

МО валентной оболочки **1в** и **1г**, как и **1а**, **1б**, (см. раздел 4.1), сильно делокализованы по всей молекуле. Тем не менее, группа из шести МО 19а, 14е, 20а, 15е в 1-фторсилатране и 50а, 52а-56а в 1-этоксисилатране связана в большей степени с НЭП и связей SiO экваториальных кислородов.

Таблица 4.9 – Малликеновские заселённости девяти высоколежащих МО 1фторсилатрана<sup>*a*</sup>

атом	21a	15e	20a	14e	19a	13e	18a	12e	15a
Ν	1.03	0.03	0.16	0.01	0.03	0.27	0.01	0.04	0.18
Si	0.07	0.06	0.00	0.09	0.12	0.02	0.00	0.06	0.11
0	0.07	0.33	0.44	0.31	0.32	0.14	0.08	0.18	0.09
$C_{\beta}$	0.06	0.10	0.05	0.12	0.11	0.05	0.06	0.09	0.15
Cα	0.07	0.09	0.03	0.06	0.10	0.21	0.25	0.04	0.09
F(X)	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.09	0.01	0.80	0.43

<sup>*а*</sup> НF расчёты, использующие базис 6-311G(d,p) для CCSD/6-311G(d,p) молекулярной геометрии. Единицы - электроны; сумма по всем атомам равна 2. МО 12е и 14а в 1-фторсилатране относятся к НЭП фтора, а МО 58а и 57а в 1-этоксисилатране, соответственно, к n<sub>o</sub> и σ<sub>Sio</sub> аксиального кислорода (табл. 4.9 и 4.10). Отметим, что 12е и 14а лежат значительно ниже по энергии орбиталей НЭП экваториальных кислородов, а 57а и 58а, соответственно, выше.

Таблица 4.10 – Малликеновские заселённости девяти высоколежащих МО 1этоксисилатрана<sup>*a*</sup>

	59a	58a	57a	56a	55a	54a	53a	52a	35a
N	1.10	0.00	0.06	0.06	0.04	0.04	0.01	0.01	0.16
Si	0.06	0.03	0.07	0.06	0.06	0.04	0.09	0.09	0.10
Ο	0.04	0.05	0.15	0.32	0.32	0.31	0.30	0.29	0.10
$C_{\beta}$	0.06	0.01	0.03	0.08	0.09	0.05	0.12	0.12	0.15
$C_{lpha}$	0.07	0.01	0.03	0.08	0.09	0.03	0.05	0.05	0.09
O (X)	0.02	0.98	0.58	0.05	0.02	0.19	0.01	0.02	0.21

<sup>*а*</sup> НF расчёты, использующие базис 6-311G(d,p) для CCSD/6-311G(d,p) молекулярной геометрии. Единицы - электроны; сумма по всем атомам равна 2.

Можно ли по результатам МО анализа 1, в том числе 1в и 1г, получить поддержку модели гипервалентного связывания ХSi←N (см. раздел 1.3 и работы [4,5,57,61]), в которой постулируется наличие ковалентного (орбитального) вклада в контакт Si←N?

Высшие заполненные МО 1-фтор-, 21а, и 1-этоксисилатрана, 59а, содержат вклады от АО группировки XSi—N и боковой цепочки ОСС (табл. 4.9 и 4.10). Они, также как ВЗМО молекул 1-гидро- и 1-метилсилатрана (см. раздел 4.1), характеризуются максимальной компонентой от НЭП азота, узлом в районе связи Si-X и связывающим характером в межъядерной области Si…N (табл. 4.11). Поэтому МО 21а (**1**в) и 59а (**1**г) вполне отвечают одноузловой МО типа  $HV_2^a$ , представленной на орбитально-корреляционной диаграмме (см. рис. 1.2).

МО 15а в 1-фторсилатране и 35а в 1-этоксисилатране формально можно отнести к  $\sigma$ -орбиталям связи Si-X. Однако они имеют существенный вклад от атома азота, и по своей узловой структуре соответствует связывающей МО  $HV_1$  фрагмента X-Si $\leftarrow$ N (см. рис. 1.2 и 4.6, табл. 4.12).

Таблица 4.11 – Влияние базисного набора на рассчитанные методом OVGF первые энергии ионизации (в скобках) и орбитальные коэффициенты B3MO  $(HV_2^a)$  для 3с-4е фрагмента XSi—N молекул XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>a</sup>

Х	атом	AO	3-21G	6-31G(d)	6-311G(d,p)
F			(9.56 эВ)	(9.48 <i>э</i> B)	(9.81 <i>э</i> B)
	Ν	s	0.13	0.18	0.18
		$p_z$	0.48	0.46	0.43
	Si	S	0.11	0.07	0.09
		pz	-0.09	-0.05	-0.05
		dzz	-	0.06	0.06
	F	S	0.04	0.01	0.01
		pz	-0.09	-0.05	-0.03
OEt			(8.90 <i>э</i> B)	(8.84 <b>э</b> B)	(9.17 <i>э</i> B)
	Ν	S	0.12	0.19	0.19
		$p_z$	0.45	0.48	0.45
	Si	S	0.08	0.06	0.08
		$\mathbf{p}_{\mathbf{z}}$	-0.12	-0.05	-0.05
		dzz	-	0.06	0.06
	Оакс	S	-0.01	0.00	0.00
		$\mathbf{p}_{\mathbf{z}}$	-0.17	-0.07	-0.05

<sup>*а*</sup> Результаты для CCSD/6-311G(d,p) геометрии. Ось Z направлена вдоль связи Si←N от N к Si.

Узловые свойства  $HV_1$  (15а и 35а) и  $HV_2^a$  (21а и 59а, ВЗМО) молекул **1в** и **1г** не зависят от метода расчёта их орбитальных коэффициентов (табл. 4.11 и 4.12). Тем не менее, вклады от АО при атомах Si и X, рассчитанные в минимальном базисе 3-21G без учёта поляризационных d функций, в соответствии с данными работы [355], заметно выше оцененных на HF/6-31G(d) и HF/6-311G(d,p) уровнях теории (табл. 4.11 и 4.12). Причём различия в OVGF/3-21G и OVGF/6-311G(d,p) значениях VIE<sub>1</sub> невелики (например, для 1-фторсилатрана ~0.2 эB, см. табл. 4.11).

Оставшиеся МО в составе вышеописанной внешней валентной части электронной конфигурации основного состояния молекул **1в** и **1г** соответствуют различным σ-связям между атомами их гетероциклического остова.



 $HV_2^{a}$  1в $HV_2^{a}$  1г $HV_1$  1в $HV_1$  1гРис. 4.6 – Двухмерные изображения МО 15а и 35а ( $HV_1$ ) и ВЗМО 21а и 59а ( $HV_2^{a}$ )молекул1в и 1г, соответственно, полученные на HF/6-311G(d,p)//CCSD/6-311G(d,p) уровне теории.

Таблица	4.12	—	Влияние	базисного	набора	на	орбитальные	коэффициенты	В
связываю	ощей ]	MC	) ( <i>HV</i> <sub>1</sub> ) дл	я 3с-4е фра	гмента Х	KSi←	– N молекул X	Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>a</sup>	!

Х	атом	AO	3-21G	6-31G(d)	6-311G(d,p)
F	Ν	S	-0.09	-0.06	-0.07
		$p_z$	0.14	0.16	0.13
	Si	S	-0.12	-0.10	-0.11
		$\mathbf{p}_{\mathbf{z}}$	-0.10	-0.14	-0.09
		dzz	-	-0.01	-0.02
	F	S	0.11	0.10	0.09
		$\mathbf{p}_{\mathbf{z}}$	0.17	0.28	0.21
EtO	N	S	-0.09	-0.06	-0.07
		$p_z$	0.14	0.15	0.11
	Si	S	-0.10	-0.10	-0.11
		$\mathbf{p}_{\mathbf{z}}$	-0.08	-0.12	-0.07
		dzz	-	-0.01	0.00
	0	S	0.09	0.04	0.05
		pz	0.13	0.19	0.14

<sup>*а*</sup> Результаты для CCSD/6-311G(d,p) геометрии. Ось Z направлена вдоль связи Si←N от N к Si.

### 4.2.3. Отнесение фотоэлектронных спектров 1-фторсилатрана

В низкоэнергетической (8-12 эВ) части экспериментальные ФЭ спектры для 1-фторсилатрана, известные из двух работ [133,135] принципиально расходятся относительно формы и положения первой полосы.



Рис. 4.7 – Экспериментальный ([135] – a и [133] –  $\delta$ ) ФЭ спектр внешней валентной оболочки 1-фторсилатрана. В панелях a и  $\delta$  полученные методом OVGF ионизационные энергии (показанные в виде гистограммы) налагаются на экспериментальные спектральные профили. В панели a показана теоретическая фотоионизационная огибающая (8-12 эВ). Для её построения использовались значения  $\Delta_i$  и линейных констант вибронного связывания  $k_s^i$  для 5 ионизационных переходов (см. таблицу А4 в Приложении).

При этом положение основных максимумов (~10.7 и ~11.4 эВ), определённое в [133] и [135], практически совпадает. Первая полоса в спектре Пила с соавт. [133] угадывается под широким плечом в окрестности 9.7 эВ, а в спектре Сидоркина с соавт. [135] она наблюдается под отдельным широким максимумом при ~9.0 эВ (см. экспериментальные спектральные огибающие на рис. 4.7а и 4.7б).

Таблица 4.13 – Экспериментальные и рассчитанные методом OVGF/6-311G(d,p) вертикальные энергии ионизации (эВ) для молекул FSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, **1**B, и (HO)FSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, **25**B.

	25в				
Эксп. <sup>а,б</sup>	Эксп. <sup>а,в</sup>	$MO^{\partial}$		OVGF <sup>e</sup>	OVGF <sup><i>m</i></sup>
-	9.0				8.97
9.7	-	21a	$HV_2^a$	9.81 (9.69) <sup><i>κ</i></sup>	
10.0	10.3 (плечо)	-	-	-	10.16
10.7	10.8	20a	n <sub>O</sub>	10.62	11.05
		15e	n <sub>O</sub>	10.75	11.24
11.4	11.5	14e	$\sigma_{SiO}$	11.63	11.57

<sup>*a*</sup> Вертикальные энергии ионизации измерены как максимумы полосы или пики плеча. <sup>*b*</sup>Данные [133]. <sup>*b*</sup>Данные [135]. <sup>*b*</sup>Орбитальные отнесения для 1-фторсилатрана. <sup>*e*</sup> Результаты для CCSD/6-311G(d,p) геометрии. <sup>*ж*</sup> Результаты для CCSD/6-31G(d) геометрии (см. рис. 4.8). <sup>*к*</sup> В круглых скобках приведено значение первой вертикальной энергии ионизации VIE<sub>1</sub>(Δ*E*) (см. раздел 4.2.1).

Важно отметить, что визуальный анализ формы широких и ассиметричных низкоэнергетических полос ФЭ спектров **1** в условиях их вероятного перекрывания с полосами примесных аминов является очень затруднительным. Поэтому при интерпретации спектра одного и того же силатрана разными исследователями не случайны значительные расхождения в числе фиксируемых скрытых полос и в установлении их положения. В качестве примеров можно указать на данные по энергиям ионизации **1**в, представленные в табл. 4.13, а также наблюдение в спектре 1-метилсилатрана трёх полос [130-132], а в работе [133] – четырёх в области меньше 12 эВ.

ОVGF расчёты, на первый взгляд, поддерживают результаты работы [133], давая для **1в** значение VIE<sub>1</sub>, практически совпадающее с экспериментальным. Вместе с тем, они предсказывают наличие только одной полосы в области ниже 10.5 эВ, а в ФЭ спектре **1в** регистрируют две полосы (табл. 4.13). В области выше 10.5 эВ экспериментальные и вычисленные VIE хорошо согласуются.

Отметим, что значения VIE<sub>1</sub>, рассчитанные методом OVGF, и оценки VIE<sub>1</sub>( $\Delta E$ ) по разности энергий нейтральных молекул **1**в (**1**г) и соответствующих катион-радикалов **1**в<sup>+•</sup> (**1**г<sup>+•</sup>), проведённые в разделе 4.2.1, близки по величине для **1**в (табл. 4.13) и **1**г (табл. 4.14).

Как объяснить несоответствие в числе теоретических и экспериментальных полос в области < 10.5 эВ ФЭ спектра 1-фторсилатрана? В этой связи мы проверили возможность наложения на спектр **1**в линий от вероятного бициклического примесного соединения (HO)FSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, **25**в – одного из продуктов гидролиза **1**в [4]. Структура продуктов гидролиза силатранов **1**в и **1**г приведена на рис. 4.8.

Полученные результаты (табл. 4.13) свидетельствуют, что в области 8-12 эВ ФЭ спектра образца 1-фторсилатрана к индивидуальному соединению относятся полосы, центрированные при 9.7, 10.7 и 11.4 эВ. Появление полос в окрестности 9 и 10 эВ, регистрируемых в спектрах **1в** работ [135] и [133], соответственно, обусловлено, по всей видимости, загрязнением (в разной степени) используемого образца бициклическим амином (HO)FSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, **25в**.

Рассчитанные методом OVGF энергии ионизации соответствуют главным особенностям экспериментальной огибающей низкоэнергетической части ФЭ спектра 1-фторсилатрана (см. панели а и б рис. 4.7). Полоса, расположенная под плечом А, идёт от отщепления электрона с ВЗМО, связанной с НЭП азота – HV<sub>2</sub><sup>a</sup>. Появление пиков В и С обусловлено ионизацией с уровней 20а и 15е НЭП MO 14e SiO кислорода И связей Полосы в менее интересной высокоэнергетической части спектра D >12 эВ вызваны удалением электрона с орбиталей: n<sub>O</sub>, n<sub>F</sub>, σ<sub>CC</sub>, σ<sub>CO</sub> и σ<sub>SiF</sub>. Связывающая для фрагмента FSi←N

молекулярная орбиталь  $HV_1$  (15а), лежит по энергии значительно ниже орбиталей, формирующих пики A, B и C, и в ФЭ спектре **1в** практически не проявляется.



Рис. 4.8 – Оптимизированные методом CCSD/6-31G(d) геометрии (межъядерные расстояния приведены в Å) продуктов гидролиза 1-фторсилатрана (**25в**) и 1этоксисилатрана (**25г**).

Таким образом, имеются веские основания ожидать, что экспериментальный спектральный профиль образца 1-фторсилатрана будет искажён наличием в нём примесных соединений. Поэтому путём сопоставления теоретической и наблюдаемой формы фотоионизационной огибающей можно оценить различие в спектрах индивидуального соединения 1в и его загрязнённого образца. Кроме того, при таком сопоставлении не исключено получение дополнительной поддержки интерпретации ФЭ спектра 1в, основанной на вертикальной картине ионизации. Согласно вышесказанному, это особенно важно для экспериментальной полосы А, вызвавшей в прошлом [135] дискуссию (рис. 4.7).

Рассчитанное значение параметра колебательной ширины ⊿ (0.78 эВ) для ВЗМО 1-фторсилатрана свидетельствует о довольно широкой электронной полосе. Для неё трудно наблюдать действительную колебательную ширину

вследствие малой частоты моды  $v_1$  (85 см<sup>-1</sup>), которая здесь преимущественно активна (см. табл. A4 в Приложении). На основании больших констант связывания  $k_s^i$  и маленьких колебательных частот (табл. A4 в Приложении) можно ожидать, что AIE будут существенно меньше, чем VIE (см. разд. 4.2.1), и интенсивность перехода 0-0 будет низкой. Кроме того, в этой ситуации положение максимума полосы B3MO ( $HV_2^a$ ) может не совпадать полностью с VIE<sub>1</sub>. При ионизации электронов с B3MO **1в**, судя по соответствующей величине  $k_s^i$ , сильно возбуждается движение растяжения SiN. Если учесть знак  $k_s^i$  и фазовые факторы нормальных координат, то можно видеть уменьшение VIE<sub>1</sub> с возрастанием  $d_{SiN}$ . Сказанное выше справедливо как для 1-фтор-, так и для 1этоксисилатранов (табл. A4 и A5 в Приложении). Поэтому  $d_{SiN}$  в катионрадикалах **1в<sup>++</sup> и 1г<sup>++</sup>** должно быть больше, чем в нейтральных молекулах **1в и 1г**, в согласии с результатами расчетов их геометрии (см. разд. 4.2.1).

Большие по величине  $k_s^i$  получены также и для некоторых других орбиталей 1-фторсилатрана, в их числе и НЭП фтора 12е. Это демонстрирует, что хотя МО 12е являются, в большей степени, несвязывающими, тем не менее, их энергия зависит от положения соседних атомов.

Экспериментальная и теоретическая форма фотоионизационной огибающей низкоэнергетической части спектра 1-фторсилатрана заметно различаются в оценке отношения интенсивностей, *I*, пиков В и С (см. на рис. 4.7 панели  $\boldsymbol{\delta}$  и  $\boldsymbol{s}$ ). В первом случае  $I_{\rm B} \approx I_{\rm C}$ , а во втором  $I_{\rm B} > I_{\rm C}$ . Такое несоответствие может свидетельствовать, что определённая часть экспериментальной интенсивности  $I_{\rm B}$  и  $I_{\rm C}$  (в том числе и  $I_{\rm A}$ ) идёт от примесей в образце 1в.

Форма теоретической огибающей (рис. 4.7в) подтверждает, что полоса с увеличенной колебательной шириной в окрестности ~9.8 эВ в спектре образца **1в** является подлинной полосой 1-фторсилатрана (см. рис. 4.7 и табл. А4 в Приложении). Она перекрывается с полосами при более высокой энергии, давая начало низкоэнергетическому плечу (рис. 4.7б).

#### 4.2.4. Отнесение фотоэлектронного спектра 1-этоксисилатрана

Фотоэлектронный спектр 1-этоксисилатрана был получен в работе Крадока с соавт. [130]. Два интенсивных пика в спектре 1г наблюдались при 10.6 и 11.2 эΒ. Путём визуального анализа спектрального профиля образца 1этоксисилатрана определить положение полосы, связанной с НЭП азота, в работе [130] не удалось. Были приведены доводы [130], что широкое плечо около 8.7 эВ у первого из пиков относится к триэтаноламину (продукту полного гидролиза 1г). В качестве вероятного примесного соединения можно рассматривать, с таким же успехом, и продукт неполного гидролиза 1г – бициклический амин (HO)EtOSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, **25**г [4] (рис. 4.8).

Таблица 4.14 – Экспериментальные и рассчитанные методом OVGF/6-311G(d,p) вертикальные энергии ионизации (эВ) для молекул EtOSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, 1г, и (HO)EtOSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, **25**г.

	25г			
Эксп. <sup>а</sup>	MO <sup>6</sup>		OVGF <sup>e</sup>	OVGF <sup>2</sup>
8.7				8.69
	59a	$HV_2^a$	9.17 (9.09) <sup>∂</sup>	
	58a	n <sub>O(akc)</sub>	9.90	9.94
10.6	57a	σ <sub>SiO(aкc)</sub>	10.43	10.57
	56a	$n_{O(\Im KB)}$	10.53	10.82
	55a	п <sub>О(экв)</sub>	10.57	10.95
	54a	$n_{O(\Im KB)}$	10.075	
11.2	53a	$\sigma_{SiO(3 \kappa B)}$	11.38	11.33
	52a	$\sigma_{SiO(3KB)}$	11.45	11.42

<sup>*a*</sup> Вертикальные энергии ионизации измерены как максимумы полосы или пики плеча, данные [130]. <sup>*b*</sup> Орбитальные отнесения для 1-этоксисилатрана. <sup>*b*</sup> Результаты для CCSD/6-311G(d,p) геометрии. <sup>*c*</sup> Результаты для CCSD/6-31G(d) геометрии (см. рис. 4.8). <sup>*b*</sup> В круглых скобках приведено значение первого вертикальной энергии ионизации VIE<sub>1</sub>( $\Delta E$ ) (см. разделы 4.2.1 и 4.2.3).

Действительно, положение полосы при 8.7 эВ в  $\Phi$ Э спектре 1г точно совпадает не только с экспериментально наблюдаемым значением VIE<sub>1</sub> для

триэтаноламина [130], но и с OVGF рассчитанным значением VIE<sub>1</sub> для **25**г (табл. 4.14).



Рис. 4.9 – (*a*) ФЭ спектр 1-этоксисилатрана [130]. Рассчитанные методом OVGF энергии ионизации, показанные в виде гистограммы, налагаются на экспериментальный спектральный профиль. (*б*) Теоретический спектр (8-12 эВ). Для его получения использовались значения  $\Delta_i$  и линейные константы вибронного связывания  $k_s^i$  для 8 переходов (см. таблицу А5 в Приложении).

По результатам OVGF расчётов скрытая полоса под плечом А очевидно загрязнённого образца **1г**, идущая от B3MO 59a с максимальной компонентой от НЭП азота 1-этоксисилатрана, расположена в окрестности 9.2 эВ (см. табл. 4.14 и рис. 4.9). Это согласуется с высказанным в работе Крадока с соавт. [130] предположением о её возможной локализации. Отметим, что подлинная первая полоса 1-этоксисилатрана центрирована в непосредственной близости от первой полосы примесного соединения **25**г и смещена на ~0.4 эВ в область более высоких энергий (см. табл. 4.14).

Появление максимумов В и С в ФЭС 1г обусловлено ионизацией с 2р уровней НЭП и  $\sigma_{sio}$  четырёх атомов кислорода (МО 52а-58а). Одной из причин повышенной интенсивности пика В по сравнению с пиком С является, повидимому, различие в числе близко расположенных линий под ними (4 для В, и 2 для С), идущих от МО n<sub>o</sub> и  $\sigma_{sio}$  экваториальных и аксиального кислородов (рис. 4.9).

В менее интересной высокоэнергетической части спектра D (>12 эВ) 1г находятся полосы, соответствующие в основном, удалению электрона с глубоколежащих уровней различных  $\sigma$ -связей силатранового остова. Связывающая МО  $HV_1$  для фрагмента OSi $\leftarrow$ N молекулы 1г – MO 35a (также как связывающая МО  $HV_1$  для фрагмента FSi $\leftarrow$ N 1в – MO 15a) лежит по энергии значительно ниже орбиталей, формирующих пики В и С и в ФЭ спектре, к сожалению, практически не проявляется.

Теоретическая огибающая (рис. 4.96) ясно показывает, что полоса А в окрестности ~9.2 эВ в спектре образца 1г является подлинной полосой 1этоксисилатрана с увеличенной колебательной шириной 0.8 эВ (см. рис. 4.9 и табл. А5 в Приложении). Она сливается со спектральными полосами при более высокой энергии, давая начало низкоэнергетическому плечу. Последний не очень выражен в экспериментальной спектре (рис. 4.9а), но равномерный рост фотоэлектронной интенсивности между 9 и 10 эВ даёт свидетельство лежащего под ним электронного перехода [130]. При сопоставлении рис. 4.9а и 4.9б можно увидеть, что интегральная интенсивность пика В (I<sub>B</sub>) в спектре загрязнённого образца 1г заметно превосходит рассчитанную І<sub>в</sub> молекулы 1-этоксисилатрана. Вероятной причиной является формировании этому участие В экспериментального пика В примесного соединения 25г. Действительно, под пиком В (10-11 эВ) находятся близко расположенные полосы как 1г, так и 25г (табл. 4.14).

Присутствие в образцах **1**в и **1**г продуктов их полного или неполного гидролиза (**25**в и **25**г) затрудняет экспериментальное определение положения истинных полос 1-фтор- и 1-этоксисилатрана, но это не ставит под сомнение настоящее теоретическое отнесение их ФЭ спектров.

# 4.3 Природа дативного контакта Si←N в силатранах и их первые энергии ионизации

Пространственное строение координационного центра XSiO<sub>3</sub>N молекул **1а-г** отвечает искажённой тригональной бипирамиде ( $50 \le \eta_e < 100\%$ ). Значения  $d_{SiN}$ , существенно меньшие суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Si и N (3.65Å), несомненно, свидетельствуют о наличии Si $\leftarrow$ N связывания в этих структурах (см. табл. 4.15).

Этот геометрический факт поддерживается результатами AIM анализа их электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ . Он обнаружил связевую критическую точку BCP(3,– 1) в межъядерной области Si…N (рис. 4.10). Трициклическое строение **1а-г** однозначно подтверждается найденными тремя циклическими точками rcp(3,+1) для пятичленных фрагментов SiOCCN.

Исходя из свойств ВСР(Si $\leftarrow$ N) можно сделать взаимоисключающие выводы о природе дативного контакта Si $\leftarrow$ N в **1а-г** (см. рис. 4.10). Действительно, если в качестве основного критерия его характера использовать положительный знак  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$  имеются основания отнести Si $\leftarrow$ N координацию к ионному типу, т.е. к взаимодействию замкнутых оболочек атомов [93,94]. На это указывает и отношение поперечной  $\lambda_1$  и продольной  $\lambda_3$  кривизны в связевой критической точке BCP(Si $\leftarrow$ N). Величина  $|\lambda_1|/\lambda_3$  на MP2/6-311++G(d,p)/CCSD/6-311G(d,p) уровне теории для BCP(Si $\leftarrow$ N) **1а-г** составляет 0.21-0.27 и близка к  $|\lambda_1|/\lambda_3 = 0.16$ -0.25 типично ионных связей [121]. Очевидным следствием высокой ионности контакта Si $\leftarrow$ N является его сильная, судя по зарядам Si и N (независимо от метода их определения), поляризация (см. табл. 4.16).

Таблица 4.15 – Экспериментальные и рассчитанные в базисе 6-311G(d,p) расстояния Si…N ( $d_{SiN}$ , Å), OVGF/6-311G(d,p) энергии ионизации B3MO (VIE<sub>1</sub>, эB) и орбитали НЭП экваториальных атомов кислорода (VIE( $n_0$ ), эB) силатранов XSi[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N.

	X = F	X = H	X = OEt	X = Me
$d_{SiN}(\Gamma \Im)^a$	2.324	2.406	-	2.453 (~2.5 <sup>6</sup> )
$d_{\rm SiN}({\rm CCSD})$	2.324	2.425	2.441	2.525
$d_{SiN}(B3PW91)$	2.321	2.400	2.460	2.533
$d_{SiN}(\omega B97X)$	2.376	2.511	2.538	2.663
$d_{SiN}(\omega B97X-D)$	2.372	2.493	2.523	2.597
$d_{\rm SiN}({\rm PCA})^{e}$	2.042	2.088	2.152	2.160
$\text{VIE}_1^{\ \partial}$	9.81 (9.7)	9.23	9.17	8.80 (8.5)
VIE(n <sub>O</sub> )	10.62	10.29	10.53	10.12
$\eta_{ m e},^e$ %	75	62	61	50

<sup>*а*</sup> Экспериментальные данные из [81,84,85]. <sup>*б*</sup> Второе вероятное ГЭ значение [84]. <sup>*е*</sup> Данные работ [30,80,83,86]. <sup>*д*</sup> В скобках приведены экспериментальные значения VIE<sub>1</sub>. <sup>*е*</sup> Степень пентакоординации атома кремния.

Таблица 4.16 – Малликеновские,	NBO и AIM заряды на атомах	Si и N в <b>1а-г</b> <sup>а</sup> .

		$\mathbf{X} = \mathbf{F}$	X = H	X = EtO	X = Me
<i>q</i> (N), e	$\operatorname{AIM}^{\delta}$	-1.13	-1.12	-1.12	-1.12
	$NBO^{s}$	-0.64	-0.63	-0.63	-0.62
	по Малликену <sup>в</sup>	-0.70	-0.69	-0.68	-0.67
<i>q</i> (Si), e	$AIM^{\delta}$	3.19	3.11	3.19	3.13
	$NBO^{s}$	2.51	2.18	2.52	2.36
	по Малликену	1.81	1.60	1.78	1.64

<sup>*а*</sup> Оптимизация геометрии **1а-г** проводилась методом CCSD/6-311G(d,p). <sup>*б*</sup> Расчёт зарядов методом MP2(Full)/6-311++G(d,p). <sup>*в*</sup> Расчёт зарядов методом HF/6-311G(d,p).



Рис. 4.10 – АІМ молекулярный граф силатранов **1а-г** и свойства критической точки BCP(Si←N). Критические точки типа (3,-1) обозначены символом (■), а (3,+1) – символом (○).

С другой стороны, если ориентироваться на абсолютную величину ( $E(\mathbf{r}_c) > |0.04|$  хартри/Å<sup>3</sup>) и отрицательный знак (рис. 4.10) плотности электронной энергии  $E(\mathbf{r}_c)$  в ВСР(Si—N) то, согласно [123-126], контакт Si—N должен содержать ковалентный вклад. Таким образом, рассмотренные выше свойства ( $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c) > 0$ ;  $E(\mathbf{r}_c) < 0$ ) ВСР(Si—N) недвусмысленно свидетельствуют (рис. 4.10), что координацию Si—N в **1а-г** нужно отнести к смешанному, т.е. ковалентно-ионному типу межатомных взаимодействий [96]. Это заключение поддерживается результатами анализа функции электронной локализации (ELF) Бекке и Эджекомбе [356-358], сильной стороной которого является наглядная и однозначная интерпретация связывания, в особенности смешанного типа [358,359].

Дативным контактам Si←N в структурах 1а-г соответствуют дисинаптические бассейны ELF V(Si,N) со значениями населённостей более 1.9 е,

что, согласно [359,360], указывает на наличие ковалентного вклада во взаимодействие Si (рис. 4.11).



Рис. 4.11 – Изоповерхность функции электронной локализации (ELF = 0.8) для координационного узла XSiO<sub>3</sub>N молекул **1а-г**, полученная на HF/6-311G(d,p)//CCSD/6-311G(d,p) уровне теории. Синим цветом окрашены остовные бассейны, зелёным – валентные дисинаптические, голубым – домены связей CH и SiH, красным – валентные моносинаптические.

Среди рассматриваемых молекул **1а-г** наибольшим расстоянием Si···N (~2.5 Å) характеризуется молекула 1-метилсилатрана (табл. 4.15). Поэтому не случайно для функции ELF она является пограничной. Действительно, на HF/6-311G(d,p)//CCSD/6-311G(d,p) уровне теории в её межъядерной области Si···N наблюдается дисинаптический бассейн V(Si,N), а на более низком HF/6-311G(d,p)//CCSD/6-31G(d) уровне – валентный моносинаптический V(N) неподелённой пары азота.

О наличии ковалентной составляющей в координации Si $\leftarrow$ N структур **1а-г** свидетельствуют и её орбитальные характеристики (табл. 4.17). В их числе значимые Малликеновские порядки  $P_{SiN}$  [361] и Виберговские индексы  $W_{SiN}$  [362] связи Si $\leftarrow$ N (напомним, что в случае ионного контакта Si $\leftarrow$ N значение  $P_{SiN}$  и  $W_{SiN}$  близко к нулю) и существенная по величине энергия связывающего

взаимодействия между НЭП азота и разрыхляющей орбиталью аксиальной связи XSi (n<sub>N</sub>,σ\*<sub>XSi</sub>).

Таблица 4.17 – Избранные прочностные характеристики<sup>*a*</sup> координации Si←N в силатранах XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N

	X = F	X = H	X = EtO	X = Me
<i>E</i> (2)[n <sub>N</sub> , σ* <sub>SiX</sub> ], ккал/моль	14.21	7.66	9.11	5.87
$\Delta N[\mathbf{n}_{\mathrm{N}}], \mathbf{e}$	0.150	0.139	0.135	0.128
$P_{\rm SiN}$	0.205	0.151	0.145	0.110
$W_{ m SiN}$	0.140	0.106	0.100	0.077
$E_{ m SiN}$ , ккал/моль	15.7	11.3	11.0	8.8

<sup>*a*</sup> NBO энергия взаимодействия НЭП азота с разрыхляющей орбиталью аксиальной связи XSi  $(E(2)[n_N,\sigma^*{}_{SiX}])$ , рассчитанная во втором порядке теории возмущений; изменение населённости *N* НЭП азота, вовлечённой в орбитальное взаимодействие с акцепторным фрагментом XSiO<sub>3</sub>  $(\Delta N[n_N] = 2 - N)$ ; Малликеновский порядок связи Si $\leftarrow$ N  $(P_{SiN})$ ; Виберговский индекс связи Si $\leftarrow$ N  $(W_{SiN})$ ; AIM энергия контакта SiN  $(E_{SiN})$ .

Одинаковая структура ВЗМО силатранов **1а-г** (см. раздел 4.2.2) позволяет в едином ключе рассмотреть тенденции изменения VIE<sub>1</sub> и свойств контакта Si←N в этих молекулах под влиянием заместителя X.

Для дальнейшего отметить, что В рамках орбитальноважно корреляционной диаграммы (рис. 1.2) положение уровня ВЗМО (*HV*<sup>a</sup>) 1а-г относительно исходного «невозмущённого» уровня n<sub>N</sub> определяется В значительной степени интенсивностью связывающего взаимодействия n<sub>N</sub> σ\*<sub>XSi</sub> (по данным NBO анализа в **1а-г** энергия обменного 4е отталкивания  $n_N \sigma_{XSi} < 0.5$ ккал/моль). Оно, как известно [218], зависит от разности энергий между орбиталями n<sub>N</sub> и σ\*<sub>XSi</sub>, а также перекрывания между ними. В свою очередь, величина перекрывания определяется расстоянием между фрагментами, на которых эти орбитали локализованы. Поэтому имеются веские основания ожидать значимой зависимости VIE<sub>1</sub> **1а-г** от длины контакта Si $\leftarrow$ N,  $d_{SiN}$ .

Действительно, при варьировании X наблюдается согласованное изменение величин  $d_{SiN}$  и VIE<sub>1</sub> силатранов XSi[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N (табл. 4.15):

$$d_{SiN}$$
: (X = F) < (X = H) < (X = OEt) < (X = Me) (4.1)

$$VIE_1: \quad (X = F) > (X = H) > (X = OEt) > (X = Me)$$
(4.2)

При упрочнении дативного контакта Si $\leftarrow$ N (уменьшении  $d_{SiN}$ ), сопровождаемым возрастанием степени пентакоординации атома кремния,  $\eta_e$ , значение VIE<sub>1</sub> последовательно увеличивается (табл. 4.15, рис. 4.12).



Рис. 4.12 – Взаимосвязь рассчитанных методом OVGF первых вертикальных энергий ионизации (VIE<sub>1</sub>) и длины контакта Si←N (*d*<sub>SiN</sub>(CCSD)) молекул **1а-г**.

На характер зависимости VIE<sub>1</sub> от  $d_{SiN}$  не влияют использованные методы (CCSD, B3PW91,  $\omega$ B97X и  $\omega$ B97X-D) расчёта геометрии **1а-г**. Тем не менее, значения  $d_{SiN}$ , полученные на  $\omega$ B97X и  $\omega$ B97X-D уровнях теории, рекомендованных [349,350] для систем с нековалентным взаимодействием, существенно превышают как экспериментальные  $d_{SiN}(\Gamma \Theta)$ , так и вычисленные  $d_{SiN}(CCSD)$ ,  $d_{SiN}(B3PW91)$  (табл. 4.15).

Ориентируясь на  $\sigma$ -акцепторные свойства заместителей H и OEt мы предполагали, что контакт Si $\leftarrow$ N в 1-этоксисилатране будет короче, чем в 1гидросилатране, т.е.  $d_{SiN}(X = H) > d_{SiN}(X = OEt)$ . Однако на самом деле (табл. 4.15) как в газовой фазе, так и в кристаллах имеем:  $d_{SiN}(X = H) < d_{SiN}(X = OEt)$ . Различия в значениях  $d_{SiN}$  **1а** и **1г** небольшие (~0.02 Å), поэтому и их VIE<sub>1</sub> не случайно близки по величине. Объяснить отмеченный факт можно, по-видимому, ослаблением  $\sigma$ -акцепторных свойств ОЕt группы за счёт интенсивных стереоэлектронных взаимодействий во фрагменте EtOSiO<sub>3</sub> (NBO энергия взаимодействия НЭП аксиального кислорода с разрыхляющими орбиталями экваториальных связей SiO  $E(2)[n_{O(ax)},\sigma^*{}_{SiO}] \sim 25$  ккал/моль). В этом случае в карбасилатранах XSi((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N (замещение экваториальных атомов кислорода в **1а** и **1г** на метиленовую CH<sub>2</sub> группу) [363] должно наблюдаться «правильное», в соответствии с электроотрицательностью заместителей H и OEt, соотношение  $d_{SiN}$ . Так и оказалось на самом деле. Рассчитанное методом CCSD/6-31G(d) расстояние Si···N ( $d_{SiN} = 2.537$  Å) в HSi((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N заметно больше, чем в EtOSi((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N ( $d_{SiN} = 2.463$  Å).

При переходе от 1-фтор - к 1-метилсилатрану значение  $d_{SiN}$  увеличивается на ~0.2 Å, а VIE<sub>1</sub> уменьшается на ~1 эВ (табл. 4.15). Другие энергии ионизации в области 8-12 эВ, в частности орбиталей n<sub>O</sub> экваториальных атомов кислорода, не связаны, в отличие от VIE<sub>1</sub> (см. выше), напрямую с  $d_{SiN}$ . Поэтому они демонстрируют существенно более слабую зависимость от длины контакта Si $\leftarrow$ N (см. VIE(n<sub>O</sub>) в табл. 4.15).

Можно ли без учёта орбитального (ковалентного) вклада в Si $\leftarrow$ N координацию в молекулах **1а-г** объяснить наблюдаемую (рис. 4.12) взаимосвязь VIE<sub>1</sub> и  $d_{SiN}$ ? Согласно [77,336], электростатический контроль над связыванием Si $\leftarrow$ N подразумевает уменьшение расстояния Si $\cdots$ N при увеличении положительного заряда на Si (q(Si)) и зависимость VIE<sub>1</sub> от заряда на атоме азота (q(N)). При этих условиях и любой методике определения q(Si) и q(N) прийти к наблюдаемому влиянию заместителя X на величины  $d_{SiN}$  и VIE<sub>1</sub> не удаётся. Например (табл. 4.16), ориентируясь на NBO значения q(Si) и q(N), нужно для  $d_{SiN}$  и VIE<sub>1</sub> в силатранах XSi[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N ожидать:

$$d_{SiN}$$
: (X = EtO)  $\leq$  (X = F)  $<$  (X = Me)  $<$  (X = H) (4.3)

VIE<sub>1</sub>: (X = Me) > (X = H) = (X = EtO) > (X = F) (4.4)

Зависимость VIE<sub>1</sub> от q(N) прогнозировалась на основании хорошо апробированного в литературе [364] соотношения между энергией ионизации

НЭП и зарядом гетероатома. Очевидно, что (4.3) и (4.4) никоим образом не соответствует цепочкам неравенств (4.1) и (4.2). Таким образом, в модели электростатического механизма Si $\leftarrow$ N координации в молекулах **1а-г** нам не удалось объяснить наблюдаемую (рис. 4.12) взаимосвязь VIE<sub>1</sub> и  $d_{SiN}$ . Напротив, это возможно, как было показано выше, при учёте орбитального стабилизирующего вклада  $n_{N,}\sigma^*_{XSi}$  во взаимодействие Si $\leftarrow$ N.

В литературе неоднократно отмечалось, что соединений для пентакоординированного кремния, содержащих 3с-4е аксиальный фрагмент XSi←D (D = O, N), геометрические, орбитальные, энергетические и AIM квантово-топологические прочностные характеристики дативной связи Si - D изменяются, как правило, согласованно при варьировании Х [336,365]. Сказанное справедливо и для силатранов. Например, с увеличением  $d_{SiN}$  наблюдается тенденция к уменьшению Малликеновской (P<sub>SiN</sub>) и Виберовской (W<sub>SiN</sub>) заселённостей контакта Si $\leftarrow$ N, NBO ( $E(2)[n_N,\sigma^*_{XSi}]$ ) и AIM ( $E_{SiN}$ ) энергии взаимодействия Si←N, степени переноса электронной плотности с орбитали НЭП азота на акцепторный фрагмент XSiO<sub>3</sub> ( $\Delta N[n_N]$ ) и значения  $\rho(\mathbf{r}_c)$  в связевой критической точке BCP(SiN) (табл. 4.17, рис. 4.10 и 4.13). Поэтому, согласно зависимостям (4.1), (4.2) и рис. 4.12, все указанные выше характеристики связывания Si←N находятся во взаимосвязи с VIE<sub>1</sub>.

Важно подчеркнуть, что вопрос о степени переноса электронной плотности с орбитали НЭП азота ( $\Delta N$  [n<sub>N</sub>]) на акцепторный фрагмент XSiO<sub>3</sub> при образовании связи Si $\leftarrow$ N в 1 является наиболее дискуссионным [96]. В модели зарядово– контролируемой координации Si $\leftarrow$ N такой перенос исключается. Формальную поддержку тому, что значение  $\Delta N$ [n<sub>N</sub>] близко к нулю можно найти при анализе зарядов q(N), представленных в таблице 4.16. Действительно, при переходе от 1метил- к 1-фторсилатрану увеличение  $\Delta N$ [n<sub>N</sub>] (табл. 4.17) должно приводить к уменьшению абсолютной величины q(N). На самом деле наблюдается её небольшой рост при любой методике определения q(N). Это вызвало сомнения [93,96] в применимости модели 3с-4е связывания XSi $\leftarrow$ D к гипервалентным

соединениям кремния (в том числе и к 1). На наш взгляд, подобное заключение основано на недоразумении. Нет оснований игнорировать хорошо известную способность аминного азота согласованно выступать в качестве и n-донора, и  $\sigma$ -акцептора электронной плотности. Иными словами, при увеличении степени её переноса с  $n_N$  в направлении на Si она одновременно и, по-видимому, в большем количестве перетекает на N по  $\sigma$ -связям от его валентного окружения. По всей видимости, наложением этих двух эффектов можно разумным образом объяснить отмеченную выше «аномалию», идущую от q(N) в 1а-г (в том числе и узкий интервал изменения q(N)).



Рис. 4.13 – Взаимосвязь орбитальных ( $E(2)[n_N,\sigma^*_{XSi}]$  – заштрихованный квадрат,  $\Delta N[n_N]$  – пустой квадрат) и геометрических ( $d_{SiN}$ ) характеристик координационной связи Si $\leftarrow$ N в силатранах **1а-г**.

Полученные результаты ясно показывают, что изменение VIE<sub>1</sub> в зависимости от заместителя X в молекулах силатранов контролируется орбитальными, в том числе и  $\Delta N[n_N]$ , характеристиками дативного контакта Si $\leftarrow$ N.

Согласно сказанному в разделах 4.2.2 и 4.2.4,  $\Phi$ Э спектроскопическим признаком пентакоординации атома кремния в **1** можно назвать различие в VIE<sub>1</sub> уровня B3MO (*HV*<sub>2</sub>) силатрана и VIE(n<sub>N</sub>) «невозмущённого» уровня n<sub>N</sub>, т.е.

свободной НЭП модельного амина. В рамках простой орбитально-корреляционной диаграммы (рис. 1.2) справедливо соотношение:

$$VIE_1 = VIE(n_N) + E(2)[n_N \sigma^*_{XSi}]$$

$$(4.5)$$

Представлялось заманчивым использовать его для оценки энергии взаимодействия n<sub>N</sub>  $\sigma^*_{XSi}$ . Однако для внутримолекулярных связывающего комплексов 1 затруднительным является выбор адекватных (стереоэлектронное строение, окружение атома азота) модельных соединений. Лучшим выбором для XSi[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N были бы их аналоги – XSi[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N, в которых боковые цепочки, по сравнению с **1а-г**, удлинены на одну CH<sub>2</sub> группу. Действительно, в сконструированных CCSD/6-31G(d)теоретически структурах XSi[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N связь Si $\leftarrow$ N практически отсутствует (X = F:  $d_{SiN}$  = 2.946 Å; X = H:  $d_{SiN}$  = 3.045 Å), а OVGF/6-311G(d,p) значение VIE(n<sub>N</sub>), как и следовало ожидать, значительно (на ~1 эВ) меньше, чем VIE<sub>1</sub> молекул **1а-г** и малочувствительно к влиянию Х. Приятной неожиданностью стало относительно небольшое различие рассчитанного VIE( $n_N$ ) = 8.5 эВ для «хорошего» модельного клеточного амина FSi[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N и экспериментального VIE( $n_N$ ) = 8.7 эВ «плохого» модельного ациклического триэтаноламина  $N(CH_2CH_2OH)_3$ . Ориентируясь на величину VIE $(n_N) = 8.5$  эВ и соотношение (4.5) мы получили следующую последовательность изменения энергии (в ккал/моль) орбитального взаимодействия n<sub>N</sub>. $\sigma^*_{XSi}$  в 1а-в: 1в (30.0) > 1а (16.8) > 1г (15.5) > 1б (6.90). Энергетические оценки координации Si (N, проведённые по разности VIE<sub>1</sub> – VIE(n<sub>N</sub>), удовлетворительно согласуются с данными NBO и AIM анализа для молекул 16 и 1г, а для 1а и 1в значительно их превышают (табл. 4.17).

### 4.4. Основные результаты

Проведено теоретическое отнесение фотоэлектронных спектров 1-гидро- и 1-метил-, 1-фтор- и 1-этоксисилатрана (**1а-г**). Были детально изучены молекулярная геометрия и электронная структура этих систем. Вертикальные энергии ионизации были рассчитаны, используя метод внешневалентной функции Грина (OVGF), для равновесных геометрий основного состояния, оптимизированных методом связанных кластеров (CCSD). Для получения информации по колебательной структуре фотоэлектронных полос применялся подход линейного вибронного связывания.

Высшие заполненные МО молекул **1а**-г содержат вклады от АО группировки XSi $\leftarrow$ N и боковой цепочки OCC. Они характеризуются максимальной компонентой от НЭП азота, узлом в районе связи Si-X и связывающим характером в межъядерной области Si $\cdots$ N. По своей структуре, ВЗМО этих соединений вполне отвечают одноузловой МО  $HV_2$  3с-4е модели гипервалентных связей X-Si $\leftarrow$ N силатранов, хотя формально их можно отнести к 2р НЭП N.

При фотоотщеплении электрона из молекул 1-фтор- и 1-этоксисилатрана образуются катион-радикалы с преимущественной локализацией неспаренного электрона на атоме азота. Дативное взаимодействие Si←N в полученных структурах резко ослаблено по сравнению с исходными нейтральными молекулами.

Сильная геометрическая зависимость 2р НЭП N ( $HV_2$  по классификации модели гипервалентных связей) и некоторых других энергий ионизации в силатранах **1а-г** подразумевает сильную релаксацию молекулярной структуры при ионизации и повышенную колебательную ширину соответствующих фотоэлектронных полос. Оцененные в данном исследовании колебательные ширины 2р уровней НЭП N (0.7-0.8 эВ) свидетельствуют о существенном уширении соответствующих полос в **1а-г**.

Теоретические спектры, полученные путем комбинации вертикальных энергий ионизации с колебательными ширинами индивидуальных переходов, качественно согласуются с экспериментальными результатами и позволяют провести надёжные отнесения наблюдаемых спектров. В частности, полоса с наименьшей энергией, которая проявляется в виде отдельного широкого максимума в 1-метилсилатране и плеча в 1-гидросилатране, была однозначно отнесена к ионизационному переходу с 2р НЭП N. Её широкий профиль

отображает сильные колебательные возбуждения (главным образом, мод растяжения Si-N), сопровождающие отщепление электронов с 2р НЭП N. Рассчитанные фотоэлектронные спектры позволяют сделать ясное отнесение по меньшей мере трёх дополнительных полос в наблюдаемых спектрах. Пики B и C в обоих случаях строятся из переходов, представляющих ионизацию с 2р уровней НЭП O, а также ионизацию с орбиталей связей Si-O и Si-X. Максимумы D имеют более сложную структуру и содержат один переход вследствие ионизации с  $\sigma_{SiO}$  и переходы, представляющие сбой ионизацию с более глубоких  $\sigma$ -уровней.

Проблемные экспериментальные ФЭ спектры 1-фтор- и 1-этоксисилатрана изучались теоретически с учётом перекрывания полос этих соединений и вероятных примесей – бициклических аминов (HO)XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. Результаты OVGF расчётов свидетельствуют, что в области 8-12 эВ ФЭ спектра образца 1-фторсилатрана к индивидуальному соединению относятся полосы, центрированные при 9.7, 10.7 и 11.4 эВ. Появление полос в окрестности 9 и 10 эВ, регистрируемых В двух известных экспериментальных спектрах ЭТОГО соединения, обусловлено, по всей видимости, загрязнением используемых образцов бициклическим амином (HO)FSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. Полоса, идущая от ВЗМО 1-этоксисилатрана, положение которой при визуальном анализе экспериментального спектрального профиля определить не удалось, расположена в окрестности 9.2 эВ. Она центрирована в непосредственной близости от первой полосы примесного соединения (HO)EtOSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH и на ~0.4 эВ смещена в область более высоких энергий.

Формы теоретических фотоионизационных огибающих 1-фтор- и 1этоксисилатрана подтверждают, что полоса в окрестности ~9.8 эВ в спектре образца первого соединения и полоса в области ~9.2 эВ в спектре второго являются, соответственно, подлинными полосами 1-фтор- и 1-этоксисилатрана с увеличенной колебательной шириной. Эти полосы в обоих соединениях перекрывается с полосами при более высокой энергии, давая начало низкоэнергетическому плечу. Два интенсивных пика В и С в низкоэнергетической

(8-12 эВ) части их спектров строятся из переходов, представляющих ионизацию с уровней НЭП кислородных атомов и связей Si-O. Связывающие для 3с-4е фрагмента XSi←N MO имеют очень высокие энергии ионизации и в ФЭ спектрах 1-фтор- и 1-этоксисилатрана практически не проявляются.

Установлена зависимость первой вертикальной энергии ионизации (VIE<sub>1</sub>) молекул XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N при X = H, Me, F, EtO от геометрических, энергетических, электронных и орбитальных характеристик Si $\leftarrow$ N координации, контролируемых заместителем X. При упрочнении дативного контакта Si $\leftarrow$ N (уменьшении  $d_{SiN}$ ), вызванного варьированием X, наблюдаются тенденции к увеличению VIE<sub>1</sub>, возрастанию Малликеновской (Виберговской) заселённости координационной связи Si $\leftarrow$ N, NBO энергии взаимодействия  $n_N \sigma^*_{XSi}$  и степени переноса электронной плотности с орбитали НЭП азота на акцепторный фрагмент XSiO<sub>3</sub>. Объяснить взаимосвязь VIE<sub>1</sub> и  $d_{SiN}$  в рамках электростатического механизма Si $\leftarrow$ N связывания в молекулах **1а**-г нам не удалось. Изменение VIE<sub>1</sub> в зависимости от X в силатранах контролируется перечисленными выше характеристиками Si $\leftarrow$ N взаимодействия. Этот факт, наряду с данными AIM и ELF анализа ясно свидетельствует о наличии ковалентной составляющей в координации Si $\leftarrow$ N структур **1а**-г.

## Глава 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И КАТИОН-РАДИКАЛЫ СИЛАТРАНОВ

В настоящей главе приводятся результаты теоретического изучения электрохимического восемнадцати силатранов (1a-1u),окисления устанавливается природа их катион-радикалов (КР) - первичных продуктов удаления электрона, рассматриваются тенденции изменения потенциалов  $(E^{0})$ 1 электрохимического окисления под влиянием геометрических, энергетических и орбитальных характеристик электронных, связи Si←N [366,367].



X = H (1a), Me (1б), EtO (1г), H<sub>2</sub>C=CH (1д), Ph (1e), Et (1ж), *t*-Bu (1к), MeO (1л), Cl (1м), Br (1н), HC  $\equiv$ C (1п), *p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (1p), *p*-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (1c), *p*-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (1т), *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (1y), Bn (1 $\phi$ ), 2- $\phi$ урил (1х), 3-тиенил (1ц)

Оптимизацию геометрии **1** и **1**<sup>•+</sup> проводили, соответственно, в ограниченном и неограниченном вариантах методов MP2/6-311G(2d,p) и B3PW91/6-311G(d,p). В некоторых случаях привлекался ограниченный вариант метода MP2 для открытых оболочек (ROMP2) [368]. Проблему спинового дефекта волновых функций метода UMP2 для KP с отклонением  $\langle S^2 \rangle$  ( $\langle S^2 \rangle$  - величина ожидания оператора квадрата спина) от 0.75 более 10% [369] разрешали, используя процедуру проектирования (подход PMP2 [370,371]). Методика расчёта потенциалов окисления силатранов описана в Главе 9.

Новые экспериментальные данные по потенциалам окисления и константам сверхтонкого взаимодействия силатранов, приводимые в данной главе были получены профессором В. Жуйковым (университет Ренна 1, Франция) в ходе нашего совместного экспериментально-теоретического исследования [366,367].

# 5.1. Строение «изомеров растяжения» координационной связи Si←N катион-радикалов силатранов

Нейтральным силатранам **1а-1**ц, содержащим пентакоординированный атом кремния (см. значения  $\eta_e$  в табл. Аб в Приложении), отвечает, в согласии с литературными данными [4,39,43,44,335], только один минимум на ППЭ. Напротив, их катион-радикалам **1**<sup>+•</sup> свойственна «изомерия растяжения» дативной связи Si $\leftarrow$ N. Действительно, на B3PW91 и MP2 ППЭ структур **1a**<sup>+•</sup>-**1**ц <sup>+•</sup> было найдено два минимума (рис. 5.1, пример 1-фенилсилатрана). Первый относится к «изомерам» **1**<sup>+•( $\kappa$ )</sup> с относительно коротким координационным контактом Si $\leftarrow$ N ( $d_{SiN} < 2.13$  Å), а второй к «изомерам» **1**<sup>+•(d)</sup> с длинным  $d_{SiN}$  (> 3.0 Å) (см. табл. 5.1 и примеры на рис. 5.2).



Рис. 5.1 – Потенциальные функции деформации межъядерного расстояния Si…N в нейтральной молекуле 1-фенилсилатрана **1е** и её катион-радикале  $1e^{+\bullet}$  по данным расчётов методом B3PW91/6-311G(d,p). За нуль отсчёта принято минимальное значение энергии.

Двухямная ППЭ характерна не только для КР силатранов, но и для изолированных КР фосфатранов  $X=P(NRCH_2CH_2)_3N$  [158]. Возникновение «изомерии растяжения» в КР 1<sup>+•</sup> предопределено наличием в силатранах 1 двух вероятных центров удаления электрона в аксиальном 3с-4е фрагменте X-Si $\leftarrow$ N: эндоциклического атома азота силатранильной группы N<sub>c</sub> и заместителя X (связи

Si-X). Если после удаления электрона неспаренный электрон локализуется преимущественно на N<sub>c</sub> (деконцентрация электронной плотности на этом центре), то образуется КР  $1^{+\bullet(\partial)}$ , в противном случае образуется КР  $1^{+\bullet(\kappa)}$  со спиновой плотностью (СП), находящейся в основном на заместителе X (см. примеры на рис. 5.2). По этой причине в КР  $1^{+\bullet(\partial)}$ , по сравнению с исходными нейтральными молекулами, уменьшается координирующая (донорная) способность N<sub>c</sub>, а в КР  $1^{+\bullet(\kappa)}$ , в конечном счёте, возрастают  $\sigma$ -акцепторные свойства Si по отношению к N<sub>c</sub>. Подчеркнём, что характер распределения СП в КР  $1^{+\bullet}$  не зависит от выбора волновой функции (UB3PW91/6-311G(d,p) или UMP2/6-311G(2d,p)) (см. рис. А2 в Приложении).



Рис. 5.2 – ВЗРW91/6-311G(d,p) и MP2/6-311G(2d,p) (жирный шрифт) геометрии 1-метоксисилатрана (1л) и 1-винилсилатрана (1д), их катион-радикалов  $1\pi^{+\bullet(\partial)}$ ,  $1\pi^{+\bullet(\kappa)}$ ,  $1\pi^{+\bullet(\partial)}$ ,  $1\pi^{+\bullet(\kappa)}$  и UMP2/6-311G(2d,p) распределение спиновой плотности (СП) в КР (контур изоповерхности = 0.004 ат.ед.) в растворе ацетонитрила.

Таблица 5.1 – Рассчитанные методами B3PW91/6-311G(d,p) и MP2/6-311G(2d,p) (жирный шрифт) в растворе ацетонитрила (модель C-PCM) межъядерные расстояния SiN ( $d_{SiN}$ , Å) и XSi ( $d_{XSi}$ , Å) в силатранах XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (1) и их KP (1<sup>+•</sup>), относительная устойчивость «изомеров» 1<sup>+•( $\partial$ )</sup> и 1<sup>+•( $\kappa$ )</sup> ( $\Delta G_{\kappa-\partial}$ , <sup>*a*</sup>, ккал/моль).

Х	$d_{ m SiN}$			$d_{ m SiX}$			$\Delta G_{\kappa-\partial}$
	1	$1^{+ \bullet(\partial)}$	$1^{+\bullet(\kappa)}$	1	$1^{+ \bullet(\partial)}$	$1^{+\bullet(\kappa)}$	
Н	2.167	3.084	1.900	1.491	1.462	1.866	13.97 / 13.06
	2.132	3.043	1.856	1.485	1.453	2.467	10.13
Me	2.267	3.116	1.928	1.878	1.833	2.338	9.17 / 8.99
	2.188	3.069	1.902	1.882	1.834	2.401	9.40
Et	2.278	3.117	1.944	1.885	1.843	2.303	2.25 / -
	2.192	3.065	1.916	1.885	1.839	2.338	2.22
<i>t</i> -Bu	2.310	3.117	1.961	1.910	1.866	2.392	-4.97 / -5.07
	2.208	3.060	1.936	1.904	1.852	2.367	-5.59
MeO	2.188	3.076	1.968	1.677	1.613	1.867	22.51 / -
	2.156	3.035	1.939	1.676	1.613	1.913	22.35
EtO	2.190	3.079	1.976	1.677	1.614	1.852	22.92 / 22.66
	2.156	3.037	1.944	1.677	1.614	1.902	22.08
Cl	2.092	3.044	2.068	2.158	2.024	2.096	50.73 / 49.24
	2.059	3.007	1.890	2.174	2.032	2.575	27.18
Br	2.086	3.054	1.947	2.338	2.186	2.455	14.48 / -
	2.043	3.010	1.895	2.366	2.205	2.726	9.73
H <sub>2</sub> C=CH	2.232	3.106	2.016	1.881	1.832	2.001	16.29 / 15.41
	2.168	3.058	1.993	1.884	1.831	2.003	15.17
HC≡C	2.159	3.073	2.091	1.869	1.798	1.851	37.22 / -
	2.110	3.032	- <sup>6</sup>	1.875	1.803	- <sup>6</sup>	-
Ph	2.235	3.103	2.062	1.896	1.840	1.961	16.61 <sup>e</sup> /15.98 <sup>e</sup>
	2.158	3.054	- <sup>6</sup>	1.894	1.836	_ <sup>6</sup>	-
<i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.243	3.107	2.088	1.893	1.836	1.932	8.95 <sup>°</sup> / -
	2.162	3.057	_ <sup>6</sup>	1.893	1.834	_6	-
$p-H_2N-C_6H_4$	2.267	3.120	2.127	1.885	1.826	1.920	-15.12 <sup>e</sup> / -13.66 <sup>e</sup>
	2.174	3.065	2.047	1.888	1.828	1.932	-10.44 <sup>e</sup>

Таблица 5.1 (продолжение)

Х	$d_{ m SiN}$			$d_{ m SiX}$			$\Delta G_{ extsf{k-g}}$
<i>p</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.249	3.113	2.107	1.890	1.832	1.926	-0.58 <sup>e</sup> / -0.27 <sup>e</sup>
	2.164	3.059	2.025	1.890	1.831	1.941	<b>3.77</b> <sup><i>e</i></sup>
<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.215	3.096	2.083	1.899	1.841	1.933	15.28 <sup>e</sup> / -
	2.143	3.048	_ <sup>6</sup>	1.897	1.838	- <sup>6</sup>	-
PhCH <sub>2</sub>	2.235	3.106	2.024	1.901	1.852	2.101	-3.66 <sup>e</sup> / -3.66 <sup>e</sup>
	2.161	3.054	2.017	1.900	1.846	2.044	2.34 <sup>e</sup>
2-furyl	2.185	3.085	2.046	1.888	1.828	1.940	-4.81 / -
	2.123	3.038	2.015	1.886	1.828	1.936	-3.54
3-thienyl	2.218	3.101	(2.083)	1.888	1.829	(1.924)	(20.29) <sup>6</sup> - / -
	2.146	3.053	2.059	1.886	1.826	1.914	<b>1.93</b> <sup><i>e</i></sup>

<sup>*a*</sup> Расчёт MP2/6-311G(2d,p)//B3PW91/6-311G(d,p),  $\Delta G_{ ext{K-Л}}$ проводился на MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3PW91/6-311G(d,p)(курсив) MP2/6-311G(2d,p)//MP2/6-311G(2d,p) И (жирный шрифт) уровнях теории. В скобках приведены B3PW91 значения для структуры переходного состояния КР  $1 \mu^{+\bullet(\kappa)}$ , имеющего одну относительно небольшую отрицательную силовую константу. Положительный знак  $\Delta G_{\text{k-л}}$  соответствует предпочтительности КР  $\mathbf{1}^{+\bullet(d)}$  с длинным контактом SiN. <sup>б</sup> Проблемы со сходимостью процедуры оптимизации геометрии КР  $1^{+\bullet(\kappa)}$ . <sup>*в*</sup>  $\Delta G_{\kappa-\partial}$  оценивались с учётом процедуры проектирования спина. Для всех КР  $1^{+\bullet(\partial)}$ , а также  $1^{+(\kappa)}$ , образованных из силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, не содержащих кратных связей у заместителя X, собственное значение оператора спина  $<S^2 >$  UMP2 волновой функции составляет 0.75–0.77. В случае КР  $1^{+\bullet(\kappa)}$  с X = CH<sub>2</sub>=CH, HC=C, *p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> и 2-фурил величина <S<sup>2</sup>> всё ещё находится в пределах установленного [369] порога 0.75-0.82. Удаление высоколежащих спиновых состояний из UMP2 функции КР  $1^{+\bullet(\kappa)}$  с X = Ph, *p*-ClPh, 3-тиенил и *p*-MeO-Ph (<S<sup>2</sup>><sup>UMP2</sup> ~ 0.89 - 0.99) посредством применения оператора спин-проектирования приводит к допустимым значениям  $\langle S^2 \rangle (\langle S^2 \rangle^{PMP2} \sim 0.76 - 0.79)$ . Только для двух структур КР  $1^{+\bullet(\kappa)}$  с X = *p*-NH<sub>2</sub>Ph и Ph-CH<sub>2</sub> (<*S*<sup>2</sup>><sup>UMP2</sup> ~ 1.15–1.18) – величина <*S*<sup>2</sup>> остаётся завышенной и после процедуры проектирования ( $\langle S^2 \rangle^{PMP2} \sim 0.88 - 0.89$ ).

Переход от силатранов **1** к их катион-радикалам  $1^{+\bullet(\partial)}$  сопровождается не только резким ослаблением взаимодействия Si—N, т.е. увеличением межъядерного расстояния Si—N более чем на 0.8 Å (!) (табл. 5.1, рис. 5.2), но и укорочением аксиальной связи XSi и экваториальных связей SiO (табл. 5.1, табл.

Аб в Приложении). N<sub>c</sub> становится практически плоским (см. значения угла  $\angle$  CNC на рис. 5.2 и  $\Delta_N$  в табл. Аб в Приложении), а атом кремния тетракоординированным,  $\eta_e = 0$ . Напротив, в соответствии с вышесказанным, дативные контакты Si $\leftarrow$ N в KP 1<sup>+•( $\kappa$ )</sup> заметно сократились по сравнению со свойственными нейтральным соединениям 1, а связи SiX удлинились (табл. 5.1 и табл. Аб в Приложении). Как следствие, в процессе ионизации 1 $\rightarrow$ 1<sup>+•( $\kappa$ )</sup> увеличивается степень пентакоординации атома кремния,  $\eta_e$ , и возрастает тетраэдричность (см. значение  $\Delta_N$ ) атранового азота (табл. Аб в Приложении).

Отмеченные выше закономерности структурных изменений силатранов **1** при удалении от них электрона слабо зависят от метода оптимизации геометрии. Наибольшее различие в MP2 и B3PW91 рассчитанных структурных параметрах силатранов **1** и их катион-радикалов **1**<sup>+•</sup> наблюдается для межъядерных расстояний SiN и XSi (табл. 5.1 и табл. А6 в Приложении):  $d_{SiN}$  и  $d_{XSi}$ , рассчитанные на B3PW91 уровне теории, больше полученных методом MP2 на 0.03–0.10 Å. Только в случае КР **1a**<sup>+•( $\kappa$ )</sup>, **1м**<sup>+•( $\kappa$ )</sup> и **1н**<sup>+•( $\kappa$ )</sup> различие в  $d_{XSi}$  выходит за границы этого интервала. В этой связи уместно напомнить, что у используемых методов MP2 и B3PW91 возникают проблемы при описании длины связи Si-Hal (см. раздел 2.3.2 и работы [276-278]) и, кроме того, MP2 по сравнению с DFT обычно переоценивает взаимодействие Si $\leftarrow$ N (см. Главу 3).

### 5.2. Относительная устойчивость катион-радикальных состояний силатранов

Значения  $\Delta G_{\kappa-\partial}$  для 16 соединений **1** из 18 рассматриваемых (табл. 5.1), найденные методом UMP2 (базисные наборы 6-311G(2d,p) и 6-311++G(3df,3pd)) для UB3PW91 и UMP<sup>21</sup> геометрий находятся в хорошем количественном (в качественном для KP 1-хлорсилатрана) согласии.

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> Для КР силатранов с ароматическими заместителями оптимизация геометрии методом MP2 не сходится с базисным набором 6-311G(2d,p).

Для 1-бензил- (1ф) и 1-(4-метоксифенилфенил)силатрана (1т) знак  $\Delta G_{\kappa \cdot \partial}$ (т.е. относительная устойчивость их изомеров  $1^{+\bullet(\partial)}$  и  $1^{+\bullet(\kappa)}$ ) зависит от уровня используемой теории – MP2//B3PW91 или MP2//MP2 (табл. 5.1). Для MP2 геометрий положительное значение  $\Delta G_{\kappa \cdot \partial}$  указывает на существование КР 1ф и 1т исключительно в форме  $1^{+\bullet(\partial)}$ . Напротив, для B3PW91 структуры 1ф предпочтительным является её катион-радикал  $1\phi^{+\bullet(\kappa)}$ , а для 1т должно наблюдаться равновесие  $1^{+\bullet(\partial)} \leftrightarrow 1^{+\bullet(\kappa)}$ .

ВЗМО в **1ф** и **1т** локализованы преимущественно на их ароматических  $\pi$ системах и лежат более чем на 0.5 эВ выше по энергии, чем ВЗМО  $\pi$ -типа в 1фенилсилатране **1e** (табл. 5.2). Причиной этому, по данным NBO анализа, является интенсивное (>12 ккал/моль) обменное 4е отталкивание между ароматическими  $\pi$ -орбиталями и неподелённой электронной парой (НЭП) кислорода в **1т** (или  $\sigma$ (SiC) связью в **1ф**), которое не свойственно **1e**, а также другим арильным силатранам **1p**, **1c** и **1y**). Это прекрасно согласуется с гораздо более лёгким окислением 1-бензилсилатрана по сравнению с 1-фенилсилатраном (см. следующий раздел); подобная тенденция, в общем случае, имеет место и при окислении бензил- и фенилсиланов [372].

Как отмечалось выше (табл. 5.1, примечание (в)), разность  $\Delta G_{\kappa \cdot \partial}$  для  $\mathbf{1} \boldsymbol{\phi}^{+\bullet}$  оценена не вполне корректно, т.к. величина  $\langle S^2 \rangle$  для UMP2 функции  $\mathbf{1} \boldsymbol{\phi}^{+\bullet(\kappa)}$  остаётся завышенной даже после применения процедуры проектирования. В этой связи представлялось интересным рассчитать  $\Delta G_{\kappa \cdot \partial}$  на ROMP2/6-311G(2d,p) уровне теории. Однако локализовать минимум изомера  $\mathbf{1} \boldsymbol{\phi}^{+\bullet(\partial)}$  на ППЭ  $\mathbf{1} \boldsymbol{\phi}^{+\bullet}$  в рамках этого метода не удалось. Вместе с тем, для 1-метилсилатрана 16 методом ROMP2 были найдены оба ожидаемых КР –  $\mathbf{16}^{+\bullet(\kappa)}$  и  $\mathbf{16}^{+\bullet(\partial)}$ . Причём полученные результаты по их геометрии и относительной стабильности находятся в прекрасном согласии с данными расчётов методом UMP2 ( $\Delta G_{\kappa \cdot \partial} = 9.40$  (UMP2) и 9.53 (ROMP2) ккал/моль). С другой стороны, из литературы известны вычислительные проблемы ограниченного варианта метода MP2 (ROMP2) для систем с открытыми оболочками [371].
Таблица 5.2 – Тип<sup>*a*</sup> и OVGF/6-311G(d,p) энергии (*ε*<sub>*i*</sub>, эВ) ключевых MO, локализованных на фрагменте XSiO<sub>3</sub>←N для силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N в растворе ацетонитрила.

	Х	B3MO		B3M	0-1	B3MO-2	
		ТИП	- <i>E</i> i	ТИП	- <i>E</i> i	ТИП	$-\mathcal{E}_i$
1a	Н	n <sub>Nc</sub>	9.99	n <sub>Оэкв</sub>	10.51	$\sigma_{XSi}{}^{\acute{o}}$	11.57
16	Me	n <sub>Nc</sub>	8.63	$\sigma_{SiC}$	10.32	n <sub>Оэкв</sub>	10.53
1ж	Et	n <sub>Nc</sub>	9.40	$\sigma_{SiC}$	10.22	n <sub>Оэкв</sub>	10.38
1к	<i>t</i> -Bu	$\sigma_{XSi}$	9.01	n <sub>Nc</sub>	9.73	n <sub>Оэкв</sub>	10.28
1л	MeO	n <sub>Nc</sub>	9.92	n <sub>Оакс</sub>	10.20	n <sub>Оэкв</sub>	10.51
1г	EtO	n <sub>Nc</sub>	9.92	n <sub>Оакс</sub>	10.11	n <sub>Оэкв</sub>	10.50
1м	Cl	n <sub>Nc</sub>	10.42	n <sub>Cl</sub>	10.68	n <sub>Cl</sub>	10.68
1н	Br	n <sub>Br</sub>	9.98	n <sub>Br</sub>	9.98	n <sub>Nc</sub>	10.53
1д	H <sub>2</sub> C=CH	n <sub>Nc</sub>	9.61	$\pi_{\mathrm{X}}$	9.72	$\sigma_{XSi}$	10.47
1п	HC≡C	n <sub>Nc</sub>	10.05	$\pi_{\mathrm{X}}$	10.27	$\pi_{\mathrm{X}}$	10.27
1e	Ph	$\pi_{\mathrm{X}}$	8.77	$\pi_{\mathrm{X}}$	8.88	n <sub>Nc</sub>	9.52
1p	<i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$\pi_{\mathrm{X}}$	8.42	$\pi_{\mathrm{X}}$	8.79	n <sub>Nc</sub>	9.49
1c	$p-H_2N-C_6H_4$	n <sub>N</sub>	7.43	$\pi_{\mathrm{X}}$	8.70	n <sub>Nc</sub>	9.41
1т	<i>p</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$\pi_X$	7.90	$\pi_{\mathrm{X}}$	8.90	n <sub>Nc</sub>	9.48
1y	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$\pi_X$	8.50	$\pi_{\mathrm{X}}$	9.11	n <sub>Nc</sub>	9.61
1ф	PhCH <sub>2</sub>	$\pi_X$	8.21	$\pi_{\mathrm{X}}$	8.90	n <sub>Nc</sub>	9.66
1x	2-фурил	$\pi_X$	8.29	$\pi_{\mathrm{X}}$	9.83	n <sub>Nc</sub>	9.85
1ц	3-тиенил	$\pi_X$	8.37	$\pi_{\mathrm{X}}$	8.71	n <sub>Nc</sub>	9.61

<sup>*a*</sup> Оптимизация геометрии проводилась методом C-PCM B3PW91/6-311G(d,p). МО  $n_{Nc}$  и  $\sigma_{XSi}$  соответствуют  $HV_2^a$  и  $HV_1$  модели гипервалентных связей (рис. 7а). <sup>*б*</sup> B3MO-4.

На примере  $16^{+\bullet}$  и  $1\phi^{+\bullet}$  мы убедились, что выбор модели поляризованного континуума (C-PCM, COSMO, IEF-PCM и SMD [373-375]) не критичен для оценки величин  $\Delta G_{\kappa-\partial}$  изомерных форм  $1^{+\bullet}$  (см. табл. 5.3). Тем не менее, расчётная схема модели SMD, по сравнению с другими, недооценивает эффект неспецифической сольватации на потенциал электроокисления (см. ниже).

Таблица 5.3 – Влияние различных моделей неспецифической сольватации (MP2//B3PW91 уровень теории) на потенциалы окисления ( $E^0$ , B) и относительную устойчивость «изомеров»  $\mathbf{1}^{+\bullet(\partial)}$  и  $\mathbf{1}^{+\bullet(\kappa)}$  ( $\Delta G_{\kappa-\partial}{}^a$ , ккал/моль) 1-метил-и 1-бензилсилатрана в ацетонитриле.

Х		эксп.	C-PCM	COSMO	IEF-PCM	SMD
Me	$E^0$	1.43 <sup>6</sup>	1.45	1.35	1.42	1.06
	$\Delta G_{ ext{k-д}}$	-	9.17	9.98	9.62	10.99
PhCH <sub>2</sub>	$E^0$	1.30	1.31	-	1.27	0.92
	$\Delta G_{ ext{k-д}}$	-	-3.66	-	-3.82	-1.75

<sup>*а*</sup> Положительный знак  $\Delta G_{\kappa \cdot \partial}$  обозначает предпочтительность  $\mathbf{1}^{+\bullet(\partial)}$  с длинным контактом SiN. <sup>*б*</sup> Данные [148].

Можно ли, зная тип B3MO (величину амплитуд) в нейтральной молекуле 1, спрогнозировать наиболее вероятное направление её адиабатической ионизации  $(1 \rightarrow 1^{+\bullet(\kappa)})$  или  $1 \rightarrow 1^{+\bullet(\partial)}$ )? В общем случае, из-за высокой чувствительности геометрии силатранов к процессу окисления (см. следующий раздел), ответ на поставленный вопрос является отрицательным. Положительный ответ на него можно получить в рамках вертикальной модели адиабатической ионизации,  $1^{\text{неравн}}/(1^{+\bullet(\kappa)} \rightarrow 1^{+\bullet(\kappa)})$  или  $1^{\text{неравн}}/(1^{+\bullet(\partial)})$ , т.е. при использовании B3MO неравновесных структур нейтральных силатранов  $1^{\text{неравн}}$  с геометрией соответствующих КР –  $1^{+\bullet(\kappa)}$  или  $1^{+\bullet(\partial)}$ .

По согласующимся данным расчётов MP2//B3PW91 и MP2//MP2, из 16 силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N всего для трёх соединений (1к (X = t-Bu), 1c (X = p-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) и 1х (X = 2-фурил)) энергетически предпочтительной является локализация СП на заместителе X (связи XSi в 1к) в соответствующих KP, а не на N<sub>c</sub>. Остальным 13 силатранам присуще «истинное» окисление: центром удаления электрона является N<sub>c</sub> и соответствующие им KP существуют исключительно в форме  $1^{+\bullet(\partial)}$  (табл. 5.1). Для 8 молекул (X = H, Me, Et, H<sub>2</sub>C=CH, HC=C, MeO, EtO, Cl) из этой последней группы тип B3MO (n<sub>Nc</sub>) в равновесных  $1^{+\bullet(\partial)}$  и неравновесных  $1^{+\bullet(\partial)}$  структурах совпадает (см. пример 1а и 1д в табл. 5.4).

Только в этом случае удаётся, ориентируясь на природу ВЗМО силатранов **1**, угадать наиболее вероятное направление их адиабатической ионизации.

Напротив, ВЗМО оставшихся пяти соединений (X = Br, Ph, *p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-тиенил) локализованы в основном на заместителе X (см. табл. 5.2), что не позволяет объяснить наблюдаемое «истинное» окисление этих силатранов. Это становится возможным при привлечении ВЗМО соответствующих неравновесных структур  $1^{\text{неравн}}//1^{+\bullet(\partial)}$ , которые демонстрируют «правильную» локализацию ВЗМО на N<sub>c</sub> (см. пример 1е в табл. 5.4).

Почему переход от **1** к  $1^{\text{неравн}}$  (в частности, путём варьирования  $d_{\text{SiN}}$  в **1**) в одних случаях сопровождается изменением взаимного расположения МО, а в других нет? На примере 1-фенилсилатрана **1е** в наглядной форме объяснение представлено на рис. 5.3.



Рис. 5.3 – OVGF/6-311G(d,p)//B3PW91/6-311G(d,p) энергии ключевых МО (B3MO и B3MO–2) 1-фенилсилатрана (**1e**) как функции межъядерного расстояния Si…N (см. распределение СП в КР 1-фенилсилатрана на рис. 5.4).

Таблица 5.4 – ВЗМО и её OVGF/6-311G(d,p) энергия ( $\varepsilon_i$ , эВ) для некоторых силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N с равновесной (**1**) и неравновесной ( $\mathbf{1}^{\text{неравн}}//\mathbf{1}^{+\bullet(\partial)}$ ) геометриями<sup>*a*</sup>, отвечающими КР  $\mathbf{1}^{+\bullet(\kappa)}$  и  $\mathbf{1}^{+\bullet(\partial)}$ .

Х	структура	B	BMO
		тип	- <i>E</i> i
Н	$1a^{\text{HepaBH}}//1a^{+\bullet(\kappa)}$	$\sigma_{SiH}$	8.63
	<b>1</b> a	n <sub>Nc</sub>	9.99
	$1a^{\text{Hepabh}}//1a^{+\bullet(\partial)}$	n <sub>Nc</sub>	7.44
<i>t</i> -Bu	$1\kappa^{\text{неравн}}//1\kappa^{+\bullet(\kappa)}$	$\sigma_{SiC}$	5.91
	1к	$\sigma_{SiC}$	9.01
	$1\kappa^{\text{неравн}}//1\kappa^{+\bullet(\partial)}$	n <sub>Nc</sub>	7.31
H <sub>2</sub> C=CH	$1 д^{\text{неравн}} / / 1 д^{+ \bullet(\kappa)}$	$\pi_{\mathrm{X}}$	7.95
	1д	n <sub>Nc</sub>	9.61
	$1$ д <sup>неравн</sup> // $1$ д <sup>+•(<math>\partial</math>)</sup>	n <sub>Nc</sub>	7.37
Ph	$1e^{\text{Hepabh}}//1e^{+\bullet(\kappa)}$	$\pi_{\mathrm{Ph}}$	8.06
	1e	$\pi_{\mathrm{Ph}}$	8.77
	$1e^{\text{Hepabh}}//1e^{+\bullet(\partial)}$	n <sub>Nc</sub>	7.35
<i>p</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$1 \mathrm{T}^{\mathrm{Hepabh}} / / 1 \mathrm{T}^{\mathrm{+} \mathrm{\bullet}(\kappa)}$	$\pi_{\mathrm{X}}$	7.32
			7.28
	1т	$\pi_{\mathrm{X}}$	7.90
			7.85
	$1 T^{\text{Hepabh}} / / 1 T^{+ \bullet (\partial)}$	n <sub>Nc</sub>	7.32
			7.34
PhCH <sub>2</sub>	$1\phi^{\text{неравн}}//1\phi^{+\bullet(\kappa)}$	$\pi_{\mathrm{X}}$	6.90
			6.99
	1ф	$\pi_{\mathrm{X}}$	8.21
			7.99
	$1\phi^{\text{Hepabh}}//1\phi^{+\bullet(\partial)}$	n <sub>Nc</sub>	7.57
			7.78

<sup>*а*</sup> Оптимизация геометрии проводилась на UB3PW91/6-311G(d,p) и UMP2/6-311G(2d,p) (жирный шрифт) уровнях теории в растворе ацетонитрила (модель C-PCM).



Рис. 5.4 – UMP2/6-311G(2d,p)//UB3PW91/6-311G(d,p) распределение спиновой плотности (при уровне контура 0.004 а.е.) в наиболее предпочтительных КР 1фенилсилатрана ( $1e^{+\bullet(d)}$ ), 1-*трет*-бутилсилатрана ( $1\kappa^{+\bullet(\kappa)}$ ) и 1-(4аминофенил)силатрана ( $1c^{+\bullet(\kappa)}$ ) в растворе ацетонитрила (модель C-PCM).

Двум МО, локализованным на фрагменте X-Si $\leftarrow$ N (т.е. на заместителе X (B3MO) и преимущественно на N<sub>c</sub> (B3MO–2)), свойственно принципиально различное поведение (величина и знак градиента орбитальной энергии  $\varepsilon_{i}$ ,) при варьировании длины дативного контакта Si $\leftarrow$ N. В конечном счёте, это приводит к инверсии уровней ключевых МО, а значит, к различному типу B3MO в равновесной и неравновесной структурах **1e** (табл. 5.4). Есть основания полагать (см. Главу 4), что продемонстрированный на примере **1e** механизм различия в орбитальном строении **1** и **1**<sup>неравн</sup> является общим для вертикальной модели адиабатической ионизации всех рассматриваемых силатранов.

В зависимости от природы X в XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N инверсия MO может либо наблюдаться (X = Br, Ph, *p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> и 3-тиенил), либо нет (X = H, Me, Et, *t*-Bu, MeO, EtO, Cl, H<sub>2</sub>C=CH, HC=C, *p*-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> и 2-фурил). К сожалению, как правило *a priori* предсказать возможность её реализации при переходе от **1** к  $1^{\text{неравн}}$  не представляется возможным.

В связи со сказанным обратим внимание на ионизацию 1-алкилсилатранов. В случае 1-метил- (16) и 1-этилсилатрана (1ж), как и следовало ожидать, она осуществляется в направлении  $1 \rightarrow 1^{+\bullet(d)}$ , т.е. перенос электрона (ПЭ) наблюдается с атома N<sub>c</sub>. Сюрпризом оказалось, что при окислении 1-*трет*-бутилсилатрана 1к энергетически предпочтительным является образование КР 1к<sup>+•(к)</sup> (табл. 5.1), в котором спиновая плотность локализована преимущественно на связи Si-C (см. рис. 5.4). Структурной особенностью 1к является заметно более длинная связь Si-С по сравнению с таковой, например, в 16 (табл. 5.1). Это, по результатам NBO анализа, вызвано обменным 4е отталкиванием между σ-орбиталями С-Н и С-С связей *t*-Ви-группы и орбиталями экваториальной плоскости SiO<sub>3</sub> ( $n_0$  и  $\sigma_{SiO}$ ) в 1к, которое несвойственно 16. Действительно, замещение Ме группы в 16 на *t*-Ви и при условии, что  $d_{SiC}(16) = d_{SiC}(16)$ , приводит к существенным отталкивательным взаимодействиям ( $\sigma_{CH}$ ,  $n_0 + \sigma_{CC}$ ,  $n_0 + \sigma_{Si0}$ ,  $\sigma_{CC} > 12$  ккал/моль). Удлинение расстояния Si-C до равновесного значения  $d_{SiC}$  в 1к заметно (более чем на 3 ккал/моль) уменьшает стерическое отталкивание *t*-Ви группы от силатранильного остова. Эффект растяжения связи SiC в 1к принципиально меняет взаимное расположение (приводит к инверсии) уровней МО N<sub>c</sub> и SiC: B3MO в 1к локализовано на Si-C связи, а не на N<sub>c</sub>, как в 16.

Особый интерес вызывает рассмотрение адиабатической ионизации «проблемных» 1-анизил- (1т) и 1-бензилсилатрана (1ф) в рамках вертикальной модели (см. табл. 5.1). Судя по значениям  $\varepsilon_i$  для ВЗМО неравновесных структур 1т<sup>неравн</sup>//1т<sup>+•( $\kappa$ )</sup>, 1т <sup>неравн</sup>//1т<sup>+•( $\delta$ )</sup> и 1ф<sup>неравн</sup>//1ф<sup>+•( $\kappa$ )</sup>, 1ф<sup>неравн</sup>//1ф<sup>+•( $\delta$ )</sup>, удаление электрона от 1т может происходить с практически одинаковой легкостью как с *p*-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-заместителя, так и с N<sub>c</sub>, а в случае 1ф окисление по его бензильному фрагменту является предпочтительным.

Эти выводы не зависят от метода оптимизации геометрий (B3PW91 или MP2) (см. табл. 5.4) и поддерживаются расчётами  $\Delta G_{\kappa-\partial}$  на MP2//B3PW91 (но не на MP2//MP2) уровне теории (см. табл. 5.1). В этой связи отметим, что при оценке относительной устойчивости изомерных форм КР силатранов по полученным

методом OVGF энергиям B3MO их неравновесных структур не возникает, как при использовании  $\Delta G_{\kappa-\partial}$ , проблемы спинового дефекта функций UMP2.

# 5.3. Константы сверхтонкого взаимодействия катион-радикалов силатранов

Результаты ЭПР эксперимента позволяют установить характер распределения спиновой плотности в ион-радикалах. Кроме того, величины констант изотропного сверхтонкого взаимодействия (ИСТВ) чувствительны к геометрии радикального центра [376]. Поэтому хорошее согласие рассчитанных и опытных значений констант ИСТВ, а также *g*-факторов в  $1^{+\bullet}$  свидетельствовало бы об адекватности использованных нами методов расчёта для изучения строения КР силатранов и надёжности выводов, сделанных в предыдущем разделе.

Константы ИСТВ и g-факторы были рассчитаны нами для двух катионрадикалов силатранов (табл. 5.5, 5.6), различающихся местом локализации спиновой плотности в наиболее устойчивом изомере –  $1e^{+\bullet}$  ( $1e^{+\bullet(\partial)}$ , X = Ph, CП внутри силатранильной клетки) и  $1c^{+\bullet}$  ( $1c^{+\bullet(\kappa)}$ ,  $X = p-H_2N-Ph$ , СП на аксиальном заместителе Х) (см. табл. 5.1 и рис. 5.4). Геометрические и электронные характеристики катион-радикалов и нейтральных молекул 1-фенилсилатрана и 1-(4-аминофенил) силатрана свидетельствуют, что в структурах 1е, 1с и  $1c^{+\bullet(\kappa)}$  атом кремния пентакоординирован, а в КР  $1e^{+\bullet(\partial)}$  – тетракоординирован (см. табл. 5.1 и рис. 5.5). Удаление электрона от нейтральной молекулы, с её переходом в катионсостояние, сопровождается разрывом связи Si←N в 1радикальное фенилсилатране и её сохранением в 1-(4-аминофенил)силатране.

При вычислении констант ИСТВ и *g*-факторов (подход GIAO) привлекалось два метода функционала плотности: гибридный обобщенный градиентный (GGA) функционал B3LYP и мета-GGA гибридный функционал TPSSh [377]. Они комбинировались с базисными наборами N07D [378,379], Lanl2DZ, IGLOIII и EPRIII [380] с базисом IGLOIII на атоме Si (EPRIII-IGLOIII).



Рис. 5.5 – (**a**) Образование катион-радикала 1-фенилсилатрана; (**б**) молекулярные графы 1-фенилсилатрана и его катион-радикала.

Таблица 5.5 – Экспериментальные и рассчитанные константы изотропного сверхтонкого взаимодействия (в Гауссах) и *g*-фактор для катион-радикала 1фенилсилатрана в растворе ацетонитрила. Оптимизация геометрии проводилась на C-PCM UB3PW91/6-311G(d,p) и C-PCM MP2/6-311G(2d,p) (жирный шрифт) уровнях теории.

метод	$a(N_c)$	$3 \ge a(^{\alpha}H_{a\kappa c})$	3 х <i>а</i> ( <sup>а</sup> Н <sub>лат</sub> )	$6 \text{ x } a(^{\beta}\text{H})$	g
Эксп. а	18.41	37.93	0.23	1.8	-
Эксп. б	18.65	37.76	0.86	1.962	2.0044
TPSSh/EPRIII- IGLOIII	14.28	39.43	0.61	1.51	2.0046
	14.47	40.04	0.45	1.43	2.0045
TPSSh/ IGLOIII	14.07	37.46	0.56	1.47	2.0046
	14.24	38.03	0.42	1.41	2.0045
B3LYP/EPRIII- IGLOIII	13.93	39.24	0.59	1.09	2.0046
	14.07	39.79	0.46	1.05	2.0045
B3LYP/ IGLOIII	13.82	37.29	0.57	1.10	2.0046
	13.96	37.79	0.45	1.06	2.0045
B3LYP/N07D	16.08	36.75	0.51	0.94	2.0045
	16.27	37.27	0.39	0.91	2.0044
B3LYP/Lanl2DZ <sup>e</sup>	17.21	31.44	1.09	3.06	-

<sup>&</sup>lt;sup>*а*</sup> Данные работы [150]. <sup>*б*</sup> Данные предоставлены В. Жуйковым, 2016. <sup>*в*</sup> Оптимизация геометрии проводилась методом B3LYP/Lanl2DZ.

Таблица 5.6 – Экспериментальные и рассчитанные константы изотропного сверхтонкого взаимодействия (в Гауссах) и *g*-фактор для катион-радикала 1-(4-аминофенил)силатрана в растворе ацетонитрила. Оптимизация геометрии проводилась на C-PCM UB3PW91/6-311G(d,p) и C-PCM MP2/6-311G(2d,p) (жирный шрифт) уровнях теории.

	эксп. <sup>а</sup>	эксп. <sup>b</sup>	B3LYP	TPSSh	B3LYP	B3LYP	B3LYP
			N07D	IGLOIII	IGLOIII	IGLOIII	IGLOIII
			B3PW91	B3PW91	B3PW91	MP2	B3PW91
	1c <sup>+•</sup>	1c <sup>+•</sup>	$1c^{+\bullet(\kappa)}$	$1c^{+\bullet(\kappa)}$	$1c^{+\bullet(\kappa)}$	$1c^{+\bullet(\kappa)}$	$1c^{+\bullet(\partial)}$
$a(N_c)$	-	-	0.01	0.02	0.01	0.02	13.78
$3 \text{ x } a(^{\alpha} \text{H}_{akc})$	-	-	0.09	0.12	0.10	0.13	36.96
$3 \text{ x } a(^{\alpha} \text{H}_{\text{лат}})$	-	-	-0.01	-0.01	0.00	0.01	0.59
$6 \text{ x } a(^{\beta}\text{H})$	-	-	0.10	0.14	0.11	0.09	1.16
$a(N_{\rm NH2})$	11.73	10.174	6.16	5.74	5.06	5.51	0.00
<i>a</i> (o-H)	7.309	6.323	5.15	4.76	4.50	4.41	0.03
<i>a</i> ( <i>m</i> -H)	0.65	1.375	1.27	0.86	1.06	0.57	0.03
$a(H_N)$	5.718	7.811	9.68	8.45	8.56	8.15	0.00
g	2.003	2.0037	2.0028	2.0028	2.0028	2.0028	2.0047

<sup>*а*</sup> Данные работы [150]. <sup>*б*</sup> Данные предоставлены В. Жуйковым, 2016.

ЭПР данные для катион-радикала 1-фенилсилатрана свидетельствуют о практически планарном атоме азота, который несёт основную часть свободной спиновой плотности и взаимодействует с тремя аксиально-ориентированными протонами ( $H_{akc}$ ) фрагмента N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> [150]. С-Н связи двух других протонов ( $H_{лат}$ ) почти ортогональны оси молекулы, так что их взаимодействие с магнитным полем существенно слабее по сравнению с  $H_{akc}$ . Рассчитанные значения констант ИСТВ и *g*-фактора структуры **1e**<sup>+•(*d*)</sup> находятся в хорошем согласии с данными ЭПР спектроэлектрохимического эксперимента (см. табл. 5.5). Отметим что константа ИСТВ азота (*a*(N)) в **1e**<sup>+•(*d*)</sup> существенно недооценивается в базисах IGLOIII и EPRIII-IGLOIII, но заметно лучше воспроизводится в более простых базисах N07D и Lanl2DZ. Напротив, согласие рассчитанных и экспериментальных

значений *a*(H) выше при использовании первой группы базисных наборов (табл. 5.5).

В ЭПР спектре катион-радикала 1-(4-аминофенил)силатрана наблюдалось взаимодействие неспаренного электрона только с одним ядром азотом, который, основываясь на потенциалах ионизации аминофенильного и силатранильного фрагментов, был отнесен к азоту NH<sub>2</sub> группы [150]. Спектр этого катионрадикала, следовательно, был охарактеризован как спектр катион-радикала силатранил-замещённого анилина [150]. Результаты проведённых расчётов подтверждают сделанный вывод, а рассчитанные значения констант ИСТВ и g- $1c^{+\bullet(\kappa)}$  $1c^{+\bullet(\partial)}$ демонстрируют фактора (но не хорошее согласие С экспериментальными ЭПР данными (табл. 5.6). Исключение составляет только величина константы *a*(N<sub>NH2</sub>), которая недооценивается всеми использованными методами на 4-5 Гс. Возможно, учёт специфических взаимодействий азота NH<sub>2</sub> группы в  $1c^{+\bullet(\kappa)}$  с молекулами растворителя позволил бы уменьшить отклонение рассчитанного значения  $a(N_{NH2})$  от экспериментального.

В целом, хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных констант ИСТВ и g-факторов для структур  $1e^{+\bullet}$  и  $1c^{+\bullet}$  свидетельствует о реалистичности геометрии и распределения спиновой плотности в изученных катион-радикалах силатранов.

#### 5.4. Потенциалы электроокисления силатранов

Пиковый потенциал  $E_{\rm n}$ , который определяется из эксперимента циклической вольтамперометрии, содержит - помимо фундаментального термодинамического параметра переноса электрона  $E^0$  - вклады от кинетических и других факторов [381-383]. Первичные шаги окисления **1**, соответствующие механизму EC<sup>22</sup> [155] и определяющие действительное значение  $E_{\rm n}$ , можно схематически представить как:

 $<sup>^{22}</sup>$  Согласно механизму EC, за реакцией переноса электрона (electron transfer, E) сразу же следует другая химическая реакция (chemical reaction, C)), например, депротонирование катионрадикала.

$$1 \quad \stackrel{-e}{\underset{k_{s}}{\longrightarrow}} \quad 1^{+} \quad \stackrel{k}{\longrightarrow} \quad \dots \tag{5.1}$$

Окисление **1**, в основном, контролируется кинетикой ПЭ ( $k_s$ ) или/и последующей химической реакции (k), которая отражается на E<sub>п</sub> [150,155]. Поэтому прямое сопоставление  $E_{\rm n}$  и  $E^0$  не вполне корректно. Тем не менее, сами по себе кинетические вклады в  $E_{\rm n}$  относительно  $E^0$  обычно небольшие по величине (порядка нескольких десятков мВ) для процессов, мало отклоняющихся от химической обратимости (быстрый ПЭ с относительно медленным распадом КР) [383]. Более того, ряд соединений с изученной кинетикой последующих показывает близкие к идеальным взаимосвязи  $E_{\pi}$  и  $E^{0}$ КР реакций (корреляционная прямая проходит через 0, а её наклон практически не отличается от единицы), см., например, работу [384]. Отметим, что электроокисление большинства силатранов 1 является обратимым или, скорее, квазиобратимым [144,148,150]. Это отражает важные структурные изменения, сопровождающие ПЭ.

Вышесказанное даёт основания для сопоставления теоретически рассчитанных потенциалов окисления  $E^0$  молекул силатранов с полученными экспериментально значениями  $E_{n}$ .

Для 18 силатранов хорошее согласие экспериментальных  $E_{\rm n}$  с  $E^0$ , которые были рассчитаны на разных уровнях теории с учётом относительной устойчивости КР  $1^{+\bullet(d)}$  и  $1^{+\bullet(\kappa)}$  (табл. 5.1), достигается (табл. 5.7 и рис. 5.6) при МР2 оценке энергии на ВЗРW91 оптимизированных геометриях (средняя абсолютная ошибка,  $MAE^{23}$ , равняется 0.03) и несколько худшее при МР2//МР2 расчёте (*MAE* = 0.05).

Сюрпризом оказалось неудовлетворительное воспроизведение значений  $E_{\pi}$  расчётами  $E^0$  по рекомендованным в литературе уравнениям (9.3) [385] и, в особенности, (9.4) [386] (см. Главу 9). Причём, качество найденных по (9.3) и (9.4) величин  $E^0$  существенно уступает даже полученным методом B3PW91/6-

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup> Параметр *МАЕ* рассчитывался по формуле (9.5) в Главе 9.

311G(d,p) (табл. 5.7). По всей видимости, для обладающих высокой чувствительностью к влиянию растворителя (среды) силатранов является неприемлемым выбор методов оценки энергий сольватации  $\Delta\Delta G_{cone}^{0}$  в рамках подходов (9.3) и (9.4).

Таблица 5.7 – Экспериментальные  $(E_n)$  и рассчитанные  $(E^0)$  на разных уровнях теории потенциалы электроокисления (относительно SCE, в В) силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N в растворе ацетонитрила.

X	эксп.	MP2//	MP2//	B3PW91//	по ур.	по ур.
		B3PW91	MP2	B3PW91	(11.3)	(11.4)
Н	1.70 <sup><i>a</i></sup>	1.63	1.63	1.33	1.11	0.56
Me	1.43 <sup><i>a</i></sup>	1.45	1.42	1.11	0.88	0.35
Et	$1.42^{a}$	1.43	1.43	1.09	-	-
<i>t</i> -Bu	1.22	1.19	1.18	1.03	-	-
MeO	1.53 <sup><i>a</i></sup>	1.58	1.57	1.31	-	-
EtO	1.53 <sup><i>a</i></sup>	1.56	1.57	1.29	1.06	-
Cl	2.05	2.01	1.99	1.72	1.40	0.81
Br	2.10	2.03	2.03	1.66	1.38	-
H <sub>2</sub> C=CH	$1.52^{a}$	1.49	1.55	1.16	0.96	0.37
HC≡C	1.80 <sup><i>a</i></sup>	1.70	1.73	1.40	1.19	-
Ph	1.53	1.53	1.51	1.17	-	-
	1.55 <sup><i>a</i></sup>					
<i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.51	1.53	1.50	1.17	-	-
$p-H_2N-C_6H_4$	0.76	0.73	0.92	0.65	-	-
<i>p</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.37	1.39	1.39	1.14	-	-
<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.60 <sup><i>a</i></sup>	1.60	1.59	1.24	-	-
PhCH <sub>2</sub>	1.30	1.31	1.49	1.19	-	-
2-фурил	1.45 <sup><i>a</i></sup>	1.45	1.51	1.28	1.11	-
3-тиенил	1.55 <sup><i>a</i></sup>	1.56	1.49	1.22	-	-
MAE		0.03	0.05	0.29	-	-

<sup>а</sup> Данные [144,148].



Рис. 5.6 – Взаимосвязь («идеальная» дана прямой линией) экспериментальных пиковых потенциалов ( $E_{\rm n}$ ) и MP2//B3PW91 рассчитанных потенциалов ( $E^0$ ) окисления силатранов **1** в ацетонитриле.

«Истинное» (т. е. по N<sub>c</sub>) электроокисление 13 силатранов (**1а-16**, **1г-1ж**, **1л-1р**, **1у** и **1ц**) происходит, как отмечалось и ранее в литературе [144,148], при заметно более положительных потенциалах ( $E_{\rm n} = 1.43-2.10$  В, табл. 5.7), чем модельных аминов, в которых азот не участвует в дативном связывании Si $\leftarrow$ -N (например, для N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>  $E_{\rm n} = 0.90$  В [140,144]). Отметим, что 1-(4-аминофенил)силатран **1с** ( $E_{\rm n} = 0.76$  В) нужно рассматривать как силилированный аминобензол, в котором силатранильный фрагмент выступает в качестве заместителя, не участвующего в процессе переноса электрона.

Имеются теоретические основания полагать (см. Главу 4), что величина сдвига  $E^0$  «истинно» окисленного силатрана относительно модельной структуры NR<sub>3</sub> определяется, при варьировании заместителя X. интенсивностью координации Si←N. Эта интенсивность может быть описана, используя межъядерное расстояние N···Si ( $d_{SiN}$ ), Малликеновские ( $P_{SiN}$ ) и Виберговские (W<sub>SiN</sub>) заселённости контакта Si←N, NBO энергию связывающего взаимодействия (НЭП) N<sub>c</sub> с разрыхляющей орбиталью связи Si-X, неподелённой пары рассчитанную во втором порядке теории возмущений ( $E(2)[n_N,\sigma^*_{SiX}]$ ), AIM энергию взаимодействия Si $\leftarrow$ N ( $E_{SiN}$ ) и степень переноса электронной плотности с

орбитали НЭП азота на акцепторный фрагмент XSiO<sub>3</sub> ( $\Delta N[n_N]$ ) при образовании связи Si $\leftarrow$ N. Все указанные прочностные характеристики связи Si $\leftarrow$ N в зависимости от природы X изменяются, как правило, согласованно (см. раздел 4.3). Таким образом, можно было надеется на взаимосвязь между значениями потенциалов «истинного» окисления силатранов **1** и геометрическими, энергетическими, электронными и орбитальными параметрами аттрактивного взаимодействия Si $\leftarrow$ N.

Действительно, корреляции  $E^0$ , например, с  $d_{SiN}$ ,  $P_{SiN}$  и  $E_{SiN}$  оказалась вполне удовлетворительными (рис. 5.7 и табл. 5.8). Они служат теоретическим обоснованием интуитивно ожидаемой [144,148,149] тенденции ослабления способности N<sub>c</sub> к ионизации по мере усиления координации Si $\leftarrow$ N (т.е. уменьшения  $d_{SiN}$  и увеличения  $P_{SiN}$  и  $E_{SiN}$ ). Не удивительно, поэтому, что 1галогенсилатраны 1м и 1н, содержащие наиболее прочную связь Si $\leftarrow$ N в ряду 1 окисляются значительно труднее других силатранов (табл. 5.1 и 5.7).



 $E^0$ Рис. 5.7 Зависимость для «истинно» окисленных силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N *(a)* от межъядерного расстояния Si…N.  $d_{\rm SiN}$ , **(b)** Малликеновского порядка связи SiN, P<sub>SiN</sub>, и (в) AIM энергии дативного контакта Si $\leftarrow$ N,  $E_{SiN}$ .

Другим инструментом для быстрого прогнозирования окислительновосстановительных свойств силатранов могло быть рассмотрение индуктивной константы Тафта σ\* [387], часто используемой в органической электрохимии [388]. Для силатранов **1** это может быть обосновано линейной корреляцией между  $d_{SiN}$  и  $\sigma^*$  заместителя X в твёрдом состоянии (PCA), полученной для относительно узких рядов **1** [4,389]. К сожалению, корреляция  $E^0(1) - \sigma^*$  (рис. 5.8) оказалась неудовлетворительной (как и ранее полученная для другого числа силатранов [144,148]), что, очевидно, следует из необходимости учёта мезомерных, стерических и поляризационных [390] эффектов X. Уместно также напомнить о трудностях получения корректных оценок  $\sigma^*$  заместителя X у реакционного центра Si [387].

Х	$d_{ m SiN}$	$P_{\rm SiN}$	$E_{\rm SiN}$
Н	2.167	0.309	25.08
Me	2.267	0.246	18.62
Et	2.278	0.242	17.97
MeO	2.188	0.297	23.88
EtO	2.190	0.295	23.75
Cl	2.092	0.377	31.40
Br	2.086	0.386	31.95
H <sub>2</sub> C=CH	2.232	0.269	20.75
HC≡C	2.159	0.314	25.86
Ph	2.235	0.268	20.55
<i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.243	0.263	19.71
<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.215	0.281	21.85
3-тиенил	2.218	0.279	20.73

Таблица 5.8 – Прочностные характеристики связи Si $\leftarrow$ N ( $d_{SiN}$ , Å;  $E_{SiN}$ , ккал/моль;  $P_{SiN}$ ) в силатранах XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N **1**.

В качестве меры прочности дативной связи Si—N в силатранах, наряду с вышеупомянутыми геометрическими, энергетическими, электронными и орбитальными характеристиками, можно использовать также ЯМР параметры <sup>29</sup>Si ( $\delta_{Si}$ ) и <sup>15</sup>N ( $\delta_N$ ) (см. раздел 3.3). Более того, надёжная линейная взаимосвязь между  $\delta_N$  и  $d_{SiN}$  (уравнение (3.1) в Главе 3) является единой для кристаллов, газов и растворов силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N при любом заместителе X. Это позволяет, ориентируясь на жидкофазные экспериментальные значения  $\delta_N$  для силатранов 1, оценивать жидкофазные значения  $d_{SiN}$  и, как показано выше, относительно уверенно прогнозировать величины потенциалов «истинного» окисления силатранов.



Рис. 5.8 – Взаимосвязь рассчитанных потенциалов  $E^0$  «истинного» окисления XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N с константами  $\sigma^*$  заместителей X.

## 5.5. Основные результаты

На примере 18 силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (**1**) проведены первые расчёты потенциалов электроокисления  $E^0$  гипервалентных соединений кремния. Вклад разности свободных энергий Гиббса  $\Delta G_{ox}^0$  нейтральной молекулы и её катионрадикала в  $E^0$  оценивался ограниченными и неограниченными методами B3PW91//B3PW91, MP2//B3PW91, MP2//MP2 с базисными наборами 6-311G(d,p), 6-311G(2d,p), и, в отдельных случаях, 6-311++G(3df,3pd). Кроме того, для оценки газофазного вклада в  $\Delta G_{ox}^0$  привлекались методики, использующие высокоуровневые методы CBS-QB3 и G3(MP2)-RAD.

Расчёты выявили «изомерию растяжения» дативной связи Si—N в KP 1. «Изомеры»  $1^{+\bullet(\kappa)}$  с коротким координационным контактом Si—N ( $d_{SiN} < 2.13$  Å) имеют высокую степень пентакоординации Si и спиновую плотность, локализованную на заместителе X (или на связи X-Si). В дополнительных «изомерах»  $1^{+\bullet(d)}$  с длинным расстоянием Si—N ( $d_{SiN} > 3.0$  Å) кремний тетракоординирован и спиновая плотность локализована преимущественно на атрановом атоме азота  $N_c$ . Относительная стабильность  $\mathbf{1}^{+\bullet(\kappa)}$  и  $\mathbf{1}^{+\bullet(\partial)}$ , как правило, непредсказуемо зависит от природы заместителя X.

Ориентируясь на тип ВЗМО в нейтральных молекулах 1 нельзя, в общем случае, предсказать наиболее вероятное направление их адиабатической ионизации  $1 \rightarrow 1^{+\bullet(\kappa)}$  или  $1 \rightarrow 1^{+\bullet(\partial)}$ . Причиной этого является инверсия уровней ключевых МО фрагмента N→SiX в ходе его аномальной геометрической перестройки, вызванной процессом окисления силатранов. Уверенное прогнозирование места локализации спиновой плотности при удалении электрона от силатранов возможно в рамках предложенной вертикальной модели адиабатической ионизации, т.е. при использовании рассчитанных методом OVGF энергий B3MO неравновесных структур 1<sup>неравн</sup> с геометриями, отвечающими 1<sup>+•(к)</sup> или  $1^{+\bullet(d)}$ . В зависимости от природы X в XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N инверсия MO может либо наблюдаться (при X = Br, Ph, *p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> и 3-тиенил), либо нет (X = H, Me, Et, *t*-Bu, MeO, EtO, Cl, H<sub>2</sub>C=CH, HC=C, *p*-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> и 2-фурил).

Хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных констант ИСТВ и *g*факторов для структур  $1e^{+\bullet}$  и  $1c^{+\bullet}$ , различающихся местом локализации спиновой плотности в наиболее устойчивом изомере (X = Ph – СП внутри силатранильной клетки; X = *p*-H<sub>2</sub>N-Ph – СП на аксиальном заместителе X), свидетельствует о реалистичности рассчитанных геометрий и распределения спиновой плотности в изученных катион-радикалах силатранов.

Для «истинно» окисленных силатранов (центром удаления электрона является  $N_c$ ) установлены взаимосвязи  $E^0$  с геометрическими, энергетическими, электронными и орбитальными характеристиками дативного контакта Si $\leftarrow$ N. Они служат теоретическим обоснованием интуитивно ожидаемой тенденции ослабления способности  $N_c$  к ионизации по мере усиления координационного взаимодействия Si $\cdots$ N.

## Глава 6. АНИОН-РАДИКАЛЫ СИЛАТРАНОВ

В настоящей главе приводятся результаты изучения первых представителей валентно-связанных (ВС) анион-радикалов (АР) и дипольно-связанных (ДС) анионов силатранов. Для ВС анион-радикалов нам удалось объяснить результаты ЭПР эксперимента и установить характер влияния избыточного электрона на структуру силатранов [391,392]. Возможность существования ДС анионов и вероятные кандидаты для их получения были предсказаны нами на основании проведённых квантовохимических расчётов [393]. Используя наши расчётные предсказания, группа профессора К. Боена (университет Джонса Хопкинса, США) экспериментально зарегистрировала ДС анионы 1-гидро- (**1a**) и 1-фторсилатрана (**1b**) и получила их фотоэлектронные спектры [393].

## 6.1. Валентно-связанные анион-радикалы

Экспериментальное изучение анион-радикалов 1-фенил- (1е) и 1нитрофеноксисилатрана (1ш) было проведено д.х.н. Т.И. Вакульской. АР 1е<sup>-•</sup> был получен ею в абсолютном 1,2-диметоксиэтане (ДМЭ) восстановлением исходного соединения металлическим калием [392]. Анион-радикалы *пара-, мета-* и *орто*изомеров 1-нитрофеноксисилатрана 1ш (*n*-1ш<sup>-•</sup>, *м*-1ш<sup>-•</sup>, *о*-1ш<sup>-•</sup>) генерированы непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра в абсолютном ацетонитриле и диметилформамиде (ДМФА) [392]. Полученные соединения были изучены методом ЭПР [392].



Полная оптимизация геометрии силатранов **1e**, **1ш** и их анион-радикалов **1e<sup>-•</sup>**, **1ш<sup>-•</sup>** проводилась на MP2 и B3PW91 уровнях теории с базисными наборами 6-31+G(d,p), 6-311+G(d,p) и 6-311++G(d,p). Расчёты **1e<sup>-•</sup>** и **1ш<sup>-•</sup>** выполнялись, используя волновые функции неограниченных вариантов методов MP2 и DFT. Влияние растворителя на геометрию оценивалось в рамках моделей COSMO и C-PCM. Уточнение относительной стабильности  $\Delta G$  двух изомеров молекулы *о*-**1ш<sup>-•</sup>** ( $\Delta G$  - разность их свободных энергий Гиббса) проводилось расчётами в точке на MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3PW91/6-31+G(d,p) уровне теории в рамках двух различных сольватационных моделей (C-PCM и D-PCM - диэлектрической модели поляризуемого континуума [394-396]). MP2///B3PW91 расчёты энергии комбинировались с термохимией, рассчитанной на B3PW91/6-31+G(d,p) уровне.

При вычислении констант изотропного сверхтонкого взаимодействия (ИСТВ) тестировалось пять методов функционала плотности: B3LYP, B3PW91, PBE0, TPSSh и дважды гибридный DFT-функционал B2PLYP [397]. Они комбинировались с базисами 6-311++G(2d,2p), N07D, IGLOIII, EPRIII с базисом IGLOIII на атоме Si (EPRIII/IGLOIII). При расчёте ИСТВ комплекса  $1e^{-\bullet} \cdot K^+$  для калия использовался базис 6-311++G(2d,2p).

#### 6.1.1. Анион-радикал 1-фенилсилатрана

Переход от гипервалентного (на B3PW91 и MP2 уровне теории  $\eta_e \ge 80\%$ ) 1фенилсилатрана 1е к его анион-радикалу 1e<sup>-•</sup> сопровождается существенным, судя по значениям расстояния Si····N ( $d_{SiN}$ ), ослаблением дативного взаимодействия Si (N, т.е. уменьшением степени пентакоординации атома кремния,  $\eta_e$  (рис. 6.1, табл. 6.1).

При учёте влияния противоиона  $K^+$  на  $1e^{-\bullet}$  наблюдается усиление контакта Si…N и, следовательно, возрастание значения  $\eta_e$ . Тем не менее, и в комплексе  $1e^{-\bullet}K^+$   $\eta_e$  значительно меньше по величине, чем в материнской молекуле 1е (см.

табл. 6.1). Отметим, что комплекс  $1e^{-\bullet} \cdot K^+$  является достаточно прочным<sup>24</sup>. Свободная энергия его образования составляет 13.6 ккал/моль (B3PW91/6-31+G(d,p), 248 K). Однако эффект делокализации спиновой плотности (СП) в ионной паре  $1e^{-\bullet} \cdot K^+$  выражен очень слабо – на K<sup>+</sup> находится менее 1% СП (см. рис. 6.2г). По всей видимости, заметное влияние катиона калия на геометрию  $1e^{-\bullet}$  (табл. 6.1) обеспечивают в основном электростатические взаимодействия  $1e^{-\bullet}$  и K<sup>+</sup>.



Рис. 6.1 – Равновесные геометрии нейтральной молекулы 1е, анион-радикала  $1e^{-\bullet}$  и комплекса  $1e^{-\bullet}$  К<sup>+</sup>, рассчитанные методами B3PW91/6-31+G(d,p) и MP2/6-31+G(d,p) (жирный шрифт) в их ограниченном (1е) и неограниченном ( $1e^{-\bullet}$  и  $1e^{-\bullet}$  К<sup>+</sup>) вариантах в растворе ДМЭ (С-РСМ модель).

Объяснить отмеченные выше факты изменения степени пентакоординации Si при переходе  $1e \rightarrow 1e^{-\bullet} \rightarrow 1e^{-\bullet} \cdot K^+$  можно с учётом двух обстоятельств: (*a*) в ряду силатранов 1 при увеличении  $\sigma$ -акцепторных свойств заместителя X (индукционной константы  $\sigma^*$ ) связь Si $\leftarrow$ N сокращается [398]; (*б*) эффекты заместителя X в органических анион-радикалах при значительной локализации на

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> На потенциальной поверхности  $1e^{-\bullet}K^+$  можно, вероятно, найти и локальные минимумы, отвечающие комплексам с другой геометрией. Однако сопоставление экспериментальных и рассчитанных констант ИСТВ с фенильными протонами (см. табл. 6.3) свидетельствует, что рассматриваемая нами структура  $1e^{-\bullet}K^+$  является вполне реалистичной.

нём неспаренного электрона принципиально отличаются от свойственных исходным нейтральным структурам [399].

Таблица 6.1 – Некоторые геометрические параметры AP 1-фенилсилатрана в свободном состоянии,  $1e^{-\bullet}$ , и в составе комплекса с катионом калия,  $1e^{-\bullet} \cdot K^+$ , рассчитанные методами UMP2 и UB3PW91 для раствора ДМЭ (модели сольватации C-PCM и COSMO (курсив)).

	метод	$d_{\rm Si-N}$ ,	$d_{\text{Si-C}},$	C-N-C, °	$\alpha^{a},^{\circ}$	$\beta^{\delta}, \circ$	$\eta_{ m e}$ ,	$\Delta_{C4}$ , "	$\Delta_{\rm C1}$ , "
		Å	Å	(среднее)			%	Å	Å
1e <sup>-•</sup>	B3PW91/6-31+G(d,p)	2.975	1.805	119.9	-0.3	-11.2	0	0.003	0.009
		3.005	1.803	120.0	-0.7	-13.4	0	0.006	0.033
	B3PW91/6-311++G(d,p)	2.986	1.802	119.9	-0.1	-10.1	0	0.003	0.011
		3.002	1.800	120.0	-0.2	-5.0	0	0.003	0.019
	MP2/6-31+G(d,p)	2.455	1.842	115.4	-14.7	-36.0	54	0.192	0.119
	MP2/6-311++G(d,p)	2.499	1.837	116.1	-14.8	-34.0	50	0.191	0.112
$1e^{-\bullet} K^+$	B3PW91/6-31+G(d,p)	2.729	1.821	118.5	-3.7	-13.3	23	0.062	0.043
	MP2/6-31+G(d,p)	2.337	1.841	114.3	-12.4	-34.8	68	0.178	0.090

<sup>*a*</sup>  $\alpha$  - торсионный угол H<sup>4</sup>-C<sup>4</sup>-C<sup>3</sup>-H<sup>3</sup>. <sup>*b*</sup>  $\beta$  - торсионный угол C<sup>2</sup>-C<sup>1</sup>-Si-O. <sup>*b*</sup>  $\Delta_{C4}$  и  $\Delta_{C1}$  —выходы атомов углерода C<sup>4</sup> и C<sup>1</sup> из плоскости остальных четырёх атомов фенильного кольца.



Рис. 6.2. – Однократно заполненные молекулярные орбитали (HF/6-31+G(d,p)) и распределение спиновой плотности (UB3PW91/6-31+G(d,p), величина контура 0.0008 а.е.) в свободном АР  $1e^{-\bullet}$  (*a*, *s*) и в ионной паре  $1e^{-\bullet}$ ·K<sup>+</sup> (*b*, *c*), соответственно.

В  $1e^{-\bullet}$  большая часть заряда дополнительного электрона (более 65%, см. табл. 6.2) находится на фенильном кольце. Это приводит к ослаблению его о-акцепторной способности по отношению к силатранильному фрагменту - Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, а значит, в конечном счёте, к ухудшению условий для координации Si—N в  $1e^{-\bullet}$  и  $1e^{-\bullet}$ ·K<sup>+</sup> относительно исходной молекулы 1е (например, согласно методу B3PW91/6-31+G(d,p), малликеновский заряд на атоме кремния  $q_{Si}$  уменьшается в последовательности:  $q_{Si}(1e) = 1.65$  е  $> q_{Si}(1e^{-\bullet}$ ·K<sup>+</sup>) = 1.57 е  $> q_{Si}(1e^{-\bullet}) = 1.38$  е).

Таблица 6.2 – Малликеновские заряды (q, e) в 1-фенилсилатране 1e, анионрадикале  $1e^{-\bullet}$  и комплексе  $1e^{-\bullet}$  К<sup>+</sup> в растворе ДМЭ по данным метода B3PW91/6-31+G(d,p).

атом	1e	1e <sup>-•</sup>	$1e^{-\bullet} K^+$
K	-	-	0.96
$\mathbf{X}^{a}$	-0.60	-1.26	-1.57
$\mathbf{C}^1$	-1.75	-1.55	-1.85
Si	1.65	1.38	1.57
Ν	-0.70	-0.38	-0.46
$\mathbf{O}^1$	-0.57	-0.60	-0.60
$O^2$	-0.59	-0.62	-0.60
$O^3$	-0.63	-0.64	-0.60

<sup>*а*</sup> Суммарный заряд на фенильном кольце.

В этой связи уместно отметить, что неспаренный электрон в AP PhSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, также как и в AP PhSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [400], занимает разрыхляющую орбиталь  $\pi$ -типа (рис. 6.2a), генетически связанную с симметричной компонентой вырожденных вакантных молекулярных орбиталей бензола. Это свидетельствует [400,401], что атом Si в группировке -Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N проявляет в **1e<sup>-•</sup>** и **1e<sup>-•</sup>**·K<sup>+</sup> по отношению к Ph<sup>-•</sup> электроотрицательные свойства. Напротив, в нейтральных

молекулах XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N фрагмент -Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N выступает относительно заместителя X в качестве только  $\sigma$ -донора<sup>25</sup>.

Важно подчеркнуть, что в качественном отношении выводы, сделанные относительно характера структурных изменений при присоединении добавочного электрона к гипервалентной молекуле **1e**, о виде однократно заполненной молекулярной орбитали (O3MO) и характере распределения спиновой плотности в **1e<sup>-•</sup>** и **1e<sup>-•</sup>**·K<sup>+</sup> не зависят от метода расчёта. Тем не менее, найденные на UB3PW91 и UMP2 уровне теории геометрические параметры свободного AP 1-фенилсилатрана (**1e<sup>-•</sup>**) и AP в составе комплекса с катионом калия (**1e<sup>-•</sup>**·K<sup>+</sup>) значительно различаются по величине (табл. 6.1). Например, найденная методом UB3PW91/6-31+G(d,p) длина дативного контакта Si…N в **1e<sup>-•</sup>**·K<sup>+</sup> на 0.392 Å больше, чем вычисленная методом UMP2/6-31+G(d,p)! По данным UB3PW91 атом кремния в **1e<sup>-•</sup>** тетраэдричен ( $\eta_e = 0$  %), а по данным UMP2 – имеет высокую степень пентакоординации ( $\eta_e \ge 50$ %). Это, несомненно, показывает, что метод UMP2 по сравнению с UB3PW91 существенно переоценивает взаимодействие Si $\leftarrow$ N в структурах с открытой оболочкой **1e<sup>-•</sup>** и **1e<sup>-•</sup>**·K<sup>+</sup>.

что метод МР2 обычно переоценивает гипервалентное Напомним, взаимодействие в нейтральных молекулах (включая силатраны) по сравнению с методами DFT (см. предыдущие главы диссертации). Аномальная зависимость d<sub>SiN</sub> от метода расчёта в силатранах объясняется чрезвычайно «мягким» характером потенциальной функции деформации связи Si←N [38,42-44,48]. Отметим, ЧТО широкие потенциальные ямы соответствуют слабым координационным контактам Si…N в силатранах, в то время как более узкие связаны с более прочными контактами SiN. Таким образом, не случайно, что  $d_{SiN}$ сильнее зависит от расчётного метода в первом случае, чем во втором. Нет оснований сомневаться в справедливости сказанного применительно к описанию взаимодействия Si---N методами UMP2 и UB3PW91 в структурах с открытыми

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> Имеются данные [402], что в нейтральном состоянии силатранильный фрагмент обладает суперэлектронодонорным индуктивным эффектом.

оболочками  $1e^{-\bullet}$  и  $1e^{-\bullet}$ ·K<sup>+</sup>. Забегая вперед (см. табл. 6.1 и 6.4), следует отметить, что чем слабее дативный контакт Si…N в исходных силатранах 1е и 1ш, тем больше должно быть различие в оценках методами UB3PW91 и UMP2 его длины в соответствующих анион-радикалах  $1e^{-\bullet}$  и  $1m^{-\bullet}$ .



Рис. 6.3 – Контурные карты  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  и свойства связевых критических точек Si-N для анион-радикала 1-фенилсилатрана, полученные на MP2/6-31+G(d,p)//MP2/6-31+G(d,p) (*a*) и B3PW91/6-31+G(d,p)//B3PW91/6-31+G(d,p) (*b*) уровнях теории. Карты приведены для плоскости ядер N, Si и O с наложением некоторых связевых путей. Связевые критические точки (BCP(3,-1)) обозначены символом (**n**), а циклические (RCP(3,+1)) – символом (**O**). Пунктирные линии соответствуют  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$  (области деконцентрации заряда), непрерывные -  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$  (области зарядовой концентрации). Контуры в  $e/a_0^5$  соответствуют значениям ±0.002, ±0.004 и ±0.008, возрастая по степеням 10 до ±8.0.

Независимо от методов оптимизации геометрии парамагнитных частиц  $1e^{-\bullet}$ и  $1e^{-\bullet}K^+$  АІМ анализ [121] их электронного распределения  $\rho(\mathbf{r})$  обнаружил связевую критическую точку BCP(3,-1) в межъядерной области Si…N (см. рис. 6.3). В этой связи отметим, что сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Si и N (3.65 Å) [24] значительно превосходит величины  $d_{SiN}(B3PW91)$  и, тем более,  $d_{SiN}(MP2)$  как в  $1e^{-\bullet}$ , так и в  $1e^{-\bullet}\cdot K^+$ . Однако, судя по свойствам BCP(SiN), природа дативного контакта Si—N привязана к методу оптимизации геометрии. Например, если в B3PW91 структуре  $1e^{-\bullet}$  ( $\eta_e = 0\%$ ), ориентируясь на AIM критерии [123-127], взаимодействие Si—N нужно отнести к ионному типу, то в MP2 структуре  $1e^{-\bullet}$  ( $\eta_e \ge 50\%$ ), также как в нейтральной молекуле 1e (B3PW91/6-31+G(d,p): в BCP(SiN)  $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.357 \text{ e/Å}^3$ ,  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c) = 0.941 \text{ e/Å}^5$ ,  $E(\mathbf{r}_c) = -0.16$ хартри/Å<sup>3</sup>) – к ионно-ковалентному (рис. 6.3).

В литературе отмечалось [403,404], что надежное описание планарной структуры бензола и других ароматических молекул с помощью метода MP2, в отличие от DFT, возможно с использованием только определенных базисных наборов. Эта проблема не возникает, если используется базисный набор 6-31+G(d, р). Действительно, результаты расчетов на MP2/6-31+G(d,p) и B3PW91/6-31+G(d,p) уровнях теории демонстрируют планарность фенильного кольца в нейтральной молекуле 1е (см. значение угла  $\alpha$  на рис. 6.1). По данным метода UB3PW91 он остаётся практически планарным и при присоединении к 1e добавочного электрона (см. значение  $\alpha$ , а также  $\Delta_{C1}$  и  $\Delta_{C4}$  в табл. 6.1 для  $1e^{-\bullet}$  и  $1e^{-\bullet}$ •·К<sup>+</sup>). Напротив, результаты метода UMP2 указывают, что фенильный цикл заметно деформирован в сторону конформации ванны (см. значения  $\alpha$ ,  $\Delta_{C1}$  и  $\Delta_{C4}$ в табл. 6.1). Отметим, что структура анион-радикала бензола, а также АР его производных и других ненасыщенных углеводородных циклических систем является дискуссионной В связи с необходимостью учета вибронных взаимодействий (эффекты и псевдо-эффекты Яна-Теллера), проявляющаяся в этих системах [405-417].

Необходимо подчеркнуть, что в рамках одного метода оптимизации геометрии базисные наборы 6-31+G(d,p) и 6-311++G(d,p), а также сольватационные модели С-РСМ и СОЅМО дают полностью согласующиеся результаты (табл. 6.1).

Критический анализ продемонстрированных выше UMP2 и UB3PW91 расчётных коллизий, касающихся геометрии AP 1-фенилсилатрана и влиянии на неё катиона К<sup>+</sup> в растворе ДМЭ (из-за отсутствия эталонного вычислительного метода) можно провести путём сопоставления рассчитанных и экспериментальных констант ИСТВ с фенильными протонами *a*<sub>H</sub>.

В схеме наблюдаемых сверхтонких расщеплений в ЭПР спектре анионрадикала 1-фенилсилатрана, в полном согласии с рассчитанным распределением спиновой плотности (рис. 6.2), взаимодействие с катионом калия не проявляется, характер сверхтонкой структуры  $(2_n \times 3_o \times 3_m)$ свидетельствуют 0 a преимущественной локализации СП на фенильном заместителе. Причём анионрадикал  $PhSi(OCH_2CH_2)_3N$  демонстрирует подобие в строении O3MO с AP PhSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, которое проявилось в близости их экспериментальных констант  $a_{\rm H}$ (табл. 6.3). Это вполне согласуется с экспериментальным ( $g_{\mu_{30}}^{3KCH} = 2.0026$ ) и рассчитанными методом UB3LYP/IGLOIII значениями изотропных g-факторов как для  $1e^{-\bullet}$  ( $g_{\mu_{30}}^{\text{reop}} = 2.0026$ ), так и для  $1e^{-\bullet} \cdot K^+$  ( $g_{\mu_{30}}^{\text{reop}} = 2.0023$ ). Полученные значения g-фактора оказались близкими к величине g<sub>изо</sub> свободного электрона (g<sub>e</sub> = 2.0023) и g<sub>изо</sub> анион-радикала бензола (2.0028) [418]. Рассчитанные главные компоненты д-тензора для АР 1-фенилсилатрана приведены в табл. А7 в Приложении.

По данным методов UMP2 и UB3PW91, как AP  $1e^{-\bullet}$ , так и комплекс  $1e^{-\bullet}$ ·K<sup>+</sup>, существуют в виде равновесной смеси вырожденных по энергии конформаций A и B (по две A и B на каждую связь SiO, см. рис. 6.4), образованных при вращении фенильного кольца вокруг связи SiC<sup>1</sup> в  $1e^{-\bullet}$  и в комплексе  $1e^{-\bullet}$ ·K<sup>+</sup>. В каждой из них попарно мгновенные значения констант ИСТВ *орто-* (и *мета*) протонов не совпадают ( $a_{H2} \neq a_{H6}$ ;  $a_{H3} \neq a_{H5}$ ). Однако в шкале ЭПР переходы A  $\Leftrightarrow$  B являются быстрыми (по данным MP2 и B3PW91 расчётов барьер взаимопревращения A  $\Leftrightarrow$  B меньше 1ккал/моль) и, как следствие, в спектре ЭПР AP 1-фенилсилатрана (также как и AP PhSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) наблюдается по одной усреднённой константе  $a_{H}(opmo)$  и  $a_{H}(mema)$ . Причём, в согласии со сказанным, компоненты сверхтонкой структуры

АР 1-фенилсилатрана являются обменно-уширенными (ширина линии d = 0.375 Гс).

Таблица 6.3 – Экспериментальные константы ИСТВ  $a_{\rm H}$  (в Гауссах) анионрадикала 1-фенилсилатрана и рассчитанные методом UTPSSh/IGLOIII  $a_{\rm H}$ , а также параметр *MAE* для свободного  $1e^{-\bullet}$  и комплекса  $1e^{-\bullet}$ ·K<sup>+</sup> в растворе ДМЭ<sup>*a*</sup>.

	$a_{{ m H}(2,6)}$	$a_{{ m H}(3,5)}$	$a_{\mathrm{H}(4)}$	MAE
Эксп.	2.62 (2.66)	0.85 (1.08)	8.37 (8.13)	-
1e <sup>-•</sup>	-3.28	-0.59	-9.02	0.50
1e <sup>-•</sup>	-1.86	-1.35	-3.31	1.52
1e <sup>-•</sup> <sup>6</sup>	-2.56	-1.13	-9.19	0.30
$1e^{-\bullet} \cdot K^+$	-2.78	-0.89	-8.13	0.13
$1e^{-\bullet} \cdot K^+$	-1.57	-1.35	-3.27	1.64

<sup>*a*</sup> Оптимизация геометрии методами UB3PW91/6-31+G(d,p) и UMP2/6-31+G(d,p) (полужирный шрифт), С-РСМ модель сольватации. Рассчитанные значения  $a_{\rm H}$  *орто*-протонов и  $a_{\rm H}$  *мета*-протонов усреднены по энергетически вырожденным состояниям А и В (см. рис. 6.4). В скобках представлены экспериментальные значения  $a_{\rm H}$  AP PhSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> из работы [400]. <sup>*б*</sup> Оптимизация геометрии 1e<sup>-•</sup> проводилась методом UMP2/6-31+G(d,p), удерживая фенильное кольцо планарным.



Рис. 6.4 – Ньюменовские проекции (взгляд из клетки -Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N вдоль связи SiC<sup>1</sup>) быстро обменивающихся вырожденных конформаций анион-радикала 1-фенилсилатрана.

При вычислении констант *a*<sub>H</sub> AP 1-фенилсилатрана наилучшую производительность среди большого числа тестируемых методов (см. табл. A8 в Приложении) продемонстрировал, при прочих равных условиях, UTPSSh/IGLOIII.

При его сочетании с UB3PW91 и UMP2 методами оптимизации геометрии неоспоримое преимущество (с учётом или без учёта эффекта  $K^+$ ) при количественном описании экспериментальных  $a_H$  имеет, судя по значениям *MAE*, первый (табл. 6.3). В качестве основной причины этому можно назвать неплоское строение фенильного цикла в  $1e^{-\bullet}$  и в  $1e^{-\bullet}$ ·K<sup>+</sup> по данным метода UMP2 по сравнению с практически планарным, согласно методу UB3PW91. Фактор переоценки или недооценки взаимодействия Si—N в структурах с открытой оболочкой  $1e^{-\bullet}$  и  $1e^{-\bullet}$ ·K<sup>+</sup> оказывает, по-видимому, меньшее воздействие на значения  $a_H$  по сравнению с фактором геометрии бензольного кольца.

Чтобы проверить последний вывод, мы провели переоптимизацию геометрии  $1e^{-\bullet}$  методом UMP2/6-31+G(d,p), удерживая фенильное кольцо плоским. Полученная структура имеет одну мнимую колебательную частоту (545*i* см<sup>-1</sup>), соответствующую внеплоскостному искажению в направлении конформации ванны<sup>26</sup>. Длина связи Si $\leftarrow$ N в этой структуре увеличилась всего на 0.05 Å. Однако согласие между рассчитанными методом UTSSh/IGLOIII и экспериментальными значениями  $a_{\rm H}$  значительно улучшилось (параметр *MAE* был уменьшен с 1.52 до 0.30, см. табл. 6.3). Это подтверждает доминирующее влияние геометрии бензольного кольца на  $a_{\rm H}$  в  $1e^{-\bullet}$ .

Расчёты констант ИСТВ с фенильными протонами в свободном AP  $1e^{-\bullet}$  и в ионной паре  $1e^{-\bullet}$ ·K<sup>+</sup> на PCM UTPSSh/IGLOIII//UB3PW91 уровне теории свидетельствуют, что учёт эффекта катиона K<sup>+</sup> на геометрию AP  $1e^{-\bullet}$  является необходимым условием для достижения наилучшего согласия наблюдаемых и вычисленных величин  $a_{\rm H}$ . В случае  $1e^{-\bullet}$ ·K<sup>+</sup> значение *MAE* почти в четыре раза меньше, чем в  $1e^{-\bullet}$  (табл. 6.3).

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> Метод MP2/6-31+G(d) также дал ложную высокую отрицательную частоту для моды внеплоскостного изгиба нафтильного радикала (см. работу [419]).

# 6.1.2 Анион-радикалы 1-нитрофеноксисилатрана

Присоединение добавочного электрона к содержащим координационную связь Si←N *пара*-, *мета*- и *орто*-изомерам 1-нитрофеноксисилатрана приводит (см. табл. 6.4), как и в случае 1-фенилсилатрана, к ослаблению дативного взаимодействия Si (N. Однако соответствующее увеличение межъядерного расстояния Si…N не превышает 0.06 Å, т.е. значение степени пентакоординации атома кремния,  $\eta_e$ , при переходе  $1 \pm 1 \pm 1 = 0$ , в отличие от 1 = 1 = 0, практически не изменяется (см. табл. 6.4, рис. 6.5). В качестве причины этому можно назвать наличие кислородного мостика между фрагментами NO<sub>2</sub>Ph- и Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N в изомерах  $NO_2PhOSi(OCH_2CH_2)_3N.$ Он, по-видимому, ослабляет эффект уменьшения σ-акцепторных свойств группировки C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> при локализации на ней не менее 80% заряда добавочного электрона (см. табл. 6.5), и тем самым, ожидаемое существенное удлинение  $d_{SiN}$  (см. вышеприведённое обсуждение для 1e<sup>-•</sup>).

Сюрпризом оказалось обнаружение как методом UB3PW91, так и UMP2 на ППЭ орто-изомера о-1ш<sup>-•</sup> двух минимумов. Первый отвечает ожидаемой структуре с дативным контактом Si $\leftarrow$ N, *o*-1ш<sup>-•</sup>(Si $\leftarrow$ N), а второй структуре *o*- $1 \text{m}^{-\bullet}(\text{Si} \leftarrow 0),$ В которой гипервалентность кремния обеспечивается его аттрактивным взаимодействием не с атомом азота (как в материнской молекуле o-NO<sub>2</sub>PhOSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N), а с атомом кислорода нитро-группы NO<sub>2</sub>. Геометрия координационного центра SiO<sub>5</sub> в  $1 \text{ш}^{-6}$ (Si $\leftarrow$ O) (рис. 6.5) также соответствует искаженной тригональной пирамиде, где кремния атом смещается ИЗ экваториальной плоскости кислородов O<sup>10</sup>, O<sup>12</sup>, O<sup>13</sup> в сторону аксиального атома (UB3PW91/6-31+G(d,p)) и 0.118 Å (UMP2/6-31+G(d,p)), О<sup>8</sup> на 0.129 Å соответственно.

Оценка относительной устойчивости изомеров  $o-1\mathbf{m}^{-\bullet}(Si \leftarrow N)$  и  $o-1\mathbf{m}^{-\bullet}(Si \leftarrow O)$  зависит от метода расчета. Например, на B3PW91/6-31+G(d,p) уровне теории структура  $o-1\mathbf{m}^{-\bullet}(Si \leftarrow N)$  на 4.9 ккал/моль ( $\Delta G$  при T = 238 K) энергетически предпочтительнее  $o-1\mathbf{m}^{-\bullet}(Si \leftarrow O)$ . При уточнении этого значения

 $\Delta G^{238 \text{ K}}$  расчетами в точке методом MP2/6-311++G(3df,3pd) при использовании не C-PCM, а D-PCM сольватационной модели, более стабильным (на 1.8 ккал/моль) оказался *о*-1ш<sup>-•</sup>(Si $\leftarrow$ O).

Таблица 6.4 – Некоторые структурные параметры нейтральных молекул и анионрадикалов *пара-*, *мета-* и *орто-*изомеров 1-нитрофеноксисилатрана, рассчитанные методами B3PW91/6-31+G(d,p) и MP2/6-31+G(d,p) (жирный шрифт) в растворе ацетонитрила (C-PCM модель сольватации).

изомер	$d_{\mathrm{SiN}}$ ,	$d_{\mathrm{SiO}(\mathrm{a})},$	$d_{\mathrm{SiO}(3)}$ , Å	O <sup>a</sup> SiO <sup>3</sup> , °	CNC, °	$\eta_{ m e},$	γ <sup><i>a</i></sup> , °	$\Sigma \varphi^{\delta}, \circ$
	Å	Å	(среднее)	(среднее)	(среднее)	%		
<i>п</i> -1ш	2.088	1.733	1.680	94.1	113.7	95	0.1	361.0
	2.071	1.733	1.691	94.2	113.0	98	-16.4	360.0
<i>n</i> -1ш <sup>-•</sup>	2.138	1.704	1.684	95.5	113.8	91	0.4	359.0
	2.085	1.726	1.692	94.6	113.0	94	-14.5	354.9
м-1ш	2.106	1.722	1.681	94.6	113.7	94	0.2	360.0
<i>м</i> -1ш <sup>-•</sup>	2.141	1.706	1.683	95.5	113.9	91	-0.3	360.0
	2.089	1.727	1.692	94.6	113.1	94	8.0	357.2
<i>о</i> -1ш	2.092	1.730	1.679	94.2	113.7	95	-32.6	360.0
	2.068	1.733	1.691	94.1	113.0	98	-59.6	360.0
<i>о</i> -1ш <sup>-•</sup> (Si←N)	2.151	1.700	1.684	95.8	113.9	95	-18.0	359.8
	2.069	1.737	1.689	94.0	113.0	98	-107.9	348.4
<i>o</i> -1ш <sup>-●</sup> (Si←O)	3.125	1.728 <sup>c</sup>	1.704	94.4	119.9	95	18.5	358.6
		1.901 <sup><i>d</i></sup>						
	2.959	1.742 <sup>c</sup>	1.727	93.5	119.7	96	41.4	346.5
		<b>1.866</b> <sup>d</sup>						

<sup>*a*</sup>  $\gamma$  - угол, определяющий поворот нитро-группы относительно плоскости фенильного кольца ( $\angle O^8$ -N<sup>7</sup>-C<sup>1</sup>-C<sup>6</sup>). <sup>*b*</sup>  $\Sigma \phi$  - сумма валентных углов при атоме N<sup>7</sup>. <sup>*b*</sup> Значение длины аксиальной связи Si-O<sup>11</sup>. <sup>*d*</sup> Значение длины аксиальной связи Si-O<sup>8</sup>.

На образование дативной связи Si $\leftarrow$ N в анион-радикалах *n*-1ш<sup>-•</sup>, *м*-1ш<sup>-•</sup>, *o*-1ш<sup>-•</sup>(Si $\leftarrow$ N) и Si $\leftarrow$ O в *o*-1ш<sup>-•</sup>(Si $\leftarrow$ O) указывают не только геометрические (табл. 6.4), но и квантово-топологические критерии. Действительно, AIM анализ [121] электронного распределения  $\rho(r)$  обнаружил (рис. 6.5), независимо от метода

оптимизации геометрии, в межъядерной области Si…N молекул  $n-1\mathbf{m}^{-\bullet}$ ,  $m-1\mathbf{m}^{-\bullet}$ ,  $o-1\mathbf{m}^{-\bullet}(Si \leftarrow N)$  и Si…O молекулы  $o-1\mathbf{m}^{-\bullet}(Si \leftarrow O)$  связевую критическую точку BCP(3,-1). Ориентируясь на свойства BCP(3,-1) (см. рис. 6.5), аттрактивное взаимодействие Si  $\leftarrow$ N в  $n-1\mathbf{m}^{-\bullet}$ ,  $m-1\mathbf{m}^{-\bullet}$ ,  $o-1\mathbf{m}^{-\bullet}(Si \leftarrow N)$  и Si  $\leftarrow$ O в  $o-1\mathbf{m}^{-\bullet}(Si \leftarrow O)$  нужно отнести [96,123-127] к ионно-ковалентному.



Рис. 6.5 – Оптимизированные геометрии, молекулярные графы и свойства связевых критических точек BCP(SiN) и BCP(SiO<sup>8</sup>) для *napa-* (*n-*1 $m^{-\bullet}$ ), *мета-* (*м-*1 $m^{-\bullet}$ ), *орто-* (*o-*1 $m^{-\bullet}$ (Si $\leftarrow$ N)) и *орто-* (*o-*1 $m^{-\bullet}$ (Si $\leftarrow$ O)) изомеров анион-радикала 1-нитрофеноксисилатрана 1 $m^{-\bullet}$  в растворе ацетонитрила (С-РСМ) по данным метода B3PW91/6-31+G(d,p). Связевые критические точки обозначены символом ( $\bullet$ ), а циклические критические точки – символом ( $\circ$ ).

Таблица 6.5 – Малликеновские заряды (*q*, е) в изомерах нейтральных структур XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (X = NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O) (**1ш**) и их анион-радикалов (**1ш<sup>-•</sup>**), а также их разность ( $\Delta q = q(\mathbf{1m^{-•}}) - q(\mathbf{1m})$ , е) в растворе ацетонитрила (С-РСМ модель) по данным метода UB3PW91/6-31+G(d,p).

	napa	napa					орто			
	<i>q</i> ( <b>1</b> )	<i>q</i> ( <b>1</b> <sup>-•</sup> )	$\Delta q$	<i>q</i> ( <b>1</b> )	$q(1^{-\bullet})$	$\Delta q$	<i>q</i> (1)	<i>q</i> (1 <sup>-•</sup> )	$\Delta q$	
NO <sub>2</sub> Ph	-0.30	-1.21	-0.91	-0.25	-1.27	-1.01	-0.22	-1.22/-1.01	-0.99/-0.78	
X <sup>6</sup>	-0.81	-1.76	-0.95	-0.78	-1.80	-1.02	-0.71	-1.71/-1.62	-1.00/-0.91	
0	-0.50	-0.55	-0.05	-0.53	-0.53	-0.01	-0.49	-0.49/-0.61	0.00/-0.12	
Si	2.20	2.19	-0.01	2.20	2.25	0.05	2.16	2.12/2.09	-0.03/-0.07	
N	-0.94	-0.89	0.05	-0.91	-0.89	0.03	-0.95	-0.90/-0.35	0.06/0.60	
011	-0.68	-0.69	-0.01	-0.69	-0.69	0.00	-0.71	-0.68/-0.81	0.03/-0.10	
O12	-0.70	-0.71	-0.01	-0.69	-0.71	-0.02	-0.71	-0.71/-0.57	0.00/0.15	
013	-0.69	-0.70	-0.01	-0.72	-0.71	0.01	-0.72	-0.70/-0.77	0.02/-0.06	

<sup>*a*</sup> Значения заряда даны обычным шрифтом для изомера *o*-1ш<sup>-</sup>•(Si←N) и курсивом для изомера *o*-1ш<sup>-</sup>•(Si←O). <sup>*б*</sup> Суммарный заряд по всем атомам NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O -группы.

Найденные на UB3PW91 и UMP2 уровнях теории структурные параметры силатранильного остова -Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N в *n*-1 $\mathbf{m}^{-\circ}$ , *м*-1 $\mathbf{m}^{-\circ}$  и *o*-1 $\mathbf{m}^{-\circ}$ (Si $\leftarrow$ N), в отличие от рассмотренного выше примера 1e<sup>-•</sup>, неплохо согласуются между собой (табл. 6.4). Вместе с тем, наблюдается значительное различие в UB3PW91 и UMP2 геометрии нитрофенильного фрагмента. Действительно, если по данным UB3PW91 в AP *n*-1 $\mathbf{m}^{-\circ}$  и *м*-1 $\mathbf{m}^{-\circ}$  нитрогруппа компланарна фенильному кольцу, то по результатам UMP2 она заметно повёрнута относительно него (см. значение угла  $\gamma$  в табл. 6.4). Наличие объёмного силатранильного фрагмента в *орто*положении к нитрогруппе в *o*-1 $\mathbf{m}^{-\circ}$ (Si $\leftarrow$ N) и *o*-1 $\mathbf{m}^{-\circ}$ (Si $\leftarrow$ O) приводит, судя по углам  $\gamma$  и  $\Sigma \varphi$  (табл. 6.4) и в соответствии с литературными данными [417,420] к повороту NO<sub>2</sub>-группировки относительно плоскости фенильного кольца и её пирамидальному искажению. Этот эффект проявляется как на UB3PW91, так и на UMP2 уровне теории, но в последнем случае он выражен значительно сильнее. Таблица 6.6 – Экспериментальные и рассчитанные константы изотропного сверхтонкого взаимодействия, а также параметр *MAE* (в Гауссах) *пара-, мета-* и *орто-*изомеров  $[NO_2C_6H_4OSi(OCH_2CH_2)_3N]^{-}$  в растворе ацетонитрила. Оптимизация геометрии проводилась на UB3PW91/6-31+G(d,p) и UMP2/6-31+G(d,p) (полужирный шрифт) уровнях теории (модель сольватации C-PCM).

	Метод расчёта	$a_{\rm N}^{\rm NO_2}$	<i>a</i> <sub>H(2)</sub>	<i>a</i> <sub>H(3)</sub>	$a_{\mathrm{H}(4)}$	<i>a</i> <sub>H(5)</sub>	<i>a</i> <sub>H(6)</sub>	MAE
	ИСТВ							
<i>n</i> -1ш <sup>-•</sup>	Эксп.	11.80	3.30	1.10	-	1.10	3.30	
	TPSSh/IGLOIII	8.24	-3.46	1.20	-	1.20	-3.46	0.81
	B3LYP/N07D	12.06	-3.96	1.52	-	1.52	-3.96	0.48
	TPSSh/IGLOIII	15.94	-2.19	0.81	-	0.81	-2.19	1.39
	B3LYP/N07D	17.57	-2.53	0.97	-	0.97	-2.53	1.51
<i>м</i> -1ш <sup>-•</sup>	Эксп.	10.50	3.25	1.00	3.50	-	3.25	
	TPSSh/IGLOIII	7.38	-3.22	1.00	-3.75	-	-3.22	0.69
	B3LYP/N07D	11.06	-3.71	1.34	-4.13	-	-3.71	0.49
	TPSSh/IGLOIII	12.17	-2.41	0.75	-2.68	-	-2.41	0.89
	B3LYP/N07D	13.74	-2.77	0.96	-2.91	-	-2.77	0.97
<i>о</i> -1ш <sup>−</sup> •	Эксп.	14.00	3.40	0.90	3.40	0.60	-	
<i>o</i> -1ш <sup>-</sup> (Si←N)	TPSSh/IGLOIII	7.74	-3.79	1.25	-3.79	0.71	-	1.50
	B3LYP/N07D	11.48	-4.18	1.57	-4.18	1.02	-	1.03
	TPSSh/IGLOIII	27.97	-0.33	1.59	-0.33	-0.13		4.25
	B3LYP/N07D	29.13	-0.36	1.29	-0.36	-0.08		4.43
<i>o</i> -1ш <sup>-•</sup> (Si←O)	TPSSh/IGLOIII	10.30	-3.34	1.16	-3.34	0.75	-	0.85
	B3LYP/N07D	14.07	-3.70	1.40	-3.70	1.03	-	0.32
	TPSSh/IGLOIII	23.89	-1.38	1.01	-1.38	0.18	-	2.89
	B3LYP/N07D	25.47	-1.54	0.96	-1.54	0.30		3.11
Среднее <sup>а</sup>	TPSSh/IGLOIII	10.19	-3.36	1.16	-3.36	0.75	-	0.86
	B3LYP/N07D	13.96	-3.72	1.41	-3.72	1.03	-	0.32

<sup>*a*</sup> Значения констант ИСТВ были усреднены по двум *орто*-изомерам *о*-1ш<sup>-•</sup>(Si $\leftarrow$ N) и *о*-1ш<sup>-•</sup>(Si $\leftarrow$ O) с учетом полученного методом UMP2/6-311++G(3df,3pd)//UB3PW91/6-31+G(d,p) значения  $\Delta G^{238 \text{ K}} = 1.85 \text{ ккал/моль}.$ 

*А priori* отдать предпочтение UB3PW91 или UMP2 геометрии фрагмента NO<sub>2</sub>Ph не представляется возможным. Однако это можно сделать, ориентируясь

на рассчитанное распределение спиновой плотности (см. рис. 6.6), при сопоставлении экспериментальных и рассчитанных констант ИСТВ с ядром азота  $(a_N)$  и фенильными протонами  $(a_H)$  (табл. 6.6).



Рис. 6.6 – Распределение спиновой плотности (СП) в анион-радикалах  $n-1uu^{-\bullet}(a)$ ,  $m-1uu^{-\bullet}(b)$ ,  $o-1uu^{-\bullet}(Si \leftarrow N)$  (*в*) и  $o-1uu^{-\bullet}(Si \leftarrow O)$  (*г*) в растворе ацетонитрила (модель C-PCM) по данным метода UB3PW91/6-31+G(d,p).

Рассчитанное распределение спиновой плотности в изомерах анионрадикала  $1 \text{m}^{-\bullet}$  (рис. 6.6), в полном согласии с экспериментально наблюдаемым в ЭПР спектрах (см. табл. 6.6), свидетельствуют о преимущественной локализации СП на нитрофенильном заместителе.

Как отмечалось выше, UMP2 геометрии всех изомеров 1ш<sup>-</sup> характеризуются более заметным поворотом группы NO<sub>2</sub> относительно плоскости фенильного кольца и её пирамидальным искажением по сравнению с соответствующими UB3PW91 структурами. В этой связи, согласно литературным данным [417,420], можно ожидать существенно большего значения  $a_N(MP2)$  по сравнению с *а*<sub>N</sub>(B3PW91), что и оказалось на самом деле (см. табл. 6.6). В целом, судя по значениям *MAE*, теоретическое описание экспериментальных констант  $a_N$ и  $a_{\rm H}$  с использованием MP2 геометрии (не зависимо от метода расчета  $a_{\rm N}$  и  $a_{\rm H}$ ) оказывается неудовлетворительным.

Судя по значениям *MAE*, наилучшее согласие рассчитанных и экспериментальных значений  $a_N$  и  $a_H$  для изомеров  $1 \text{m}^{-6}$  достигается для UB3PW91 геометрий в сочетании с методом B3LYP/N07D для расчёта констант ИСТВ (см. табл. 6.6 и табл. А9 и А10 в Приложении). Отметим, что основным преимуществом этого метода над TPSSh/IGLOIII является существенно лучшее количественное описание констант  $a_N$ .

Таблица 6.7 – Экспериментальные и рассчитанные методом UB3LYP/IGLOIII значения *g*-факторов для анион-радикалов 1- нитрофеноксисилатрана в растворе ацетонитрила<sup>*a*</sup>.

	UB3PW91	UMP2	эксп.
<i>n</i> -1ш <sup>-•</sup>	2.0051	2.0054	2.0054
м-1ш <sup>-●</sup>	2.0050	2.0052	2.0063
о-1ш⁻∙	$2.0052^{6}$	$2.0062^{6}$	2.0068
	2.0051 <sup>e</sup>	2.0056 <sup>e</sup>	

<sup>*a*</sup> Оптимизация геометрии проводилась на UB3PW91/6-31+G(d,p) и UMP2/6-31+G(d,p) уровнях теории в растворе ацетонитрила (модель C-PCM). <sup>*b*</sup> Данные для *орто*-изомера *о*-1 $\mathbf{m}^{-\bullet}$ (Si $\leftarrow$ N). <sup>*b*</sup> Данные для *орто*-изомера *о*-1 $\mathbf{m}^{-\bullet}$ (Si $\leftarrow$ O).

Независимо от используемого вычислительного метода (см. табл. 6.7 и табл. А11 в Приложении) рассчитанные значения *g*-фактора для анион-радикалов 1нитрофеноксисилатранов также находятся В разумном согласии С экспериментальными данными (табл. 6.7). Однако, в отличие от g<sub>изо</sub> для анионрадикала 1-фенилсилатрана, они значительно отклоняются от величины g-фактора свободного электрона ( $\Delta g_{\mu_{30}} = g_{\mu_{30}} - g_e = 0.0031 - 0.0045$ , табл. 6.7). Такие значения  $\Delta g_{\mu_{30}}$  наблюдаются для свободных  $\pi$ -радикалов, которые содержат, помимо атомов Н и С, также и более тяжелые атомы [421,422]. В случае радикалов *п*- $1 \text{m}^{-\bullet}$ , *м*- $1 \text{m}^{-\bullet}$ , *о*- $1 \text{m}^{-\bullet}$  значения  $g_{\mu_{30}}^{\text{эксп}} = 2.0054 \cdot 2.0068$ , по-видимому, указывают на некоторый вклад в них от спин-орбитального взаимодействия у атома азота нитрогруппы, а также атома кислорода экзоциклической связи Si-O. Заметим, что для анион-радикала нитробензола  $g_{\mu_{30}} = 2.0048$  [423].

Как отмечалось выше, *орто-*изомер *о*-1 $\mathbf{u}^{-\bullet}$  может существовать в двух формах *о*-1 $\mathbf{u}^{-\bullet}$ (Si $\leftarrow$ N) и *о*-1 $\mathbf{u}^{-\bullet}$ (Si $\leftarrow$ O), а их относительная стабильность зависит от метода расчета. Поэтому вопрос о строении *о*-1 $\mathbf{u}^{-\bullet}$  остается открытым. Можно предположить: (1) *о*-1 $\mathbf{u}^{-\bullet}$  существует исключительно в форме *о*-1 $\mathbf{u}^{-\bullet}$ (Si $\leftarrow$ O), тогда UB3LYP/N07D значение *MAE* равно 0.32; (2) он находится в форме *о*-1 $\mathbf{u}^{-\bullet}$ (Si $\leftarrow$ N), тогда *MAE* составляет 1.03; (3) *о*-1 $\mathbf{u}^{-\bullet}$  существует в виде равновесной смеси *о*-1 $\mathbf{u}^{-\bullet}$ (Si $\leftarrow$ N) и *о*-1 $\mathbf{u}^{-\bullet}$ (Si $\leftarrow$ O), а равновесие, по данным метода MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3PW91/6-31+G(d,p), сдвинуто в сторону структуры *о*-1 $\mathbf{u}^{-\bullet}$ (Si $\leftarrow$ O). Соответствующее значение *MAE* равняется 0.32. На наш взгляд, наиболее реалистичным является третье предположение. В его рамках легко объяснить наличие более широких линий в ЭПР спектре *о*-1 $\mathbf{u}^{-\bullet}$ .



Рис. 6.7 – Взаимосвязь («идеальная» представлена сплошной линией) UB3LYP/N07D//UB3PW91/6-31+G(d,p) вычисленных  $a^{\text{теор}}$  и экспериментальных  $a^{3\text{ксп}}$  значений констант ИСТВ с ядром азота и фенильными протонами в анионрадикалах *мета-*, *пара-* и *орто-*изомеров 1-нитрофеноксисилатрана в растворе ацетонитрила (модель C-PCM). Значения  $a_N$  и  $a_H$  для *о-*1ш<sup>-•</sup> были рассчитаны с учетом равновесия *о-*1ш<sup>-•</sup>(Si $\leftarrow$ N)  $\leftrightarrows$  *о-*1ш<sup>-•</sup>(Si $\leftarrow$ O).

Важно подчеркнуть, что взаимосвязь экспериментальных и рассчитанных на UB3LYP/N07D//UB3PW91/6-31+G(d,p) уровне теории констант  $a_N$  и  $a_H$  изомеров **1ш<sup>-•</sup>** в ацетонитриле близка к идеальной (см. рис. 6.7).
## 6.2. Дипольно-связанные анионы 1-гидро- и 1-фторсилатрана

Анионы<sup>27</sup> 1-гидро- (**1a**<sup>-•</sup>) и 1-фторсилатрана (**1в**<sup>-•</sup>) были генерированы и изучены методами анионной фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии ридберговского переноса электрона (RET-PES) группой профессора Боена [393]. Рассмотрение влияния дополнительного электрона на электронно-пространственное строение силатранов **1a** и **1b** при образовании ими дипольно-связанных анион-радикалов было проведено нами методами квантовой химии [393].

При теоретическом изучении ДС анионов предъявляются высокие требования к применяемым уровням теории. В частности, для получения положительных значений энергии связывания добавочного электрона в ДС высоко системах необходимо привлечение коррелированных методов [170,172,183,184] И дополнительных диффузионных функций [167]. отсутствующих в стандартных базисных наборах (см. раздел 1.4.3). В этой связи, расчёты силатранов и их анион-радикалов проводились нами методами MP2, CCSD и CCSD(T) [141] (для 1a<sup>-•</sup> и 1в<sup>-•</sup> их неограниченными вариантами) с базисами валентного типа, дополненными достаточно большим и гибким набором диффузионных функций [167]. Описание техники построения использованных базисных наборов B2 [424], B2(s), а также серии базисов aug-cc-pVDZ+5s5p(H3), aug-cc-pVDZ+5s5p4d(N) и aug-cc-pVDZ+5s5p4d(H3N) (см. работы [167,186,198]) приведено в Главе 9. При оптимизации геометрии молекул привлекался также ряд стандартных базисных наборов.

## 6.2.1 Строение дипольно-связанных анионов

Анионам  $1a^{-\bullet}$  и  $1b^{-\bullet}$ , образовавшимся при присоединении к 1a и 1b добавочного электрона (ДЭ), отвечает, также как и материнским молекулам, только один минимум на соответствующей поверхности потенциальной энергии. ДЭ занимает в  $1a^{-\bullet}$  и  $1b^{-\bullet}$  диффузную орбиталь, локализованную на некотором

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> Более точное название – анион-радикалы (см. раздел 1.4.3).

расстоянии от положительного конца диполя силатрановых молекул, т.е. фрагмента N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (рис. 6.8а). На этом основании [172,190,192] **1a<sup>-•</sup>** и **1b<sup>-•</sup>** нужно отнести к дипольно-связанному типу. Отметим, что в соответствии со значениями дипольных моментов в **1a** (MP2/B2(s);  $\mu = 6.27$  Дебай) и **1b** (MP2/B2(s);  $\mu = 8.32$  Дебай), плотность электронного облака для ДС аниона 1-фторсилатрана выше, чем для аниона 1-гидросилатрана (рис. 6.8б).



Рис. 6.8 – Однократно заполненная молекулярная орбиталь (*a*, метод HF/B2(s), 0.005  $a_0^{-3/2}$ ) и распределение спиновой плотности (*б*, метод MP2/B2(s), 0.00003 e/  $a_0^{-3}$ ) для оптимизированных методом MP2/B2(s) анионов  $1a^{-\bullet}$  и  $1b^{-\bullet}$ .

Сказанное поддерживается и результатами AIM анализа электронной плотности,  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{1a}^{-\bullet}$  и  $\mathbf{1b}^{-\bullet}$ . Действительно, на картах лапласиана  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  этих структур, в принципиальном отличии от таковых для материнских молекул **1a** и **1b**, появляется дополнительная и очень диффузная область сгущения  $\rho(\mathbf{r})$  (рис. 6.9). Её определяют как область концентрации дипольно-связанного заряда (DBCC), которая свойственна электронному распределению дипольно-связанных

анионов [425,426]. Внутри этой области были найдены критические точки, CP(3,-3), отвечающие максимумам DBCC (минимумам  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ ).



Рис. 6.9 – UMP2/B2(s)//UMP2/B2(s) карты лапласиана  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  электронной плотности для ДС анионов 1-гидро- и 1-фторсилатрана. Связевые критические точки, BCP(3,-1), обозначены символом (**•**), а циклические, RCP(3,+1), – символом (**0**). Пунктирные линии соответствуют  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$  (области разрежения заряда), а сплошные линии -  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$  (области сгущения заряда). Контурные значения в  $e/a_0^5$  были приняты равными ±0.002, ±0.004, и ±0.008 возрастая по степеням 10 до ±8.0 (даны черным цветом). Синим цветом представлены контурные значения ±8×10<sup>-4</sup>, ±4×10<sup>-4</sup>, ±2×10<sup>-4</sup>, ±8×10<sup>-5</sup>, ±4×10<sup>-5</sup>, ±2×10<sup>-5</sup>, ±9×10<sup>-6</sup>, ±7×10<sup>-6</sup>, ±6×10<sup>-6</sup>, ±5×10<sup>-6</sup>, ±4×10<sup>-6</sup>, ±3.5×10<sup>-6</sup>, ±3×10<sup>-6</sup>, ±2×10<sup>-6</sup>, ±1×10<sup>-6</sup>, соответствующие DBCC. Красной звёздочкой отмечен максимум плотности концентрации дипольно-связанного заряда.

Судя по расстоянию,  $R_{\rm H}$ , от максимума DBCC до ближайшего атома H (рис. 6.9) фрагмента N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, дипольно-связанный электрон в **1**в<sup>-•</sup> на ~0.36 Å ближе

расположен к молекулярному каркасу, чем в  $1a^{-,28}$  в соответствии с распределением спиновой плотности в этих структурах (рис. 6.8).

Вышеприведённые теоретические доводы, указывающие на ДС природу силатранильных анион-радикалов  $1a^{-\bullet}$  и  $1B^{-\bullet}$ , находят экспериментальную поддержку при рассмотрении их ФЭС (см. ниже раздел 6.2.3).

При переходе от внутримолекулярных комплексов **1a** и **1b** к ДС анионрадикалам **1a<sup>-•</sup>** и **1b<sup>-•</sup>**, независимо от используемого метода оптимизации геометрии, наблюдается заметная деформация координационного узла XSiO<sub>3</sub>N, сопровождаемая увеличением степени пентакоординации атома кремния,  $\eta_e$  (см. рис. 6.10, табл. 6.8).



Рис. 6.10 – Геометрии силатранов **1а**, **1в** и их ДС анион-радикалов, оптимизированные методами MP2/B2(s) (структурные параметры показаны чёрным цветом) и CCSD/6-31++G(d,p) (красный цвет). ГЭ значения отмечены синим цветом. Длины связей приведены в Å, а валентные углы – в градусах.

В наибольшей степени структурная перестройка затронула дативный контакт Si $\leftarrow$ N ( $d_{SiN}$ ), который в  $1a^{-\bullet}$  и  $1B^{-\bullet}$  короче, чем в исходных молекулах 1a и 1B (см. рис. 6.10, табл. 6.8). Поэтому в качестве меры отклика геометрии силатранов на воздействие ДЭ мы выбрали величину  $\Delta d_{SiN}(1) = d_{SiN}(1) - d_{SiN}(1^{-\bullet})$ .

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup> Свойства и число критических точек CP(3,-3) для DBCC зависят от методов расчёта геометрии и электронного распределения  $1a^{-\bullet}$  и  $1b^{-\bullet}$ . Тем не менее, независимо от уровня теории,  $R_{\rm H}$  в  $1a^{-\bullet}$  заметно больше, чем в  $1b^{-\bullet}$ .

Таблица 6.8 – Избранные экспериментальные (ГЭ [81,85]) и рассчитанные структурные параметры молекул силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N и их ДС анионов (жирный шрифт).

Х	Метод	Базис	$d_{\rm SiN}$ , Å	$d_{ m XSi}$ , Å	$d_{\rm CO}$ , Å	∠OSiO, °	∠NCC, °	$\eta_{ m e},$ Å
Η	(ГЭ)		2.406(27)	-	1.399(11)	116.3(13)	108.2(30)	65
	CCSD	6-31++G(d,p)	2.417	1.464	1.417	116.1	106.9	63
			2.182	1.474	1.418	118.4	106.1	85
	CCSD	6-311++G(d,p)	2.448	1.465	1.410	115.7	107.0	60
			2.207	1.475	1.411	118.2	106.1	83
	MP2	6-31++G(d,p)	2.327	1.465	1.417	117.0	106.5	72
			2.159	1.474	1.421	118.6	106.0	87
	MP2	6-311++G(d,p)	2.352	1.466	1.410	116.8	106.5	70
			2.175	1.475	1.413	118.5	105.8	86
	MP2	$B2(s)^a$	2.352	1.466	1.410	116.8	106.5	70
			2.300	1.468	1.411	117.4	106.2	75
	MP2	aug-cc-pVDZ	2.238	1.484	1.419	118.1	106.2	82
			2.138	1.493	1.424	118.9	105.9	89
	MP2	aug-cc-pVTZ	2.268	1.471	1.407	117.6	106.2	77
F	(ГЭ)		2.324(14)	1.568(6)	1.392(4)	117.8(1)	104.5(6)	79
	CCSD	6-31++G(d,p)	2.293	1.622	1.415	117.7	106.4	78
			2.135	1.640	1.418	119.0	105.8	90
	CCSD	6-311++G(d,p)	2.325	1.609	1.408	117.4	106.4	75
			2.153	1.628	1.411	118.8	105.7	89
	MP2	6-31++G(d,p)	2.252	1.628	1.417	118.0	106.1	81
			2.123	1.646	1.421	119.1	105.6	91
	MP2	6-311++G(d,p)	2.273	1.616	1.409	117.8	106.1	80
			2.139	1.634	1.413	119.0	105.6	90
	MP2	$B2(s)^a$	2.273	1.616	1.409	117.8	106.1	80
			2.223	1.622	1.411	118.3	105.8	84
	MP2	aug-cc-pVDZ	2.185	1.647	1.419	118.8	105.9	88
			2.106	1.663	1.424	119.3	105.6	94

<sup>*a*</sup> B2(s) – это базисный набор 6-311++G(d,p), дополненный диффузионной s-функцией на каждом атоме H и набором диффузионных s и p-функций на других атомах (см. Главу 9).

Здесь величина  $\Delta d_{SiN}$  определяется как разность между экспериментальной длиной связи Si  $\leftarrow$  N в нейтральном силатране и рассчитанной длиной этой связи в его дипольно-связанном анион-радикале. Привлечение экспериментальных значений  $d_{SiN}$  нейтральных молекул при оценке  $\Delta d_{SiN}$  имело целью уменьшить зависимость  $\Delta d_{SiN}$  от метода расчета.

Выбрать *а priori* наиболее адекватный и относительно экономичный метод оценки  $\Delta d_{SiN}$  затруднительно. Тем не менее, ориентируясь на известную экспериментальную ГЭ геометрию внутримолекулярных комплексов **1a** и **1b**, можно не привлекать рекомендуемые в литературе [167,186,201,202] методы MP2/aug-cc-pVDZ и MP2/aug-cc-pVTZ для вычислений  $\Delta d_{SiN}(1)$ . Действительно, они более чем на 0.13 Å недооценивают ГЭ значения  $d_{SiN}(1a)$  и  $d_{SiN}(1b)$  (табл. 6.8).

С хорошей точностью ~0.01-0.03 Å [321] воспроизводит экспериментальные газофазные длины связей Si — N в 1-гидро- и 1-фторсилатране только метод CCSD (по этому поводу см. Главу 3) с используемым здесь базисом 6-31++G(d,p). Метод MP2 с базисным набором 6-311++G(d,p) и его расширенным вариантом B2(s) даёт значения  $d_{SiN}$  в обоих силатранах, отклоняющиеся от экспериментальных на ~ 0.05 Å. В то же время, CCSD/6-31++G(d,p) и MP2/6-311++G(d,p) геометрические параметры в AP 1a<sup>-•</sup>, 1b<sup>-•</sup> хорошо согласуются между собой (табл. 6.8).

Для 1-гидросилатрана  $\Delta d_{SiN}$  предсказывается равным 0.106 Å при расчёте методом MP2/B2(s) и 0.224 Å при вычислении методом CCSD/6-31++G(d,p). Для 1-фторсилатрана  $\Delta d_{SiN}$  составляет 0.101 Å по данным MP2/B2(s) и 0.189 Å, согласно CCSD/6-31++G(d,p) расчётам.

По всей видимости, более разумную по величине степень структурной перестройки силатранового остова в процессе  $1 \rightarrow 1^{-\bullet}$  можно получить с привлечением методов типа CCSD, CCSD(T) и гибких базисных наборов. Напрямую, по техническим причинам, это пока не осуществимо. Мы попытались оценить  $\Delta d_{siN}$  для **1a** и **1b** на CCSD(T)/B2(s) уровне теории через процедуру сдвига минимума потенциальной функции деформации координационной связи Si—N. С этой целью было проведено сканирование  $d_{siN}$  с шагом 0.01 Å в

структурах 1а, 1в, 1а<sup>-•</sup> и 1в<sup>-•</sup> с полной оптимизацией остальных геометрических параметров на MP2/B2(s) уровне теории. В полученных точках была рассчитана энергия методом CCSD(T)/B2(s) (рис. 6.11). Рис. 6.11 демонстрирует пологий характер потенциальной функции деформации дативного контакта Si $\leftarrow$ N не только в нейтральных силатранах, но и в их дипольно-связанных анионах.



Рис. 6.11 – Относительные энергии 1-гидро- и 1-фторсилатрана и их ДС анионах, рассчитанные на CCSD(T)/B2(s)//MP2/B2(s) уровнях теории как функции расстояния Si…N (значения полной энергии в минимумах приняты равными нулю для каждого уровня теории).

 $\Delta d_{\rm SiN}^{29}$ . Значения оцененные на CCSD(T)/B2(s)уровне теории С использованием процедуры сдвига минимума, оказались равными ~0.08 Å для 1гидросилатрана и ~0.07 Å для 1-фторсилатрана (рис. 6.11). Они неплохо согласуются с величинами  $\Delta d_{SiN}$ , определёнными как разность экспериментальной длины связи Si←N для нейтральной молекулы силатрана и рассчитанной методом MP2/B2(s) длины этой связи в ДС анионе ( $\Delta d_{siN} = 0.106$  Å для 1-гидросилатрана и 0.101 Å для 1-фторсилатрана). Отметим, что метод CCSD(T)/B2(s) локализует минимум при  $d_{SiN} \sim 2.41$  Å для нейтрального 1-гидросилатрана и при ~ 2.30 Å для 1-фторсилатрана. В отличие от данных метода MP2/B2(s), эти значения d<sub>SiN</sub> прекрасно согласуются с соответствующим ГЭ экспериментальными данными (см. табл. 6.8).

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup> При оценке  $\Delta d_{SiN}$  на CCSD(T)/B2(s) уровне теории использовались рассчитанные значения  $d_{SiN}$  как для ДС аниона, так и для нейтральной молекулы.

Полученные результаты свидетельствуют (см. табл. 6.8), что независимо от методов оптимизации геометрии  $\Delta d_{SiN}(\mathbf{1a})$  больше  $\Delta d_{SiN}(\mathbf{1b})$ . Это соотношение является неожиданным. Действительно, ориентируясь на величины R<sub>H</sub> (рис. 6.9) можно было ожидать, что под влиянием ДЭ структурная перестройка высокополярного 1-фторсилатрана будет более эффективной, чем менее полярного 1-гидросилатрана, т.е.  $\Delta d_{SiN}(1\mathbf{B})$  будет больше  $\Delta d_{SiN}(1\mathbf{a})$ . С другой выше. стороны, электроотрицательность атома F чем H. поэтому координационная связь Si←N в **1a** слабее по сравнению с таковой в **1**в (см. Главу 3, а также полученные нами значения d<sub>SiN</sub> на рис. 6.10 и свойства связевой критической точки BCP(SiN) в табл. 6.9). По-видимому, этим фактом можно объяснить более высокую аксиальную поляризуемость (вдоль фрагмента XSi←N),  $\alpha_{zz}(||)$ , **1a** (MP2/B2(s):  $\alpha_{zz}(||) = 103.7$  a.e.), относительно **1в** (MP2/B2(s):  $\alpha_{zz}(||) = 98.7$ a.e.).

Таблица 6.9 – АІМ свойства в критической точке связи Si←N (BCP(SiN)) 1-гидрои 1-фторсилатрана, а также их ДС анионов<sup>*a*</sup>.

Х		$ ho(\mathbf{r}_{c}), e/Å^{3}$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c), e/Å^5$	$E(\mathbf{r}_{c})$ , хартри/Å <sup>3</sup>	$G(\mathbf{r}_{c})/\rho(\mathbf{r}_{c})$ , a.e.
Η	1a	0.299	0.746	-0.12	0.592
	1a <sup>-•</sup>	0.323	0.886	-0.15	0.647
F	1в	0.338	1.056	-0.16	0.693
	1b <sup>-●</sup>	0.366	1.485	-0.18	0.773

<sup>*a*</sup>Электронная плотность ( $\rho(\mathbf{r}_{c})$ ), лапласиан электронной плотности ( $\nabla^{2}\rho(\mathbf{r}_{c})$ ), плотность кинетической энергии ( $G(\mathbf{r}_{c})$ ), плотность полной энергии ( $E(\mathbf{r}_{c})$ ). Все значения получены для электронной плотности, рассчитанной на UMP2/B2(s)//UMP2/B2(s) уровне теории.

На основании вышесказанного можно заключить, что наблюдаемая при взаимодействии ДЭ с внутримолекулярными комплексами 1a и 16 преимущественная деформация их 3с-4е фрагмента XSi←N определяется не величиной дипольного момента, а поляризуемостью нейтральных структур или прочностью содержащейся в них связи Si←N. Причём сама деформация, инициируемая «прилипанием» ДЭ к силатрановым молекулам 1a и 16, осуществляется в направлении возрастания их дипольного момента, а значит,

согласно [45], и упрочнения дативного контакта Si $\leftarrow$ N в 1a<sup>-•</sup> и 1в<sup>-•</sup> (см. табл. 6.8 и 6.10). Действительно, как на HF, так и на MP2 уровне теории, полярность 1а и 16 с равновесными геометриями анионов выше, чем с оптимальными геометриями нейтральных структур (табл. 6.10). В конечном счёте, это способствует усилению взаимодействия ДЭ с внутримолекулярными комплексами 1а и 16. Подобный эффект наблюдали ранее при образовании ДС анионов межмолекулярных комплексов, стабилизированных водородной связью [198-200] или взаимодействием В $\leftarrow$ N [186,201,202].

Таблица 6.10 – Дипольные моменты нейтральных силатранов  $XSi(OCH_2CH_2)_3N$ , рассчитанные из HF, MP2 и CCSD плотностей<sup>*a*</sup>.

	геометрия	геометрия	геометрия	геометрия	
	нейтральной	аниона	нейтральной	аниона	
	молекулы		молекулы		
	X = H	X = H	X = F	$\mathbf{X} = \mathbf{F}$	
$\mu^{\text{HF}}$ , Дебай	6.69	7.05	8.96	9.34	
$\mu^{\mathrm{MP2}}$ , Дебай	6.27	6.61	8.32	8.67	
$\mu^{ ext{CCSD}}$ , Дебай	6.31	6.65	8.40	8.75	
$\mu^{\text{CCSD},\delta}$ , Дебай	6.38	6.72	8.37	8.73	

<sup>*a*</sup> Оптимизация геометрии проводилась на MP2/B2(s) уровне теории, расчёт дипольных моментов в базисе B2(s). <sup>*б*</sup> Рассчитано с базисным набором 6-31++G(d,p).

Причиной укорочения связи Si $\leftarrow$ N в дипольно-связанных анионах силатранов по сравнению с исходными силатранами может быть локальное отталкивание между дополнительным электроном и отрицательно заряженным центральным атомом азота фрагмента N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (положительного конца молекулярного диполя). Это отталкивание должно приводит к смещению N по направлению к атому кремния, и, тем самым, уменьшению расстояния Si…N.

#### 6.2.2 Энергии связывания электрона

Экспериментальные и рассчитанные значения вертикальных энергий отщепления электрона (vertical detachment energy, VDE) для дипольно-связанных

анионов 1a<sup>-•</sup> и 1в<sup>-•</sup> представлены в табл. 6.11. Обратим внимание, что VDE(1в<sup>-•</sup>) заметно больше, чем VDE(1a<sup>-•</sup>). Это находится в соответствии с повышенной полярностью 1-фторсилатрана по сравнению с 1-гидросилатраном ( $\mu$ (1в) >  $\mu$ (1а); табл. 6.10).

Стандартные базисные наборы 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) и aug-cc-pVDZ в комбинации с методами MP2, CCSD и CCSD(T) приводят к отрицательным (~ -0.4 эВ) значениям VDE, что находится в противоречии с данными ФЭС AP 1a<sup>-•</sup> и 1в<sup>-•</sup>. На этом основании в табл. 6.11 мы включили результаты, полученные с привлечением только тех базисных наборов, которые были расширены дополнительными диффузионными функциями.

Таблица 6.11 – Экспериментальные [393] и рассчитанные вертикальные энергии отщепления электрона (VDE, эВ) для дипольно-связанных анионов 1-гидро и 1фторсилатрана. В красные рамки заключены теоретические результаты, которые ближе соответствуют эксперименту.

Геометрия	CCSD/6-3	1++G(d,p)	MP2/B2(s)		
Энергия	1a <sup>-•</sup>	1 B <sup>-•</sup>	1a <sup>-•</sup>	1в <sup>−•</sup>	
Эксп.	0.048	0.093	0.048	0.093	
MP2/aug-cc-pVDZ+5s5p4d(N)	-0.003	0.001	-0.005	-0.001	
MP2/aug-cc-pVDZ+5s5p(H <sub>3</sub> )	-0.004	-0.004	-0.005	-0.004	
MP2/aug-cc-pVDZ+5s5p4d(H <sub>3</sub> N)	0.050	0.094	0.031	$0.072^{a}$	
MP2/B2(s)	0.047	0.089	0.031	0.068	
MP2/B2	0.052	0.099	0.033	0.075	
OVGF/B2(s)	0.045	0.086	0.029	0.066	
CCSD/B2(s)	0.063	0.111	0.042	0.086	
CCSD(T)/B2(s)	0.066	0.115	0.045	0.089	
CCSD/B2	0.068	0.120	0.045	0.094	
CCSD(T)/B2	0.071	0.123	0.048	0.097	

<sup>*а*</sup> Такое же значения VDE было получено, используя метод MP2/aug-cc-pVDZ+7s7p8d(N).

Ориентируясь на работу [167] мы не ожидали, что в рамках метода MP2 привлечения стандартного базиса aug-cc-pVDZ с дополнительным набором

диффузионных функций 5s5p4d(N)) и 5s5p(H<sub>3</sub>) окажется недостаточным для описания стабильности ДС анионов внутримолекулярных комплексов **1a** и **1b** (табл. 6.11). Только при добавлении к aug-cc-pVDZ существенно большего числа диффузионных функций (базисы aug-cc-pVDZ+7s7p8d(N) и aug-cc-pVDZ+5s5p(H<sub>3</sub>N)) нам удалось получить положительные значения VDE (табл. 6.11). Эти результаты свидетельствуют, что аномальная зависимость VDE от типа базисного набора может наблюдаться не только для базисов Попла, как отмечалось в работе [167], но и базисов Даннинга.

Исключительное согласие с экспериментальными значениями VDE наблюдается при использовании CCSD/6-31++G(d,p) геометрий с энергиями, рассчитанными методами MP2/aug-cc-pVDZ+5s5p4d(H<sub>3</sub>N) и MP2/B2(s). С другой стороны, для MP2/B2(s) геометрий значения VDE наилучшего качества были получены для энергий, оцененных методами CCSD и CCSD(T) с базисными наборами B2(s) и B2. Отметим, что при расчёте VDE метод OVGF демонстрирует производительность, сопоставимую с методом MP2 (табл. 6.11).

Почему при расчёте VDE молекул  $1a^{-\bullet}$  и  $1b^{-\bullet}$  метод CCSD дает лучшие результаты для геометрии, оптимизированной методом MP2, тогда как метод MP2 лучше себя проявил с CCSD оптимизацией геометрии? Для ответа на этот вопрос нужно учесть следующие моменты. Переход от метода MP2 к CCSD и далее к CCSD(T) (с использованием одного и того же базисного набора) сопровождается увеличением VDE (табл. 6.11). Это отражает тот факт, что на более высоком уровне теории появляются новые корреляционные вклады в VDE, которые не учитывались на предыдущем уровне. В то же время при переходе от MP2/B2(s) структуры анионов  $1a^{-\bullet}$  и  $1b^{-\bullet}$  к их CCSD/6-31++G(d,p) геометрии наблюдается значительное укорочение дативной связи Si—N (на 0.12 Å для  $1a^{-\bullet}$  и на 0.09 Å для  $1b^{-\bullet}$ , см. рис. 6.10). Следствием этого является увеличение полярности силатранов с геометрией анионов (табл. 6.10) и, следовательно, увеличение энергии их взаимодействия с дополнительным электроном. Таким образом, учёт корреляционных эффектов и уменьшение  $d_{sin}$  в ДС анионах силатранов – это два

эффекта, которые способствуют увеличению VDE. Значение VDE на MP2//CCSD/6-31++G(d,p) уровне теории по сравнению с CCSD//MP2/B2(s) значением содержит меньший вклад от корреляции, но больший вклад от укорочения контакта Si…N. В конечном счете, это, по всей видимости, определяет возможность (табл. 6.11) количественного согласия между MP2//CCSD/6-31++G(d,p) и CCSD//MP2/B2(s) значениями VDE.

Адиабатическое сродство к электрону (AEA) по данным расчётов на CCSD(T)/B2 уровне теории равно 39 мэВ для **1a** и 90 мэВ для **1b**. Полученные значения AEA лишь немного меньше соответствующих значений VDE, что является типичным для дипольно-связанных анионов. AEA для **1a** и **1b** в эксперименте не определялись.

Принципиальное значение координации Si $\leftarrow$ N для образования стабильных ДС анионов внутримолекулярных комплексов **1** можно проиллюстрировать примером структуры без связи. Её легко можно выбрать, учитывая известную из литературы [427] взаимосвязь между эндо-смещением (на Si) атома азота из плоскости трёх связанных с ним углеродов и прочностью дативной контакта Si $\leftarrow$ N. В случае плоского фрагмента NC<sub>3</sub> ( $d_{SiN} \sim 3$  Å) орбитальных и электронных (квантово-топологических) признаков координации Si $\leftarrow$ N не наблюдается. Напомним, что по данным PCA в силатранил-платиновом ( $d_{SiN} = 2.89$  Å) и силатранил-осмиевых комплексах ( $d_{SiN} = 3.00 - 3.18$  Å) фрагмент NC<sub>3</sub> практически плоский [31-33].

Оптимизация геометрии 1-гидросилатрана с фиксированным  $d_{SiN} = 3.00$  Å в рамках метода CCSD/6-31++G(d,p) привела к высоко полярной ( $\mu = 3.39$  Дебай) структуре **1a**<sup>'</sup>. Для неё значение  $\mu$  заметно больше «критического» дипольного момента  $\mu \sim 2.5$  Дебай, необходимого для связывания избыточного электрона [187,188]. Тем не менее, рассчитанные для ДС аниона **1a**<sup>' -•</sup> отрицательные величины VDE в базисе B2(s) на MP2 (-0.008 эB), CCSD (-0.004 эB) и CCSD(T) (-0.002 эB) уровнях теории свидетельствуют о его нестабильности.

Этому необычному результату можно предложить объяснение c привлечением карты молекулярного электростатического потенциала, МЭП (рис. 6.12). Положительный конец молекулярного диполя в **1a**, т.е. фрагмент N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, 6.10), пирамидальное строение (рис. которое благоприятствует имеет эффективному экранированию отрицательного заряда атома азота положительно заряженными СН<sub>2</sub> группами (табл. 6.12). Понятно, что при плоском строении  $N(CH_2)_3$  в модельной структуре 1a' степень такого экранирования существенно уменьшается. И, как следствие, на её карте МЭП появляется область потенциала отталкивания «электрон/полярная молекула». Поэтому при взаимодействии добавочного электрона с силатрано-подобной молекулой 1а', не содержащей связи Si←N, не образуется дипольно-связанного состояния.



Рис. 6.12 – Объёмное представление CCSD/6-31++G(d,p) электростатического потенциала для 1-гидросилатрана **1а** и модельной структуры 1a', нанесённого на поверхность их изоплотности (изо-величина 0.0008 ат.ед.). Внизу рисунка показан вид на карту МЭП со стороны фрагмента N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

Таким образом, имеются веские основания полагать, что для относительно больших по размеру внутримолекулярных комплексов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, имеющих каркасное строение, критическое значение дипольного момента  $\mu$  будет существенно отличаться от общепринятого, равного ~2.5 Дебай. Определённую поддержку сказанному можно найти в работах [172,189].

Таблица 6.12 — Бейдеровские, малликеновские и NBO заряды на атомах и атомных группах (q, е) в 1-гидросилатране **1а** и модельной структуре **1а**<sup>l</sup>.<sup>a</sup>

Подход	NBO	NBO	Малликен	Малликен	Малликен	Малликен	Бейдер	Бейдер
Метод	HF	HF	HF	HF	MP2	MP2	MP2	MP2
Структура	1a	1a'	1a	1a <sup>/</sup>	1a	1a	1a	1a <sup>/</sup>
<i>q</i> <sub>H(Si)</sub>	-0.30	-0.28	-0.15	-0.16	-0.14	-0.15	-0.72	-0.71
$q_{ m Si}$	2.18	2.22	1.52	1.57	1.23	1.26	3.10	3.12
$q_{ m N}$	-0.68	-0.67	-0.29	-0.13	-0.35	-0.15	-1.11	-1.15
$q_{\rm O}$	-0.98	-1.00	-0.43	-0.47	-0.32	-0.36	-1.35	-1.36
$q_{\rm C(O)}$	0.06	0.06	-0.39	-0.39	-0.43	-0.42	0.54	0.50
$q_{\mathrm{C(N)}}$	-0.11	-0.10	-0.20	-0.22	-0.24	-0.28	0.34	0.40
$q_{ m H(acc)}$	0.16	0.16	0.16	0.15	0.18	0.18	0.00	0.00
$q_{ m H(3KB)}$	0.17	0.17	0.16	0.17	0.19	0.19	0.02	0.01
$q_{ m CH2(N)}$	0.22	0.22	0.12	0.10	0.12	0.08	0.36	0.41

<sup>*а*</sup>Оптимизация геометрии проводилась на CCSD/6-31++G(d,p) уровне теории. Расчёт зарядов в базисе 6-311++G(d,p).

### 6.2.3 Фотоэлектронные спектры

В разделе 6.2.1 было показано, что значения  $\Delta d_{SiN}$ , предсказанные методом CCSD/6-31++G(d,p), значительно больше оцененных на MP2/B2(s) уровне теории (на 0.108 Å для  $1a^{-\bullet}$  и на 0.088 Å для  $1b^{-\bullet}$ , см. рис. 6.10). Поскольку отличное согласие между экспериментальными и рассчитанными значениями VDE найдено как для MP2, так и для CCSD оптимизированных геометрий, трудно определить, основываясь только на качестве расчёта VDE, какая геометрия ДС анионов силатранов является более точной.

Выбор между MP2/B2(s) и CCSD/6-31++G(d,p) структурами 1a<sup>-•</sup>, 1в<sup>-•</sup> можно сделать путём сопоставления теоретических фотоэлектронных спектров, полученных в рамках метода Франка-Кондона [428,429], и измеренных экспериментально (рис. 6.13).



Рис. 6.13 – Наложенные экспериментальные (сплошная чёрная линия) [393] и Франк-Кондоновские (красная пунктирная линия) фотоэлектронные спектры  $1a^{-\bullet}$ и  $1B^{-\bullet}$ . Колебательные прогрессии даны синим линейчатым спектром. (А-Б) оптимизация геометрии и расчёт нормальных колебательных мод методом MP2/B2(s), при определении положения 0-0 перехода использовалось CCSD(T)/B2 значение AEA (0.039 эВ) для  $1a^{-\bullet}$  и CCSD/B2 значение AEA (0.090 эВ) для  $1B^{-\bullet}$ ; (B-Г) оптимизация геометрии методом CCSD/6-31++G(d,p), расчёт нормальных колебательных мод методом MP2/B2(s).

Экспериментальные анионные фотоэлектронные спектры 1a<sup>-•</sup> и 1в<sup>-•</sup> характеризуются наличием основного острого пика при относительно низкой энергии связывания электрона, указывая на то, что оба анион-радикала являются

дипольно-связанными (рис. 6.13). Гребнеобразные низкоинтенсивные шипы вдоль базовой линии, наблюдаемые в спектрах  $1a^{-\bullet}$  и  $1b^{-\bullet}$ , могут быть обусловлены экспериментальным шумом, либо являться следствием структурных искажений нейтральных молекул при присоединении дополнительного электрона. Для  $1a^{-\bullet}$  главный пик центрируется при 48 мэВ с полной шириной на половине максимума (fwhm) около 35 мэВ. Основной пик у  $1b^{-\bullet}$  центрирован при 93 мэВ также с fwhm около 35 мэВ. Эти два пика были отнесены к началу переходов между дипольно-связанными анионами и соответствующими им нейтральными молекулами.

Прекрасное согласие между экспериментальными и теоретическими фотоэлектронными спектрами достигается при использовании для  $1a^{-\bullet}$  и  $1B^{-\bullet}$ геометрий, оптимизированных методом MP2/B2(s) (рис. 6.13A и 6.13Б). Оцененные значения fwhm для основного пика в теоретических фотоэлектронных спектрах  $1a^{-\bullet}$  и  $1B^{-\bullet}$  (0.036 и 0.035 эВ, соответственно) практически совпадают с экспериментальными ширинами. В то же время, фотоэлектронные спектры, моделированные для  $1a^{-\bullet}$  и  $1B^{-\bullet}$  с использованием CCSD/6-31++G(d,p) геометрий, имеют сложные колебательные профили, которые принципиально отличаются от наблюдаемых экспериментально (рис. 6.13В и 6.13Г). На этом основании мы делаем заключение, что метод CCSD/6-31++G(d,p) переоценивает изменение длины связи Si—N, а также других структурных параметров при присоединении избыточного электрона к 1а или 1в. MP2/B2(s) уровень теории предсказывает более точные геометрии ДС анионов и обоснованные значения  $\Delta d_{SiN}$ , равные 0.106 Å для  $1a^{-\bullet}$  и 0.101 Å для  $1B^{-\bullet}$ . Такая большая деформация связевых контактов является беспрецедентной для дипольно-связанных анионов.

Судя по значениям факторов Франка-Кондона (табл. 6.13), основной пик в смоделированных фотоэлектронных спектрах  $1a^{-\bullet}$  и  $1b^{-\bullet}$  сформирован наложением достаточно интенсивных переходов  $0_0^0$ ,  $1_0^1$ ,  $4_0^1$  и  $0_0^0$ ,  $1_0^1$ ,  $6_0^1$ , соответственно. Эти переходы отстоят друг от друга не более чем на 0.03 эВ, что сопоставимо с инструментальным разрешением (0.027 эВ). Вероятно, этим

обстоятельством можно объяснить асимметрию и уширение нижней части спектральных пиков  $1a^{-}$  и  $1b^{-}$  со стороны более высокой энергии связывания электрона (рис. 6.13).

Таблица 6.13 – Факторы Франка-Кондона (FC факторы), интенсивности (I), абсолютные (E) и относительные ( $\Delta E$ ) энергии переходов в фотоэлектронных спектрах ДС анионов силатранов по данным метода MP2/B2(s).<sup>*a*</sup>

Χ	Переход	$\Delta E,  \mathrm{cm}^{-1}$	<i>Е</i> , эВ	FC факторы	Ι	Отнесение
Η	000	0	0.039	1.000	1.000	
	$1_0^{-1}$	85	0.050	0.136	0.194	скручивание HSiO <sub>3</sub> –N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
						и растяжение Si-N
	$1_0^2$	171	0.060	0.008	0.015	изгиб О-Si-О
	$4_0^{1}$	235	0.068	0.031	0.067	растяжение Si-N
	13 <sub>0</sub> <sup>1</sup>	586	0.112	0.003	0.013	изгиб H-Si-O
	33 <sub>0</sub> <sup>1</sup>	1182	0.185	0.001	0.006	растяжение С-О
F	0	0	0.090	1.000	1.000	
	$1_0^{-1}$	91	0.101	0.138	0.161	скручивание HSiO <sub>3</sub> –N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
						и растяжение Si-N
	$1_0^2$	181	0.112	0.009	0.012	изгиб О-Si-О
	$6_0^{1}$	237	0.119	0.043	0.061	растяжение Si-N
	$22_0^{-1}$	875	0.199	0.005	0.013	растяжение Si-F

<sup>*a*</sup> FC фактор и интенсивность для 0-0-переходов нормализовались на единицу, все остальные факторы масштабировались соответственным образом. Обозначение  $n_k^l$  обозначает, что для пой моды имеется возбуждение от *k* до *l* кванта и  $0_0^0$  соответствует 0-0 переходу.

Геометрическая релаксация в **1а** при присоединении электрона осуществляется в основном вдоль первой и четвёртой нормальных колебательных мод, а в **1в** вдоль первой и шестой. Они связаны с растяжением дативной связи Si—N и торсионным движением фрагментов SiO<sub>3</sub> и N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> вокруг оси  $C_3$  симметрии в молекуле силатрана. Соответствующие гармонические колебания имеют очень низкие частоты ( $\omega$ ): для **1а**  $\omega_1 = 85$  см<sup>-1</sup> и  $\omega_4 = 235$  см<sup>-1</sup> с увеличением на 2 и 10 см<sup>-1</sup>, соответственно, при переходе в ДС анионное

состояние; для **1**в  $\omega_1 = 91 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_6 = 237 \text{ см}^{-1}$  с повышением в **1**в<sup>-•</sup> на 0 и 14 см<sup>-1</sup>, соответственно. Причиной этого является высокая лабильность дативной связи Si  $\leftarrow$ N в силатранах **1а**, **1в** и их дипольно-связанных анионах, где её сокращение на 0.1 Å требует затрат энергии менее 0.4 ккал/моль (см. рис. 6.11 и работы [38,43,321]). Как следствие, колебательные переходы  $(0_0^0, 1_0^1 \text{ и } 4_0^1)$  и  $(0_0^0, 1_0^1 \text{ и } 6_0^1)$ , связанные с донорно-акцепторным фрагментом XSiO<sub>3</sub>  $\leftarrow$ N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, расположены очень близко друг к другу по энергии и формируют отдельный, узкий основной пик в  $\Phi$ ЭС **1**a<sup>-•</sup> и **1**в<sup>-•</sup>, типичный для дипольно-связанных анионов.

В теоретическом спектре наблюдаются также дополнительные колебательные переходы:  $13_0^1$  при 0.11 и  $33_0^1$  при 0.19 эВ для  $1a^{-6}$  и переход  $22_0^1$  при ~0.20 эВ для  $1a^{-6}$  (табл. 6.13). Однако, несмотря на существенные структурные изменения координационного узла XSiO<sub>3</sub>N в 1a и 1в при присоединении дополнительного электрона, интенсивность соответствующих этим переходам пиков не превышает уровня шума в экспериментальном спектре. Действительно, судя по значениям факторов Франка-Кондона (табл. 6.13), относительно жёсткие моды 13 (изгиб угла HSiO) и 33 (растяжение связи CO) в 1a и мода 22 (растяжение связи SiF) в 1в практически не заселяются при фотоотрыве электрона от  $1a^{-6}$  и  $1B^{-6}$ .

Таким образом, на примере ДС анионов 1-гидро- и 1-фторсилатрана нами были изучены первые представители дипольно-связанных анион-радикалов внутримолекулярных комплексов. Проведённое исследование показало, что при образовании ДС анион-радикалов могут наблюдаться существенные структурные изменения при сохранении типичного для ДС систем фотоэлектронного спектра.

## 6.3. Основные результаты

Присоединение добавочного электрона к 1-фенилсилатрану (1е), независимо от метода расчета, сопровождается существенным ослаблением дативного контакта Si←N. Метод UMP2 по сравнению с UB3PW91 существенно

переоценивает взаимодействие Si $\leftarrow$ N в структуре с открытой оболочкой 1e<sup>-•</sup>. На UB3PW91 уровне теории атом кремния в 1e<sup>-•</sup> тетраэдричен ( $\eta_e = 0\%$ ), а на UMP2 уровне – имеет высокую степень пентакоординации ( $\eta_e \ge 50\%$ ).

Фактор переоценки или недооценки взаимодействия Si—N в структуре с открытой оболочкой  $1e^{-\bullet}$  оказывает меньшее влияние на значения констант ИСТВ  $a_{\rm H}$  по сравнению с фактором геометрии фенильного кольца. Учёт влияния катиона K<sup>+</sup> на геометрию AP  $1e^{-\bullet}$  является необходимым условием для достижения наилучшего согласия наблюдаемых и вычисленных величин  $a_{\rm H}$ .

Неспаренный электрон в AP PhSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, также как и в AP PhSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, занимает разрыхляющую орбиталь  $\pi$ -типа, генетически связанную с симметричной компонентой вырожденной вакантной MO бензола. Атом Si в группировке -Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N проявляет в **1**e<sup>-•</sup> по отношению к Ph<sup>-•</sup> электроотрицательные свойства.

При переходе от *пара*-, *мета*- и *орто*-изомеров 1-нитрофеноксисилатрана **1ш** к их анион-радикалам степень пентакоординации Si, независимо от метода расчета, практически не изменяется, в отличие от случая  $1e \rightarrow 1e^{-\bullet}$ , и составляет более 90%.

На ППЭ *орто-*изомера  $1 \text{m}^{-}$  как методом UB3PW91, так и UMP2 обнаружено два минимума. Первый отвечает структуре с дативным контактом Si $\leftarrow$ N,  $1 \text{m}^{-}$ (Si $\leftarrow$ N), а второй структуре  $1 \text{m}^{-}$ (Si $\leftarrow$ O), в которой гипервалентность кремния обеспечивается его аттрактивным взаимодействием не с атомом азота (как в материнской молекуле *o*-NO<sub>2</sub>PhOSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N), а с атомом кислорода нитро группы NO<sub>2</sub>. По данным расчётов, изомер  $1 \text{m}^{-}$  существует в виде равновесной смеси  $1 \text{m}^{-}$ (Si $\leftarrow$ N) и  $1 \text{m}^{-}$ (Si $\leftarrow$ O), причём равновесие, по результатам метода MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3PW91/6-31+G(d,p), сдвинуто в сторону структуры  $1 \text{m}^{-}$ (Si $\leftarrow$ O).

UMP2 геометрии всех изомеров 1ш<sup>-•</sup>, относительно соответствующих UB3PW91 структур, характеризуются более заметным поворотом NO<sub>2</sub> группы относительно плоскости фенильного кольца и её пирамидальным искажением.

Теоретическое описание экспериментальных констант  $a_N$  и  $a_H$  с использованием UMP2 геометрии (не зависимо от метода расчета  $a_N$  и  $a_H$ ) оказывается неудовлетворительным. Взаимосвязь экспериментальных и рассчитанных на B3LYP/N07D уровне теории констант  $a_N$  и  $a_H$  различных изомеров  $1 \text{m}^{-\bullet}$  с использованием их B3PW91/6-31+G(d,p) геометрии в ацетонитриле близка к идеальной.

При переходе от 1-гидросилатрана (1а) и 1-фторсилатрана (1в) к их дипольно-связанным анионам  $1a^{-\bullet}$  и  $1b^{-\bullet}$  наблюдается существенное укорочение дативной связи Si—N ( $\Delta d_{SiN} \sim 0.1$  Å). Величина её деформации зависит от метода оптимизации геометрии и природы заместителя Х. В количественном отношении различие между нейтральной структурой и её дипольно-связанным анионом, оцененное для силатранов, является рекордным среди сообщавшихся в литературе.

Геометрическая перестройка 3с-4е фрагмента XSi—N в силатранах ( $\Delta d_{SiN}(\mathbf{1a}) > \Delta d_{SiN}(\mathbf{1b})$ ) под влиянием добавочного электрона определяется не величиной дипольного момента ( $\mu(\mathbf{1b}) > \mu(\mathbf{1a})$ ), а поляризуемостью нейтральных структур или прочностью содержащейся в них связи Si—N.

Для каркасных внутримолекулярных комплексов **1** критическое значение дипольного момента  $\mu$ , необходимого для связывания избыточного электрона, существенно больше (на ~ 0.8 Дебай) общепринятой величины ~ 2.5 Дебай.

Экспериментальные значения вертикальной энергии отщепления электрона для  $1a^{-\bullet}$  удалось количественно воспроизвести на CCSD(T)/B2//MP2/B2(s), а для **1**в<sup>-•</sup> на CCSD/B2//MP2/B2(s) уровнях теории. Франк-Кондоновские профили фотоэлектронных спектров 1a<sup>-</sup>, 1**b**<sup>-•</sup> при использовании MP2/B2(s)оптимизированных геометрий, прекрасно согласуются с экспериментальными. Геометрическая релаксация силатранов при присоединении электрона осуществляется в основном вдоль колебательных мод, связанных с растяжением дативной связи Si←N и крутильным движением акцепторного XSiO<sub>3</sub> и донорного  $N(CH_2)_3$  фрагментов вокруг оси  $C_3$  симметрии.

Рекордное Франк-Кондоновское перекрывание ППЭ нейтральных структур **1** и их ДС анионов **1**<sup>-•</sup> слабо проявляется в ФЭС **1** $a^{-•}$  и **1** $b^{-•}$ . Причиной этому является существенно пологий характер потенциальной функции деформации связи Si—N в этих структурах и, как следствие, близкое расположение колебательных переходов, формирующих основной пик в ФЭС **1** $a^{-•}$  и **1** $b^{-•}$ .

## ГЛАВА 7. ПАРАМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СИЛАТРАНОВ С CUCL<sub>2</sub>

В предыдущих двух главах было рассмотрено строение ион-радикалов силатранов. Парамагнитные комплексы нейтральных молекул силатранов с CuCl<sub>2</sub> также относятся к системам с неспаренным электроном [430].

Комплексы силатранов с солями переходных металлов привлекают внимание исследователей как с практической, так и с теоретической точки зрения [29,331,431-443]. С одной стороны, это поиск новых типов биологически активных соединений с потенциальным применением в медицине, сельском хозяйстве, косметологии и генной инженерии [436-441,443]. В большей степени это касается силатранов, содержащих два биологически активных компонента, таких как атом кремния силатранильной клетки и, например, гетероциклическая система аксиального заместителя Х [437-441]. С другой стороны, благодаря наличию в молекулах силатранов нескольких нуклеофильных реакционных центров (атомы O, N), представляет интерес изучение их донорно-акцепторного взаимодействия конкурентной координации с И солями металлов [435,437,438,443]. Такие исследования вносят вклад в понимание характера основности силатранов, определяющей механизм многих их химических реакций [442]. Важным представляется также получение парамагнитных комплексов кремния и изучение их свойств [432].

Впервые комплексы силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (**1**) с солями переходных металлов (TiCl<sub>4</sub> и AlBr<sub>3</sub>) были получены на примере **1** с X = Et (**1** $\kappa$ ), Ph (**1**e), EtO (**1** $\Gamma$ ), *m*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O [431]. По данным ИК спектроскопии, рассмотренные силатраны, за исключением **1** $\Gamma$ , образуют комплексы с AlBr<sub>3</sub> и TiCl<sub>4</sub> состава 1:1 при координации атома переходного элемента с экваториальным атомом кислорода силатранового остова. Структура комплекса **1** $\Gamma$  с TiCl<sub>4</sub>, отвечающая составу 2:1, носит дискуссионный характер [331,431].

Методами ИК и УФ спектроскопии было установлено, что в комплексах = MCl<sub>n</sub> (M Cu. Zn, Sn: n 2. 4) c хлоридов металлов =1-(8хинолилтиометил)силатраном состава 1:1 силатран может предоставлять для координации либо один атом азота гетероциклического фрагмента (образование

координационной связи N $\rightarrow$ M), либо выступать в качестве бидентатного лиганда (аддукт содержит пятичленный хелатный гетероцикл со связью N $\rightarrow$ Cu $\leftarrow$ S) [433,434]. Комплекс 1-(8-хинолилтиометил)силатран·CuCl<sub>2</sub> представлен ансамблем координационных соединений обоих типов: бимолекулярного комплекса со связью N $\rightarrow$ Cu и аддукта со связью N $\rightarrow$ Cu $\leftarrow$ S.

Вовлечение экваториального атома кислорода силатранильного фрагмента в комплексообразование с атомом переходного металла для ряда комплексов демонстрируют результаты исследования их структуры методом РСА. Например, в кристаллической структуре комплекса *N*-(1-силатранилметил)-3,5диметилпиразола с ZnCl<sub>2</sub> атом цинка тетракоординирован и входит в неплоский шестичленный цикл, объединяющий пиразольный и силатранильный фрагменты координационными связями Zn←N и Zn←O [438].

Для известных из литературы комплексов силатранов с солями переходных выступают, металлов центром координации как правило, эндо-ИЛИ экзоциклические гетероатомы силатранильной и карбофункциональной групп [431-442]. Использование арильного заместителя молекул силатранов как  $\pi$ координирующего лиганда для переходных металлов было продемонстрировано на примере комплексов арилсилатранов с молекулами  $M(CO)_3$  (M = Cr,W) и Mn(CO)<sub>3</sub>L<sup>+</sup> (L = CO, P(OMe)<sub>3</sub>) [444-448]. Примеры вовлечения атомов углерода экзоциклического заместителя Х силатранов В комплексообразование с хлоридами металлов в литературе отсутствуют.

Сведения о парамагнитных комплексах силатранов с солями металлов к настоящему времени остаются весьма немногочисленными (см. работы [433-437,439-443]). Теоретического изучения их электронно-пространственного строения, устойчивости, а также прочности и природы образующихся в них связей «переходный элемент-основный центр» с привлечением неэмпирических и DFT методов к началу наших исследований не проводилось. В этой связи нами было предпринято совместное экспериментально-теоретическое<sup>30</sup> изучение ряда

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup> Экспериментальная часть работы была выполнена О.М. Трофимовой, Ю.И. Болговой, В.В. Беляевой.

комплексов 1-(*N*-гетерилметил)силатранов (**26-28**) [1-(*N*-пирролилметил)- (**26**), 1-(*N*-индолилметил)- (**27**), 1-(*N*-карбазолилметил)силатрана (**28**)] с хлоридом меди(II) (**29-31**) [449-451]. О результатах проведённого исследования сообщается в данной главе.



Комплексы 29-31 состава 1:1 были получены при взаимодействии CuCl<sub>2</sub> с 1-(*N*-гетерилметил)силатранами 26-28 и изучены методом ИК спектроскопии [449-451]. Оптимизацию геометрии структур 26-31 в газовой фазе и растворе ДМСО проводили методами PBE0 и B3PW91 в базисе 6-311+G(d,p). При расчёте комплексов 29-31 использовался неограниченный вариант методов PBE0 и B3PW91. Эффекты среды оценивались в рамках модели поляризованного континуума C-PCM. Важно отметить, что проведённые расчёты для раствора ДМСО не учитывали возможных специфических взаимодействий между молекулами CuCl<sub>2</sub> и ДМСО. Они привлекались для оценки влияния полярного окружения (приближенного к наблюдаемому в кристаллах [4]) на структуру 26-31.

## 7.1. Пространственное строение и устойчивость комплексов 1-(*N*гетерилметил)силатранов с CuCl<sub>2</sub>

Из-за низкой симметрии 1-(*N*-гетерилметил)силатранов экспериментальная газофазная информация по их структуре в литературе отсутствует. Согласно расчётам, молекулы **26-28** в газовой фазе характеризуются достаточно прочной координационной связью N—Si. Её длина (рис. 7.1) сопоставима с

экспериментальным (газовая электронография) значением *d*<sub>NSi</sub> для молекулы 1фторсилатрана (2.324 Å [85]).



Рис. 7.1 – Оптимизированные методом PBE0/6-311+G(d,p) геометрии 1-(Nгетерилметил) силатранов **26-28** в газовой фазе и растворе ДМСО (курсив). Межатомные расстояния приведены в Å.

Рассчитанная методом PBE0/6-311+G(d,p) газофазная длина связи N->Si  $(d_{SiN})$  в силатранах 26-28 заметно отличается от определенной методом РСА в их кристаллах (2.089(5), 2.11(3) и 2.097(15) Å, соответственно [452-454]). При переходе из газовой фазы в полярную среду (ДМСО) её величина уменьшается на 0.176. 0.152 0.155 Å. соответственно, И приближаясь к данным рентгеноструктурного эксперимента. Результаты расчётов 1-(*N*-пирролилметил)-(26) и 1-(*N*-индолилметил)силатрана (27) методами РВЕО и ВЗРW91 в рамках модели сольватации С-РСМ хорошо согласуются между собой. Действительно, метод B3PW91 удлиняет  $d_{SiN}$  в силатранах 26 и 27 по сравнению с PBE0 с всего на 0.02 Å.

В молекулах 1-(*N*-гетерилметил)силатранов **26-28** три атома кислорода силатранильной группы и азотсодержащий гетероцикл экзоциклического заместителя у атома кремния являются потенциальными центрами основности. Теоретически и экспериментально установлено, что основность атомов О в силатранах выше, чем в их тетракоординированных аналогах [331]. Высокий

электронодонорный эффект силатранильной группы ( $\sigma^* = -3.49$ ) усиливает  $\pi$ -координирующую способность заместителей у атома Si [4].

ИК спектры комплексов **29-31** в твёрдой фазе показывают, что в комплексообразовании с атомом металла могут участвовать как атом кислорода силатранильной группы, так и гетероцикл. Полосы валентных колебаний  $v_{as}$ (С–О–Si) в них смещены в низкочастотную область на 7, 6 и 2 см<sup>-1</sup>, соответственно, относительно положения в ИК спектре исходных лигандов **26-28**. Полосы валентных колебаний гетероциклов в структурах **29-31** сдвинуты на 8, 3 и 3 см<sup>-1</sup>, соответственно. Уменьшение  $v(C_4H_4N)$  в комплексе **29** указывает на  $\pi$ -координацию переходного металла с пиррольным циклом.

Предварительные расчёты показали, что при взаимодействии CuCl<sub>2</sub> с 1-(*N*-гетерилметил)силатранами **26-28** возможно образование целого ряда изомеров, характеризуемых различным положением атома Cu относительно углеродных атомов гетероциклов и экваториальных атомов кислорода силатранильного фрагмента. Рассмотрение всего ряда возможных изомеров комплексов **29-31** выходит за рамки нашего исследования. Здесь будут обсуждаться только структуры, которые, по данным расчётов, являются наиболее стабильными в газовой фазе или в растворе ДМСО.<sup>31</sup> В случае комплекса **30** для сравнения приводятся также данные для менее устойчивого изомера **306**, поскольку характер комплексобразования в нём аналогичен наблюдаемому в **31a** (см. ниже).

Согласно квантовохимическим расчетам, комплексы CuCl<sub>2</sub>·26 (29) (рис. 7.2), CuCl<sub>2</sub>·27 (30) (рис. 7.3) и CuCl<sub>2</sub>·28 (31) (рис. 7.4) могут существовать в виде изомеров а и б, характеризуемых укороченными расстояниями от атома Cu до одного из атомов кислорода силатранильной группы и атомов C (и N в 316) пиррольного, индольного и карбазольного циклов. Для всех изомеров

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup> Относительная стабильность изомеров комплексов **29-31** оценивалась как разность их полных электронных энергий с учетом энергии нулевых колебаний ( $\Delta E^{\text{ZPE}}$ ) и как разность их свободных энергий Гиббса при нормальных условиях ( $\Delta G^{298}$ ). Свободная энергия процесса комплексообразования,  $\Delta G_{\kappa}$ , комплексов **29–31** определялась как разность свободных энергий Гиббса этих комплексов и исходных компонент с учётом ошибки суперпозиции базисного набора (BSSE) при стандартных условиях (298.15° K, 1 атм). Для оценки BSSE использовался метод противовеса [326,327].

комплексообразование лигандов **26-28** с  $CuCl_2$  сопровождается заметным сокращением связи N $\rightarrow$ Si в **29-31** (рис. 7.1-7.4).



Рис. 7.2 – UPBE0/6-311+G(d,p) оптимизированные геометрии и относительная энергетика изомеров **29a** и **29б** комплекса меди(II) с 1-(*N*-пирролилметил)силатраном в газовой фазе и растворе ДМСО (жирный шрифт, модель C-PCM). Связевые расстояния приведены в Å, углы в градусах, энергия в ккал/моль.

В газовой фазе изомеры **29а** и **296** комплекса  $CuCl_2$  с 1-(*N*-пирролилметил)силатраном находятся в равновесии. Переход в полярную среду в них сопровождается сокращением дативной связи Si—N и расстояния Cu···C и удлинением связи Si—C. Расстояние Cu···O в изомере **296** удлиняется, а в **29а** существенно сокращается, при этом стабильность **296** относительно **29а** возрастает.



Рис. 7.3 – UPBE0/6-311+G(d,p) оптимизированные геометрии, молекулярные графы и относительная энергетика изомеров **30a** и **306** комплекса  $CuCl_2 \cdot 2$  (**5**) в газовой фазе и растворе ДМСО (жирный шрифт). Межатомные расстояния приведены в Å, энергии в ккал/моль. На молекулярных графах связевые критические точки связи обозначены символом (**•**), а циклические критические точки (**0**).



Рис. 7.4 – UPBE0/6-311+G(d,p) оптимизированные геометрии, молекулярные графы и относительная энергетика изомеров **31a** и **31б** комплекса CuCl<sub>2</sub>·**28** (**31**) в газовой фазе и растворе ДМСО (жирный шрифт). Межатомные расстояния приведены в Å, энергия в ккал/моль.

Расстояние Си—О ( $d_{CuO}$ ) в изомере **30**а комплекса CuCl<sub>2</sub> с 1-(*N*-индолилметил)силатраном в газовой фазе больше суммы ванн-дер-ваальсовых радиусов атомов Си и О (~2.9 Å) на 0.085 Å, а в изомере **306** меньше на 0.125 Å. При переходе из газовой фазы в полярный раствор  $d_{CuO}$  в **30**а удлиняется, а в **306**, напротив, сокращается (рис. 7.3). Независимо от фазового состояния, изомер **30**а, в котором атом меди взаимодействует с углеродом C<sup>2</sup> пятичленного цикла, оказался более устойчивым приблизительно на 5–6 ккал/моль, чем изомер **306**, где во взаимодействие с Си вовлекается атом углерода C<sup>5</sup> ароматического шестичленного цикла.

Судя по значениям межъядерных расстояний Си…С, Си…N и Си…О в 1-(N-карбазолилметил)силатраном, его изомер CuCl<sub>2</sub> С комплексе **31**a характеризуется взаимодействием атома Си с кислородом силатранильной группы и углеродом C<sup>1</sup> карбазольного цикла. В изомере **316** атом Cu взаимодействует как с атомом кислорода, так и с атомом азота  $N^2$  карбазольного фрагмента (рис. 7.4). Взаимодействие Cu-N в **316** проявляется не только в укороченном расстоянии  $Cu \cdots N$ , но и в пирамидализации атома азота  $N^2$ . Действительно, сумма валентных углов при азоте карбазольного цикла в исходном лиганде 28 и в изомере 31а равна 360°, а в изомере 316 в газовой фазе она составляет 344° и в растворе ДМСО – 334°. Переход изомеров **31а** и **316** из газовой фазы в полярный раствор сопровождается сокращением не только межъядерного расстояния Si…N, но также и Си…О, Си…С (для **31а**) и Си…N (для **31б**) контактов.

В газовой фазе комплекс **316** оказался менее стабильным, чем **31a** на 5–6 ккал/моль. Однако, в растворе ДМСО оба изомера **31a** и **316** находятся в равновесии. Важно отметить, что атом азота пирролилметильного и индолилметильного заместителя у атома кремния в комплексах **29** и **30** не вовлекается в комплексообразование с атомом меди.

Укороченные расстояния между атомом меди и одним из углеродов аксиального заместителя у атома Si свидетельствуют об образовании в структурах **29a**, **30a**, **30б** и **31a** – комплексов CuCl<sub>2</sub> с гетероциклом  $\eta^1$  типа. Значения

валентных углов Сu–C–H ( $\alpha$ ) в них находятся в интервале 89–95°. В идеальных  $\pi$ структурах угол  $\alpha$  равен 90°, а в  $\sigma$  структурах – 125°. В структуре **296** взаимодействие Сu с пиррольным циклом, согласно геометрическим характеристикам, соответствует  $\eta^2$  типу. В целом, соединения **29а**, **296**, **30а**, **306** и **31а** можно описать как  $\pi$ -комплексы переходных металлов. В изомере **316** угол CuNCH<sub>2</sub> в газовой фазе равен 114°, а в полярном растворе 105°. С учетом отмеченной выше пирамидальности атома азота комплекс «металл–гетероцикл» в **316** следует, скорее всего, отнести к  $\sigma$ -типу.

Рассчитанные на C-PCM/PBE0 уровне теории структурные характеристики комплексов **30-31** находятся в хорошем согласии с данными расчётных схем C-PCM/B3PW91 и COSMO/PBE0. Разница в длинах связей N $\rightarrow$ Si, Cu–C в этих структурах, рассчитанных на C-PCM/PBE0 уровне и оцененных методами PCM/B3PW91 и COSMO/PBE0, не превышает 0.02 Å. Исключение составляет только расстояние Cu $\cdots$ O в комплексах **30a** и **306**. Метод PCM/B3PW91 существенно переоценивает расстояние Cu $\cdots$ O (на 0.6 Å в **30a** и на 0.2 Å в **306**), по сравнению со значениями, полученными методом C-PCM/PBE0, а COSMO/PBE0, наоборот, недооценивает на 0.2 и 0.03 Å в **30a** и **306**, соответственно.

В газовой фазе нами была оценена относительная стабильность комплексов 1-(N-гетерилметил)силатранов **29-31** с CuCl<sub>2</sub> по величине  $\Delta G_{\kappa}$  при стандартных условиях. Рассматривались наиболее стабильные изомеры **29а-31а**. По данным метода PBE0/6-311+G(d,p), устойчивость комплексов **29** и **30** близка по величине и составляет 19.34 и 19.09 ккал/моль. Комплекс **31** оказался менее стабильным, рассчитанное значение  $\Delta G_{\kappa}$  для него составляет 15.82 ккал/моль.

## 7.2. Электронные характеристики комплексов 1-(*N*-гетерилметил)силатранов с CuCl<sub>2</sub>

АІМ анализ [121] распределения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  свидетельствует об образовании связей Si $\leftarrow$ N и Cu-O во всех рассмотренных изомерах комплексов **29-31**. Взаимодействие атома Cu с  $\pi$ -системой

ароматического фрагмента аксиального заместителя у атома кремния в комплексах **29-31** проявляется в формировании также связей  $Cu \cdots C^1$  в **29а**,  $Cu \cdots C^3$  в **296**,  $Cu - C^2$  в **30а**,  $Cu - C^5$  в **306**,  $Cu - C^1$  в **31а** и  $Cu - N^2$  в **316** (см. молекулярные графы на рис. 7.3 и 7.4). Связевые критические точки, BCP(3,-1), относящиеся к этим связям, были найдены в соответствующих межъядерных областях рассмотренных структур (табл. 7.1).

Не смотря на приблизительно эквивалентные расстояния (~2.2-2.3 Å, см. рис. 7.2) между атомом Си и двумя атомами углерода (C<sup>2</sup> и C<sup>3</sup>) пиррольного цикла в структуре **296**, Бейдеровский анализ указывает на образование связи Cu-C только с одним атомом углерода. На этом основании комплекс CuCl<sub>2</sub> с гетероциклом в изомере **296**, также как и в **29a**, **30a**, **30б** и **31a**, следует отнести к  $\eta^1$  типу.

Судя по свойствам плотностных характеристик в ВСР(Сu–O), в изомерах **29а**, **296**, **30а** в газовой фазе и полярном растворе и в изомере **306** в газовой фазе взаимодействие Cu···O является очень слабым, имея электростатическую природу. Основываясь на значениях  $\rho(\mathbf{r}_c)$ , лапласиана электронной плотности  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$  и плотности электронной энергии  $E(\mathbf{r}_c)$  в соответствующих ВСР, связи Si $\leftarrow$ N, Cu···C в комплексах **29-31**, а также Cu···N в **316** и Cu···O в **306**(раствор), **31а** и **316** можно отнести к промежуточному типу. Они имеют ионный вклад, судя по положительному знаку  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$  [93,94], и содержат ковалетную составляющую, ориентируясь на величину  $\rho(\mathbf{r}_c)$  и значение и отрицательный знак  $E(\mathbf{r}_c)$  [123-126].

Согласно оценкам по соотношению Эспинозы-Моллинса-Лекомта (табл. 7.1), энергия связи Си–С в структурах **29а-b**, **30а-6** и **31а** находится в диапазоне 19-26 ккал/моль, тогда как энергия связи Си–О варьируется в широких пределах (от 1 ккал/моль в **30а** до 33 ккал/моль в **316** в полярном растворе). Энергия координационной связи Si←N для молекул **29-31** в газовой фазе составляет 23-27 ккал/моль, а в полярном растворе 28-30 ккал/моль. Последний диапазон близок по величине к энергии связи Si←N в кристалле 1-гидросилатрана (25.4 ккал/моль) и 1-фторсилатрана (29.2 ккал/моль), оцененной по той же методике [96].

Таблица 7.1 – Электронная плотность ( $\rho(\mathbf{r}_c)$ ,  $e/Å^3$ ), лапласиан электронной плотности ( $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ ,  $e/Å^5$ ), и плотность электронной энергии ( $E(\mathbf{r}_c)$ , хартри/Å<sup>3</sup>) в критических точках связи BCP(3,-1) для связей Si $\leftarrow$ N, Cu–O, Cu–C и Cu–N, а также их AIM энергия ( $E_{AIM}$ , ккал/моль) в изомерах **а** и **б** комплексов **29-31**, рассчитанные на PBE0/6-311+G(d,p) уровне теории.

CTDURTUPO	Cpg2i		Га	3		ДМСО			
Структура	Связь	$\rho(\mathbf{r}_{c})$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$	$E(\mathbf{r}_{c})$	$E_{\rm AIM}$	$\rho(\mathbf{r}_{c})$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\rm c})$	$E(\mathbf{r}_{c})$	E <sub>AIM</sub>
29a	Si←N	0.421	2.417	-0.20	26.5	0.456	2.980	-0.22	30.0
	Cu–C	0.414	2.766	-0.12	20.2	0.496	2.866	-0.16	24.6
	Cu–O	0.119	1.440	-0.01	5.3	0.247	3.282	-0.04	14.1
296	Si←N	0.405	1.897	-0.20	24.3	0.446	2.693	-0.21	28.8
	Cu–C	0.400	3.609	-0.10	21.5	0.436	4.272	-0.11	24.3
	Cu–O	0.103	1.262	0.00	4.4	0.099	1.228	0.00	4.2
30a	Si←N	0.392	1.662	-0.19	22.9	0.436	2.443	-0.21	27.6
	Cu–C	0.446	2.559	-0.15	21.9	0.464	2.675	-0.15	22.8
	Cu–O	0.069	0.875	0.00	2.5	0.049	0.621	0.01	1.5
306	Si←N	0.394	1.785	-0.19	23.3	0.451	2.719	-0.22	29.1
	Cu–C	0.387	2.547	-0.11	19.0	0.401	2.511	-0.13	19.9
	Cu–O	0.100	1.241	0.00	4.2	0.260	3.573	-0.04	15.2
<b>31</b> a	Si←N	0.428	2.513	-0.20	27.1	0.447	2.628	-0.22	28.7
	Cu–C	0.484	3.259	-0.16	25.7	0.414	2.535	-0.13	20.5
	Cu–O	0.289	4.129	-0.04	17.3	0.251	3.412	-0.04	14.6
316	Si←N <sup>1</sup>	0.428	2.545	-0.20	27.2	0.460	2.886	-0.22	30.1
	Cu–N <sup>2</sup>	0.409	4.976	-0.08	23.9	0.455	5.788	-0.08	26.7
	Cu–O	0.282	3.874	-0.04	16.6	0.473	9.282	-0.03	33.1

Образование комплексов силатранов **26-28** с CuCl<sub>2</sub> сопровождается переносом спиновой плотности с CuCl<sub>2</sub> на  $\pi$ -систему аксиального заместителя у атома кремния (рис. 7.5, пример изомеров **29а**, **30а** и **31а**).

Таким образом, анализ рассчитанных структурных характеристик и распределения электронной плотности свидетельствует, что в комплексах 1-(*N*-

гетерилметил)силатранов с хлоридом меди(II) атом Си взаимодействует не только с атомом кислорода силатранильной группы, но и с *π*-системой гетероцикла лиганда.



Рис. 7.5 – Распределение спиновой плотности в комплексах 1-(*N*-гетерилметил)силатранов с  $CuCl_2$  (0.003  $e/a_0^3$ ) по данным метода PBE0/6-311+G(d,p).

Изучение парамагнитных комплексов 1-(*N*-гетерилметил)силатранов с CuCl<sub>2</sub> было продолжено в работе [443]. Рассмотренный нами ряд силатранов HetCH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (Het = 1-(пиррол-1-ил)- (26), 1-(индол-1-ил)- (27), 1-(карбазол-9-ил)- (28)) был дополнен структурами с Het = 1-(имидазол-1-ил)- (32), 1-(3,5-диметилпиразол-1-ил)- (33), 1-(1,2,4-триазол-1-ил)- (34), 1-(бензимид-азол-1-ил)- (35), 1-(1,2,3-бензотриазол-1-ил)- (36). Проведённое исследование с привлечением методов ЭПР и квантовой химии показало, что в комплексах CuCl<sub>2</sub>·32 - CuCl<sub>2</sub>·36 координация иона меди осуществляется преимущественно по «пиридиновому» атому азота пятичленного гетероцикла [443]. В комплексах CuCl<sub>2</sub>·33 и CuCl<sub>2</sub>·34 атом меди координируется также и по атому кислорода силатранильного фрагмента. В случае лигандов 26-28, в которых пятичленный цикл содержит только пиррольный атом азота, координация с атомом меди (комплексы 29-31) осуществляется по атому кислорода силатранильного

фрагмента и по π-системе гетероцикла, в согласии с полученными нами результатами. Важно отметить, что в комплексах **29-31** были зарегистрированы [443] узкие симметричные сигналы нульвалентной меди [455], сохраняющиеся в спектрах не менее полугода, что может характеризовать их как эффективные стабилизирующие матрицы наночастиц.

## 7.3. Основные результаты

Проведены первые расчёты на DFT уровне теории парамагнитных комплексов силатранов с хлоридом меди(II). В качестве лигандов в комплексообразовании с CuCl<sub>2</sub> использовались 1-(*N*-пирролилметил)- (**26**), 1-(*N*-индолилметил)- (**27**) и 1-(*N*-карбазолилметил)силатраны (**28**).

Анализ структурных параметров, а также распределения электронной плотности по Бейдеру свидетельствует об образовании в структурах CuCl<sub>2</sub>·26, CuCl<sub>2</sub>·27 и CuCl<sub>2</sub>·28  $\pi$ -комплексов переходного металла с гетероциклом  $\eta^1$  типа. Это согласуется с данными ИК спектроскопии о вовлечении экваториальных атомов О и углеродов гетероциклического фрагмента во взаимодействие с CuCl<sub>2</sub>. По данным метода PBE0/6-311+G(d,p), устойчивость комплексов CuCl<sub>2</sub>·26, CuCl<sub>2</sub>·27 в газовой фазе близка по величине и составляет ~19 ккал/моль. Комплекс CuCl<sub>2</sub>·**28** стабилен, менее рассчитанная свободная энергия для него комплексообразования составляет ~16 ккал/моль.

Судя по свойствам плотностных характеристик в соответствующих связевых критических точках, связи Si $\leftarrow$ N и Cu-C в комплексах CuCl<sub>2</sub>·26, CuCl<sub>2</sub>·27 и CuCl<sub>2</sub>·28 можно отнести к промежуточному типу межатомных взаимодействий. Они имеют как ионный вклад, так и ковалетную составляющую. Природа контакта Cu $\cdots$ O меняется от слабого электростатического взаимодействия в CuCl<sub>2</sub>·26, CuCl<sub>2</sub>·27 до связи промежуточного типа в CuCl<sub>2</sub>·28. Согласно оценкам по соотношению Эспинозы-Моллинса-Лекомта, энергия связи Cu-C в структурах CuCl<sub>2</sub>·26, CuCl<sub>2</sub>·27 и CuCl<sub>2</sub>·28 находится в диапазоне 19-26 ккал/моль, тогда как для связи Cu-O она варьируется в широких пределах (от 1

ккал/моль в CuCl<sub>2</sub>·26 до 17 ккал/моль в CuCl<sub>2</sub>·28 в полярном растворе). Энергия координационной связи Si $\leftarrow$ N в газовой фазе составляет 23-27 ккал/моль, а в полярном растворе 28-30 ккал/моль. Образование комплексов силатранов 26-28 с CuCl<sub>2</sub> сопровождается сокращением связи Si $\leftarrow$ N и переносом спиновой плотности с CuCl<sub>2</sub> на  $\pi$ -систему аксиального заместителя у атома кремния.

# Глава 8. МОЛЕКУЛЯРНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ НОВЫХ ТИПОВ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КРЕМНИЯ

В данной главе представлены результаты молекулярного дизайна двух новых типов внутримолекулярных комплексов кремния – Si,Si-замещённых бис-*N,N*'-силилметилированных циклических мочевин [456-458] и 1,1-бис[*N*-(диметиламино)ацетимидато]силена анкерного строения [459,460]. В комплексах первого типа пентакоординация двух атомов кремния обеспечивается за счёт мостикового связывания с одним общим донорным центром – атомом карбонильного кислорода. Во втором соединении sp<sup>2</sup>-гибридизованный атом кремния может вовлекаться во взаимодействие с одной и двумя группами NMe<sub>2</sub> с переходом его в тетра- и пентакоординированное состояние, соответственно.

# 8.1. Si, Si`-замещённые бис-N,N'-силилметилированные циклические мочевины

Внутримолекулярные комплексы кремния, содержащие два акцепторных атома кремния, соединённых мостиковым связыванием Si $\leftarrow$ D $\rightarrow$ Si с одним донорным (D) центром, привлекают значительное внимание исследователей за счёт своей необычной структуры и стереодинамического поведения [461-466]. В известных из литературы примерах соединений такого рода вицинальное (как в **37** [461] и **38** [463]) или геминальное (как в **39** [466]) расположение атомов кремния в молекулярном каркасе налагает жёсткие ограничения на их межъядерные расстояния Si $\cdots$ Si ( $d_{sisi}$ ). Поэтому образование и устойчивость донорно мостиковых структур этого типа в значительной степени обеспечивается стерическим принуждением к аттрактивному взаимодействию двух атомов кремния с донорным атомом подходящего размера и основности (галогенанионом или эфирным кислородом).

Иная структурная организация внутримолекулярных комплексов кремния с мостиковым донорным центром может реализоваться в молекулах U - первых синтезированных представителях (40-46) потенциально биологически активных Si,Si'-замещённых N,N'-бис(силилметил)пропиленмочевин [467-470].


**37** (Y = F, Ph)





**38** (D =  $F^{-}$ , OMe)





В отличие от комплексов 37-39, стабильность возможной анкерной (бисхелатной) структуры соединений U должна зависеть только от природы заместителей на атоме кремния при фиксированном положении донорной карбонильной группы. Однако трудно установить природу этой зависимости а priori, поскольку нет теоретически обоснованной модели, описывающей влияние среды и заместителей у атома кремния на свойства мостикового связывания Si←O→Si<sup>32</sup>. Это препятствует как целенаправленному синтезу мостиковых внутримолекулярных комплексов кремния, так и интерпретации существующей U. экспериментальной информации Действительно, по химическая эквивалентность двух атомов кремния, наблюдаемая в спектрах ЯМР <sup>29</sup>Si соединений **43**, **45**, **46** и сильнопольный сдвиг <sup>29</sup>Si (-6.7 м.д. (**45**); -13.1 м.д. (**46**))

<sup>&</sup>lt;sup>32</sup> В теоретической работе по комплексам, содержащим два атома кремния, соединённых мостиковой связью с одним донорным атомом, *ab initio* и полуэмпирические методы привлекались для изучения анионных межмолекулярных комплексов [Y-SiH<sub>3</sub>-D-SiH<sub>3</sub>-Y]<sup>-</sup>, где D = H, Me, NH<sub>2</sub>, OH, F, Cl [471].

могут указывать на их маятниковую (вырожденная изомеризация двух монохелатных форм, быстрая в шкале ЯМР), либо на мостиковую структуру [467-470]. Отметим, что в молекулах 40 и 44, судя по значениям  $\delta$ <sup>(29</sup>Si) (-1.1 и 5.8 м.д., соответственно), координация атомов кремния с карбонильным кислородом практически отсутствует.

Для выяснения условий, благоприятствующих нахождению *Si,Si*-замещённых *N,N*'-бис(силилметил)пропилен мочевин в бисхелатной форме, содержащей многоцентровую связь  $x - \frac{1}{5} - \frac{1}{5} - \frac{1}{5} + \frac{1}{5} - \frac{1}{5} + \frac{1}{$ 

Основные расчёты **45-53** с полной оптимизацией геометрии проводились методами B3LYP и MP2. Критические точки поверхности потенциальной энергии, отвечающие рассчитанным структурам, идентифицировались по числу ( $\lambda$ ) отрицательных собственных значений гессиана ( $\lambda = 0$  - минимум,  $\lambda = 1$  - седловая точка).

#### 8.1.1 Пространственная структура и энергетика

*N*,*N*-бис(силилметил)пропилен мочевины **U**, в принципе, могут существовать в трёх формах – нехелатной (**a**), моно-хелатной (**б**) и бис-хелатной (**в**), отличающихся координационным числом атомов кремния.



Согласно проведённым расчётам, формам (**a**) и (**б**) молекул **45-53** соответствуют минимумы на ППЭ ( $\lambda = 0$ ), тогда как бис-хелатная форма (**B**), в зависимости от природы заместителей X и Y, может быть либо минимумом ( $\lambda = 0$ ), либо переходным состоянием ( $\lambda = 1$ ) «флип-флоп»-перегруппировки [282,472]

(конкурентного взаимодействия двух силильных групп с карбонильной группой C=O). В табл. 8.1-8.3 приведены геометрические и энергетические характеристики наиболее значимых структур *N*,*N*-бис(силилметил)пропилен мочевин **45-53**.

Таблица 8.1 – Относительные энергии с учётом ( $\Delta E_{+ZPE}$ , ккал/моль) и без учёта ( $\Delta E$ , ккал/моль) ZPE поправки и число отрицательных собственных значений Гессиана ( $\lambda$ ) для молекул **45-53**, согласно данным методов B3LYP/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) (в скобках)<sup>*a*</sup>.

	Х	Y	$\Delta E$			$\Delta E_{+\mathrm{ZP}}$	E		λ		
			a	б	В	a	б	В	a	б	В
45	Cl	Me	5.0	0.3, <i>0.0</i> <sup>6</sup>	0.8	4.5	0.3, 0.0	0.5	0	0, 0	1
			(6.4)	(1.6), (0.0)	(1.9)						
47	Cl	Η	14.1	4.6	0.0	13.2	4.4	0.0	0	0	0
			(14.6)	(5.1)	(0.0)						
48	Cl	F	9.7	1.9	0.01, <i>0.0б</i>	9.3	2.1	0.0, 0.1	0	0	1,0
			(11.4)	(2.8)	(0.03), (0.0)						
46	Cl	Cl	5.0	0.00	4.3	4.6	0.0	3.8	0	0	1
49	Cl	Br	5.2	0.00	2.4	4.6	0.0	1.9	0	0	1
50	OH	Η	7.8	2.9	0.0	7.2	2.8	0.0	0	0	0
51	F	Н	13.8	4.8	0.0	13.0	4.5	0.0	0	0	0
			(14.6)	(5.6)	(0.0)						
52	Br	Н	13.9	4.1	0.0	13.1	4.0	0.0	0	0	0
53	Me	Н	3.6	1.4	0.0	3.2	1.3	0.0	0	0	0

<sup>*а*</sup> Энергии наиболее стабильных изомеров были приняты равными нулю. <sup>*б*</sup> Курсивом приведены данные для изомеров **456**<sub>ц</sub> и **48**<sub>васим</sub>.

*Нехелатные структуры* 45*a*-53*a*: Нехелатные структуры 45*a*-53*a* ( $\lambda = 0$ ) имеют симметрию  $C_s$  и характеризуются тетраэдрической конфигурацией связей у атомов кремния. Двугранный угол Si-C-N-C<sup>1</sup> в этих структурах попадает в интервал 95-108°. Уреидный шестичленный цикл CNCCCN (также, как и в изомерах **б** и **в**) находится в конформации конверта: атом C<sup>6</sup> выходит из плоскости C<sup>1</sup>-C<sup>4</sup>-C<sup>5</sup> в направлении, противоположном выходу атомов кремния, а степень пирамидальности двух атомов азота незначительна. Судя по значениям

разности полных энергий нехелатной **a** и хелатных форм **б** и **в** с учётом энергии нулевых колебаний ( $\Delta E_{a-\delta}$  и  $\Delta E_{a-\delta}$ ), существование рассматриваемых соединений в форме **a** практически исключается (см. табл. 8.1).

Таблица 8.2 – Некоторые структурные параметры<sup>*a*</sup> и степень пентакоординации атома кремния ( $\eta_e$ , %) устойчивых изомеров **47**, **48**, **51**, **52** по данным методов B3LYP/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) (курсив).

	$d_{ m SiSi}$	$d_{\rm Si^{1}O}$	$d_{\mathrm{X}^{1}\mathrm{Si}^{1}}$	$d_{\mathrm{C}^{1}=\mathrm{O}}$	$\angle XSi^1Y^{\delta}$	∠YSi <sup>1</sup> Y	$\angle C^1OSi^1$	$\angle Si^1C^2N^1C^1$	$\eta_{ m e}$
47a			2.091	1.231	107.8	109.7		-98.8	
			2.070	1.238	108.1	110.3		-97.3	
476		2.129	2.185	1.263	98.1	118.2	111.3	-4.2	86
		2.133	2.154	1.268	98.6	118.3	110.6	-6.9	85
47в	4.370	2.311	2.146	1.269	101.4	117.2	109.0	-7.2	72
	4.310	2.279	2.122	1.276	101.5	117.3	109.0	-9.3	73
<b>48</b> a			2.055	1.231	108.4	106.4		-108.1	
			2.032	1.238	108.6	106.7		-104.0	
48б		2.014	2.150	1.268	97.0	115.4	113.0	-2.2	90
		2.018	2.119	1.272	97.4	115.4	112.3	-3.0	90
48в	4.222	2.246	2.110	1.272	100.7	114.6	109.9	-4.5	75
	4.141	2.205	2.086	1.280	100.7	114.7	110.1	-6.3	77
<b>51</b> a			1.620	1.231	108.4	109.8		-102.6	
			1.625	1.237	108.3	110.7		-100.0	
516		2.216	1.649	1.255	101.7	117.4	110.5	-6.1	74
		2.191	1.657	1.263	101.2	117.7	110.0	-9.6	77
51в	4.440	2.344	1.640	1.264	103.6	116.6	108.7	-8.4	64
	4.346	2.297	1.648	1.272	103.0	117.1	108.9	-11.3	68
52a			2.238	1.231	107.7	109.8		-98.9	
526		2.123	2.339	1.263	97.7	118.3	111.4	-3.7	87
52в	4.331	2.294	2.297	1.269	101.1	117.3	109.2	-6.2	72

<sup>*а*</sup> Расстояния в ангстремах, углы в градусах. <sup>*б*</sup> Среднее значение углов  $X^1Si^1Y^1$  и  $X^1Si^1Y^2$ .

Таблица 8.3 – Некоторые структурные параметры<sup>*a*</sup> и степень пентакоординации атома кремния ( $\eta_e$ , %) устойчивых изомеров **45**, **46**, **49**, **50**, **53** по данным методов B3LYP/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) (курсив).

	$d_{ m SiSi}$	$d_{ m Si^1O}$	$d_{\mathrm{X}^{1}\mathrm{Si}^{1}}$	$d_{\mathrm{C}^{1}=\mathrm{O}}$	$\angle XSi^1Y^{\delta}$	∠YSi <sup>1</sup> Y	$\angle C^1 OSi^1$	$\angle Si^1C^2N^1C^1$	$\eta_{ m e}$
45a			2.120	1.239	107.2	112.9		-95.1	
			2.093	1.245	107.5	113.0		-96.2	
456		2.246	2.209	1.260	98.7	118.0	110.5	-3.5	88
		2.219	2.173	1.266	99.5	118.4	110.1	-6.2	86
45ճպ	5.005	2.441	2.174	1.257	100.8	117.6	107.5	1.4	79
		(2.731) <sup>e</sup>	(2.144)		(103.6)	(115.9)	(101.2)	(40.3)	
	4.803	2.338	2.151	1.266	100.4	118.5	108.4	0.5	82
		(2.643)	(2.118)		(103.4)	(116.8)	(101.2)	(44.7)	
<b>46</b> a			2.068	1.230	108.8	108.0		-103.5	
46б		2.037	2.164	1.268	97.3	116.5	113.0	-1.7	91
49a			2.073	1.231	109.2	109.4		-99.6	
49б		2.025	2.172	1.270	97.1	116.9	113.0	-4.4	92
50a			1.677	1.235	110.9	108.3		-105.5	
506		2.339	1.702	1.250	105.6	113.8	108.4	-14.5	60
50в	4.688	2.454	1.693	1.254	107.2	113.2	106.6	-18.6	50
53a			1.893	1.233	109.3	108.4		-98.0	
536		2.558	1.909	1.239	105.8	113.4	105.2	-21.6	41
53в	5.041	2.625	1.905	1.243	106.6	112.8	104.0	-28.0	35
	4.958	2.599	1.898	1.250	106.8	113.1	103.1	-36.2	35
1	1	1	1	1	1	1	1	1	

<sup>*а*</sup> Расстояния в ангстремах, углы в градусах. <sup>*б*</sup> Среднее значение углов X<sup>1</sup>Si<sup>1</sup>Y<sup>1</sup> и X<sup>1</sup>Si<sup>1</sup>Y<sup>2</sup>. <sup>*в*</sup> В скобках приведены структурные параметры для второго атома кремния

Монохелатные структуры 456-536: Попарно вырожденные монохелатные формы б и б' молекул 45-53 ( $\lambda = 0$ ), которые могут перегруппировываться друг в друга, содержат один пента- (обозначенный как Si<sup>1</sup>) и один тетракоординированный (Si<sup>2</sup>) атомы кремния. Они энергетически более предпочтительны (на 1.9-9.0 ккал/моль) нехелатных форм **a**. Однако только

молекулы **45**, **46**, **49** имеют исключительно маятниковое строение, т.е. **б** (**б**') являются их наиболее стабильными изомерами.



На ППЭ **45** было локализовано два монохелатных минимума, причём более низкий по энергии (на 0.28 ккал/моль) соответствует монохелату не с гош (**б**), а с цис (**б**<sub>ц</sub>) ориентацией связей Si<sup>2</sup>-C и C=O. По геометрическим параметрам (за исключением торсионного угла C<sup>1</sup>-N<sup>2</sup>-C<sup>3</sup>-Si<sup>2</sup>, равного 96.1° в **б** и 40.3° в **б**<sub>ц</sub>) эти конформеры практически не различаются.

Рассчитанные межъядерные расстояния Si<sup>1</sup>…O ( $d_{SiO}$ ) в **456-536** существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Si и O (3.62 Å) и заметно больше суммы ковалентных (1.83 Å). Это указывает на образование в них дополнительной координационной связи Si $\leftarrow$ O, замыкающей практически плоский хелатный цикл и увеличивающей к.ч. атома Si<sup>1</sup> до пяти. Судя по значению параметра  $\eta_e$  (см. табл. 8.2, 8.3), которое является промежуточным между свойственным тетраэдру ( $\eta_e = 0\%$ ) и «идеальной» ТБП ( $\eta_e = 100\%$ ), геометрия его полиэдра отвечает в большей степени (за исключением **53**) искажённой тригональной бипирамиде.

Изменения  $d_{\text{Si}^{1}\text{O}}$ ,  $\eta_{e}$  и  $\Delta E_{a-6}$  в ряду **476**, **506-536**, вызванные варьированием аксиального заместителя X (Y = H) являются согласованными (см. рис. 8.1) и ожидаемыми для (O-Si)монохелатов [3,9,10]. С увеличением нуклеофугности X (CH<sub>3</sub> < OH < F < Cl < Br) упрочняется связь Si<sup>1</sup>-O (уменьшается  $d_{\text{Si}^{1}\text{O}}$ ), возрастает степень пентакоординации Si<sup>1</sup> ( $\eta_{e}$ ) и устойчивость комплексов ( $\Delta E_{a-6}$ ). Напротив, в ряду **456-496** при варьировании экваториального заместителя Y (X = Cl) не наблюдается согласованности в изменениях  $d_{\text{Si}^{1}\text{O}}$ ,  $\eta_{e}$  и  $\Delta E_{a-6}$ . Тем не менее, повышение электроотрицательности Y (CH<sub>3</sub> < OH < Br < Cl < F) приводит, как и следовало ожидать, к сокращению обеих аксиальных связей X-Si<sup>1</sup> и Si<sup>1</sup>-O ТБП атома Si<sup>1</sup>. Экспериментально такой эффект иллюстрировался данными PCA на примере разнообразных (N-Si) и (O-Si)хелатов [473,474].



Рис. 8.1 – Взаимосвязь между степенью пентакоординации атома Si<sup>1</sup> ( $\eta_e$ ), устойчивостью комплексов ( $\Delta E_{a-6}$ ) и длиной связи Si<sup>1</sup>-O монохелатных форм **476**, **506-536** по данным метода B3LYP/6-31G(d).

Бисхелатные структуры 456-536: Судя по значениям  $\Delta E_{6-B}$  (табл. 8.1), молекулы 47, 50-53 находятся преимущественно в симметричной бисхелатной форме в, которая характеризуется пентакоординацией обоих атомов кремния и практически плоскими пятичленными гетероциклами SiCNCO.

На ППЭ **48** было обнаружено два очень близких по энергии изомера мостикового строения, первый – с эквивалентными (**B**,  $\lambda = 1$ ) и второй – с незначительно различающимися (**B**<sub>асим</sub>,  $\lambda = 0$ ) межъядерными расстояниями SiO ( $\Delta d_{SiO} < 0.05$  Å). Симметричная форма **48в** предпочтительней (на 0.1 ккал/моль) несимметричной **48в**<sub>асим</sub> только с учётом энергии нулевых колебаний.

Анкерные структуры 45в, 46в, 49в неустойчивы и относятся к переходному состоянию ( $\lambda = 1$ ) внутримолекулярной «флип-флоп» перегруппировки вырожденных монохелатных форм **б** $\rightleftharpoons$ **б**' 45, 46, 49. Однако соответствующие барьеры не высоки (< 4 ккал/моль). Поэтому молекулы 45в, 46в, 49в могут быть симметричны в динамическом смысле. Этот вывод согласуется с наблюдаемой в

эксперименте эквивалентностью ядер атома кремния в спектрах  $\text{ЯМР}^{29}\text{Si}$  **45**, **46** [467-470].

Изменение статуса мостиковой структуры от равновесной для **47в**, **48в**, **50в**-**53в** до переходной для **45в**, **46в**, **49в** объясняется особенностью потенциальной функции движения атомов кремния **45-53** относительно карбонильной группы. Такая функция,  $\Delta E^{d_{SiSi}} = f(q)$ , где  $E^{d_{SiSi}}$  – полная энергия изучаемых молекул при фиксированном межъядерном расстоянии Si<sup>1</sup>-Si<sup>2</sup>, а  $q = (d_{Si} \circ d_{Si} \circ)/2$  – антисимметричная координата, установлена методом MP2/6-31G(d)//HF/6-31G(d) на примере молекулы **47** (см. рис. 8.2).



Рис. 8.2 – Сечения поверхности потенциальной энергии молекулы **47** по координате  $d_{\text{SiSi}} = \text{const.}$ 

При относительно больших значениях  $d_{SiSi}$  (> 5 Å) зависимость  $\Delta E^{d(Si-Si)} = f(q)$  носит двухямный характер. Её минимумы отвечают монохелатным формам **б** и **б**', а переходное состояние – симметричной мостиковой структуре. При  $d_{SiSi} < 5$  Å наблюдается принципиальное изменение формы потенциала. Он становится одноямным, а изомер **в** анкерного строения является его минимумом.

Важно подчеркнуть, что представленные на рис. 8.2 сечения ППЭ по координате  $d_{siSi}$  = const являются типичными и для симметричных классических заряженных Н-мостиковых структур типа (A-H-A)<sup>‡</sup> [475-477].

К числу факторов, способствующих сокращению межъядерного расстояния Si-Si в форме в циклических мочевин **45-53**, а значит увеличивающих вероятность их нахождения в виде устойчивых внутримолекулярных комплексов, имеющих анкерное строение, можно отнести в первую очередь следующие:

Уменьшение размера экваториальных лигандов Y: По данным метода B3LYP/6-31G\* величина  $d_{SiSi}$  при варьировании Y в ряду **45в-49в** возрастает в следующей последовательности: F (**48в**: 4.22 Å) < H (**47в**: 4.37 Å) < Br (**49в**: 4.85 Å) < C1 (**46в**: 4.92 Å) < CH<sub>3</sub> (**45в**: 5.15 Å). Структуры **45в**, **46в**, **49в**, которые содержат в экваториальных плоскостях SiY<sub>2</sub> объёмные заместители CH<sub>3</sub>, Cl и Br,



выделяются относительно большими значениями d<sub>SiSi</sub> и не отвечают минимумам ППЭ. Заменяя одну экваториальную метильную группу у каждого атома кремния молекулы 45 менее объемным атомом водорода, мы получили структуру 54. Его бисхелатная форма соответствует

минимуму ППЭ, энергетически более выгодному (на 2.8 ккал/моль), чем монохелат 546. Симптоматично, что при замещении экваториальных атомов водорода в 47в на более электроотрицательные и больших размеров атомы фтора, наблюдается, судя по значениям  $\Delta E_{6-B}$ , значительное понижение стабильности соответствующей структуры 48в, несмотря на уменьшение  $d_{sisi}$ .

Переход от монохелатных **б** к бисхелатным **в** формам **45-53** сопровождается заметным удлинением ( $\Delta d_{\rm SiO} = d_{\rm SiO}^{\rm B} - d_{\rm SiO}^{\rm G}$ ) координационной связи Si-O и

уменьшением степени пентакоординации атомов кремния (см. табл. 8.2 и 8.3), при сохранении практически плоского характера пятичленного гетероцикла SiCNCO. Основной причиной этого являются, вероятно, присущие анкерным структурам репульсивные межэкваториальные взаимодействия Y-Y. Значения  $\Delta d_{\rm SiO}$  для молекул 47, 50-53 не превышают 0.2 Å, а для 45, 46, 49 они больше 0.4 Å. В ряду 45-53 минимальное изменение  $d_{\rm SiO}$  ( $\Delta d_{\rm SiO} = 0.06$  Å) при изомеризации  $\mathbf{6} \rightarrow \mathbf{B}$  отвечает молекуле 536 с наименее устойчивым монохелатом.

Увеличение электроотрицательности аксиального заместителя X: Предсказанная расчётами B3LYP/6-31G(d) последовательность изменения  $d_{SiSi}$  для бисхелатных форм 47, 50-53: 52в (4.33 Å) < 47в (4.37 Å) < 51в (4.44 Å) < 50в (4.69 Å) < 53в (5.04 Å) свидетельствует об уменьшении длины мостиковой связи Si $\leftarrow$ O $\rightarrow$ Si при увеличении нуклеофугности аксиального заместителя X (Me < HO < F < Cl < Br). Вместе с тем, устойчивость анкерных структур 47в, 50в-53в, судя по значениям  $\Delta E_{6-B}$  (табл. 8.1), повышается с ростом электроотрицательности (Me < HO < Br < Cl < F), а не нуклеофугности X, как для монохелатов 476, 506-536.

Увеличение донорных свойств карбонильной группы: Замещение одного атома водорода у углеродов  $C^4$  и  $C^5$  уреидного цикла CNCCCN бисхелата **47в** на  $\sigma$ -донорную группу SiH<sub>3</sub> приводит к сокращению межъядерного расстояния Si…Si на 0.110 Å (связи Si—O на 0.037 Å) и возрастанию его устойчивости относительно соответствующей формы **6** на 0.9 ккал/моль. При этом наблюдается также удлинение связи C=O (на 0.003 Å), соответствующее увеличению её донорной способности. Рассмотренный пример убеждает, что путём варьирования окружения карбонильной группы можно эффективно влиять на геометрию и стабильность анкерных форм молекул **45-53**.

Переход из газовой фазы в полярный раствор: Согласно данным SCRF B3LYP/6-31G(d) расчётов (табл. 8.4), воздействие полярной среды (с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon = 45$ ) приводит к существенному упрочнению мостиковой связи Si $\leftarrow$ O $\rightarrow$ Si (уменьшению  $d_{SiSi}$  и  $d_{SiO}$ ) в бисхелатах 47в, 48в и дальнейшей их стабилизации по сравнению с монохелатами 476 и 486. Разность

энергий неравновесных **в** и равновесных **б** форм соединений **45** и **46** в полярном растворе увеличивается относительно газофазной величины. Любопытно, что в нём, в отличие от газовой фазы, молекула **48** имеет преимущественно несимметричное  $\mathbf{B}_{асим}$  строение, а **45** – монохелатное с гош (**б**) ориентацией связей Si<sup>2</sup>-C и C=O.

Таблица 8.4 – Изменение мостиковых Si-Si ( $\Delta d_{SiSi}$ , Å) и связевых расстояний Si-O ( $d_{SiO}$ , Å) бисхелатных структур **45в-48в** и их устойчивости ( $\Delta \Delta E_{6-B}$ , ккал/моль) при переходе из газовой фазы (B3LYP/6-31G(d)) в полярный раствор (B3LYP/6-31G(d)-SCRF,  $\varepsilon = 45.0$ ).

	<b>45</b> (X = Cl,	<b>47</b> (X = Cl,	<b>48</b> (X = Cl,	<b>46</b> (X = Cl,
	Y = Me)	Y = H)	$Y = F)^a$	Y = Cl)
$\Delta d_{ m SiSi}$	-0.063	-0.229	-0.219	-0.148
$\Delta d_{ m SiO}$	-0.030	-0.103	-0.101, -0.097	-0.070
$\Delta\Delta E_{\mathbf{d}-\mathbf{b}}$	$-4.34^{6}$	1.48	1.22	-0.02

<sup>*a*</sup> Приведены данные только для несимметричной бисхелатной формы  $48B_{acum}$ , т.к. она в полярном растворе на 1.9 ккал/моль предпочтительнее симметричной 48B. <sup>*b*</sup> В полярном растворе монохелатный изомер **б**<sub>и</sub> энергетически менее выгоден (на 2.9 ккал/моль), чем **б**.

Таким образом, полярные среды обеспечивают стабилизацию устойчивых в газовой фазе анкерных структур *Si,Si*'-замещённых *N,N*'-бис(силилметил)пропиленмочевин и увеличивают барьер «флип-флоп» перегруппировки маятниковых.

Связи X-Si при пентакоординированном кремнии в ряду бисхелатов 47в, 48в, 50в-52в заметно длиннее, чем при тетракоординированном в нехелатах 47а, 48а, 50а-52а. Причём, чем меньше длина мостика  $d_{SiSi}$  в первых, тем больше различие между ними. Подобный эффект (антибатный характер взаимовлияния аксиальных связей) является типичным для соединений ТБП атома кремния и неоднократно наблюдался экспериментально [3,5,9,10,22,74].

Важным следствием взаимодействия двух электрофильных кремниевых центров в форме в (или одного в б) соединений 47, 48, 50-53 с карбонильным

кислородом является удлинение связи C=O на 0.01-0.04 Å<sup>33</sup>. Относительно большие величины  $\Delta d_{C=O} [\Delta d_{C=O} = d_{C=O}^{a} - d_{C=O}^{B(6)}]$  наблюдаются для структур 47в, 48в, 52в с наиболее прочными связями O—Si. По величине они не уступает известным для комплексов кислот Льюиса (например, AlCl<sub>3</sub>, AlH<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, BH<sub>3</sub> [470]) с карбонилсодержащими молекулами и свидетельствует о заметной активации связи C=O при образовании (O-Si)хелатных форм рассматриваемых мочевин. Понижение устойчивости 47в, 48в, 50в-53в (см. табл. 8.1-8.3) сопровождается, в принципиальном отличие от наблюдаемого для межмолекулярных комплексов [478], уменьшением, а не возрастанием валентного угла Si-O-C, описывающего подход кислотного центра к связи O=C.



Максимальное значение  $\Delta d_{C=0}$  (0.15 Å по данным B3LYP/6-31G(d) расчётов) наблюдается в дикатионе **55**. Он характеризуется и наиболее коротким контактом Si…Si ( $d_{SiSi} =$ Si…H 3.503 Å;  $d_{SiO} = 1.879$  Å) среди соединений, изучаемых в данной работе.

Представленные в табл. 8.1-8.3 результаты B3LYP/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) расчётов изомеров **а-в** молекул **45-48**, **51** и **53** находятся в хорошем взаимном согласии. Максимальное различие по величинам валентных и торсионных углов составляет не более 1° и 5°, соответственно, а по длинам связи (< 0.06 Å) оно достигается при оценке  $d_{\text{SiO}}$  и  $d_{\text{XSi}}$  гипервалентного аксиального фрагмента X-Si $\leftarrow$ O. Метод B3LYP/6-31G(d) по сравнению с MP2/6-31G(d), судя по значениям  $\Delta E_{a-6}$ ,  $\Delta E_{6-B}$  (без учёта поправки на ZPE), занижает (менее, чем на 1 ккал/моль) устойчивость хелатных форм **б** и **в**.

На примере молекулы **51** мы убедились, что увеличение размера базисного набора от 6-31G(d) до 6-311+G(d) в MP2 и B3LYP расчётах приводит к незначительному изменению оценок структурных и энергетических характеристик молекул **45-53**. По длинам связей, валентным углам и  $\Delta E_{6-B}$  оно составляет для B3LYP уровня теории: < 0.03 Å, < 2° и < 0.4 ккал/моль; для MP2: <

<sup>&</sup>lt;sup>33</sup> В открытой форме **а** значения  $d_{C=O}$  практически не зависят от природы X.

0.02 Å, < 2° и < 0.1 ккал/моль, соответственно. Отметим, что в базисе 6-311+G(d) по сравнению с 6-31G(d) количественное различие результатов MP2 и B3LYP расчётов **45-53** может уменьшиться. Действительно, для **51а**:  $d_{\text{SiO}}(\text{B3LYP})$  -  $d_{\text{SiO}}(\text{MP2})$  и  $\Delta E_{6-B}(\text{B3LYP})$  -  $\Delta E_{6-B}(\text{MP2})$  в базисе 6-31G(d) составляют 0.046 Å и 0.79 ккал/моль, а в 6-311+G(d,p) – 0.029 Å и 0.50 ккал/моль, соответственно.

# 8.1.2. Природа координационной связи Si←O в моно- и Si←O→Si в бисхелатных формах

На примере соединения 47 мы убедились, что в окрестности атома кислорода карбонильной группы нехелатных, моно- и бисхелатных изомеров 45-53 выделяются, как и в молекуле формамида [121], три максимума (критические точки (3,-3)) отрицательного лапласиана электронной плотности  $[-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})]$ . Первый из них, расположенный в межъядерной области С…О, для нас не очень интересен. Два других относятся к электронным парам (ЭП)<sup>34</sup>, которые могут взаимодействовать с атомами кремния. Электронные свойства этих максимумов в формах а-в заметно различаются (табл. 8.5). ЭП атома кислорода в структуре мостикового типа в более делокализованы по сравнению с однозначно несвязывающими (неподелёнными) ЭП (НЭП) нехелатного изомера а. Они характеризуются меньшей радиальной кривизной  $\mu_3$  и концентрацией электронной плотности  $\nabla^2 \rho$ , большей удалённостью от атома кислорода  $r_0$ . Это, согласно Бейдеру с соавт. [479], свидетельствует об их связывающем характере. В монохелатной форме 476 электронные свойства максимума 1 (см. табл. 8.5) близки к таковым в 47в, а свойства максимума 2 - в 47а. Обе ЭП в анкерной структуре и одна в маятниковой ориентированы строго в направлении на соответствующие им атомы кремния. Это видно из сравнения угла между электронными парами кислорода (1-О-2) и валентного угла Si<sup>1</sup>-O-Si<sup>2</sup> 47в и углов 1-O-C<sup>1</sup> и Si<sup>1</sup>-O-C<sup>1</sup> 476.

<sup>&</sup>lt;sup>34</sup> Наличие максимумов отрицательного лапласиана  $-\nabla^2 \rho$ , то есть областей локальной концентрации электронной плотности  $\rho$ , не является строгим доказательством существования реальных электронных пар (см. работу [121]).

Таблица 8.5 – Свойства ( $r_0$ , Å;  $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ ,  $e/a_0^5$ ;  $\mu_3$ )<sup>*a*</sup> двух максимумов отрицательного лапласиана плотности ( $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ ) и валентные углы между атомами и НЭП в окрестности карбонильного атома кислорода форм **a**-**b** молекулы **47**, определённые на MP2/6-31G(d) уровне теории.

	Максимумб	$r_0$	$-\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\rm c})$	$\mu_3$	1-О-2"	Si <sup>1</sup> –O–Si <sup>2</sup>	$C^{1}-O-1^{2}$	Si <sup>1</sup> –O–C <sup>1</sup>
a	1 (2)	0.639	5.629	637.6	147.9		106.1	
б	1 2	0.649 0.640	4.862 5.475	549.3 624.9	145.6		110.9 103.5	110.6
В	1 (2)	0.648	4.943	561.4	142.8	142.0	108.6	109.0

<sup>*a*</sup>  $r_0$  – расстояние от соответствующего максимума до атома кислорода,  $\mu_3$  – значение радиальной кривизны  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ . <sup>*b*</sup> Цифрой 1 обозначен максимум, расположенный со стороны Si1, а цифрой 2 – максимум со стороны Si2. <sup>*b*</sup> Валентный угол между электронными парами атома кислорода. <sup>*c*</sup> Валентный угол между атомами C<sup>1</sup>, О и одной НЭП атома кислорода.

В хорошо известной структурной модели Гиллеспи [120] постулируется меньший размер связывающих ЭП по сравнению с несвязывающими. Наглядное представление (см. рис. 8.3) о форме и размерах ЭП карбонильного кислорода в изомерах **а-в** молекулы **47** было получено путём выделения доменов функции электронной локализации (ELF) Бекке и Эджекомбе<sup>35</sup> в его окрестности. Из рис. 8.3 хорошо видно, что размер ЭП в анкерной форме заметно меньше, чем в нехелатной, а в монохелатной форме один локализационный домен (ориентированный по направлению к атому Si<sup>1</sup>) уменьшен относительно другого.

Результаты топологического анализа электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , рассчитанной методом B3LYP/6-31G(d) для устойчивых хелатных форм **45-53**, представлены в табл. 8.6. Они подтверждают бисхелатное строение **47в**, **48в**, **50в**-**53в** путём обнаружения двух связевых критических точек (3,-1) (ВСР) в межъядерной области O-Si<sup>1</sup> и O-Si<sup>2</sup> мостика Si…O…Si и двух кольцевых критических точек (3,+1) (RCP), расположенных в центре пятичленных гетероциклов SiCNCO. Монохелаты **456-536** характеризуются только одной ВСР SiO и одной RCP фрагмента SiCNCO. Показанный на примере молекулы **47** (рис.

<sup>&</sup>lt;sup>35</sup> Обзор анализа ELF дано в разделе 9.3, см также работы [356,357].

8.4) типичный молекулярный граф хелатных форм **45-53**, полученный при квантово-топологическом анализе электронного распределения, соответствует интуитивным представлениям об их структуре.



Рис. 8.3 – Домены функции электронной локализации (ELF = 0.86, волновая функция метода MP2(full)/6-31G(d)) в окрестности атома кислорода для нехелатной (а), моно- (б) и бисхелатной (в) форм молекулы 47.



Рис. 8.4 – Молекулярные графы монохелатного изомера б (слева) и бисхелатного в (справа) молекулы 47. Символом (■) обозначены связевые критические точки, символом (○) – циклические.

В ВСР(Si $\leftarrow$ O) маятниковых и анкерных изомеров **45-53** лапласиан электронной плотности [ $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ ] положителен, а плотность электронной энергии [ $E(\mathbf{r}_c)$ ] отрицательна (см. табл. 8.6). Аналогичные характеристики AIM типичны

для всех связей X-Si, известных в литературе (X = O, NH, C, Cl, Br), независимо от координационного числа (4, 5 или 6) атома кремния [86,93,100,220]. Связи с такими топологическими характеристиками [ $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c) > 0$  и  $E(\mathbf{r}_c) < 0$ ] относят [220,480,481] к промежуточному типу межатомных взаимодействий: они являются ионными, если судить по величине и положительному знаку  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$  в соответствующих ВСР, но ковалентными, основываясь на отрицательном знаке и абсолютной величине  $E(\mathbf{r}_c)$ .

Мы использовали критерии Кремера и Крака<sup>36</sup> [123-126], чтобы получить представление о природе связей Si $\leftarrow$ O в 45-53, т.е. определить, какой вклад, ионный или ковалентный, доминирует в этих связях. Соответствующий анализ топологических свойств BCP(Si $\leftarrow$ O) (см. табл. 8.6) свидетельствует, что связывание Si $\leftarrow$ O в хелатных структурах 45-53 (за исключением 50в) имеет высоко полярный, ковалентный характер. Взаимодействия O $\cdots$ Si в 50в, 536 и 53в можно отнести к ионному типу. Эти структуры характеризуются наибольшими значениями  $d_{sio}$  в ряду 45-53.

Структурам 47в, 48в, 50в-53в, по сравнению 476, 486, 506-536, свойственно меньшее по величине  $\rho(\mathbf{r}_c)$  и менее отрицательное  $E(\mathbf{r}_c)$  в ВСР(Si-O). Тем самым подтверждается сделанный выше (при сопоставлении значений  $d_{SiO}$ ) вывод об ослаблении связей Si-O при переходе от моно- к бисхелату.

В монохелатном изомере  $\mathbf{6}_{\mathbf{u}}$  молекулы **45** найдено две BCP(Si-O) (см. табл. 8.6). Однако их плотностные характеристики свидетельствуют об образовании ковалентной связи только между атомами О и Si<sup>1</sup>. Взаимодействие O····Si<sup>2</sup> имеет ионную природу.

На примере **51в** мы продемонстрировали, что размер базисного набора лишь незначительно влияет на значения  $\rho(\mathbf{r}_c)$  и  $E(\mathbf{r}_c)$ , используемые для определения природы связей с помощью критериев Кремера и Крака [123-126].

<sup>&</sup>lt;sup>36</sup> Согласно Кремеру с соавт. (см. работы [125,126]), связи Si $\leftarrow$ O характеризовались как слабые ковалентные, если  $\rho(\mathbf{r}_c)$  и  $E(\mathbf{r}_c)$  в BCP(Si-O) были больше некоторых граничных значений (около 0.2 e/Å<sup>3</sup> и -0.04 хартри/Å<sup>3</sup>, соответственно), и как ионные при меньших значениях  $\rho(\mathbf{r}_c)$  и  $E(\mathbf{r}_c)$ . Более строгие количественные критерии выбора граничных значений для  $\rho(\mathbf{r}_c)$  и  $E(\mathbf{r}_c)$  отсутствуют в литературе.

Таблица 8.6 – Электронная плотность [ $\rho(\mathbf{r}_c)$ ,  $e/Å^3$ ], лапласиан [ $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ ,  $e/Å^5$ ] и плотность электронной энергии [ $E(\mathbf{r}_c)$ , хартри/Å<sup>3</sup>] в связевых (3, –1) критических точках связей Si $\leftarrow$ O моно- и бисхелатных форм **45-53**, рассчитанные на B3LYP/6-31G(d) уровне теории.

	Х	Y	$\rho(\mathbf{r}_{c})$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\rm c})$	$E(\mathbf{r}_{c})$	характер связи <sup>а</sup>
456	Cl	Me	0.275	1.137	-0.09	слабо ковалент.
45ճպ	Cl	Me	0.203	1.087	-0.04	слабо ковалент.
			$0.132^{\circ}$	1.171	0.00	электростат.
47б	Cl	Н	0.325	2.077	-0.12	слабо ковалент.
47в	Cl	Н	0.240	1.222	-0.06	слабо ковалент.
48б	Cl	F	0.406	3.326	-0.16	слабо ковалент.
48в	Cl	F	0.274	1.034	-0.09	слабо ковалент.
466	Cl	Cl	0.407	2.799	-0.17	слабо ковалент.
49б	Cl	Br	0.416	3.047	-0.17	слабо ковалент.
506	OH	Н	0.234	1.190	-0.06	слабо ковалент.
50в	OH	Н	0.193	1.187	-0.03	электростат.
516	F	Н	0.281	1.455	-0.09	слабо ковалент.
51в	F	Н	0.226	1.243	-0.05	слабо ковалент.
			0.227 <sup>e</sup>	1.389	-0.05	слабо ковалент.
526	Br	Н	0.329	2.153	-0.12	слабо ковалент.
52в	Br	Н	0.247	1.259	-0.07	слабо ковалент.
536	Me	Н	0.170	1.096	-0.02	электростат.
53в	Me	Н	0.154	1.094	-0.02	электростат.

<sup>*а*</sup> Определялся, согласно количественным критериям Кремера и Крака [123-126]. <sup>*б*</sup> Данные для второго атома кремния. <sup>*в*</sup> Оптимизация геометрии и расчёт волновой функции проводились на B3LYP/6-311+G(d) уровне теории.

Принимая во внимание механизм образования (с участием неподелённой электронной пары донорного центра) связи Si←O в изучаемых молекулах, эта связь должна описываться как дативная или донорно-акцепторная [118,482]. С использованием широкого ряда межмолекулярных комплексов [235] было продемонстрировано изменение природы таких связей от ковалентной до ионной,

в зависимости от свойств донорного и акцепторного фрагментов. Представленные в табл. 8.6 результаты показывают, что аналогичная ситуация имеет место и для дативных связей Si←O в хелатных структурах **45-53**, согласно AIM критериям Кремера и Крака [123-126].

Как правило, относительно низкие значения  $\rho(\mathbf{r}_c)$  и  $E(\mathbf{r}_c)$  в критических точках (3,-1) дативных связей приводят к серьёзным проблемам при определении характера таких связей [93,481,483]. В связи с этим целесообразно использовать сильную сторону анализа ELF [356,357]. Примеры молекул **47в** и **53в** показывают, что ELF анализ и анализ, основанный на критериях AIM Кремера и Крака [123-126] (см. табл. 8.6), приводят к аналогичным выводам о характере связей Si $\leftarrow$ O в хелатах **45-53**. Действительно, валентный бассейн V(Si,O) в **47в** имеет дисинаптический характер, то есть, согласно Сильви с соавт. [357], ЭП атома карбонильного кислорода обобществляются между остовами атомов кремния и кислорода. Это свидетельствует о ковалентном характере связей Si $\leftarrow$ O в **53в** равен единице. В этом случае ЭП принадлежат только атому кислорода, и связи Si $\leftarrow$ O являются ионными.

Результаты NBO анализа **47в**, **50в-53в**, приведенные в табл. 8.7, дают орбитальное представление о донорно-акцепторном взаимодействии фрагментов C=O и XSiY<sub>2</sub> в анкерных структурах. Они свидетельствуют об участии обеих НЭП (НЭП1 и НЭП2) карбонильного кислорода в образовании мостика X-Si $\leftarrow$ O $\rightarrow$ Si-X. Увеличение акцепторных свойств связи Si-X (Si-CH<sub>3</sub> < Si-OH < Si-F < Si-Cl < Si-Br) в **47в** и **50в-53в** сопровождается уменьшением значений  $d_{SiO}$  и согласованным увеличением энергии взаимодействия неподелённых электронных пар кислорода с разрыхляющими орбиталями ( $\sigma^*_{SiX}$ ) связей Si-X ( $E_{HЭП,\sigma^*_{SiX}$ ) и степени небольшого по величине переноса электронной плотности с НЭП1 и НЭП2 на  $\sigma^*_{SiX}$  (рис. 8.5). Аналогичное поведение ранее было установлено для монохелатов с координационной связью Si $\leftarrow$ O (см. Главу 2 и работу [220]).

Таблица 8.7 – NBO характеристики  $(\Delta n(H \ni \Pi)^a, e; n(\sigma^*_{SiX})^{\delta}, e; E_{H \ni \Pi, \sigma^*_{SiX}}^{\ \ e}, ккал/моль)$  бисхелатов **47в**, **50в-53в**, полученные на HF/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) уровне теории.

x	v	$\Lambda n(H \Im \Pi 1)$	$\Lambda n(H \ni \Pi 2)$	$n(\sigma^* c x)$	$E_{\rm H \ni \Pi, \sigma^* SiX}$		
1	1	$\Delta n(11,5111)$	$\Delta n(110112)$	$n(0 S_{1X})$	НЭП1	НЭП2	
Br	Η	0.091	0.135	0.066	12.8	7.2	
Cl	Н	0.087	0.135	0.063	11.4	6.6	
F	Н	0.074	0.131	0.061	8.9	5.7	
OH	Н	0.063	0.129	0.051	7.0	4.6	
$CH_3$	Н	0.051	0.126	0.034	4.7	3.1	
	X Br Cl F OH CH <sub>3</sub>	X Y Br H Cl H F H OH H CH <sub>3</sub> H	XYΔn(HЭΠ1)BrH0.091ClH0.087FH0.074OHH0.063CH3H0.051	XYΔn(HЭΠ1)Δn(HЭΠ2)BrH0.0910.135ClH0.0870.135FH0.0740.131OHH0.0630.129CH3H0.0510.126	XY $\Delta n(H \ni \Pi 1)$ $\Delta n(H \ni \Pi 2)$ $n(\sigma^*_{SiX})$ BrH0.0910.1350.066ClH0.0870.1350.063FH0.0740.1310.061OHH0.0630.1290.051CH_3H0.0510.1260.034	X         Y $\Delta n(H \ni \Pi 1)$ $\Delta n(H \ni \Pi 2)$ $n(\sigma^*_{SiX})$ $\frac{E_{H \ni \Pi}}{H \ni \Pi 1}$ Br         H         0.091         0.135         0.066         12.8           Cl         H         0.087         0.135         0.063         11.4           F         H         0.074         0.131         0.061         8.9           OH         H         0.063         0.129         0.051         7.0           CH <sub>3</sub> H         0.051         0.126         0.034         4.7	

 ${}^{a}\Delta n(\text{H}\Theta\Pi) = 2 - n(\text{H}\Theta\Pi) - уменьшение населённости (n) орбитали электронной пары (H<math>\Theta\Pi1$  или H $\Theta\Pi2$ ) атома кислорода относительно населённости свободной пары (n = 2).  ${}^{o} n(\sigma^{*}_{\text{SiX}})$  - населенность разрыхляющей ( $\sigma^{*}_{\text{SiX}}$ ) орбитали связи Si-X.  ${}^{e}E_{\text{H}\Theta\Pi,\sigma^{*}_{\text{SiX}}}$  – рассчитанная во втором порядке теории возмущения энергия взаимодействия орбитали H $\Theta\Pi1$  и H $\Theta\Pi2$  атома кислорода с  $\sigma^{*}_{\text{SiX}}$ .

Значения  $E_{\rm HЭП,\sigma^*_{SiX}}$  для НЭП1 и НЭП2 заметно различаются. Это служит основанием при проведении качественного анализа условий электронной стабилизации бисхелатных форм *Si,Si*'-замещённых *N,N*'-бис(силилметил)пропиленмочевин ограничиться учётом взаимодействия орбиталей двух связей X-Si только с одной атомной орбиталью (AO) атома кислорода (НЭП1). Соответствующая этому случаю простая (по одной AO *p*-типа от каждого атома) корреляционная диаграмма образования MO  $\Psi_1$ - $\Psi_5$  пентады X-Si $\leftarrow$ O $\rightarrow$ Si-X представлена на рис. 8.6.

Образование связывающей МО  $\Psi_1$ , а также понижение (как следствие взаимодействия между НЭП1 и  $\sigma^*_{SiX}$  при реальном условии  $E_{HЭП,\sigma^*_{SiX}} > E_{HЭП,\sigma_{SiX}}$ , отметим, что для хелатных изомеров **45-53** по результатам NBO анализа  $E_{HЭП,\sigma_{SiX}}$ < 0.5 ккал/моль) двухузловой МО  $\Psi_3$  по сравнению с уровнем НЭП1 может обеспечить пяти-центровую шести-электронную (5с-6е) орбитальную стабилизацию мостиковых структур. Среди молекулярных орбиталей **45в-53в** действительно выделяются те, которые по своим амплитудам и узловым

свойствам отвечают композитным МО  $\Psi_1$ - $\Psi_5$  фрагмента X-Si $\leftarrow$ O $\rightarrow$ Si-X (см. рис. 8.6 и 8.7). Это было показано на примере молекулы 47в на HF/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) уровне теории.



Рис. 8.5 – Взаимосвязь между энергией взаимодействия орбитали НЭП1 атома кислорода с  $\sigma^*_{SiX}$  ( $E_{H \supset \Pi, \sigma^*_{SiX}}$ ), степенью переноса заряда от НЭП1 к  $\sigma^*_{SiX}$  ( $\Delta n$ (НЭП1)) и связевым расстоянием Si<sup>1</sup>-O ( $d_{SiO}$ ) для бис-хелатных структур **47**в, **50**в-**53**в согласно данным метода B3LYP/6-31G(d).



Рис. 8.6 – Формирование МО мостикового фрагмента X-Si $\leftarrow$ O $\rightarrow$ Si-X устойчивых анкерных структур *Si*,*Si*'-замещённых *N*,*N*'-бис(силилметил)про-пиленмочевин из орбиталей  $\sigma_{six}$ ,  $\sigma^*_{six}$  связей SiX и одной НЭП *p*-типа карбонильного атома кислорода.



Рис. 8.7 – Контурное изображение рассчитанных методом HF/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) молекулярных орбиталей фрагмента X-Si $\leftarrow$ O $\rightarrow$ Si-X структуры 47в, отвечающих реконструированным заполненным MO  $\Psi_1$ - $\Psi_3$ . Расстояние между последовательными контурами 0.01 бор<sup>-3/2</sup>. Для наглядности приведены только AO атомов X, Si и O.

Возможность существования внутримолекулярных комплексов кремния, содержащих многоцентровую связь Х-Si←O→Si-X, недавно была продемонстрирована нами также на примере ряда гипервалентных бензофенонов [484].

### 8.2. Комплексы sp<sup>2</sup>- гибридизованного атома кремния

Способность атома кремния увеличивать координационное число от четырех до пяти и выше за счет меж- и внутримолекулярной координации с Льюисовскими основаниями хорошо освещена в литературе для sp<sup>3</sup>гибридизованного атома кремния (см. Главу 1 и работы [1-4,10]). Намного

меньше известно об увеличении координационного числа у sp<sup>2</sup>-гибридизованного атома кремния.

Вопрос о строении и реакционной способности кремнийорганических соединений с двойной связью Si=C остается одним из наиболее острых и интересных в элементоорганической химии [485-489]. Первые представители соединений с ненасыщенным атомом кремния – силены (H<sub>2</sub>Si=CH<sub>2</sub>) были идентифицированы Гусельниковым и Фловерсом [490,491].

Вследствие чрезвычайно высокой реакционной способности двойной связи кремний-углерод, большинство известных силенов являются неустойчивыми соединениями, которые в конденсированной фазе можно наблюдать только с использованием техники матричной изоляции при сверхнизких температурах [485-489]. Кинетическая стабилизация силенов посредством стерической защиты связи Si=C объёмными заместителями и/или межмолекулярного И внутримолекулярного комплексообразования между высоко электрофильным sp<sup>2</sup>гибридизованным кремнием и n-донором (D) открыли широкие возможности их изучения при более мягких условиях и даже изоляции при температуре окружающей среды [485-489,492-503]. Чем выше стерическое экранирование двойной связи кремний-углерод или энергия комплексообразования, тем ниже скорость наиболее распространённых химических преобразований силенов: их циклодимеризации или олигомеризации.

Молекулярный внутримолекулярных дизайн комплексов силенов представляет особый интерес, поскольку хелатный эффект обычно упрочняет донорно-акцепторную (ДА) связь. Однако в настоящее время известно только донорно-стабилизированных несколько внутримолекулярно силенов. Это. дибензосилафульвен 56 [499] 1,2,2например, силеноподобный И трис(триметил)силены **57-60**, содержащие V двоесвязанного кремния хелатирующий лиганд «пинсерного» типа [500-503]. Структурная информация по комплексам 57-60 была получена методом РСА [500-503], строение 57, 59, 61 изучены *ab initio* и DFT методами [504,505].



Бисхелатные силены с пентакоординированным ненасыщенным кремнием до сих пор не описаны. Примечательно, что даже при использовании в качестве 2,6y тридентантного заместителя силенового атома кремния бис(диметиламинометил)фенильного Si лиганда атом остаётся тетракоординированным и образует ДА связь только с одним из атомов азота в 59 и 60 [501,503]. Попытка получения силена 62 с пентакоординированным атомом кремния из 5-хлор-1,1,4,6,9,9-гекса(триметилсилил)-5-винил-1,4,6,9-тетрааза-5силанонана 63 через циклоаддукт 64 не привела к ожидаемым результатам [506]. По мнению авторов, л-донорный эффект атомов азота, связанных с кремнием в структурах 62-64 является достаточным для ингибирования взаимодействия с другими донорами.



Методами HF, MP2 и B3LYP в базисе 6-31G(d) нами был изучен новый потенциально донорно-стабилизированный силаэтен – 1,1-*бис*[*N*-(диметиламино)ацетимидато]силен [Me<sub>2</sub>NN=C(Me)O]<sub>2</sub>Si=CH<sub>2</sub> (**65**).



Выбор этого объекта исследования не случаен. По сравнению с 2аминодиэтокси и «пинсерными» аминоарильными лигандами, использованными ранее для внутримолекулярной стабилизации силенов, группа Me<sub>2</sub>NN=C(R)O обладает более сильной хелатирующей способностью. Именно это свойство обеспечивает самую короткую внутримолекулярную связь N(sp<sup>3</sup>)→Si(sp<sup>3</sup>) для гипервалентных [*N*-(диметиламино)ацилимидато]силанов среди известных (N-Si)хелатных кремнийорганических соединений [10]. Более того, бис-замещение этой группой ведёт обычно к бисхелатированию нейтрального или положительно заряженного кремния [10,507-509]. Следовательно, можно было ожидать, что молекула 65 будет существовать не в нехелатной форме 65а, а скорее в 65б И лаже в бисхелатной 65в монохелатной формах с тетра-И пентакоординированным sp<sup>2</sup>-гибридизованным кремнием, соответственно. Для более глубокого понимания природы ДА-взаимодействия и структурных закономерностей в донорно-стабилизированных силенах и получения первой информации о структуре бисхелатных силенов представлялось интересным изучить 65а-в расчётными методами. В экспериментальном плане силен 65, в принципе, может быть генерирован путём [2+2]циклореверсии бис-1,1-[N-(диметиламино)ацетимидато]силациклобутана [Me<sub>2</sub>NN=C(Me)O]<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> [510].

## 8.2.1 Пространственное строение 1,1-бис[*N*-(диметиламино)ацетимидато]силена

Согласно проведённым расчётам, всем трём формам (а-в) силена 65 соответствуют минимумы на поверхности потенциальной энергии. Некоторые

геометрические параметры оптимизированных структур **65а-в** приведены в табл. 8.8, молекулярные геометрии этих соединений показаны на рис. 8.8.

		65a			656		65в		
	HF	MP2	B3LYP	HF	MP2	B3LYP	HF	MP2	B3LYP
Si <sup>2</sup> -C <sup>1</sup>	1.674	1.692	1.691	1.693	1.703	1.701	1.704	1.714	1.713
Si <sup>2</sup> -N <sup>8</sup>				1.988	1.954	2.031	2.187	2.063	2.140
Si <sup>2</sup> -N <sup>16</sup>							2.187	2.063	2.140
$Si^2-O^3$	1.628	1.661	1.653	1.710	1.763	1.733	1.715	1.796	1.772
$Si^2-O^{11}$	1.628	1.661	1.653	1.654	1.690	1.677	1.715	1.796	1.772
$C^1$ -Si <sup>2</sup> -O <sup>3</sup>	125.4	123.4	123.3	119.8	129.1	119.1	116.3	109.0	110.9
$C^1$ -Si <sup>2</sup> -O <sup>11</sup>	125.4	123.4	123.3	120.9	118.2	120.8	116.3	109.0	110.9
$O^{3}-Si^{2}-O^{11}$	109.2	113.1	113.4	107.3	101.7	108.4	127.4	142.0	138.1
$C^1$ -Si <sup>2</sup> -N <sup>8</sup>				123.8	114.4	123.8	111.6	117.4	115.6
$N^{8}-Si^{2}-N^{16}$							136.9	125.2	128.8
$N^8$ -Si <sup>2</sup> -O <sup>3</sup>				83.3	83.6	83.4	77.8	79.9	79.1
$Si^2-C^1-H^4$	121.5	120.7	121.2	123.1	123.4	122.8	122.1	121.7	122.0
$Si^2$ - $C^1$ - $H^{12}$	121.5	120.7	121.2	120.9	118.2	120.5	122.1	121.7	122.0
$H^{4}-C^{1}-H^{12}$	117.0	118.5	117.6	115.9	116.2	116.3	115.8	116.7	116.0
$H^4C^1Si^2O^3$	-1.3	-6.0	-5.8	27.4	45.5	30.9	-5.3	-2.5	-1.7
$C^{1}Si^{2}O^{3}C^{5}$	99.1	127.0	120.4	-141.6	-136.2	-139.4	-83.1	-88.2	-89.8
$C^1Si^2O^{11}C^{13}$	97.1	126.9	120.4	-51.0	-133.4	-86.4	-83.1	-88.2	-89.8
Si <sup>2</sup> O <sup>3</sup> C <sup>5</sup> N <sup>7</sup>	172.8		178.5	13.9	17.8	12.2	-24.5	-25.1	-22.3
Si <sup>2</sup> O <sup>11</sup> C <sup>13</sup> N <sup>15</sup>	174.0		178.5	-148.0	-115.8	-166.7	-24.5	-25.1	-22.3

Таблица 8.8 – Некоторые длины связи (Å) и углы (°) для **65а-в** по данным методов HF, MP2 и B3LYP (базис 6-31G(d)).



Рис. 8.8 – Молекулярная структура **65а-в** (большинство атомов Н опущено для наглядности).

Геометрия нехелатной формы 65а является типичной для обычных силенов без дополнительного связывания. Двоесвязанные атомы Si и C планарны, суммы валентных углов при них, Σ<sub>Si</sub> и Σ<sub>C</sub>, равны 360°. Двойная связь слегка скручена (на 1.3°, 5.8° и 6.0° по данным методов HF, B3LYP и MP2, соответственно). Две имидные группы занимают симметричные положения относительно плоскости SiO<sub>2</sub>. Полученная методом HF/6-31G(d) длина связи Si=C в 65а ( $d_{Si=C} = 1.674$  Å) меньше, чем в 1,1-диметилсилене (66) (1.696 Å [505]) и 1,1-диметоксисилене (67) (1.680 Å [505]), изученных тем же методом. Надёжность этих оценок очевидна из близкого согласия между предсказанными определёнными И методами микроволновой спектроскопии (1.692 Å [511]) значениями  $d_{\text{Si=C}}$  в **66**. Уменьшение

рассчитанных значений  $d_{Si=C}$  с увеличением электроотрицательности кремниевых заместителей при переходе от **66** к **67** и **65a** находится в согласии со структурными закономерностями, известными для силенов [103,512]. Большинство определённых методами B3LYP и MP2 значений связевых расстояний в **65a** (и также в **656,в**) длиннее рассчитанных методом HF. Исключение составляет координационная связь Si $\leftarrow$ N в формах **656** и **65в**. Она на MP2 уровне теории короче, чем по данным методов HF и B3LYP (табл. 8.8).

Для моно-(N-Si)хелатной формы **656** расчёты демонстрируют очень сильное взаимодействие N—Si между азотом одной из диметиламиновых групп и атомом кремния ( $d_{SiN} = 1.988$  Å (HF), 1.954 Å (MP2) и 2.031 Å (B3LYP)). Расстояние N—Si короче или сопоставимо с экспериментально найденными (PCA) для хелатных силенов **57-60** (2.004-2.069 Å [500-503]) и рассчитанными для внутримолекулярных комплексов **58** (HF/6-31++G(d,p): 2.096 Å, B3LYP/6-31++G(d,p): 2.175 Å), **59** (HF/6-31++G(d,p): 2.119 Å, B3LYP/6-31++G(d,p): 2.199 Å) и **61** (HF/6-31G(d): 2.126 Å) [504,505].

Образование внутримолекулярной связи Si—N ведёт к небольшому (на ~0.01-0.02 Å) удлинению связи Si=C и к искажению планарной структуры у атома кремния в сторону его тетраэдрической геометрии. Отклонение атома кремния из плоскости ОСО,  $\Delta_{Si}$ , составляет около 0.3 Å, значение  $\Sigma_{Si}$  равно 348° (для тетраэдрического атома сумма трёх валентных углов равняется 328.5°). Интересно, что двоесвязанный углерод остаётся неискажённым ( $\Sigma_{C} \sim 360^{\circ}$ ).

Аналогичные изменения геометрии координационного узла атома кремния наблюдались для ряда внутримолекулярно и межмолекулярно доноростабилизированных силенов [495-498,500-502,505]. Например, РСА данные для комплексов Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>)(SiMe<sub>2</sub>*t*Bu)·THF (**68**), (Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>)(SiMe<sub>2</sub>*t*Bu)·F (**69**) и Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>·NMe<sub>2</sub>Et (**70**) демонстрируют, что наибольшая тетраэдричность кремниевого атома ( $\Sigma_{Si} = 341.7^{\circ}$ ) присуща аддукту **69**, имеющему самый сильный нуклеофил [497]. Однако зависимость геометрии силеновых

комплексов от степени дополнительного связывания D—Si была скорее подразумеваемой, чем строго установленной.

Проследить закономерности изменения  $d_{Si=C}$  и  $\Delta_{Si}$  при образовании связи N $\rightarrow$ Si можно путём моделирования внутримолекулярной реакции (8.1) нуклеофильного присоединения к двойной связи Si=C в **65a**. Действительно, монохелат **65б** можно рассматривать как стабильный интермедиат, лежащий на реакционном пути, соединяющем предреакционное состояние **A**, в котором один из атомов азота занимает выгодное положение для атаки трёхкоординированного кремния, с продуктом **Б**, имеющим илидную структуру с тетракоординированным кремнием.



Путем сканирования внутримолекулярного расстояния Si…N ( $d_{SiN}$ ) в 656 с шагом 0.1 Å в диапазоне 2.3-1.7 Å ( $d_{SiN} = 1.7$  Å близко к нижней границе длины ковалентной связи Si-N), мы в рамках метода HF/6-31G(d) смоделировали участок пути такой реакции. При каждом фиксированном значении *d*<sub>SiN</sub> оптимизировались все остальные геометрические параметры. Полученные результаты однозначно свидетельствуют, что последовательное приближение к илидной структуре Б при укорочении d<sub>sin</sub> ведёт к пропорциональному удлинению двойной связи Si=C и увеличению пирамидальности кремния (см. рис. 8.9). Они аналогичны структурных корреляций квантовой установленным методами И химии закономерностям изменения геометрии координационного центра углерода карбонильных соединений в ходе их реакций с нуклеофилами [513,514].

Ряд экспериментальных и теоретических исследований свидетельствует, что координационная связь многих ТБП комплексов sp<sup>3</sup>-гибридизованного кремния (см. раздел 3.2 и работы [4,9,20,43-45]), а также силенового аддукта

 $H_2C=SiH_2 \cdot OMe_2$  (71) [498] и структур 58, 59 [504] короче в конденсированных средах, чем в газовой фазе. Применительно к донорно-стабилизированным силенам, это должно дать ощутимое различие между твёрдофазными и газофазными значениями их длин связи Si=C. Вопрос о том, может ли среда влиять на структуру хелата 656 и в какой степени, представлял значительный интерес.



Рис. 8.9 – Зависимость длины связи Si=C (*a*) и смещения атома кремния из плоскости CO<sup>3</sup>O<sup>11</sup> (*б*) хелата 656 от длины координационной связи Si←N по данным метода HF/6-31G(d).

Предполагается, что твёрдофазная геометрия ДА комплексов очень близка к их геометрии в полярном растворе [4,9,20,43-45,235]. Наши расчёты методами HF/6-31G(d) (модель сольватации SCRF) и MP2/6-31G(d) (модель сольватации C-PCM) предсказывают, что длины большинства связей монохелата **656** в полярном растворе (с диэлектрической постоянной  $\varepsilon$  = 45.0) должны быть почти такими же, как в газовой фазе (см. табл. 8.9). Соответствующие различия не превышают нескольких тысячных ангстрема, стандартный интервал для ковалентных связей [515-517]. Максимальное изменение ~0.01 Å на HF уровне теории (0.04 Å в SCI-PCM модели при величине изоплотности 0.001 ат.ед., 0.03 Å по данным C-PCM MP2) свойственно связи N $\rightarrow$ Si(sp<sup>2</sup>). Но даже эти значения в 30 - 40 раз меньше рассчитанного подобным способом для связи N $\rightarrow$ Si(sp<sup>3</sup>) в 1-фторсилатране, FSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (**1**в) (~0.3 Å [43]), и оцененного методом B3LYP/6-311+G(2df,p),

используя подход SCI-PCM, для связи О $\rightarrow$ Si(sp<sup>2</sup>) в комплексе H<sub>2</sub>C=SiH<sub>2</sub> · OMe<sub>2</sub> в растворе эфира (0.389 Å [498]). В соответствии с известными для различных ДА комплексов закономерностями [4,9,20,43-45,235], меньшие структурные изменения, вызванные средой, указывают на более прочную координационную связь в монохелате **656**.

Таблица 8.9 – Разность ( $\Delta d$ ) некоторых жидкофазных ( $\varepsilon$  = 45.0) и газофазных длин связей (Å) для структур 656 и 65в по данным методов HF/6-31G(d) (модель сольватации SCRF<sup>*a*</sup>) и MP2/6-31G(d) (жирный шрифт, модель сольватации C-PCM).

	$\Delta d$									
соединение	Si <sup>2</sup> =C <sup>1</sup>	Si <sup>2</sup> -N <sup>8</sup>	Si <sup>2</sup> -O <sup>3</sup>	$C^5 = N^7$	N <sup>7</sup> -N <sup>8</sup>					
656	0.003	-0.012	-0.002	0.000	0.001					
	0.006	-0.020	-0.006	-0.001	0.001					
65в	0.004	-0.011	0.001	0.001	0.000					
	0.011	-0.030	0.004	0.001	0.001					

<sup>*a*</sup> Онзагеровские радиусы для **656** (5.07 Å) и **65в** (5.34 Å) рассчитывались квантовохимически по методике, описанной в работе [224].

Расчёты бисхелатной формы **65в** дают первую информацию о возможной структуре силеновых комплексов, имеющих пентакоординированный кремний. Образование второй связи  $N \rightarrow Si(sp^2)$  в **65в** приводит к «втягиванию» атома кремния в плоскость СОО и к дальнейшему удлинению связи Si=C (табл. 8.8). Две конкурирующие связи  $N \rightarrow Si$  равны по величине и длиннее (на 0.199 на HF/6-31G(d) уровне теории и на 0.109 Å по данным методов MP2/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d)) единственной связи  $N \rightarrow Si$  в **65б**. Хелатные циклы в **65в**, как и в **65б**, имеют форму конверта. Атом кремния отклоняется из их плоскостей OCNN на 0.6 Å.

На первый взгляд, предсказанный расчётами кремниевый полиэдр в **65в** кажется необычным. В отличии от большинства пентакоординированных органосиланов, имеющих искажённую тригонально-бипирамидальную структуру [10], бисхелат **65в** имеет слегка искажённую квадратно-пирамидальную (КП)

геометрию координационного узла кремния с апикальным положением углерода и базальным расположением двух азотных и двух кислородных атомов. Подобный кремниевый полиэдр присущ только некоторым спиросиликатам [10,73] и, что более важно, бисхелатным органилбис[(*N*-диметиламино)имидато-*N*,*O*]силикониевым производным, {RSi[OC(R`)=NNMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (**72**) [507-509]. По сравнению с последними, у бисхелата **65в** более тупые (на 10-12°) углы NSiC и более острые (на 20-27°) углы NSiN. Интересно, что координационные связи двоесвязанного кремния в монохелате **65в** длиннее, чем у положительно заряженного кремния в соединении **72** (1.93-1.97 Å [507-509]). Расчёты методами SCRF HF/6-31G(d) и C-PCM MP2/6-31G(d) предсказывают, что геометрия бисхелата **656** в полярном растворе с диэлектрической постоянной  $\varepsilon$  = 45.0 близка к полученной для газовой фазы (см. табл. 8.9).

## 8.2.2. Электронная и молекулярно-орбитальная структура 1,1-бис[*N*-(диметиламино)ацетимидато]силена

Некоторые результаты топологического анализа электронной плотности  $\rho$  по Бейдеру [121,122] в соединениях **65а-в**, полученные на HF/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d) уровнях теории, приведены в табл. 8.10. В рамках теории AIM высокие значения рассчитанного параметра эллиптичности (HF:  $\epsilon = 0.778$  (**65a**), 0.584 (**656**) и 0.541 (**65в**)), указывают на двойной характер их связи Si=C, который уменьшается с увеличением координационного числа кремния. Напомним, что параметр  $\epsilon$  равен 0.45 для двойной связи C=C в этилене и близок к нулю для одинарных и тройных связей с цилиндрической симметрией [121,122]. О ковалентной природе связи Si=C безусловно свидетельствует отрицательное значение плотности электронной энергии  $E(\mathbf{r}_c)$  в соответствующей связевой критической точке, BCP(Si=C) (ионные связи характеризуются  $E(\mathbf{r}_c) > 0$ ) [123-126]. Судя по малой абсолютной величине  $E(\mathbf{r}_c)$  и положительному знаку лапласиана  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$  в BCP(Si=C), эта связь является сильно поляризованной.

Полученные результаты полностью отвечают общепринятым представлениям о природе связи Si=C в силенах [486-489,103].

Таблица 8.10 – Электронная плотность ( $\rho(\mathbf{r}_c)$ ,  $e/a_0^3$ ), лапласиан ( $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$ ,  $e/a_0^5$ ), эллиптичность ( $\epsilon$ ), плотность электронной энергии ( $E(\mathbf{r}_c)$ , хартри/ $a_0^3$ ) в связевых (3,-1) критических точках (ВСР) некоторых связей в **65а-в**, рассчитанные на HF/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d) (жирный шрифт) уровнях теории.

	BCP	ρ	$ ho(\mathbf{r}_{c})$		$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\rm c})$		$\epsilon$		$E(\mathbf{r}_{c})$	
	C <sup>1</sup> =Si <sup>2</sup>	0.153	0.148	0.689	0.589	0.778	0.720	-0.085	-0.086	
65a	$Si^2-O^3$	0.127	0.125	1.097	0.913	0.025	0.068	-0.011	-0.025	
	$C^1 = Si^2$	0.151	0.148	0.634	0.557	0.584	0.592	-0.086	-0.088	
656	$Si^2-O^3$	0.108	0.107	0.808	0.647	0.035	0.039	-0.011	-0.025	
	Si <sup>2</sup> -N <sup>8</sup>	0.074	0.075	0.279	0.143	0.147	0.166	-0.024	-0.034	
	$C^1 = Si^2$	0.150	0.147	0.612	0.536	0.541	0.564	-0.086	-0.087	
	$Si^2-O^3$	0.106	0.098	0.788	0.539	0.026	0.021	-0.011	-0.024	
65в	Si <sup>2</sup> -N <sup>8</sup>	0.050	0.061	0.116	0.065	0.430	0.133	-0.018	-0.029	
	$\mathrm{Si}^2$ -N <sup>16</sup>	0.050	0.061	0.116	0.065	0.430	0.133	-0.018	-0.029	

Бейдеровский анализ подтверждает наличие связывания  $N \rightarrow Si(sp^2)$  в соединениях **656** и **65в** путём обнаружения новых (отсутствующих в **65а**) критических точек: связевых точек (3,-1), BCP(N $\rightarrow$ Si), для связей N $\rightarrow$ Si и циклических критических точек (3,+1), RCP, хелатных циклов. Свойства BCP(N $\rightarrow$ Si) описывают связь N $\rightarrow$ Si как сильно поляризованную с заметным ковалентным взаимодействием. По сравнению с одинарной связью (например, Si-O), связи N $\rightarrow$ Si в **656** и **65в** характеризуются очень высокими значениями *с*. Это может свидетельствовать об участии  $\pi$ -компоненты связи Si=C в связывании N $\rightarrow$ Si. В то же время, данные, приведённые в табл. 8.10, указывают, что увеличение координационного числа кремния от 4 до 5 практически не оказывает влияния на природу связей Si=C и N $\rightarrow$ Si.

В топологии ELF [356,357] кратные связи Si=E (E = C, N, Si, P, S) проявляются в виде двух отчетливо различимых дисинаптических бассейнов [518]

с двумя слабо разделёнными максимумами выше и ниже оси Si-E и локальным минимумом на векторе Si-E. На рис. 8.10 показаны примеры локализационных доменов ELF для ряда простейших молекул с двойными связями у атома кремния [519].



Рис. 8.10 – Локализационные домены ELF для молекул H<sub>2</sub>Si=X (граничное значение ELF для изоповерхности приведено в скобках), полученные на HF/6-311++G(2d,p)//MP2/6-311++G(2d,p) уровне теории. Зелёным цветом показаны дисинаптические связующие бассейны, красным – остовные бассейны, светлозеленым – дисинаптические бассейны, окружающие атомы водорода. Моносинаптические бассейны НЭП обозначены голубым цветом.

Вид дисинаптических бассейнов V(Si,C) между остовами кремния и углерода трёх форм 1,1-бис[*N*-(диметиламино)ацетимидато]силена (рис. 8.11) свидетельствует, что связи Si=C в них обладают явно выраженным « $\pi$ характером». Суммарные населённости двух бассейнов (2*N*[V(Si,C)]) равняются 3.76, 3.82 и 3.80 в формах **65а, 65б** и **65в**, соответственно (табл. 8.11). Эти значения близки к 4.0, величине, ожидаемой для двух связывающих электронных пар, и являются характерными для кратных связей в подходе ELF [360].

Объёмы и населённости двух бассейнов V(Si,C) (над  $[V_1(Si,C)]$  и под  $[V_2(Si,C)]$  плоскостью Si=CH<sub>2</sub>) как в нехелатной **65а**, так и в бисхелатной **65в** структурах равны (табл. 8.11). Отметим, что форма соответствующих бассейнов в

нехелате **65а** практически совпадает со свойственной простому силену H<sub>2</sub>Si=CH<sub>2</sub> (см. рис. 8.10 и 8.11а).



Рис. 8.11 – Локализационные домены ELF фрагмента H<sub>2</sub>C=SiO<sub>2</sub>(N,N) молекул **65a** (*a*), **656** (*b*) и **65B** (*b*) (граничное значение ELF для изоповерхности 0.80), полученные на HF/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) уровне теории. Зелёным цветом показаны дисинаптические связующие бассейны, синим – остовные бассейны, жёлтым - дисинаптические бассейны, окружающие атомы водорода. Моносинаптические бассейны НЭП обозначены красным цветом.

Таблица 8.11 – Обьём (V) и населённость (N) для валентных дисинаптических бассейнов ELF связей Si=C в 65а-в, полученные на HF/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) уровне теории.

	basin	V	Ν
65a	V <sub>1</sub> (Si,C)	91.91	1.88
	V <sub>2</sub> (Si,C)	91.91	1.88
656	$V_1(Si,C)$	68.02	1.85
	V <sub>2</sub> (Si,C)	76.65	1.97
65в	$V_1(Si,C)$	58.48	1.90
	V <sub>2</sub> (Si,C)	58.51	1.90

Вовлечение НЭП атомов азота N<sup>8</sup> и N<sup>16</sup> во взаимодействие с  $\pi$ -системой связи Si=C при переходе от **65a** к **65в** приводит к уменьшению объёмов бассейнов V(Si,C) и увеличению их населённостей. В монохелатной форме **65б**, где только

один атом азота образует дополнительную связь с атомом кремния, бассейны V(Si,C) становятся неэквивалентными. Хотя населённость  $V_1(Si,C)$  (со стороны азота  $N^8$ ) при переходе от **65а** к **65б** уменьшается, суммарная населённость двух бассейнов V(Si,C) при этом увеличивается. В целом, вывод, полученный в рамках AIM анализа, о сохранении двойной связи Si=C в 1,1-бис[*N*-(диметиламино)ацетимидато]силене при комплексообразовании поддерживается результатами анализа ELF.

Последовательное удлинение связи Si=C при переходе от нехелата 65а к монохелату 656 и бисхелату 65в сопровождается, вопреки структурным закономерностям, известным для силенов [103], возрастанием её полярности,  $\Delta q =$  $q_{\rm Si} - q_{\rm C}$  ( $q_{\rm Si}$  и  $q_{\rm C}$  – заряды на атомах Si и C, соответственно). Соответствующие изменения в HF/6-31G(d) значениях  $\Delta q$  для хелатных структур 656 и 65в оценены в 0.17 и 0.26 е с использованием малликеновской методики расчёта зарядов и в 0.08 и 0.76 е в рамках подхода Бейдера, соответственно. Однако, сравнение квадратных корней отношений сумм квадратов коэффициентов у атомных орбиталей углерода кремния, образующих заполненные π MO И  $(r = [(\Sigma_i c_i^2(C))/(\Sigma_i c_i^2(Si))]^{1/2}$ , где сумма берётся по заполненным МО  $\pi$ -типа; i = 1 и 2 для нехелата 65а и бисхелата 65в, соответственно), указывает на меньшую πполярность связи Si=C в бисхелате 65в (r = 1.22), чем в нехелате 65а (r = 1.30). Возможно, именно уменьшение *п*-полярности связи Si=C ведёт к её удлинению при последовательном увеличении координационного числа в 65а-в. Между тем, соответствующие значения  $|E(\mathbf{r}_{c})/\rho(\mathbf{r}_{c})|$ , которые линейно связаны с электронной энергией связи [520], возрастают от 0.560 для 65а до 0.570 и 0.573 для 656 и 65в, соответственно, тем самым указывая на некоторое усиление связи Si=C. Интересно, что теоретическое изучение ряда Si-замещённых силенов с монодентантными заместителями R также показало заметное увеличение энергии  $\pi$ -связи Si=C при её удлинении [512].

На рис. 8.12а показано как, согласно расчетам методом HF/6-31G(d), можно представить схему формирования МО фрагмента N-Si=C формы 656 из

орбитали НЭП азота (n<sub>N</sub>) и МО  $\pi$ -типа связи Si=C в предреакционном состоянии A. Структура A ( $d_{SiN} = 3.00$  Å) строилась из 65а путём вращений атомных групп в одном из фрагментов SiOC(Me)=NNMe<sub>2</sub> по часовой стрелке на 42° и 52° вокруг связей Si-O и C-O, соответственно, проводимых без оптимизации геометрии. Орбитали  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$  монохелатной формы 656 найдены на основе анализа их амплитуд и узловых свойств.



Рис. 8.12 – (*a*) Схема формирования МО фрагмента C=Si-N монохелата **656** по данным метода HF/6-31G(d). (*б*) Диаграмма Уолша для трансформации **65в** от ТБП к КП структуре.

Среди заполненных молекулярных орбиталей анализ не обнаружил композитной МО, связанной исключительно с  $n_N, \pi^*{}_{Si=C}$  сопряжением. Важная стабилизирующая роль последнего заключается, вероятно, в значительном
уменьшении дестабилизирующего вклада от четырехэлектронного взаимодействия  $n_N, \pi_{Si=C}$ . Дальнейшее возрастание степени пирамидализации атома кремния,  $\Delta_{Si}$ , при сокращении расстояния Si-N (см. рис. 8.9), должно, в конечном счёте, разрушить  $\pi$ -связь Si=C и преобразовать связывающие орбитали  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  монохелата **656** в связывающую орбиталь связи N-Si и орбиталь неподелённой пары на углероде цвиттер-иона **Б**.

МО структура бисхелата **65в** более интересная. С учётом симметрии координационного центра C=SiO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, неподелённые пары двух атомов азота и  $\pi$ -компонента связи Si=C образуют три заполненные общие молекулярные орбитали. Рис. 8.126 даёт схематическую иллюстрацию и энергии этих орбиталей, рассчитанные методом HF/6-31G(d) для трансформирования гипотетической (с фиксированным углом NSiN, равным 180°) тригонально-бипирамидальной в реальную (полностью оптимизированную) квадратно-пирамидальную структуру **65в**. Существенно то, что применительно к фрагменту N $\rightarrow$ Si $\leftarrow$ N композитная орбиталь  $\varphi_3$  является полностью антисвязывающей как в ТБП, так и в КП геометриях. Можно видеть, что преимущество последней геометрии с меньшим углом NSiN (137°) обеспечивается, прежде всего, стабилизацией МО  $\varphi_3$  за счёт уменьшения степени неблагоприятного перекрывания между АО р-типа атомов Si и N.

Вышеприведённое простое описание связывания в фрагменте C=SiN<sub>2</sub> 65в пентакоординированного кремния бисхелата двоесвязанного можно классифицировать четырёхцентровое (4c-6e).шестиэлектронное как Принципиальное различие между последним и хорошо известной моделью 3с-4е аксиального связывания в ТБП комплексах sp<sup>3</sup>-гибридизованного атома кремния (см. раздел 1.3) заключается в разном числе электронов (2 и 0, соответственно), занимающих МО  $\varphi_3$ .

# 8.2.3. Относительные энергии моно-, бис- и нехелатной форм 1,1-бис[N-(диметиламино)ацетимидато]силена и природа донорной стабилизации

#### силенов

Расчёты предсказывают более высокую термодинамическую стабильность бисхелата **65в** по сравнению с нехелатом **65а** и, что более интригующе, даже с монохелатом **656**. Методом HF/6-31G(d) было установлено, что различие в энергии между хелатной и нехелатной формами ( $\Delta E$ ) составляет -32.4 ккал/моль для **656** и -36.3 ккал/моль для **65в**. Уточнение этих значений расчётами в точке на MP2/6-311G(d,p) уровне теории приводит к соответствующим значениям -39.8 и - 51.6 ккал/моль.

Оценка  $\Delta E$  с учётом ZPE поправки ( $\Delta E^{+ZPE}$ ) даёт для **656** и **65в**, соответственно, -26.8 и -31.3 ккал/моль на B3LYP/6-31G(d) уровне теории и -37.3 и -48.4 ккал/моль на MP2/6-31G(d) уровне. Расчёты в точке методом MP4/6-311G(d)//MP2/6-31G(d) изменили последние значения до -35.1 и -43.5 ккал/моль, соответственно.

Повышенная стабильность бисхелата **65в** по сравнению с монохелатом **656** сохраняется и при T = 298 K. B3LYP/6-31G(d) различия их энтальпий ( $\Delta H_{298}$ ) и свободных энергий ( $\Delta G_{298}$ ) равны -5.0 и -2.2 ккал/моль, соответственно, а MP2/6-31G(d) значения  $\Delta H_{298}$  и  $\Delta G_{298}$  составляют -11.5 и -9.9 ккал/моль, соответственно.

Для **656** и **65в** величины  $\Delta E$  являются мерой энергии их связей N $\rightarrow$ Si. Следовательно, рассчитанные значения  $\Delta E$  свидетельствуют, что энергия каждой из двух связей N $\rightarrow$ Si в бисхелате **65в** составляет примерно половину энергии единственной связи N $\rightarrow$ Si в **656**. Значение  $\Delta E$  для **656** почти в два раза больше, чем для силеновых комплексов **61** и (MeO)<sub>2</sub>Si=CH<sub>2</sub> · NH<sub>3</sub> [505] и, по меньшей мере, в четыре раза больше, чем энергия образования межмолекулярных координационных связей в комплексах Me<sub>2</sub>Si=CH<sub>2</sub> · NH<sub>3</sub> [505] и H<sub>2</sub>Si=CH<sub>2</sub> · OMe<sub>2</sub> [498].

Большая разница между энергиями образования координационной связи является очевидной причиной вышеупомянутого различия в чувствительности

геометрии комплексов **656** и  $H_2Si=CH_2$ ·OMe<sub>2</sub> к полярности среды. Для объяснения различия во влиянии среды на геометрию силена **656** и силатрана **1**в (слабом для первого соединения и сильном для второго) мы провели сравнение рассчитанной нами потенциальной функции деформации связи N $\rightarrow$ Si в **656** с известной для **1**в [43]. Обе функции, полученные методом HF/6-31G(d) путём сканирования потенциальной энергии этих соединений вдоль координаты N $\rightarrow$ Si, приведены на рис. 8.13. Более крутой потенциал в **656** демонстрирует, что деформация связи N $\rightarrow$ Si в этом соединении требует более высоких энергетических затрат. Таким образом, вышеприведённые энергетические оценки объясняют различие в степени влияния среды на длину координационной связи в соединениях **656**, **71** и **1**в.



Рис. 8.13 – HF/6-31G\* потенциальные функции деформации связи Si←N для монохелата **656** (Δ) и 1-фторсилатрана **1в** (□) [43].

Повышенную кинетическую стабильность меж- и внутримолекулярно донорно-стабилизированных силенов обычно объясняют высокими энергетическими затратами на диссоциацию связи D-Si на лимитирующей скорость стадии их реакции циклодимеризации [487]. Возможное альтернативное объяснение может состоять в стерических препятствиях и ориентационных нуклеофильной требованиях для атаки четырёхкоординированного (или пятикоординированного) кремния. Если развитая концепция реакционной способности силенов [103,486-489] справедлива И для ИХ комплексов,

дополнительная причина повышенного барьера димеризации последних может состоять в вышеупомянутой меньшей π-полярности их связи Si=C. Очевидно, что результирующий барьер не может превышать энергию активации процесса диссоциации связи D-Si. В противном случае, циклодимеризация донорностабилизированных силенов должна проходить через диссоциацию координационной Выяснение СВЯЗИ. истинного реакционного пути И относительного вклада стерических и электронных эффектов в кинетическую стабилизацию комплексов силена требует дальнейшего изучения.

Вне зависимости от возможного пути, стабильность, а также условия наблюдения изоляции донорно-стабилизированных И силенов зависят преимущественно от прочности связи D—Si. Это было ясно продемонстрировано Вибергом с соавт. [497], установившим повышение кинетической стабильности межмолекулярных комплексов силенов с увеличением нуклеофильности донора (и, следовательно, энергии комплексообразования). С этой точки зрения, обсуждаемые внутримолекулярные комплексы 656-в, несмотря на высокую полярность двойной связи Si=C, должны быть более кинетически стабильными, чем гипотетическое соединение 61 и внутримолекулярный аддукт 71, который наблюдали при низкой температуре [498]. Поэтому синтез 1.1-бис[*N*-(диметиламино)ацетимидато]силена должен представлять значительный интерес.

#### 8.3. Основные результаты

По данным методов B3LYP и MP2 существование изученных молекул Si,Siзамещённых *N*,*N*'-бис(силилметил)пропиленмочевин нехелатной форме В Их изомеры, практически исключается. бисхелатные содержащие электроотрицательные аксиальные (X = Cl, F, Br) и небольшого размера = H, F) лиганды (Ү экваториальные V атома кремния энергетически предпочтительнее (более чем на 2 ккал/моль) монохелатных. Анкерные структуры с объёмными заместителями ( $Y = CH_3$ , Cl, Br) отвечают переходным состояниям «флип-флоп» перегруппировки монохелатов маятникового строения. Замыкание

гетероциклов SiCNCO в моно- и бисхелатных формах осуществляется, по данным AIM и ELF анализа, слабыми ковалентными связями Si $\leftarrow$ O, причём в первых они прочнее, чем во вторых. Только две структуры (монохелатная форма с X = OH, Y = H и моно- и бисхелатные формы с X = Me, Y = H) характеризуются ионным характером связей Si $\leftarrow$ O. На орбитальном уровне связывание неизвестного ранее типа в пентаде X-Si $\leftarrow$ O $\rightarrow$ Si-X хелатов мостикового строения *Si*,*Si*'-замещённых *N*,*N*'-бис(силилметил)пропиленмочевин можно отнести к 5с-бе типу.

1,1-Бис[*N*-(диметиламино)ацетимидато]силен имеет три стационарных состояния, соответствующих его нехелатной и двум внутримолекулярно Nдонорно-стабилизированным формам, монохелатной и бисхелатной, с трёх-, четырёх- и пятикоординированным двоесвязанным кремнием, соответственно. При переходе от нехелата к моно- и бисхелату кремниевая структура трансформируется от планарной к искажённым тетраэдрической и квадратнопирамидальной, при этом двойная связь Si=C удлиняется и становится более полярной. Полученные методами HF, MP2 и B3LYP длины связи N-Si в монохелате короче, чем в бисхелате. В рамках теории AIM, связь N→Si в моно- и бисхелатах описывается как очень полярная, но с достаточным ковалентным характером. Результаты AIM и ELF анализа указывают на сохранение двойной связи Si=C в 1,1-бис[N-(диметиламино)ацетимидато]силене при переходе от нехелатной к моно- и бисхелатным формам. Анализ геометрии и МО структуры бисхелатного изомера свидетельствует о четырёхцентровом, шестиэлектронном (4с-6е) связывании кремния во фрагменте N<sub>2</sub>Si=C. Согласно проведённым оценкам, энергетическая предпочтительность моно- и бисхелатной форм изученного силена над нехелатной с учётом энергии нулевых колебаний составляет 26.8 и 31.3 ккал/моль на B3LYP/6-31G(d) уровне и 37.3 и 48.4 ккал/моль на MP2/6-31G(d) уровне. Результаты расчётов методами B3LYP, MP2 и MP4 позволяют предположить, что внутримолекулярной N-донорной стабилизации наблюдения 1,1-бис[*N*может быть достаточно для (диметиламино)ацетимидато]силена в относительно мягких условиях.

#### Глава 9. Методы и подходы

#### 9.1. Методика квантовохимических расчётов

Оптимизация геометрии и расчёт энергетических характеристик молекул в газовой фазе и в растворах проводились с использованием квантовохимических программ Gaussian [231,273,521], GAMESS US [230], Firefly [522], ORCA [523]. Для расчётов привлекались *ab initio* и DFT методы в различных базисах. Критические точки поверхности потенциальной энергии, отвечающие рассчитанным структурам идентифицировались по числу ( $\lambda$ ) отрицательных собственных значений гессиана ( $\lambda = 0$  - минимум,  $\lambda = 1$  - седловая точка). Молекулярно-орбитальный анализ проводился на хартри-фоковских волновых функциях.

При квантово-топологическом анализе электронного распределения по Бейдеру в рамках теории «Атомы в молекулах» (AIM) [121] использовались программы AIMPAC [524], MORPHY1.0 [525,526] и AIMALL [527].

АІМ оценка энергии [528] связи АВ (*E*<sub>AB</sub>) проводилась по хорошо апробированному [96,529-531] соотношению Эспинозы-Моллинса-Лекомта:

 $E_{\rm AB} = -V({\bf r}_{\rm c})/2,$  (9.1) где  $V({\bf r}_{\rm c})$  – плотность потенциальной энергии в связевой критической точке BCP(AB).

Функции электронной локализации (ELF) Bekke and Edgecombe [356,357] рассчитывались методом HF с использованием программного пакета TopMod [532-534] и визуализированы с помощью программы Molekel [535].

Молекулярные орбитали визуализировались с помощью программ PLTORB из пакета GAMESS [230], ChemCraft [536] и MOLDEN [537]. Анализ электронных заселенностей орбиталей по Малликену проводился с использованием программ GAMESS и Firefly.

Орбитали К-оболочки С, N, O и F, а также орбитали К- и L-оболочек Si держались замороженными во всех CCSD и OVGF расчетах.

Обозначение Метод 2//Метод 1, использованное в работе, предполагает, что расчет свойства был выполнен Методом 2 для структуры, оптимизированной Методом 1.

Индексы трёхцентрового связывания, ІАВС, определялись по уравнению:

$$I_{ABC} = \sum_{a}^{A} \sum_{b}^{B} \sum_{c}^{C} D_{ab} D_{bc}$$

где D – обобщённая левдиновская матрица плотности первого порядка, A, B, C – атомы, a, b, c – их AO) [219]. Методика расчёта  $I_{ABC}$  была реализована в оригинальной программе.

Степень пентакоординации атома кремния (его тригональной бипирамидализации),  $\eta_e$ , рассчитывалась по уравнению [461]:

$$\eta_e = [1 - \frac{120 - 1/3 \sum_{n=1}^{3} \theta_n}{120 - 109.5}] \times 100\%$$

где  $\theta_n$  - угол между экваториальными связями при атоме кремния.

В 1-(хлордиметил-силилметил)-2-пиперидоне и его Ge- и Sn-аналогах степень пентакоординации центрального атома характеризовалась также параметрами  $\eta_a$  [461]:

$$\eta_a = \frac{109.5 - \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{3} \theta_n}{109.5 - 90} \cdot 100\%,$$

где  $\theta_n$  – валентные углы между аксиальными и экваториальными связями атома М, и  $\eta_{\Omega}$ :

$$\eta_{\Omega} = (1 - \frac{2\pi - \Omega}{\pi}) \cdot 100\% ,$$

где  $\Omega$  – телесный угол, образованный тремя экваториальными связями центрального атома ( $\Omega = 2\pi$  соответствует  $\eta_{\Omega} = 100\%$ ;  $\eta_{\Omega} = 0\%$  при  $\Omega = \pi$ ).

Аналитическое представление пути реакции замещения  $S_N^2$  типа у Si<sup>IV</sup> было получено в нелинейной модели метода наименьших квадратов [259]. Применяемый подход основан на минимизации хи-квадрата ( $\chi^2$ ):

$$\chi^2 = (1/\nu) \sum_{i=1}^{N} [f(x_i) - y_i]^2$$
,

где  $(x_i, y_i)$  – координаты точек, соответствующих внутримолекулярным комплексам с к.у. ClSiC<sub>3</sub>O, при этом  $x = d_{SiO}$ , а  $y = d_{ClSi}$ ;  $f(x_i)$  – подобранная функция, описывающая эти точки, v = N - n – степени свободы, N – число точек и n – число коэффициентов параметров, использованных в регрессионном моделировании. Для оценки степени отклонения *ab initio* и DFT рассчитанных точек от функции f(x), описывающей реакционный путь, использовался параметр  $\chi^2$  при n = 0.

Относительная устойчивость протонированных форм карбатранов ( $\Delta E$ ) оценивалась как разность их полных энергий (E) с учётом энергии нулевых колебаний (ZPE). Сродство к протону (PA) атома азота рассчитывалось по формуле:

 $PA = \Delta E_{\Im \pi} - \Delta ZPE,$ 

где  $\Delta E_{3\pi} = [E(B) - E(BH^+)]$  и  $\Delta ZPE = [ZPE(B) - ZPE(BH^+)] - электронный вклад и вклад энергии нулевых колебаний в сродство к протону, соответственно. В здесь обозначает рассматриваемую молекулу и BH<sup>+</sup> - её протонированную форму. Значения <math>\Delta E$  и PA оценивались в рамках метода MP2 с геометрией и ZPE, полученными на MP2/6-31G(d) уровне теории и уточнялись MP4(SDQ(T))/6-311G(d,p) расчётом в точке.

Потенциалы окисления силатранов  $1 (E^0)$  рассчитывались по формуле (9.2) [538] с учётом экспериментальных данных (растворитель, электрод сравнения, температура).

$$E^{0} = \frac{\Delta G_{o\kappa}^{0}}{nF} + E_{SCE}, \qquad (9.2)$$

где n – число перенесённых электронов (n = 1 в нашем случае), F – константа Фарадея,  $E_{SCE}$  – абсолютный потенциал насыщенного каломельного электрода в ацетонитриле ( $E_{SCE} = -4.67$  В) [386],  $\Delta G_{o\kappa}^0$  – разность свободных энергий Гиббса молекулы и её катион-радикала в растворе CH<sub>3</sub>CN при 298 К с поправкой на интегральную теплоемкость свободного электрона (0.752 ккал/моль) [385,386,539].

При оценке  $\Delta G_{o\kappa}^0$  и относительной устойчивости изомеров **1**<sup>•+</sup> (разности их свободных энергий Гиббса,  $\Delta G_{\kappa-d}^0$ ) использовали MP2//B3PW91 и MP2//MP2 уровни теории с базисными наборами 6-311G(d,p), 6-311G(2d,p), и, в отдельных случаях, 6-311++G(3df,3pd).

В литературе было предложено выделять газофазный и сольватационный вклады в  $\Delta G_{o\kappa}^0$  (9.2), используя выражения (9.3) [385] и (9.4) [386]. Первый рассчитывается на высоком уровне теории, а второй – на более низком.  $\Delta G_{o\kappa}^0 = \Delta G_{ca3}^{0}$  (CBS-QB3) +  $\Delta \Delta G_{ca3}^{0}$  (SMD M06-2X/6-31G(d)) (9.3)

 $\Delta G^{0}_{ok} = \Delta G^{0}_{cas}(G3(MP2)-RAD) + \Delta \Delta G^{0}_{cons}(C-PCM HF(или B3LYP)/6-31+G(d))$  (9.4)

Здесь  $\Delta G_{2a3}^{0}$  - разность свободных энергий Гиббса КР и нейтральной молекулы в изолированном состоянии при T = 298 K, а  $\Delta \Delta G_{cons}^{0}$  – разность их энергий сольватации в растворе CH<sub>3</sub>CN. Сообщалось, что средняя абсолютная ошибка в  $E^{0}$ , рассчитанных по (9.3), составляет 0.13 В [385] и 0.07 В [386] при использовании (9.4). Это обстоятельство побудило нас апробировать подходы (9.3) и (9.4) на внутримолекулярных комплексах **1**, геометрия которых, в отличие от ранее рассмотренных объектов [385,386], аномально чувствительна к эффекту среды и, тем самым, к методам её расчёта (см. Главу 1).

В качестве статистического критерия для оценки качества расчета тех или иных параметров (потенциалов окисления, констант ИСТВ магнитных ядер) использовалось значение средней абсолютной ошибки (*MAE*), определяемое по формуле:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left| x_i^{_{jKCN}} - x_i^{_{meop}} \right|$$
(9.5)

где  $x_i^{3\kappa cn}$  и  $x_i^{meop}$  обозначают, соответственно, экспериментальное и рассчитанное значение соответствующего параметра, *n* - число сопоставляемых параметров.

Теоретические фотоионизационные огибающие для нейтральных молекул силатранов (Глава 4) были получены путём конволюции вертикального OVGF спектра с двумя типами Гауссовых функций. Функции первого типа аппроксимируют экспериментальное разрешение и имеют fwhm (полную ширину на половине максимума), равную 0.5 эВ для всех переходов. Функции второго типа отвечают за индивидуальную колебательную ширину переходов и имеют значения fwhm, равные параметрам их колебательной ширины,  $\Delta_i$ .

Теоретические фотоэлектронные спектры дипольно-связанных анионрадикалов моделировались методом Франка-Кондона [428,429], реализованным в программе Gaussian 09, используя стандартные параметры, которые включают конволюцию MP2/B2(s) спектра с Гауссовыми функциями со значениями полной шириной на половине максимума (fwhm) 270 см<sup>-1</sup>.

Для получения базисного набора B2 к базису 6-311++G(d,p) для каждого атома добавляются дополнительные диффузионные функции. Они сгенерированы следующим образом: s и p функции для O, N, C, F и Si получают путём деления экспонент наиболее диффузных функций базиса 6-311++G(d,p) на 3, а на каждый атом водорода добавляются s и p функции с экспонентами 0.001 [424]. Базис B2(s) отличается от B2 тем, что на каждый H добавляется не две функции s и p, а только одна s типа.

Базисные наборы aug-cc-pVDZ+5s5p(H3), aug-cc-pVDZ+5s5p4d(N) и aug-ccpVDZ+5s5p4d(H3N) строились путём добавления к базису aug-cc-pVDZ набора диффузионных функций, центрированных на положительном конце молекулярного диполя 1а и 1в, т.е. на фрагменте  $N(CH_2)_3$ : (a) aug-ccpVDZ+5s5p4d(N) и aug-cc-pVDZ+7s7p8d(N) – наборов, соответственно, из пяти s, пяти р, четырёх d функций и семи s, семи р, восьми d функций только на атоме азота; (б) aug-cc-pVDZ+5s5p( $H_3$ ) – набора 5s5p функций только на трёх концевых атомах водорода; (в) aug-cc-pVDZ+5s5p4d(H<sub>3</sub>N) – наборов 5s5p4d функций на атоме азота и 5s5p функций на трёх атомах водорода. Значения экспонент в наборах 5s5p4d и 7s7p8d рассчитывались в соответствии с рекомендациями Скурского с соавт. [167,186,198]. При этом мы использовали уравновешенные базисные наборы [167], для которых знаменатель геометрической прогрессии был принят равным 3.2. Для каждой симметрии (s,p или d) мы начинали строить экспоненты дополнительных диффузионных функций от наименьшей экспоненты той же симметрии, включённой в базисный набор aug-cc-pVDZ для атомов азота и

водорода. Для 5s5p4d набора на атоме азота мы получили наименьшие экспоненты, равные  $1.825 \times 10^{-4}$ ,  $1.672 \times 10^{-4}$  и  $2.193 \times 10^{-3}$  а.е., для s, р и d симметрий, соответственно. Для 7s7p8d набора они оказались равными, соответственно,  $1.782 \times 10^{-5}$ ,  $1.633 \times 10^{-5}$  и  $2.092 \times 10^{-5}$  а.е. Для 5s5p набора на атомах водорода наименьшие экспоненты были взяты равными  $8.863 \times 10^{-5}$  и  $4.202 \times 10^{-4}$  а.е., для s и р симметрии, соответственно.

Вертикальная энергия отщепления электрона (VDE), непосредственно измеряемая методом анионной фотоэлектронной спектроскопии, оценивалась теоретически как разность полных энергий нейтральной молекулы и её анион-радикала (обе при равновесной геометрии анион-радикала). Адиабатическое сродство к электрону (AEA) вычислялось как разность полных энергий нейтральной системы и её анион-радикала с их собственными равновесными геометриями с учётом вклада от энергии нулевых колебаний.

#### 9.2. Обзор теории атомов в молекулах (AIM)

Согласно Бейдеру [121,122], топология плотности электронного заряда  $\rho(\mathbf{r})$ является точным картированием химических концепций: атома, связи и структуры. Принципиальные топологические свойства выражаются через так называемые критические точки (СР), где градиент электронной плотности равен нулю. Тип СР определяется числом ненулевых собственных значений гессиана (значений кривизны) и суммой их знаков. Положения ядер топологически ведут себя как локальные максимумы в  $\rho(\mathbf{r})$ . Наличие химической связи между двумя атомами проявляется в появлении связевой критической точки (ВСР) в пространстве между этими атомами. ВСР характеризуется двумя отрицательными значениями кривизны ( $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ) и одним положительным ( $\lambda_3$ ) и обозначается как ВСР(3,-1). Каждая ВСР(3,-1) порождает пару градиентных путей, начинающихся на ней и заканчивающихся на соседних силовых центрах (т. е. ядрах). Вдоль образованной таким образом линии атомного взаимодействия (или связевого пути)  $\rho(\mathbf{r})$  максимальна по сравнению с любой соседней линией. Эллиптичность

связи ( $\varepsilon$ , равная  $\lambda_1/\lambda_2 - 1$ , где  $|\lambda_2| < |\lambda_1|$ ) позволяет судить об анизотропии распределения электронной плотности в связи за пределами связевого пути. По значению  $\rho(\mathbf{r}_c)$ , Лапласиана электронной плотности  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$  и локальной плотности электронной энергии  $E(\mathbf{r}_c)$  в ВСР можно судить о природе соответствующей ей связи. Отрицательное значение  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$  указывает на повышение концентрации электронной плотности в СР, а положительное - на понижение. Знак  $E(\mathbf{r})$  определяет - является ли концентрация заряда в данной точке стабилизирующей ( $E(\mathbf{r}) < 0$ ) или дестабилизирующей ( $E(\mathbf{r}) > 0$ ). Большая величина  $\rho(\mathbf{r}_c)$  при  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c) < 0$  и  $E(\mathbf{r}_c) < 0$  свидетельствует об образовании ковалентной связи, т. е. взаимодействии с обобществлением электронной пары. При малом значении  $\rho(\mathbf{r}_c)$  при  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c) > 0$ ,  $E(\mathbf{r}_c) > 0$  имеет место взаимодействие закрытых оболочек (или ионное). При среднем значении  $\rho(\mathbf{r}_c)$  и  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c) > 0$ величина  $E(\mathbf{r}_c)$  превышает по абсолютной величине плотность кинетической энергии  $V(\mathbf{r}_c)$  превышает по абсолютной величине плотность кинетической

$$E(\mathbf{r}_{\rm c}) = V(\mathbf{r}_{\rm c}) + G(\mathbf{r}_{\rm c}) = G(\mathbf{r}_{\rm c}) - (\hbar^2/4m) \cdot \nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\rm c}).$$
(9.6)

В этом случае рассматриваемую связь относят к промежуточному типу межатомного взаимодействия. Согласно критериям, сформулированным Кремером и Крака [123-127], такая связь является слабой ковалентной, очень полярной. Появление циклической критической точки (RCP, (3,+1)) указывает на образование цикла из связевых путей, а клеточной CP (CCP, (3,+3)) – на наличие клетки.

Функция отрицательного лапласиана плотности электронного заряда,  $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ , определяет области пространства, в которых электронная плотность локально концентрируется ( $L(\mathbf{r}) > 0$ ) и деконцентрируется ( $L(\mathbf{r}) < 0$ ). Эта функция демонстрирует, без обращения к какой-либо орбитальной модели или модельному состоянию, существование локальных концентраций электронного заряда как в связывающих, так и в несвязывающих областях атома в молекуле. Число, положение, относительные размеры связывающих и несвязывающих

концентраций заряда в валентной оболочке атома в молекуле, определяемых лапласианом  $L(\mathbf{r})$ , находятся в общем согласии с соответствующими свойствами, которые приписываются связывающим и несвязывающим электронным парам в моделях электронной структуры (в частности, в модели VSEPR (отталкивания электронных пар валентной оболочки) Гиллеспи [119,120]).

#### 9.3. Обзор анализа функции электронной локализации (ELF)

Функция электронной локализации (ELF) была введена Бекке и Эджкомбом как «простая мера локализации электронов в атомных и молекулярных системах», что позволило выделить области пространства, связанные с различными электронными парами [356-358]. Она определяется выражением:

$$ELF = \frac{1}{1 + (D_{\sigma}/D_{\sigma}^{0})^{2}},$$
(9.7)

где  $D_{\sigma}$  и  $D_{\sigma}^{0}$  - кривизны плотности электронной пары для электронов с одинаковым спином (Ферми дырки) у реальной системы и однородного электронного газа с той же самой плотностью, соответственно. Оригинальная формула для ELF основана на разложении в ряд Тейлора сферически усредненной условной плотности вероятности пары с одинаковым спином найти электрон близко к эталонному электрону с тем же спином.

Определение (9.7) дает величину ELF от 0 до 1 с большими значениями, когда два электрона с антипараллельными спинами спарены в пространстве и с маленькими значениями в областях между электронными парами. ELF = 1 соответствует полной локализации электронов.

Учитывая скалярный характер функции ELF, анализ её градиентного поля дает аттракторы этой функции (локальные максимумы) и соответствующие им бассейны (домены). Существует два типа бассейнов: остовные, обозначенные символом С(атомный символ), и валентные V(список атомов). Валентные бассейны характеризуются синаптическим порядком - количеством остовных бассейнов, с которыми они имеют общую границу. Соответственно, их можно классифицировать как моно-, ди- и полисинаптические, соответственно, для

одиночной пары, двухцентровой и полицентрической областей связывания. Моносинаптические бассейны являются не связывающими, тогда как ди- и полисинаптические бассейны связывающие, соответствуя взаимодействиям с обобществлением электронов.

Согласно Силви с соавт. [357], анализ ELF дополняет теорию AIM Бейдера. Поля  $L(\mathbf{r})$  и ELF гомеоморфны относительно числа и пространственного положения доменов локализации электронов, которые они определяют.

## 9.4. Метод структурных корреляций

Метод структурных корреляций (МСК), предложенный Бюрги и Деницем [237-240], широко используется для решения разнообразных задач химической динамики [9,54,55,60,61,236-246]. В рамках МСК моделирование химических превращений осуществляется совокупностью равновесных кристаллических структур комплексов, содержащих общий фрагмент (координационный узел), идентичный реакционному центру. Последовательное искажение или статическая деформация к.у., которую молекулярный фрагмент демонстрирует коллективно в зависимости от изменения его внутримолекулярного окружения, отражает перестройку, которой подвергался бы такой фрагмент вдоль данной координаты реакции. Образно говоря, каждое соединение из этого ряда рассматривается как «замороженная» точка, расположенная на изучаемом реакционном пути.

В рамках метода Бюрги-Деница взаимосвязь структурных корреляций с реакционными профилями выражается в гипотезе структурной корреляции. Эта гипотеза утверждает, что если корреляция может быть найдена между двумя или более независимыми параметрами, описывающими структуру данного фрагмента во множестве окружений, то соответствующая корреляционная функция картирует путь минимальной энергии в соответствующем параметрическом пространстве [540].

## 9.5. OVGF подход и формализм линейного вибронного связывания

OVGF принадлежит к числу методов электронного пропагатора [347]. Он собой полезный представляет инструмент для расчета параметров фотоэлектронных спектров. В этом методе решения Хартри-Фока используются в качестве нулевого приближения. а многочастичная теория возмущений применяется для получения уравнений, которые дают энергии ионизации, учитывающие корреляционные и релаксационные эффекты.

Формализм линейного вибронного связывания (ЛВС) [348] использует вибронный Гамильтониан в форме:

$$H = H_0 + E_i + \sum_{s \in a_1} k_s^i Q_s$$
(9.8)

который описывает переходы от нулевого колебательного уровня электронного основного состояния,  $|\Psi_0^N\rangle$ , к колебательному множеству катионных конечных состояний,  $|\Psi_i^{N-1}\rangle$ . Третий член в правой части выражения (9.8) возникает из разложения потенциальной энергии в ряд Тейлора, используя линейные члены в полносимметричных ( $a_1$ ) нормальных координатах,  $Q_s$ , основного состояния<sup>37</sup> [347]; коэффициенты разложения,  $k_s^i$ , - это так называемые диагональные константы вибронного связывания.  $H_0$  - колебательный Гамильтониан основного электронного состояния, описывающий невзаимодействующие гармонические осцилляторы с частотами  $a_s$ :

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_s \omega_s \left( \frac{\partial^2}{\partial Q_s^2} + Q_s^2 - 1 \right)$$
(9.9)

В Гамильтониане  $H_0$  колебательная энергия основного состояния берется за начало отсчета энергетической шкалы. Константы связывания,  $k_s^i$ , вертикальные энергии ионизации (IE),  $E_i$ , и частоты  $\omega_s$  представляют собой параметры формализма, и их необходимо определить надлежащим способом. Поскольку

<sup>&</sup>lt;sup>37</sup> Безразмерные нормальные координаты,  $Q_s$ , получаются из координат Вильсона [541] умножением на  $\sqrt{\omega_s}$ , где  $\omega_s$  - колебательная частота основного состояния для моды  $v_s$ .

соответствующая спектральная функция не представляет интереса для настоящего качественного изучения, мы вводим здесь только второй спектральный момент:

$$\Delta_i = 2(2\ln 2)^{1/2} \left( \sum_{s \in a_1} (k_s^i)^2 \right)^{1/2}, \tag{9.10}$$

который можно использовать как меру колебательной ширины электронной полосы. Диагональная константа связывания,  $k_s^i$ , входящая в вышеприведенные выражения, может быть определена с помощью уравнения [348]:

$$k_s^i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\partial E_i}{\partial Q_s} \right)_0 \tag{9.11}$$

где производная от энергии ионизации  $E_i$  по безразмерным нормальным координатам  $Q_s$  берется при равновесной геометрии электронного основного состояния. Константы связывания,  $k_s^i$ , оценивались численно по выражению (9.11), рассчитывая IE при нескольких ядерных конфигурациях,  $Q_s^i = Q_0 \pm xQ_s$ , которые строились, используя нормальные координаты основного состояния  $Q_s$  и масштабирующий множитель х = 0.5. Значения  $Q_s$  рассчитывались численно, путём проведения стандартного колебательного анализа для равновесной молекулярной геометрии.

#### Выводы

1. *Ab initio* и DFT методами с привлечением моделей поляризуемого континуума и данных PCA продемонстрирована высокая чувствительность геометрии координационного узла (O-Si)хелатных и цвиттер-ионных комплексов кремния к воздействию среды. Полученные результаты создают теоретическую основу адекватной интерпретации поразительных по величине изменений их ИК и ЯМР характеристик при варьировании внешних факторов.

2. Методом структурных корреляций Бюрги-Деница доказано единство характера изменения геометрии ТБП атома кремния в производных с координационным узлом ClSiC<sub>3</sub>O под воздействием внутренних (природа «амидного» фрагмента) и внешних (среда) факторов. Найдено классическое аналитическое представление линии сохранения суммарного порядка аксиальных связей. Это служит экспериментальным доказательством наличия ковалентного вклада в дативном контакте Si←O (O-Si)хелатных систем.

3. Получена теоретическая поддержка гипотезы о независимости линейной взаимосвязи между длиной дативного контакта Si—N и химическим сдвигом азота в силатранах XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N от заместителя X и эффектов среды. Причиной расхождения в оценках чувствительности геометрии и магнитных свойств молекул 1-фтор- и 1-метилсилатрана к изменению их агрегатного состояния и полярности растворителя, проведённых по результатам структурного (PCA, ГЭ) и ЯМР <sup>15</sup>N экспериментов, является заметная ошибка (~0.05 Å) экспериментого (ГЭ) значения  $d_{SiN}$  для 1-метилсилатрана.

4. Путём выхода за рамки вертикальной модели ионизации и с привлечением высокоуровневых методов расчёта проведено отнесение спектров ряда проблемных фотоэлектронных 1-замещённых силатранов. Установлены тенденции изменения их первой вертикальной энергии ионизации под влиянием геометрических, энергетических, электронных и орбитальных характеристик координации Si←N, контролируемых заместителем X. Это, в

конечном счёте, позволило установить наличие в дативном контакте Si←N ковалентной составляющей.

5. На примере 18 силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N проведены первые расчёты потенциалов электроокисления гипервалентных соединений кремния. Выявлена «изомерия растяжения» дативной связи Si←N в катион-радикалах силатранов. Предложена вертикальная модель адиабатической ионизации для предсказания наиболее вероятного направления адиабатической ионизации силатранов. Она позволяет уверенно прогнозировать место локализации спиновой плотности при удалении электрона из этих соединений.

6. Изучено строение и распределение спиновой плотности в первых представителях валентно-связанных анион-радикалов ВКК. На примере молекул 1-фенил- и 1-нитрофеноксисилатранов было показано, что переход силатранов в валентно-связанное анион-радикальное состояние, в зависимости от природы Х, Si←N, может сопровождаться сохранением дативного контакта его существенным ослаблением или изменением природы координационного центра. Взаимосвязь экспериментальных И рассчитанных констант сверхтонкого взаимодействия *a*<sub>N</sub> и *a*<sub>H</sub> в изученных анион-радикалах близка к идеальной.

7. Теоретически предсказаны и экспериментально обнаружены первые представители дипольно-связанных анионов внутримолекулярных комплексов. При образовании молекулами 1-гидро- и 1-фторсилатрана ДС анионов наблюдаются рекордные изменения их структуры. Они, в количественном отношении, не укладываются в рамки стандартных представлений о различии в геометрии ДС анион/нейтральная молекула.

8. На DFT уровне теории установлено, что при комплексообразовании 1-(*N*-гетерилметил)силатранов с хлоридом меди(II) атом Си взаимодействует не только с атомом кислорода силатранильной группы, но и с π-системой гетероцикла лиганда с переносом на неё спиновой плотности.

9. Методами *ab initio* и DFT изучено электронно-пространственное строение и динамическое поведение ряда *Si,Si*-замещённых *N,N*-

бис(силилметил)пропиленмочевин. Показано, что увеличение электроотрицательности аксиальных заместителей и уменьшение размера экваториальных у атомов кремния способствуют существованию их молекул в устойчивой бисхелатной форме, содержащей неизвестную ранее 5с-6е связь ХSi←O→SiX.

10.На примере 1,1-бис[N-(диметиламино)ацетимидато] силена *ab initio* и DFT методами доказана возможность существования и определены структурные особенности силенов, стабилизированных двумя внутримолекулярными координационными связями Si $\leftarrow$ N. Пространственное строение координационного узла C=SiO<sub>2</sub>N<sub>2</sub> бисхелатной структуры необычно для нейтральных соединений пентакоординированного атома кремния и отвечает искажённой квадратной пирамиде.

## Список сокращений и условных обозначений

AIM	<u>A</u> toms in <u>M</u> olecules
	метод «атомы в молекулах»
BCP	Bond Critical Point
	связевая критическая точка
BSSE	<u>Basis</u> <u>Set</u> <u>Superposition</u> <u>Error</u>
	ошибка суперпозиции базисного набора
CCSD	приближенная схема в методе связанных кластеров,
	учитывающая однократные (S) и двукратные (D)
	возбуждения.
CCSD(T)	Метод связанных кластеров с учетом однократных и
	двукратных возбуждений, где трёхкратные возбуждения
	учитываются по теории возмущений.
COSMO	Conductor-like Screening Model
	модель экранировки проводникового типа
СР	Critical Point
	критическая точка
C-PCM	<u>C</u> onductor-like <u>PCM</u>
	РСМ проводникового типа
DBCC	Dipole-Bound Charge Concentration
	концентрация дипольно-связанного заряда
DFT	Density Functional Theory
	теория функционала плотности
D-PCM	Dielectric Polarized Continuum Model
	диэлектрическая модель поляризуемого континуума
EA	Electron Affinity
	сродство к электрону
ELF	Electron Localization Function
	Функция электронной локализации

fwhm	<u>F</u> ull <u>W</u> idth at <u>H</u> alf <u>M</u> aximum
	Полная ширина линии на половине максимума
GIAO	Gauge-Independent Atomic Orbital Method
	метод калибровочно-инвариантных атомных орбиталей
GGA	Generalized Gradient Approximation
	обобщённое градиентное приближение
IE	Ionization Energy
	энергия ионизации
IEF-PCM	Integral Equation Formalism PCM
	РСМ в интегральной формулировке
IGLO	Individual Gauge for Localized Orbitals Method
	метод индивидуальной калибровки локализованных
	орбиталей
IP	Ionization Potential
	потенциал ионизации
MAE	<u>M</u> ean <u>A</u> bsolute <u>E</u> rror
	средняя абсолютная ошибка
MP2	<u>Møller-Plesset</u> 2-d order perturbation theory
	теория возмущений Мёллера-Плессета 2-го порядка
NBO	<u>N</u> atural <u>B</u> ond <u>O</u> rbital
	анализ натуральных связевых орбиталей
NCS	Natural Chemical Shielding
	Анализ натурального химического экранирования
OVGF	Outer-Valence Green's Function
	метод внешневалентных функций Грина
PA	<u>P</u> roton <u>A</u> ffinity
	сродство к протону
PCM	<u>P</u> olarizable <u>C</u> ontinuum <u>M</u> odel
	модель поляризуемого континуума

RCP	<u>Ring Critical Point</u>
	циклическая критическая точка
SCE	Saturated Calomel Electrode
	насыщенный каломельный электрод
SCI-PCM	Self-Consistent Isodensity PCM
SCRF	Self-Consistent Reaction Field
	самосогласованное реакционное поле
модель SCRF	модель Онзагера
SM	SuperMolecule Approach
	модель супермолекулы
SMD	Solvation Model based on Density
	модель поляризуемой среды
VDE	Vertical Detachment Energy
	вертикальная энергия отщепления электрона
VIE	Vertical Ionization Energy
	вертикальная энергия ионизации
ZPE	Zero-Point Vibrational Energy
	энергия нулевых колебаний
AO	<u>А</u> томная <u>О</u> рбиталь
AP	<u>А</u> нион- <u>Р</u> адикал
ВЗМО	<u>В</u> ысшая <u>З</u> анятая <u>М</u> олекулярная <u>О</u> рбиталь
ВКК	<u>В</u> нутримолекулярные <u>К</u> омплексы <u>К</u> ремния
BC	<u>Валентно Связанный</u>
ГЭ	<u>Г</u> азовая <u>Э</u> лектронография
ДА	<u>Д</u> онорно- <u>А</u> кцепторный
ДМСО	<u>Дим</u> етил <u>с</u> ульф <u>о</u> ксид
ДМФА	<u>Дим</u> етилформ <u>а</u> мид
ДМЭ	1,2- <u>Д</u> и <u>м</u> етокси <u>э</u> тан
ДС	<u>Д</u> ипольно <u>С</u> вязанный

ДЭ	<u>Д</u> обавочный <u>Э</u> лектрон
ИК	<u>И</u> нфра- <u>К</u> расная
Константы	Константы <u>И</u> зотропного <u>С</u> верх <u>т</u> онкого <u>В</u> заимодействия
ИСТВ	
КП	<u>К</u> вадратно- <u>П</u> ирамидальный
КР	<u>К</u> атион- <u>Р</u> адикал
КΦ	<u>К</u> орреляционная <u>Ф</u> ункция
к.у.	<u>К</u> оординационный <u>У</u> зел
К.Ч.	<u>К</u> оординационное <u>Ч</u> исло
ЛВС	<u>Л</u> инейное <u>В</u> ибронное <u>С</u> вязывание
MO	<u>М</u> олекулярная <u>О</u> рбиталь
МЭП	<u>М</u> олекулярный <u>Э</u> лектростатический <u>П</u> отенциал
HBMO	<u>Н</u> изшая <u>В</u> акантная <u>М</u> олекулярная <u>О</u> рбиталь
НЭП	<u>Н</u> еподеленная <u>Э</u> лектронная <u>П</u> ара
O3MO	<u>О</u> днократно <u>З</u> аполненная <u>М</u> олекулярная <u>О</u> рбиталь
ППЭ	<u>П</u> оверхность <u>П</u> отенциальной <u>Э</u> нергии
ПЭ	<u>П</u> еренос <u>Э</u> лектрона
PCA	<u>Р</u> ентгено- <u>С</u> труктурный <u>А</u> нализ
РП	<u>Р</u> еакционный <u>П</u> уть
СП	<u>С</u> пиновая <u>П</u> лотность
ТБП	<u>Т</u> ригональная <u>Бип</u> ирамида / <u>Т</u> ригонально-
	<u>Б</u> и <u>п</u> ирамидальный
ТМС	<u>Т</u> етра <u>м</u> етил <u>с</u> илан
ФЭС	<u>Ф</u> ото <u>э</u> лектронная <u>С</u> пектроскопия
ЭПР	<u>Э</u> лектронный <u>П</u> арамагнитный <u>Р</u> езонанс
ЭП	<u>Э</u> лектронная <u>П</u> ара
ЯМР	<u>Я</u> дерный <u>М</u> агнитный <u>Р</u> езонанс

#### Список цитируемой литературы

- Tandura, S.N. Molecular and Electronic Structure of Penta- and Hexacoordinate Silicon Compounds / S.N. Tandura, M.G. Voronkov, N.V. Alekseev // Topics in Current Chemistry / Ed. F.L. Boschke. – Berlin Heidelberg.: Springer-Verlag, 1986. – Vol. 131. – P. 99–189.
- Sheldrick, W.S. Stuctural chemistry of organic silicon compounds / W.S. Sheldrick // The Chemistry of Organic Silicion Compounds / Eds. S. Patai, Z. Rappoport. – Chichester: Wiley, 1989. – Part 1. – P. 227-304.
- Pestunovich, V.A. The structure and properties of hypervalent silicon compounds with a soft coordination center / V.A. Pestunovich, V.F. Sidorkin, M.G. Voronkov // Progress in Organosilicon Chemistry / Eds. B. Marcinies, J. Chojnowski. – Basel: Gordon and Breach Sience Publishers, 1995. – Chapter 5. – P. 69-82.
- Pestunovich, V.A. Silatranes and their tricyclic analogs / V.A. Pestunovich, S. Kirpichenko, M. Voronkov // The Chemistry of Organic Silicon Compounds / Eds. Z. Rappoport, Y. Apeloig. Chichester: Wiley, 1998. Vol. 2, part 2. P. 1447-1537.
- Сидоркин, В.Ф. Физическая химия силатранов / В.Ф. Сидоркин, В.А. Пестунович, М.Г. Воронков // Усп. Хим. 1980. Т. 49. № 5. С. 789-813.
- Verkade, J.G. Main group atranes: chemical and structural features / J.G. Verkade
   // Coord. Chem. Rev. 1994. Vol. 137. 233-295.
- Voronkov, M.G. Silatranes: intracomplex heterocyclic compounds of pentacoordinated silicon / M.G. Voronkov, G. Zelčans, I. Mažeika, J. Baltkajs, J. Jegorov, V. Pestunovich // Pure Appl. Chem. 1996. Vol. 13. № 1. P. 35-59.
- Puri, J.K. Silatranes: a review on their synthesis, structure, reactivity and applications / J.K. Puri, R. Singh, V.K. Chahal // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. №. 3 P. 1791-1840.

- Воронков, М.Г. Пентакоординация кремния в производных амидов и гидразидов, содержащих группировку XMe<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>N / М.Г. Воронков, В.А. Пестунович, Ю.И. Бауков // Металлоорг. Хим. 1991. Т. 4. № 6. С. 1210-1227.
- Kost, D. Hypervalent silicon compounds / D. Kost, I. Kalikhman // The chemistry of Organic Silicon Compounds / Eds. Z. Rappoport, Y. Apeloig. – Chichester: Wiley, 1998. – Vol. 2, part 2. – P. 1339-1445.
- Воронков, М.Г. Атраны. 2. Дипольные моменты и структура силатранов / М.Г. Воронков, И.Б. Мажейка, Г.И. Зелчан // Хим. Гетероцикл. Соед. 1965. № 1. С. 58-63.
- Четверикова, В.А. Атраны. 17. Дипольные моменты Si-замещенных силатранов / В.А. Четверикова, В.А. Коган, Г.И. Зелчан, М.Г. Воронков, О.А. Осипов // Хим. Гетероцикл. Соед. 1969. № 3. С. 446-449.
- Ишмаева, Э.А. Дипольные моменты силатранов и влияние на них заместителей / Э.А. Ишмаева, О.А. Самарина, В.М. Дьяков, М.Г. Воронков, А.Н. Пудовик // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 4. С. 876-878.
- Варнавская, О.А. Исследование поворотной изомерии некоторых 1замещенных силатранов / О.А. Варнавская, Э.А. Ишмаева, В.М. Дьяков, М.С. Сорокин, М.Г. Воронков, А.Н. Пудовик // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1977. – № 7. – С. 1671-1673.
- Лукевиц, Э.Я. Азотсодержащие кремнийорганические соединения. IX. Триэтокси- и аминотриэтоксипроизводные пирролидино-, пиперидино- и пергидро-азепиноалкилсиланов / Э.Я. Лукевиц, Р.Я. Москович, Э. Лиепиньш, И.С. Яновская // Ж. Общ. Хим. – 1976. – Т. 46. – № 3. – С. 604-608.
- 16. Hencsei, P. Novel results of the bond structure investigations of silatranes / P. Hencsei, L. Párkányi // Kém. Közl. 1980. Vol. 54. № 2-3. P. 252-259.
- Hencsei, P. Determination of dipole moments of silatranes / P. Hencsei, Gy. Zsombok, L. Bihatsi, J. Nagy // Period. Polytech., Chem. Eng. 1979. Vol. 23. P. 185-190.

- Frye, C.L. Triptich-Siloxazolidines: Pentacoordinate Bridgehead Silanes Resulting from Transannular Interaction of Nitrogen and Silicon // C.L. Frye, G.E. Vogel, J.A. Hall // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 83. – № 4. – P. 996-997.
- Воронков, М.Г. Влияние межмолекулярных взаимодействий на колебание Si-H в силатране и его С-замещённых / М.Г. Воронков, Э.И. Бродская, П. Райх, С.Г. Шевченко, В.П. Барышок, Ю.Л. Фролов // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 241. – № 5. – С. 1117-1120.
- 20. Voronkov, M.G. The influence of intermolecular interactions on the Si-H bond vibration in silatrane and its C-substituents / M.G. Voronkov, E.I. Brodskaya, P. Reich, S.G. Shevchenko, V.P. Baryshok, Yu.L. Frolov // J. Organomet. Chem. 1979. Vol. 164. № 1. P. 35-40.
- 21. Voronkov, M.G. Silatranes / M.G. Voronkov, V.M. Dyakov, S.V. Kirpichenko //
  J. Organomet. Chem. 1982. Vol. 233. № 1. P. 1-147.
- Лукевиц, Э. Молекулярная структура гетероциклических производных гиперкоординированного кремния / Э. Лукевиц, О.А. Пудова // Хим. Гетероцикл. Соед. 1996. № 11/12. С. 1605-1646.
- Паулинг, Л. Природа химической связи / Л. Паулинг. М.: Госхимиздат, 1947. – 166 с.
- 24. Bondi, A. Vdw volumes and Radii / A. Bondi // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68.
   № 3. P. 441-451.
- 25. Yamamoto, Y. Activator-Free Palladium-Catalyzed Silylation of Aryl Chlorides with Silylsilatranes / Y. Yamamoto, H. Matsubara, K. Murakami, H. Yorimitsu, A. Osuka / Chem. Asian J. 2015. Vol. 10. № 1. P. 219-224.
- Meshgi, M.A. Oligosilanylsilatranes / M.A. Meshgi, J. Baumgartner, Ch. Marschner // Organometallics. 2015. Vol. 34. № 15. P. 3721-3731.
- Meshgi, M.A. Electron Transfer and Modification of Oligosilanylsilatranes and Related Derivatives / M.A. Meshgi, J. Baumgartner, V.V. Jouikov, Ch. Marschner // Organometallics. – 2017. – Vol. 36. – № 2. – P. 342-351.

- Meshgi, M.A. Tuning the Si-N Interaction in Metalated Oligosilanylsilatranes /
   M.A. Meshgi, R. Zitz, M. Walewska, J. Baumgartner, Ch. Marschner //
   Organometallics. 2017. Vol. 36. № 7. P. 1365-1371.
- Narula, S.P. Structure and Reactivity of 1-Isothiocyanatosilatrane: The First Silatrane with a Direct Si-NCS Bond / S.P. Narula, R. Shankar, M. Kumar, R.K. Chadha, C. Janaik // Inorg. Chem. 1997. Vol. 36. № 6. P. 1268-1273.
- 30. Garant, R.J. Lewis basicity of silatranes and the molecular structures of EtOSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, Me<sub>2</sub>O<sup>+</sup>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, and CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>HEtOSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N / R.J. Garant, L.M. Daniels, S.K. Das, M.N. Janakiraman, R.A. Jacobson, J.G. Verkade // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. № 15. P. 5728-5735.
- 31. Eaborn, C. A Silatrane-Platinum Complex, trans-/PtClSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N-(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>/, with a Planar Nitrogen and No Si-N Bond; X-Ray Crystal Structure / C. Eaborn, U.K.J. Ode, A. Pidcock, G.B. Scollary // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1976. – № 9. – P. 317-318.
- 32. Attar-Bashi, M.T. Quaternization of the Bridgehead Nitrogen in Silatranylosmium(II) Complexes and Reestablishment of the Transannular N-Si Bond following Migratory Insertion of the Silatranyl Ligand / M.T. Attar-Bashi, C.E.F. Rickard, W.R. Roper, L.J. Wright, S.D. Woodgate // Organometallics. 1998. Vol. 17. № 4. P. 504-506.
- 33. Rickard, C.E.F. The synthesis and crystal structure of the first metal-bound stannatrane complex Os(Sn[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N)(η<sup>2</sup>-S<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: structural comparisons with the analogous silatrane complex Os(Si[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N)(η<sup>2</sup>-S<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / C.E.F. Rickard, W.R. Roper, T.J. Woodman, L.J. Wright // Chem. Commun. 1999. № 9. P. 837-838.
- З4. Сидоркин, В.Ф. Квантовохимическое (ППДП/2) изучение строения и эндоэкзо-переходов молекулы силатранов / В.Ф. Сидоркин, В.А. Пестунович, В.А. Шагун, М.Г. Воронков // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 233. – № 2. – С. 386-388.

- 35. Csonka, G.I. MNDO, AM1 and PM3 semiempirical molecular orbital study of 1-fluorosilatrane / G.I. Csonka, P. Hencsei // J. Organomet. Chem. 1993. Vol. 446. № 1-2. P. 99-106.
- 36. Csonka, G.I. AM1 and PM3 semiempirical molecular orbital study of silatranes.
  Part 2. The 1-methylsilatrane / G.I. Csonka, P. Hencsei // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 1993. – Vol. 283. – № C. – P. 251-259.
- 37. Csonka, G.I. AM1 and PM3 semiempirical molecular orbital study of silatranes.
  III. 1-chlorosilatrane / G.I. Csonka, P. Hencsei // J. Organomet. Chem. 1993. –
  Vol. 454. № 1-2. P. 15-23.
- Csonka, G.I. Ab Initio Molecular Orbital Study of 1-Fluorosilatrane / G.I.
   Csonka, P. Hencsei // J. Comput. Chem. 1994. Vol. 15. № 4. P. 385-394.
- 39. Csonka, G.I. The Structure of 1-Chlorosilatrane: An Ab Initio Molecular Orbital and a Density Functional Theory Study / G.I. Csonka, P. Hencsei // J. Comput. Chem. – 1996. – Vol. 17. – № 7. – P. 767-780.
- Балахчи, Γ. К. Теоретическое исследование гипервалентности центрального атома в металлоатранах XM(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (M=C, Si, Ge, Sn): Дисс. ... канд. хим. наук. – Иркутск, 1992. – 135 с.
- 41. Чернышев, Е.А. Особенности строения силатранов и герматранов / Е.А. Чернышев, С.П. Князев, В.Н. Кирин, И.М. Василев, Н.В. Алексеев // Журн. Общ. Хим. 2004. Т. 74. № 1. С. 65-73.
- 42. Csonka, G.I. Prediction of geometrical parameters for silatranes: an ab initio molecular orbital and density functional theory study / G.I. Csonka, P. Hencsei // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 1996. Vol. 362. № 2. P. 199-208.
- 43. Schmidt, M.W. Structural Trends in Silicon Atranes / M.W. Schmidt, T.L. Windus, M.S. Gordon // J. Am. Chem. Soc. 1995. Vol. 117. № 28. P. 7480-7486.
- 44. Boggs, J.E. Structure and bonding in 1-methylsilatrane and 1-fluorosilatrane / J.E.
  Boggs, Ch. Peng, V.A. Pestunovich, V.F. Sidorkin // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 1995. – Vol. 357. – № 1-2. – P. 67-73.

- 45. Сидоркин, В.Ф. Влияние среды на структуру соединений пентакоординированного кремния с гипервалентной связью Х-Si←N / В.Ф. Сидоркин, Г.К. Балахчи, М.Г. Воронков, В.А. Пестунович // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 1. С. 113-117.
- 46. Belyakov, S. Concerning the transannular bond in silatranes and germatranes: a quantum chemical study / S. Belyakov, L. Ignatovich, E. Lukevics // J. Organomet. Chem. 1999. Vol. 557. № 2. P. 205-210.
- 47. Gordon, M.S. Nature of the Si-N Bond in Silartanes / M.S. Gordon, M.T. Carroll, J.H. Jensen, L.P. Davis, L.W. Burggraf, R.M. Guidry // Organometallics. 1991. Vol. 10. № 8. P. 2657-2660.
- 48. Dahl, T. Structural Aspects of a Possible Transannular Interaction in Silatranes and Azasilatranes: An Ab Initio Study / T. Dahl, P.N. Skancke // Int. J. Quant. Chem. 1996. Vol. 60. № 1. P. 567-578.
- 49. Hoeksema, C. Computational Study of Ways by Which exo-Silatranes Might Be Prepared / C. Hoeksema, M.J. Adler, T.M. Gilbert // J. Phys. Chem. A. 2016. Vol. 120. № 46. P. 9315-9323.
- 50. Chuit, C. Reactivity of Penta- and Hexacoordinate Silicon Compounds and Their Role as Reaction Intermediates / C. Chuit, R.J.P. Corriu, C. Reye, J.C. Young // Chem. Rev. – 1993. – Vol. 93. – № 4. – P. 1371-1448.
- 51. Macharashvili, A.A. Direct evidence of the existence of organic derivatives of pentacoordinated silicon with the Si ← Cl coordinate bond. Molecular structure of chloro [1-{1,1-dimethyl-2-(4'methoxybenzoyl}hydrazonium)methyl] dimethylsilane / A.A. Macharashvili, V.E. Shklover, Yu.T. Struchkov, B.A. Gostevskii, I.D. Kalikhman, O.B. Bannikova, M.G. Voronkov, V.A. Pestunovich, // J. Organomet. Chem. 1988. Vol. 356. № 1. P. 23-30.
- Вилков, Л.В. Определение геометрического строения свободных молекул / Л.В. Вилков, В.С. Мастрюков, Н.И. Садова. – Л.: Химия, 1978. – 224 с.
- 53. Артамкина, О.Б. *N*-(диметилхлорсилилметил)лактамы и родственные соединения в синтезе дисилоксанов. Молекулярная и кристаллическая структура хлоридов 2,2,5-триметил-3-(диметилсилилметил)бензо[2H]-1,3-

оксазин-4-она и 1-(диметилсилилметил)-4-фенил-2-пирролидона / О.Б. Артамкина, Е.П. Крамарова, А.Г. Шипов, Ю.И. Бауков, А.А. Мачарашвили, Ю.Е. Овчинников, Ю.Т. Стручков // Ж. Общ. Хим. – 1994. – Т. 64. – № 2. – С. 263-272.

- 54. Macharashvili, A.A. Model of the S<sub>N</sub>2 nucleophilic substitution at the Si atom: X-ray structural study of N-(halogenodimethylsilylmethyl)lactams / A.A. Macharashvili, V.E. Shklover, Yu.T. Struchkov, G.I. Oleneva, E.P. Kramarova, A.G. Shipov, Yu.I. Baukov // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988. № 10. P. 683-685.
- Sidorkin, V.F. Modelling of the pathway of S<sub>N</sub>2 intramolecular substitution at the silicon (IV) atom / V.F. Sidorkin, V.V. Vladimirov, M.G. Voronkov, V.A. Pestunovich // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 1991. Vol. 228. P. 1-9.
- 56. Мачарашвили, А.А. Рентгеноструктурное исследование новых производных пентакоординированного кремния и картирование пути реакции S<sub>N</sub>2 при атоме кремния: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Москва, 1990. – 26 с.
- 57. Сидоркин, В.Ф. Теоретические аспекты структурной химии органических производных тригонально-бипирамидального атома кремния: Автореф. дисс. ... док. хим. наук. – Иркутск, 1988. – 64 с.
- Шкловер, В.Е. Органические соединения кремния с нестандартными типами координации / В.Е. Шкловер, Ю.Т. Стручков, М.Г. Воронков // Усп. Хим. 1989. Т. 58. № 3. С. 353-382.
- 59. Воронков, М.Г. Драконоиды новые соединения гипервалентного кремния /
   М.Г. Воронков // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 12. С. 2664-2680.
- 60. Пестунович, В.А. Порядок гипервалентной связи X-Si←N в молекулах силатранов / В.А. Пестунович, В.Ф. Сидоркин, О.Б. Догаев, М.Г. Воронков // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. № 6. С. 1440-1443.
- Сидоркин, В.Ф. Соотношение порядков связей М←N в силатранах и герматранах / В.Ф. Сидоркин, В.А. Пестунович, Г.К. Балахчи, М.Г. Воронков // Изв. АН. СССР. Сер. хим. 1985. № 3. С. 622 625.

- 62. Сидоркин, В.Ф. Структура силатранов в рамках теории гипервалентных связей / В.Ф. Сидоркин, В.А. Пестунович, М.Г. Воронков // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 6. С. 1363-1366.
- Белоголова, Е.Ф. Квантовохимическое исследование структурных особенностей хелатных производных силана и силена: Дисс. ... канд. хим. наук. Иркутск, 2002. 119 с.
- 64. Сидоркин, В.Ф. Стереоэлектронные эффекты И проблема выбора соединений модельных для органических производных пентакоординированного атома кремния (на примере силатранов) / В.Ф. Сидоркин, В.А. Шагун, В.А. Пестунович // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – № 6. – C. 1061-1065.
- 65. Yoshikawa, A. Proton Affinities of the Silatranes and Their Analogues / A. Yoshikawa, M.S. Gordon, V.F. Sidorkin, V.A. Pestunovich // Organometallics. 2001. Vol. 20. № 5. P. 927-931.
- 66. Тандура, С.Н. Молекулярное и электронное строение соединений гипервалентного кремния и германия: Автореф. дисс. ... док. хим. наук. Иркутск, 1991. 43 с.
- 67. Пестунович, В.А. Влияние растворителей на химические сдвиги <sup>15</sup>N и <sup>29</sup>Si в спектрах ЯМР 1-метилсилатрана / В.А. Пестунович, С.Н. Тандура, Б.З. Штеренберг, В.П. Барышок, М.Г. Воронков // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 11. С. 2653-2653.
- 68. Шевченко, С.Г. Спектроскопическое и квантовохимическое исследование природы внутримолекулярной координационной связи Y→Si (N, O, S) в органических соединениях пентакоординированного кремния: Дисс. ... канд. хим. наук. – Иркутск, 1986. – 160 с.
- 69. Пестунович, В.А. Влияние среды на химические сдвиги я.м.р. <sup>15</sup>N и <sup>29</sup>Si 1замещенных силатранов / В.А. Пестунович, С.Н. Тандура, Б.З. Штеренберг, В.П. Барышок, М.Г. Воронков // Докл. АН СССР. – 1980. – Т. 253. – № 2. – С. 400-403.

- 70. Мяги, М.Я. Я.М.Р. <sup>29</sup>Si высокого разрешения силатранов в твердой фазе / М.Я Мяги., А.В. Самосон, Э.Т. Липпмаа, В.А. Пестунович, С.Н. Тандура, Б.З. Штеренберг, М.Г. Воронков // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. № 1. С. 140-142.
- Пестунович, В.А. Строение и спектры ЯМР <sup>15</sup>N 1-замещённых силатранов в кристаллическом, растворённом и газообразном состояниях / В.А. Пестунович, Б.З. Штеренберг, Э.Т. Липпмаа, М.Я. Мяги, М.А. Алла, С.Н. Тандура, В.П. Барышок, Л.П. Петухов, М.Г. Воронков // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 6. С. 1410-1413.
- Frolov, Yu.L. Spectroscopy of pentacoordinate silicon derivatives / Yu.L. Frolov,
   M.G. Voronkov // J. Mol. Struct. 1990. Vol. 217. № 1-2. P. 265-280.
- 73. Holmes, R.R. Comparison of Phosphorus and Silicon: Hypervalency, Stereochemistry, and Reactivity / R.R. Holmes // Chem. Rev. 1996. Vol. 96. № 3. P. 927-950.
- 74. Чипанина, Н.Н. Строение (О→Si)(ацетоксиметил)трифторсилана в трех фазовых состояниях и в растворах / Н.Н. Чипанина, Т.Н. Аксаментова, Г.А. Гаврилова, Л.П. Ознобихина, Н.Ф. Лазарева // Ж. Общ. Хим. 2011. Т. 81. № 12. С. 1991-2000.
- 75. Kummer, D. Übergänge zwischen penta- und tetrakoordinierten SiCl- und SiBr-Verbindungen und ihre Abhängigkeit von Lösungsmittel, Temperatur und Konzentration. Direkter spektroskopischer Nachweis des reversiblen Übergangs von einer O→SiCl zu einer OSi←Cl-Koordination / D. Kummer, S.H. Abdel Halim // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1996. – Vol. 622. – № 1. – P. 57-66.
- Negrebetsky, V.V. Structures and stereochemical non-rigidity of Si-substituted N-(dimethylsilylmethyl)- and N-(methylphenylsilylmethyl)amides and -lactams / V.V. Negrebetsky, P.G. Taylor, E.P. Kramarova, S.Yu. Bylikin, I.Yu. Belavin, A.G. Shipov, A.R. Bassindale, Yu.I. Baukov // J. Organomet. Chem. 2006. Vol. 691. № 19. P. 3976-3988.
- 77. Doronina, E. P. Analysis of the Hypersensitivity of the <sup>29</sup>Si NMR Chemical Shift of the Pentacoordinate Silicon Compounds to the Temperature Effect. *N*-

(Silylmethyl)acetamides / E.P. Doronina, V.F. Sidorkin, N.F. Lazareva // J. Phys. Chem. A. -2015. - Vol. 119. - Nº 15. - P. 3663-3673.

- 78. Albanov, A.I. NMR study of (aroyloxymethyl)trifluorosilanes / A.I. Albanov, L.I. Gubanova, M.F. Larin, V.A. Pestunovich, M.G. Voronkov // J. Organomet. Chem. 1983. Vol. 244. № 1. P. 5-16.
- Hagemann, M. N,N-Dimethylaminopropylsilane: A Case Study on the Nature of Weak Intramolecular Si…N Interactions / M. Hagemann, R.J.F. Berger, S.A. Hayes, H.-G. Stammler, N.W. Mitzel // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14. № 35. P. 11027-11038.
- Корлюков, А.А. Химическая связь в кристаллической структуре 1гидросилатрана / А.А. Корлюков, М.Ю. Антипин, Ю.И. Болгова, О.М. Трофимова, М.Г. Воронков. // Изв. АН. Сер. хим. – 2009. – № 1. – С. 25-30.
- Shishkov, I.F. Molecular Structure of Silatrane Determined by Gas Electron Diffraction and Quantum-Mechanical Calculations / I.F. Shishkov, L.V. Khristenko, F.M. Rudakov, A.V. Golubinskii, L.V. Vilkov, S.S. Karlov, G.S. Zaitseva, S. Samdal // Struct. Chem. – 2004. – Vol. 15. – № 1. – P. 11-16.
- 82. Párkány, L. 1-Methylsilatrane, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>Si / L. Párkány, L. Bihátsi, P. Hencsei //
  Cryst. Struct. Commun. 1978. Vol. 7. № 3. P. 435-440.
- 83. Párkány, L. The molecular Structure of 1-fluorosilatrane / L. Párkány, P. Hencsei,
  L. Bihátsi, T. Müller // J. Organomet. Chem. 1984. Vol. 269. № 1. P. 1-9.
- Shen, Q. The structure of methylsilatrane (1-methyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-silabicyclo(3.3.3)undecane) as determined by gas phase electron diffraction / Q. Shen, R.L. Hilderbrandt // J. Mol. Struct. 1980. Vol. 64. № 34. P. 257-262.
- Forgács, G. The Gas-Phase Molecular Structure of 1-Fluorosilatrane from Electron Diffraction / G. Forgács, M. Kolonits, I. Hargittai // Struct. Chem. – 1990. – Vol. 1. – № 2-3. – P. 245-250.
- Lyssenko, K.A. The Nature of the Intramolecular Transannular Si…N Interaction in Crystalline 1-Methylsilatrane, as Found from X-ray Diffraction Data / K.A. Lyssenko, A.A. Korlyukov, M.Y. Antipin, S.P. Knyazev, V.N. Kirin, N.V.

Alexeev, E.A. Chernyshev// Mendeleev Commun. – 2000. – Vol. 10. – № 3. – P. 88-90.

- 87. Iwamiya, J.H. Chemical Shifts in Silatrane and its Derivatives: a Study of the Transannular Interaction. / J.H. Iwamiya, G.E. Maciel // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. № 15. P. 6835-6842.
- Daneshrad, A. The Acid Catalysed Solvolysis of 1-Organosilatranes / A. Daneshrad, C. Eaborn, R. Eidenschink, D.R.M. Walton // J. Organomet. Chem. // 1975. Vol. 90. № 2. P. 139-144.
- 89. Пестунович, В.А. Длина связи Si←N в 1-галогенсилатранах по данным ЯМР
  <sup>15</sup>N / В.А. Пестунович, Б.З. Штеренберг, Л.П. Петухов, В.И. Рахлин, В.П. Барышок, Р.Г. Мирсков, М.Г. Воронков // Изв. АН. СССР. Сер. хим. 1985.
   № 8. С. 1935-1936.
- 90. Lazareva, N. F. Trans-Silylation of Silatranes and 1,2-Dimethyl-2-azasilatran-3-one by Si-Substituted Trimethoxysilanes / N.F. Lazareva, V.A. Pestunovich, A.I. Albanov, M.G. Vesnin, M.G. Voronkov // Tetrahedron Lett. 2000. Vol. 41 № 24. P. 4823-4826.
- 91. Фрёлих, Г. Теория диэлектриков / Г. Фрёлих. М.: Издательство иностранной литературы, 1960. 249 с.
- 92. Onsager, L.J. Electric Moments of Molecules in Liquide / L.J. Onsager // J. Am.
   Chem. Soc. 1936. Vol. 58. № 8. P. 1486-1493.
- 93. Kocher, N. Si-E (E = N, O, F) Bonding in a Hexacoordinated Silicon Complex: New Facts from Experimental and Theoretical Charge Density Studies / N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, B. Engels, D. Stalke // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126. – № 17. – P. 5563-5568.
- 94. Забалов, М.В. Структурные и электронные особенности строения силатранов, герматранов и их углеродных аналогов / М.В. Забалов, С.С. Карлов, Г.С. Зайцева, Д.А. Леменовский // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. № 3. Р. 448-460.

- 95. Ignatyev, I.S. Bonding in germatranyl cation and germatranes / I.S. Ignatyev,
  T.R. Sundius, D.V. Vrazhnov, T.A. Kochina, M.G. Voronkov // J. Organomet.
  Chem. 2007. Vol. 692. № 26. P. 5697-5700.
- 96. Корлюков, А.А. Структура, химическая связь и межмолекулярные взаимодействия в координационных соединениях четырехвалентных кремния, германия и олова / А.А. Корлюков // Усп. Хим. – 2015. – Т. 84. – № 4. – С. 422-440.
- 97. Korlyukov, A.A. Experimental and Theoretical Study of the Transannular Intramolecular Interaction and Cage Effect in the Atrane Framework of Boratrane and 1-Methylsilatrane / A.A. Korlyukov, K.A. Lyssenko, M.Yu. Antipin, V.N. Kirin, E.A. Chernyshev, S.P. Knyazev // Inorg. Chem. – 2002. – Vol. 41. – № 20. – P. 5043-5051.
- 98. Милов, А.А. Гипервалентная внутримолекулярная X-N (X=C, Si, Ge) координация в атранах: теоретическое исследование методами квантовой химии. / А.А. Милов, Р.М. Миняев, В.И. Минкин // Ж. Орг. Хим. 2003. Т.39. № 3. С. 372-379.
- 99. Фешин, В.П. Природа координационной связи в силатранах и динамика ее образования по результатам расчетов *ab initio* / В.П. Фешин, Е.В. Фешина // Ж. Общ. Хим. 2014. Т. 84. № 1. С. 74-78.
- 100. Anglada, J.M. Inductive Effects in Neutral Pentacoordinated Silicon Compounds Containing a Si←N Dative Bond. A Theoretical Study / J.M. Anglada, C. Bo, J.M. Bofill, R. Crehuet, J.M. Poblet // Organometallics. – 1999. – Vol. 18. – № 26. – P. 5584-5593.
- 101. Reger, D.L. Chemistry: Principles and Practice / D.L. Reger, S.R. Goode, D.W.
   Ball. Belmont: Cengage Learning, 2009. 1120 p.
- 102. Kotz, J.C. Chemistry and Chemical Reactivity / J.C. Kotz, P.M. Treichel, J. Townsend. Belmont: Cengage Learning, 2012. 1296 p.
- 103. Apeloig, Y. Theoretical aspects of organosilicon compounds / Y. Apeloig // The Chemistry of Organic Silicon Compounds / Eds. S. Patai, Z. Rappoport. – Chichester: Wiley, 1989. – Chapter 2. – P. 57-225.

- 104. Kwart, H. d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur / H.
   Kwart, K. King. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1977. 220 p.
- 105. Magnusson, E. Hypercoordinate Molecules of Second-Row Elements: d Function or d Orbitals? E. Magnusson // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – Vol. 112. – № 22. – P. 7940-7951.
- 106. Pimentel, G.C. The bonding of trihlide and bifluoride ions by the molecularorbital method / G.C. Pimentel // J. Chem. Phys. – 1951. – Vol. 19. – № 4. – P. 446-448.
- 107. Hach, R.J. The structure of Tetramethylammonium Pentaiodide / R.J. Hach, R.E.
   Rundle // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. № 9. P. 4321-4324.
- 108. Rundle, R.E. On the Probable Structure of XeF<sub>4</sub> and XeF<sub>2</sub> / R.E. Rundle // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – Vol. 85. – № 1. – P. 112-113.
- 109. Musher, J.I. The chemistry of hypervalent molecules / J.I. Musher // Angew.
   Chem., Int. Ed. Engl. 1969. Vol. 8. № 1. P. 54-68.
- 110. Musher, J.I. Theory of bonding in ylides, acetylacetonates and π– cyclopentadienyl compounds / J.I. Musher // Tetrahedron. 1974. Vol. 30. № 13. P. 1747-1751.
- 111. Musher, J.I. The Role of Nonbonding Orbitals, s Mixing, and d-Orbital Participation in Hypervalent Molecules / J.I. Musher // J. Am. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. №. 4. P. 1370-1371.
- 112. Грабовская, Ж.Е. Квантовохимические полуэмпирические расчеты 1метилсилатрана / Ж.Е. Грабовская, Н.М. Клименко, Г.Н. Карцев // Ж. Структ. Хим. – 1987. – Т. 28. – № 6. – С. 34-40.
- Brodskaya, E.I. Intramolecular interactions in compounds bearing Si-O-C-C-N or C-O-C-C-N fragments / E.I. Brodskaya, M.G. Voronkov, D.D. Toryashinova, V.P. Baryshok, G.V. Ratovski, D.D. Chuvashev, V.G. Efremov // J. Organomet. Chem. 1987. Vol. 336. № 1-2. P. 49-57.
- 114. Коркин, А.А. Полуэмпирические модели трансаннулярной связи в силатранах и фосфатранах / А.А. Коркин, Н.А. Аксиненко, Е.Н. Цветков // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 9. С. 2061-2066.
- Schoeller, W.W. Pentacoordination at Fluoro-Substituted Silanes by Weak Lewis Donor Addition / W.W. Schoeller, A. Rozhenko // Eur. J. Inorg. Chem. – 2000. – Vol. 2000. – № 2. – P. 375-381.
- 116. Цветков, Е.Н. Разрыхляющие орбитали и их роль в электронных взаимодействиях в соединениях с фосфорильной группой / Е.Н. Цветков, А.А. Коркин // Теор. Эксп. Хим. –1985. – № 1. – С. 39-45.
- 117. Карцев, Г.Н. Квантовохимическое исследование связи Si—N в аддуктах производных силана с аммиаком / Г.Н. Карцев, Н.М. Клименко, Ж.Е. Грабовская, Г.М. Чабан // Ж. Структ. Хим. – 1990. – Т. 31. – № 1. – С. 161-164.
- 118. Haaland, A. Covalent versus Dative Bonds to Main Group Metals, a Useful Distinction / A. Haaland // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1989. Vol. 28. № 8. P. 992-1007.
- 119. Гиллеспи, Р. Геометрия молекул / Р. Гиллеспи. М.: Мир. 1975. 278 с.
- 120. Gillespie, R.J. Inorganic Stereochemistry / R.J. Gillespie, R.S. Nyholm // Q. Rev.
  Chem. Soc. 1957. Vol. 11. № 4. P. 339-380.
- 121. Бейдер, Р. Атомы в молекулах / Р. Бейдер. М.: Мир. 2001. 530 с.
- 122. Bader, R.F.W. Quantum Theory of Atoms in Molecules–Dalton Revisited / R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang // Adv. Quant. Chem. – 1981. – Vol. 14. – P. 63-124.
- 123. Cremer, D. Chemical Bonds without Bonding Electron Density Does the Difference Electron-Density Analysis Suffice for a Description of the Chemical Bond? / D. Cremer, E. Kraka // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1984. Vol. 23. N
  <sup>o</sup> 8. P. 627-628.
- 124. Cremer, D. A. Description of the Chemical Bond in Terms of Local Properties of Electron Density and Energy / D. Cremer, E. Kraka // Croat. Chem. Acta. 1984.
   Vol. 57. № 6. P. 1259-1281.
- 125. Olsson, L. Properties of R<sub>3</sub>SiX Compounds and R<sub>3</sub>Si<sup>+</sup> Ions: Do Silylium Ions Exist in Solution? / L. Olsson, C.-H. Ottosson, D. Cremer // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – Vol. 117. – № 28. – P. 7460-7479.

- 126. Ottosson, C.-H. Intramolecularly Stabilized Phenylsilyl and Anthrylsilyl Cations /
  C.-H. Ottosson, D. Cremer // Organometallics. 1996. Vol. 15. № 25. P. 5309-5320.
- 127. Scherer, W. Valence Charge Concentrations, Electron Delocalization and β-Agostic Bonding in d<sup>0</sup> Metal Alkyl Complexes / W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, G.S. McGrady, E. Gullo // Chem. Eur. J. – 2003. – Vol. 9. – № 24. – P. 6057-6070.
- 128. Ritchie, J.P. Bond paths and bond properties of carbon-lithium bonds / J.P. Ritchie, S.M. Bachrach // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – Vol. 109. – № 20. – P. 5909-5916.
- Macchi, P. Experimental Electron Density in a Transition Metal Dimer: Metal–Metal and Metal–Ligand Bonds / P. Macchi, D.M. Proserpio, A. Sironi // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – Vol. 120. – № 51. – P. 13429-13435.
- 130. Cradock, S. Photoelectron spectra and bonding of (*N-B*)-2,8,9-trioxa-5-aza-1-bora-bicyclo[3.3.3]undecane (boratran) and some 2,8,9-trioxa-5-aza-1-silabicyclo[3.3.3]undecanes (silatranes) / S. Cradock, E.A.V. Ebsworth, I.B. Muiry // J. Chem. Soc., Dalton Trans. –1975. № 1. P. 25-28.
- 131. Voronkov, M.G. Through-bond interaction in compounds containing an Si-O-C-C-N group / M.G. Voronkov, E.I. Brodskaya, V.V. Belyaeva, D.D. Chuvashev, D.D. Toryashinova, A.F. Ermikov, V.P. Baryshok // J. Organomet. Chem. 1986. Vol. 311. № 1-2. P. 9-16.
- Brodskaya, E.I. Intramolecular interactions in compounds bearing Si-O-C-C-N or C-O-C-C-N fragments // E.I. Brodskaya, M.G. Voronkov, D.D. Toryashinova, V.P. Baryshok, G.V. Ratovski, D.D. Chuvashev, V.G. Efremov // J. Organomet. Chem. 1987. Vol. 336. № 1-2. P. 49-57.
- 133. Peel, J.B. Photoelectron Spectroscopic Studies of the Electronic Structure of Some Silatranes / J.B. Peel, W. Dianxun // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1988. N
   N
   7. P. 1963-1967.

- 134. Сидоркин, В.Ф. Фотоэлектронные спектры и орбитальное строение силатранов - органических производных пентакоординированного кремния. X Всесоюзное совещание по квантовой химии: сборник тезисов / В.Ф. Сидоркин, Г.К. Балахчи. – Казань, Россия. – 1991. – С. 216.
- 135. Sidorkin, V.F. Photoelectron spectra and orbital structures of silatranes, organic derivatives of pentacoordinate silicon / V.F. Sidorkin, G.K. Balakhchi // Struct. Chem. – 1994. – Vol. 5. – № 3. – P. 189-195.
- 136. Беляева, В.В. О природе первой полосы в фотоэлектронных спектрах силатранов / В.В. Беляева, М.Г. Воронков // Ж. Структ. Хим. 2001. Т. 42. № 4. С. 826-827.
- 137. Belyaeva, V.V. Ab-initio calculations of the first ionization potential of silatranes and the electronic structure of their radical cations / V.V. Belyaeva, Yu.L. Frolov, M.G. Voronkov // Arkivoc. 2005. Part (vii). P. 67-71.
- 138. Greenberg, A. Ab initio molecular orbital study of 1-methylsilatrane and model compounds / A. Greenberg, Ch. Plant, C.A. Venanzi // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 1991. – Vol. 234. – P. 291-301.
- Беляева, В.В. DFT (B3LYP) расчеты силатранов и их катион-радикалов. Первые потенциалы ионизации / В.В. Беляева, Ю.Л. Фролов, М.Г. Воронков // Ж. Структ. Хим. – 2005. – Т. 46. – № 6. – С. 1114-1119.
- 140. Cížek, J. On the Use of the Cluster Expansion and the Technique of Diagrams in Calculations of Correlation Effects in Atoms and Molecules / J. Čížek // Adv. Chem. Phys. – 1969. – Vol. 14. – P. 35-89.
- 141. Purvis III, G.D. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples / G.D. Purvis III, R.J. Bartlett // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76. № 4. P. 1910-1918.
- 142. Scuseria, G.E. An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations / G.E. Scuseria, C.L. Janssen, H.F. Schaefer III // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89. № 12. P. 7382-7387.

- 143. von Niessen, W. Computational methods for the one-particle green's function / W. von Niessen, J. Schirmer, L.S. Cederbaum // Comput. Phys. Rep. 1984. V. 1. № 2. P. 57-125.
- 144. Брока, К.А. Анодное окисление силатрана и его Si-замещенных в ацетонитриле на графитовом электроде / К.А. Брока, В.Т. Глезер, Я.П. Страдынь, Г.И. Зелчан // Ж. Общ. Хим. – 1991. – Т. 61. – № 6. – С. 1374-1377.
- 145. Todres, Z.V. Ion-Radical Organic Chemistry: Principles and Applications / Z.V.
   Todres. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2009. 475 p.
- 146. Воронков, М.Г. Реакция 1-гидросилатрана с галоген- и трифенилгалогенметанами / М.Г. Воронков, Л.П. Петухов, Т.И. Вакульская, В.П. Барышок, С.Н. Тандура, В.А. Пестунович // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 7. С. 1665-1666.
- 147. Cerveau, G. Ferrocenyl Compounds Containing Two Hypervalent Silicon Species. Electrochemical Studies / G. Cerveau, C. Chuit, E. Colomer, R. J. P. Corriu, C. Reyé // Organometallics. – 1990. – Vol. 9. – № 9. – P. 2415-2417.
- 148. Broka, K. Electrochemical oxidation of silatranes / K. Broka, J. Stradiņš, V. Glezer, G. Zelčāns, E. Lukevics // J. Electroanal. Chem. 1993. Vol. 351. № 1-2. P. 199-206.
- 149. Jouikov, V. Electrochemical Oxidation and Cation Radicals of All-Five and All-Six 1-Substituted Metallatranes (M = Si, Ge). Spectroelectrochemical Study / V. Jouikov // ECS Transactions. 2010. Vol. 28. № 12. P. 5-16.
- 150. Wang, Y. Synthèse, réactivité électrochimique et structure électronique de 1-R-métallatranes (M=Si,Sn): Thesis ... Ph. D. Rennes: Université Rennes 1, 2012.
   111 p.
- 151. Peureux, C. Covalent Grafting of Silatranes to Carbon Interfaces / C. Peureux, V. Jouikov // Chem. Eur. J. 2014. Vol. 20. № 30. P. 9290-9294.
- 152. Soualmi, S. Electrochemical Reactivity and Anodic Cyanation of Germatranes /
  S. Soualmi, L. Ignatovich, E. Lukevics, A. Ourari, V. Jouikov // ECS Trans. –
  2008. Vol. 13. № 24. P. 63-69.

- 153. Soualmi, S. Electrochemical oxidation of benzyl germatranes / S. Soualmi, L. Ignatovich, E. Lukevics, A. Ourari, V. Jouikov // J. Organomet. Chem. 2008. Vol. 693. № 7. P. 1346-1352.
- Soualmi, S. Cation radicals of organogermatranes / S. Soualmi, L. Ignatovich, V. Jouikov // Appl. Organomet. Chem. 2010. Vol. 24. № 12. P. 865-871.
- 155. Ignatovich, L. Organogermatranes and their cation radicals by EPRspectroelectrochemistry and ab initio calculations / L. Ignatovich, V. Jouikov // J. Organomet. Chem. – 2014. – Vol. 751. – P. 546-554.
- 156. Zöller, T. Novel Stannatranes of the Type N(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>SnX (X = OR, SR, OC(O)R, SP(S)Ph<sub>2</sub>, Halogen). Synthesis, Molecular Structures, and Electrochemical Properties / T. Zöller, C. Dietz, L. Iovkova-Berends, O. Karsten, G. Bradtmöller, A. Wiegand, Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. № 2. P. 1041-1056.
- 157. Sólymos, K.G. Inhibition of aluminium corrosion in alkaline solutions by silicon and nitrogen containing compounds / K.G. Sólymos, B. Várhegyi, E. Kálmán, F.H. Kármán, M. Gál, P. Hencsei, L. Bihátsi // Corr. Sci. 1993. Vol. 35. № 5-8. P. 1455-1462.
- 158. Kárpáti, T. Synthesis and Photoelectron Spectroscopic Studies of N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe)<sub>3</sub>P=E (E = O, S, NH, CH<sub>2</sub>) / T. Kárpáti, T. Veszprémi, N. Thirupathi, X. Liu, Z. Wang, A. Ellern, L. Nyulászi, J.G. Verkade // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. № 5. P. 1500-1512.
- 159. Kobayashi, J. Synthesis, Structure, and Bonding Properties of 5-Carbaphosphatranes: A New Class of Main Group Atrane / J. Kobayashi, K. Goto, T. Kawashima, M.W. Schmidt, S. Nagase // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124. – № 14. – P. 3703-3712.
- 160. Lee, H.S. Structure and N→Si Bond Characters of 1-Fluorosilatrane and the Silatranyl Cation / H.S. Lee, C. Bae, Y. Do, Y.S. Lee // Bull. Korean Chem. Soc. 2002. Vol. 23. № 2. P. 215-220.
- 161. Ignatyev, I.S.Vibrational spectra of silatranes and germatranes  $XM(OCH_2CH_2)_3N$ (X = F,Cl,H; M = Si,Ge). The problem of the theoretical prediction of condensed

phase spectra / I.S. Ignatyev, T. Sundius // Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. – 2012. – Vol. 95. – P. 37-45.

- 162. Karlov, S.S. Quantum chemical study of group 14 elements pentacoordinated derivatives metallatranes / S.S. Karlov, D.A. Tyurin, M.V. Zabalov, A.V. Churakov, G.S. Zaitseva // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2005. Vol. 724. Nº 1-3. P. 31-37.
- 163. Foresman, J.B. Exploring chemistry with electronic structure methods / J.B. Foresman, E. Frisch. – Pittsburg: Gaussian, Inc., 1996. – 302 p.
- Wang, Y. Anisyl-, aminophenyl-, and naphthylmethylsilatranes revisited / Y. Wang, V. Romanovs, J. Spura, L. Ignatovica, T. Roisnel, V. Jouikov // Chem. Heterocycl. Comp. 2016. Vol. 52. № 8. P. 546-550.
- 165. Trofimov, A.B. Ionization of pyridine: Interplay of orbital relaxation and electron correlation / A.B. Trofimov, D.M.P. Holland, I. Powis, R.C. Menzies, A.W. Potts, L. Karlsson, E.V. Gromov, I.L. Badsyuk, J. Schirmer // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 146. № 24. P. 244307/1-21.
- 166. Frigato, T. Valence- and Dipole-Bound Anions of the Thymine-Water Complex: Ab Initio Characterization of the Potential Energy Surfaces / T. Frigato, D. Svozil, P. Jungwirth // J. Phys. Chem. A. – 2006. – Vol. 110. – № 9. – P. 2916-2923.
- 167. Skurski, P. How to Choose a One-Electron Basis Set to Reliably Describe a Dipole-Bound Anion / P. Skurski, M. Gutowski, J. Simons // Int. J. Quant. Chem. - 2000. - Vol. 80. - P. 1024-1038.
- 168. Jordan, K.D. Negative ion states of polar molecules / K.D. Jordan // Acc. Chem.
   Res. 1979. Vol. 12. № 1. P. 36-42.
- 169. Simons, J. Ab Initio Electronic Structure of Anions / J. Simons, K.D. Jordan // Chem. Rev. – 1987. – Vol. 87. – № 3. P. 535-555.
- 170. Gutowski, G. Contribution of Electron Correlation to the Stability of Dipole-Bound Anionic States / G. Gutowski, P. Skurski, A.I. Boldyrev, J. Simons, K.D. Jordan // Phys. Rev. A. – 1996. – Vol. 54. – № 3. – P. 1906-1909.

- 171. Compton, R.N. Multipole-Bound Molecular Anions / R.N. Compton, N.I. Hammer // Adv. Gas Phase Ion Chem. 2001. Vol. 4. P. 257-305.
- 172. Simons, J. Molecular Anions / J. Simons // J. Phys. Chem. A. 2008. Vol. 112.
   № 29. P. 6401-6511.
- 173. Liu, H.T. Observation of Mode-Specific Vibrational Autodetachment from Dipole-Bound States of Cold Anions / H.T. Liu, C.G. Ning, D.L. Huang, P.D. Dau, L.S. Wang // Angew. Chem., Int. Ed. 2013. Vol. 52. № 34. P. 8976-8979.
- 174. Buytendyk, A.M. Computational and Photoelectron Spectroscopic Study of the Dipole-Bound Anions, Indole(H<sub>2</sub>O)<sub>1,2</sub><sup>-</sup> / A.M. Buytendyk, A.M. Buonaugurio, S.J. Xu, J.M. Nilles, K.H. Bowen, N. Kirnosov, L. Adamowicz // J. Chem. Phys. 2016. Vol. 145. № 2. P. 024301/1-7.
- 175. Zhang, Y. Self-Interaction Corrected Functional Calculations of a Dipole-Bound Molecular Anion / Y. Zhang, P.M. Weber, H. Jónsson // J. Phys. Chem. Lett. – 2016. – Vol. 7. – № 11. – P. 2068-2073.
- 176. Sommerfeld, T. Intramolecular Electron Transfer from Dipole-Bound to Valence Orbitals: Uracil and 5-Chlorouracil / T. Sommerfeld // J. Phys. Chem. A. – 2004.
  – Vol. 108. – № 42. – P. 9150-9154.
- 177. Sommerfeld, T. Dipole-bound states as doorways in (dissociative) electron attachment / T. Sommerfeld // J. Phys.: Conf. Ser. 2005. Vol. 4. № 1. P. 245-250.
- 178. Hendricks, J.H. Dipole bound, nucleic acid base anions studied via negative ion photoelectron spectroscopy / J.H. Hendricks, S.A. Lyapustina, H.L. de Clercq, J.T. Snodgrass, K.H. Bowen // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104. № 19. P. 7788-7791.
- 179. Hendricks, J.H. The dipole bound-to-covalent anion transformation in uracil / J.H. Hendricks, S.A. Lyapustina, H.L. de Clercq, K.H. Bowen // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. № 1. P. 8-11.
- 180. Scheidt, J. Anion spectroscopy of uracil, thymine and the amino-oxo and aminohydroxy tautomers of cytosine and their water clusters / J. Scheidt, R. Weinkauf,

D.M. Neumark, E.W. Schlag // Chem. Phys. 1998. – Vol. 239. – № 1-3. – P. 511-524.

- 181. Xu, S.J. Zwitterion Formation in Hydrated Amino Acid, Dipole Bound Anions: How Many Water Molecules Are Required / S.J. Xu, J.M. Nilles, K.H. Bowen // J. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 119. – № 20. – P. 10696-10701.
- Burrow, P.D. Vibrational Feshbach resonances in uracil and thymine // P.D.
  Burrow, G.A. Gallup, A.M. Scheer, S. Denifl, S. Ptasinska, T. Märk, P. Scheier // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124. № 12. P. 124310/1-7.
- 183. Skurski, P. Theoretical study of the dipole-bound anion (H<sub>2</sub>O…NH<sub>3</sub>)<sup>-</sup>/ P. Skurski,
  M. Gutowski // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. № 15. P. 6303-6311.
- 184. Gutowski, M. Electronic Structure of Dipole-Bound Anions / M. Gutowski, P. Skurski // Rec. Res. Dev. Phys. Chem. 1999. Vol. 3. P. 245-260.
- 185. Vysotskiy, V.P. Benchmark Calculations of the Energies for Binding Excess Electrons to Water Clusters / V.P. Vysotskiy, L.S. Cederbaum, T. Sommerfeld, V.K. Voora, K.D. Jordan // J. Chem. Theory Comput. – 2012. – Vol. 8. – № 3. – P. 893-900.
- 186. Sawicka, A. Dipole-bound anions supported by charge–transfer interaction: Anionic states of H<sub>n</sub>F<sub>3-n</sub>N → BH<sub>3</sub> and H<sub>3</sub>N → BH<sub>n</sub>F<sub>3-n</sub> (n = 0, 1, 2, 3) / A. Sawicka, I. Anusiewicz, P. Skurski, J. Simons // Int. J. Quant. Chem. – 2003. – Vol. 92. – № 4. – P. 367-375.
- 187. Crawford, H.O. Bound states of an electron in a dipole field / H.O. Crawford, A. Dalgarno // Chem. Phys. Lett. 1967. Vol. 1. № 1. P. 23-23.
- 188. Desfrancois, C. Ground-state dipole-bound anions / C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, J.P. Schermann // Int. J. Mod. Phys. B. – 1996. – Vol. 10. – № 12. – P. 1339-1395.
- 189. Sobczyk, M. Are HBO<sup>-</sup> and BOH<sup>-</sup> electronically stable? / M. Sobczyk, I. Anusiewicz, P. Skurski, J. Simons // Mol. Phys. 2003. Vol. 101. № 9. P. 1259-1265.

- 190. Jordan, K D. Theoretical Study of the Binding of an Electron to a Molecular Dipole: LiCl<sup>-</sup> / K D. Jordan, W. Luken // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64. № 7. P. 2760-2766.
- 191. Chipman, D.M. Theoretical study on the electron affinity of the water dimer / D.M. Chipman // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 83. № 12. P. 1657-1662.
- 192. Barnett, R.N. Electron localization in water clusters. II. Surface and internal states
  / R.N. Barnett, U. Landman, C.L. Cleveland, J. Jortner // J. Chem. Phys. 1988.
   Vol. 88. № 7. P. 4429-4447.
- 193. Gutsev, G.L. A theoretical study on the structure of acetonitrile (CH<sub>3</sub>CN) and its anion CH<sub>3</sub>CN<sup>-</sup> / G.L. Gutsev, A.L. Sobolewski, L. Adamowicz // Chem. Phys. – 1995. – Vol. 196. – № 1-2. – P. 1-11.
- 194. Gutsev, G.L. Electronic and geometrical structure of dipole-bound anions formed by polar-molecules / G.L. Gutsev, L. Adamowicz // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. № 36. P. 13412-13421.
- 195. Castleman, A.W. Clusters: Structure, Energetics, and Dynamics of Intermediate States of Matter / A.W. Castleman, K.H. Bowen // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100. – № 31. – P. 12911-12944.
- 196. Bailey, C.G. Vibronic effects in the photon energy-dependent photoelectron spectra of the CH<sub>3</sub>CN<sup>-</sup> dipole-bound anion / C.G. Bailey, C.E.H. Dessent, M.A. Johnson, K.H. Bowen, Jr. // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104. № 18. P. 6976-6983.
- 197. Hendricks, J.H. Negative Ion Photoelectron Spectroscopy of the Ground State, Dipole-Bound Dimeric Anion, (HF)<sub>2</sub><sup>-</sup> / J.H. Hendricks, H.L. de Clercq, S.A. Lyapustina, K.H. Bowen // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. № 8. P. 2962-2967.
- 198. Gutowski, M. Theoretical Study of the Dipole-Bound Anion (HF)<sub>2</sub><sup>-</sup> / M. Gutowski, P. Skurski // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. № 8. P. 2968-2973.

- 199. Bouteiller, Y. Structure and intermolecular motions of the water dimer anion / Y. Bouteiller, C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, J.P. Schermann // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 105. № 15. P. 6420-6425.
- 200. Skurski, P. Theoretical study of the dipole-bound anion (H2O...NH3)- / P. Skurski, M. Gutowski // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. № 15. P. 6303-6311.
- 201. Barrios, R. An ab initio study of (H<sub>3</sub>B←NH3)<sup>-</sup> a dipole-bound anion supported by the dative charge-transfer bond in the neutral host / R. Barrios, P. Skurski, J. Rak, M. Gutowski // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113. № 20. P. 8961-8968.
- 202. Sawicka, A. Dipole-bound anions supported by charge-transfer interaction: valence- and dipole-bound anionic states of H<sub>3</sub>N→BF<sub>3</sub> / A. Sawicka, P. Skurski // Chem. Phys. – 2002. – Vol. 282. – № 3. – P. 327-336.
- 203. Сидоркин, В.Ф. Квантово-химическое исследование соединений пентакоординированного кремния: Si-замещённые (O-Si)диметил(Nацетилацетамидометил)силаны / В.Ф. Сидоркин, Е.Ф. Белоголова, В.А. Пестунович // Изв. АН. Сер. хим. – 1998. – № 2. – С. 230-235.
- 204. Belogolova, E.F. Ab initio and DFT study of the structure of pentacoordinated silicon compounds: Si-substituted (O–Si)dimethyl(*N*-acetylacetamidomethyl) silanes / E. F. Belogolova, V. F. Sidorkin // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2004. – Vol. 668. – No 2-3. – P. 139-145.
- 205. Сидоркин, В.Ф. Изучение стереодинамических превращений, орбитального и стереоэлектронного строения соединений гипервалентного кремния. Конференция по квантовой химии и реакционной способности молекул: сборник тезисов / В.Ф. Сидоркин, Г.К. Балахчи, В.А. Шагун, В.А. Пестунович, Е.Ф. Белоголова. – Ростов-на-Дону, Россия. – 1994. – С. 23.
- 206. Pestunovich, V.A. PM3 Study of Structure and Rearrangements of Si-Substituted Dimethyl(N-acetylacetamidometyl)silanes. The XI International Symposium on Organosilicon Chemistry. Abstracts / V.A. Pestunovich, V.F. Sidorkin, E.F. Belogolova. – Montpellier II, France. – 1996. – P. PB 79.

- 207. Sidorkin, V.F. Ab initio study of medium effects on the geometries of the compounds of trigonal-bipyramidal silicon with coordination center ClSiC<sub>3</sub>O / V.F. Sidorkin, E.F. Belogolova, V.A. Pestunovich // J. Mol. Struct. (Theochem). 2001. Vol. 538. No 1-3. P. 59-65.
- 208. Албанов, А.И. Влияние внешних факторов на экранирование ядер <sup>29</sup>Si и геометрию хелатных и цвиттер-ионных производных ТБП кремния. IV Всероссийский семинар по магнитному резонансу (спектроскопия и томография): сборник тезисов / А.И. Албанов, Е.Ф. Белоголова, В.А. Пестунович, В.Ф. Сидоркин. Ростов-на-Дону, Россия. 1998. С. 57.
- 209. Албанов, А.И. Влияние среды на структуру хелатных и цвиттерионных соединений ТБП кремния. Всероссийская конференция "Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение": программа и тезисы докладов / А.И. Албанов, Е.Ф. Белоголова, Э.М. Бутаков, М.Г. Воронков, И.Д. Калихман, В.А. Пестунович, В.Ф. Сидоркин. Москва, Россия. 2000. С. С5.
- 210. Belogolova, E. Regular trends in structural changes in TBP silicon complexes induced by the substituent and medium effects. The XIII International Symposium on Organosilicon Chemistry. Abstract book / E. Belogolova, V. Sidorkin, V. Pestunovich. – Guanajuato, Mexico. – 2002. – P. 116.
- 211. Белоголова, Е.Ф. Геометрия внутримолекулярных комплексов кремния: *ab initio* оценка чувствительности к влиянию среды. (Ароилоксиметил)трифторсиланы / Е.Ф. Белоголова, В.Ф. Сидоркин // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 7. С. 1392-1396.
- 212. Belogolova, E.F. The use of the structural correlation method for the estimation of the quality of ab initio and DFT predictions of geometry parameters of related compounds in the gas phase and in solutions. An example of (O-Si)chelates with ClSiC3O coordination center / E.F. Belogolova, E.P. Doronina, M.A. Belogolov, V.F. Sidorkin // J. Mol. Struct. (Theochem). 2010. Vol. 950. No 1-3. P. 72-78.

- 213. Белоголова, Е.Ф. Единство характера изменений координационного узла внутримолекулярных комплексов ТБП кремния под воздействием внутренних и внешних факторов. Всероссийский симпозиум "Химия органических соединений кремния и серы": сборник тезисов / Е.Ф. Белоголова, В.Ф. Сидоркин, В.А. Пестунович. – Иркутск, Россия. – 2001. – С. 189.
- 214. Воронков, М.Г. О внутримолекулярном донорно-акцепторном взаимодействии О→Si в молекулах R<sub>2</sub>P(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiF<sub>3</sub>. Синтез О,О-диалкил(трифторси-лилэтил)фосфонатов и О,О-бис[диметил(хлорметил)силил]стирилфосфоната / М.Г. Воронков, В.А. Пестунович, Н.Ф. Чернов, А.И. Албанов, Е.Ф. Белоголова, Л.В. Клыба, А.Е. Пестунович // ЖОХ. 2006. Т. 76. № 10. С. 1621-1628.
- 215. Bylikin, S.Yu. Reaction of N-trimethylsilyl derivatives of amides and lactams with chloro(chloromethyl)dimethylstannane: Crystal and molecular structure of 1-(chlorodimethylstannylmethyl)-2-piperidone / S.Yu. Bylikin, A.G. Shipov, V.V. Negrebetsky, Y.I. Baukov, Y.E. Ovchinnikov, S.A. Pogozhikh, S.V. Pestunovich, L.I. Belousova, E.F. Belogolova, V.F. Sidorkin, M.G. Voronkov, V.A. Pestunovich, I. Kalikhman, D. Kost // J. Organomet. Chem. 2006. Vol. 691.– No 4. P. 779-786.
- 216. Калихман, И.Д. Влияние Si-заместителя на степень внутримолекулярного координационного взаимодействия атома кремния и барьеры миграции связи Si-O в молекулах кремнийфункциональных (O-Si)диметил-(N-ацетилацетамидометил)силанов по данным ЯМР <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si / И.Д. Калихман, О.Б. Банникова, Л.И. Белоусова, Б.А. Гостевский, Э. Лиепиньш, О.А. Вязанкина, Н.С. Вязанкин, В.А. Пестунович // Металлорг. Хим. 1988. Т. 1. № 3. С. 683-688.
- 217. Мачарашвили, А.А. Кристаллическая структура кремнийорганических соединений. (Si-O)диметил(N-диацетиламинометил)хлорсилан / А.А. Мачарашвили, В.Е. Шкловер, Ю.Т. Стручков, М.Г. Воронков, Б.А.

336

Гостевский, И.Д. Калихман, О.Б. Банникова, В.А. Пестунович // Металлорг. Хим. – 1988. – Т. 1. – № 5. – С. 1131-1134.

- 218. Reed, A.E. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint / A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold // Chem. Rev. 1988.
   Vol. 88. № 6. P. 899-926.
- 219. Sannigrahi, A.B. Ab initio theoretical study of three-centre bonding on the basis of bond index / A.B. Sannigrahi, T. Kar // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2000.
   Vol. 496. № 1-3. P. 1-17.
- 220. Корлюков, А.А. Характер химического связывания в изолированных молекулах и кристаллах цвиттер-ионных хелатных соединений пентакоординированного кремния / А.А. Корлюков, К.А. Лысенко, М.Ю. Антипин // Изв. АН. Сер. Хим. – 2002. – Т. 7. – С. 1314-1323.
- 221. Садова, Н.И. Некоторые проблемы стереохимии соединений азота в газовой фазе / Н.И. Садова, Л.С. Хайкин, Л.В. Вилков // Усп. Хим. 1992. Т. 61. № 12. С. 2129-2171.
- 222. Kalikhman, I.D. The synthesis and NMR spectra of new pentacoordinate silicon compounds, (O-Si)- and (Cl-Si)-chloro[1-(1,1-dimethyl-2-acylhydrazonium) methyl]dimethylsilanes and (O-Si)chloro-[2-(1,1-dimethyl-2-acylhydrazino) methyl]dimethylsilanes / I.D. Kalikhman, V.A. Pestunovich. B.A.Gostevskii, O.B. Bannikova, M.G. Voronkov // J. Organomet. Chem. 1988. V. 338. № 2. P. 169-180.
- 223. Szafran, M.M. Reconsideration of Solvent Effects Calculated by Semiempirical Quantum Chemical Methods / M. Szafran, M.M. Karelson, A.R. Katritzky, J. Koput, M.C. Zerner // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. № 3. P. 371-377.
- Wong, M.W. Hartree-Fock second derivatives and electric field properties in a solvent reaction field: Theory and application / M.W. Wong, K.B. Wiberg, M.J. Frisch // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 95. № 12. P. 8991-8998.
- 225. Cancés, M.T. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic

Dielectrics / M.T. Cancés, B. Mennucci, J. Tomasi // J. Chem. Phys. – 1997. – Vol. 107. – № 8. – P. 3032-3037.

- 226. Mennucci, B. Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries / B. Mennucci, J. Tomasi // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106. № 12. P. 5151-5158.
- 227. Кашаев, А.А. Кристаллическая структура (бензоилоксиметил) трифторсилана / А.А. Кашаев, Э.А. Зельбст, М.П. Демидов, И.В. Рождественская // Кристаллография. – 1985. – Т. 30. – № 6. – С. 1186- 1187.
- 228. Voronkov, M.G. Thermodynamic parameters of coordination and fragmentation of new pentacoordinate silicon derivatives in the gaseous state. The seventh International Symposium on Organosilicon Chemistry. Program, Abstract, and List of Participants / M.G. Voronkov, L.V. Klyba, V.Yu. Vitkovskii, N.N. Chipanina, L.I. Gubanova, M.S. Sorokin. – Kyoto, Japan. – 1984. – P. 245.
- 229. Фролов, Ю.Л. Квантовохимическое изучение пентакоординации кремния в молекулах (ароилоксиметил)трифторсиланов и их аналогов / Ю.Л. Фролов, А.В. Абрамов, Н.Н. Чипанина, Т.Н. Аксаментова, М.Г. Воронков // Ж. Структ. Хим. – 1999. – Т. 40. – № 6. – С. 1051-1058.
- 230. Schmidt, M.W. The General Atomic and Molecular Electronic Structure System / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. № 11. P. 1347-1363.
- 231. Frisch, M.J. Gaussian 98, Revision A.6. / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al.– Pittsburgh PA: Gaussian, Inc, 1998.
- 232. Tomasi, J. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent / J. Tomasi, M. Persico // Chem. Rev. – 1994. – Vol. 94. – № 7. – P. 2027-2094.
- 233. Leopold, K.R. Partially Bonded Molecules from the Solid State to the Stratosphere / K.R. Leopold, M. Canagaratna, J.A. Phillips // Acc. Chem. Res. – 1997. – Vol. 30. – № 2. – P. 57-64.

- 234. Rioux, F. Molecular Structures for Azatitanotranes / F. Rioux, M.W. Schmidt, M.S. Gordon // Organometallics. 1997. Vol. 16. № 2. P. 158-162.
- 235. Jonas, V. Comparative Theoretical Study of Lewis Acid-Base Complexes of BH<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, and SO<sub>2</sub> / V. Jonas, G. Frenking, M.T. Reetz // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. № 19. P. 8741-8753.
- 236. Klebe, G. The Use of Crystal Data Together with Other Experimental and Computational Results to Discuss Structure-Reactivity and Activity Relationships / G. Klebe // Struct. Chem. 1990. Vol. 1. № 3. P. 597-616.
- 237. Bürgi, H.B. Zur Beziehung zwischen Structur und Energie: Bestimmung der Stereochemie von Reaktionswegen dus Kristallstructurdaten / H.B. Bürgi // Angew. Chem. – 1975. – Vol. 87. – № 13. – P. 461-475.
- 238. Bürgi, H.-B. From crystal statics to chemical dynamics / H.-B. Bürgi, J.D. Dunitz
   // Acc. Chem. Res. 1983. Vol. 16. № 5. P. 153-161.
- 239. Bürgi, H.-B. Structure Correlation; the Chemical Point of View / H.-B. Bürgi,
  J.D. Dunitz // Structure Correlation / Eds. H.-B. Bürgi and J.D. Dunitz. –
  Weinheim: Verlag Chemie, 1994. Ch. 5. P. 163-204.
- 240. Bürgi, H.-B. Structure Correlation and Chemistry / H.-B. Bürgi // Acta. Cryst. –
  1998. Vol. A54. № 6. P. 873-885.
- 241. Britton, D. Chemical Reaction Paths. 7. Pathways for S<sub>N</sub>2 and S<sub>N</sub>3 Substitution at Sn(IV) / D. Britton, J.D. Dunitz // J. Am. Chem. Soc. 1981. Vol. 103. № 11. P. 2971-2979.
- 242. Barrow, M.J. Crystal and Molecular Structures of Silyl Isocyanate (at -135°C) and of Germyl Isocyanate (at -95°C) / M.J. Barrow, E.A.W. Ebsworth, M.M. Harding // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980. Vol. 10. P. 1838-1844.
- 243. Тандура, С.Н. Структурные корреляции в соединениях пентакоординированного герамания, содержащих фрагмент Cl<sub>3</sub>Ge-C-Y-C=O (Y=C, N) / С.Н. Тандура, С.Н. Гуркова, А.Н. Гусев, Н.В. Алексеев // Ж. Структ. Хим. – 1985. – Т. 26. – № 6. – С. 136-139.

- 244. Klebe, G. Coordinative interactions in chelated complexes of silicon. XII. Mapping the expansion of coordination of silicon from 4 to 5. Crystal structure of 1, 2, 3, 4-tetrahydro-1-trimethylsilyl-1-10-phenanthroline / G. Klebe // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 293. P. 147-159.
- 245. Mozzchukhin, A.O. Crystal and molecular structures of (O-Ge)-chelate 1-(dimethylchlorogermylmethyl)pyrrolidone-2 and 1-(dimethylchlorogermylmethyl)piperidone-2, and of (N-Ge)-chelate O-(dimethylchlorogermylmethyl)-δvalerolactim and 2-(chlorodimethylgermylmethylthoi)-pyrrolidane-1. Structural correlations between derivatives of four- and five- coordinated germanium // A.O. Mozzchukhin, A.A. Macharashvili, V.E. Shklover, Yu.T. Struchkov, A.G. Shipov, V.N. Sergeev, S.A. Artamkin, V.A. Pestunovich, Yu.I. Baukov // J. Organomet. Chem. – 1991. – Vol. 408. – P. 305-322.
- 246. Мозжухин, А.О. Структурные корреляции в гипервалентном фрагменте О...SiC<sub>3</sub>-Cl. Молекулярная структура N-(метил-2-нафтилхлорсилилметил)гексагидроазепин-2-она / А.О. Мозжухин, М.Ю. Антипин, Ю.Т. Стручков, А.Г. Шипов, Е.П. Крамарова, Ю.И. Бауков // Металлоорг. Хим. – 1992. – Т. 5. – № 4. – С. 917-924.
- 247. Wolfe, S. Theoretical studies of SN2 transition states. 1. Geometries / S. Wolfe,
  D.J. Mitchell, H.B. Schlegel // J. Am. Chem. Soc. 1981. Vol. 103. № 25. –
  P. 7692-7694.
- 248. Arthur, N.L. BEBO Calculations. I. Activation Energies and Kinetic Isotope Effects for the Reactions of CH<sub>3</sub> and CF<sub>3</sub> Radicals with HCl and H<sub>2</sub>S / N.L. Arthur, J.A. McDonell // J. Chem. Phys. – 1972. – Vol. 56. – № 6. – P. 3100-3110.
- 249. Mayer, S.W. Estimation of activation energies for nitrous oxide, carbon dioxide, nitrogen dioxide, nitric oxide, oxygen, and nitrogen reactions by a bond-energy method / S.W. Mayer // J. Phys. Chem. 1969. Vol. 73. № 11. P. 3941-3946.
- 250. Pauling, L. Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals / L. Pauling // J. Am. Chem. Soc. 1947. Vol. 69. № 3. P. 542-553.

- 251. Bassindale, A.R. Modelling S<sub>N</sub>2 nucleophilic substitution at silicon by structural correlation with X-ray crystallography and NMR spectroscopy / A.R. Bassindale, D.J. Parker, P.G. Taylor, N. Auner, B. Herrschaft // J. Organomet. Chem. 2003. Vol. 667. № 1-2. P. 66-72.
- 252. Погожих, С.А. Синтез, строение и молекулярная структура Si-замещенных N-(диметилсилилметил)имидов / С.А. Погожих, Ю.Э. Овчинников, Е.П. Крамарова, Вад.В. Негребецкий, А.Г. Шипов, А.И. Албанов, М.Г. Воронков, В.А. Пестунович, Ю.И. Бауков // Ж. общ. хим. 2004. Т. 74. № 10. С. 1617-1624.
- 253. Мозжухин, А.О. Кристаллическая и молекулярная структура производных пятикоординйрованных кремния и германия. Хлориды и трифлаты 1- (диметилгермилметил)пиперидона-2, 1,4-бис(диметилсшпшметил)-и 1,4-бис(диметилгермилмепгил)пиперазин-2,5-дионов / А. О. Мозжухин, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, А. Г. Шипов, Е.П. Крамарова, Ю. И. Бауков // Металлоорг. Хим. 1992. Т. 5. № 4. С. 906-916.
- 254. Baukov, Yu.I. Synthesis and crystal structure of enantiomeric *N*-(dimethylfluorosilylmethyl) and *N*-(dimethylchlorosilylmethyl)-[*N*-(*S*)-1-phenyl-ethyl)]acetamides / Yu.I. Baukov, Yu.E. Ovchinnikov, A.G. Shipov, E.P. Kramarova, V.V. Negrebetsky, Yu.T. Struchkov // J. Organomet. Chem. 1997. –Vol. 536-537. P. 399-403.
- 255. Bassindale, A.R. Modelling nucleophilic substitution at silicon using hypervalent silicon compounds based on urea ligands / A.R. Bassindale, S.J. Glynn, P.G. Taylor, N. Auner, B. Herrschaft // J. Organomet. Chem. 2001. Vol. 619. № 1-2. P. 132-140.
- 256. Dunitz, J.D. X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules / J.D. Dunitz. – Athaca: Cornell University Press, 1979. – 514 p.
- 257. Овчинников, Ю. Э. Кристаллическая и молекулярная структура соединений с гипервалентным фрагиментом O-Si(C<sub>3</sub>)-O. Описание координационного окружения атома кремния / Ю.Э. Овчинников, А.А. Мачарашвили, Ю.Т.

Стручков, А.Г. Шипов, Ю.И. Бауков // Ж. структ. хим. – 1994. – Т. 35. – № 1. – С. 100-110.

- 258. Johnston, H.S. Activation Energies from Bond Energies. I. Hydrogen Transfer Reactions / H.S. Johnston, C. Parr // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – Vol. 85. – № 17. – P. 2544-2551.
- 259. Bevington, P.R. Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences /
  P.R. Bevington, D.K. Robinson. New York: McGrawHill, 1992 320 p.
- 260. Gilli, P. Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding. 4. Covalent nature of the strong homonuclear hydrogen bond. Study of the O–H---O system by crystal structure correlation methods / P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – Vol. 116. – № 3. – P. 909-915.
- 261. Grabowski, S.J. The bond valence model in analysing H-bonds of crystal structures / S.J. Grabowski // J. Mol. Struct. – 2000. – Vol. 552. – № 1-3. – P. 153-157.
- 262. Dvorak, M.A. Van der Waals vs. covalent bonding: microwave characterization of a structurally intermediate case / M.A. Dvorak, R.S. Ford, R.D. Suenram, F.J. Lovas, K.R. Leopold // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. № 1. P. 108-115.
- 263. Tomasi, J. Molecular properties in solution described with a continuum solvation model / J. Tomasi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Cappelli, S. Corni // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 4. – № 23. – P. 5697-5712.
- 264. Cappelli, C. Vibrational Circular Dichroism within the Polarizable Continuum Model: A Theoretical Evidence of Conformation Effects and Hydrogen Bonding for (S)-(-)-3-Butyn-2-ol in CCl<sub>4</sub> Solution / C. Cappelli, S. Corni, B. Mennucci, R. Cammi, J. Tomasi // J. Phys. Chem. A. – 2002. – Vol. 106. – № 51. – P. 12331-12339.
- 265. Mennucci, B. Polarizable Continuum Model (PCM) Calculations of Solvent Effects on Optical Rotations of Chiral Molecules / B. Mennucci, J. Tomasi, R.

Cammi, J.R. Cheeseman, M.J. Frisch, F.J. Devlin, S. Gabriel, P.J. Stephen // J. Phys. Chem. A. – 2002. – Vol. 106. – № 25. – P. 6102-6113.

- 266. Cammi, R. Nuclear Magnetic Shieldings in Solution: Gauge Invariant Atomic Orbital Calculation using the Polarizable Continuum Model / R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. № 16. P. 7627-7638.
- 267. Vallet, V. Actinide Chemistry in Solution, Quantum Chemical Methods and Models / V. Vallet, P. Macak, U. Wahlgren, I. Grenthe // Theor. Chem. Account. 2006. Vol. 115. № 2-3. P. 145-160.
- 268. Sayós, R. Ab initio ground PES and QCT study of the influence of molecular alignment and vibrational excitation on the K + HF → KF + H reaction / R. Sayós, J. Hernando, J. D. Sierra, M.A. Rodríguez, M. González // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. Vol. 3. № 21. P. 4701-4711.
- 269. Pullman, A. The Supermolecule Approach to the Solvation Problem / A. Pullman
  // Quantum Theory of Chemical Reaction. Solvent Effect, Reaction Mechanisms,
  Photochemical Processes / Eds. R. Daudel, A. Pullman, L. Salem, A. Veillard. –
  Amsterdam: Reidel, 1980. Vol. 2. P. 1-24.
- 270. Khrustalev, V.N. Donor-Stabilized Germyl Cations. Stable Pentacoordinate Germanium Chloride [PhGe(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][Cl] / V.N. Khrustalev, I.A. Portnyagin, I.V. Borisova, N.N. Zemlyansky, Yu.A. Ustynyuk, M.Yu. Antipin, M.S. Nechaev // Organometallics. 2006. Vol. 25. № 10. P. 2501-2504.
- 271. Rappé, A.K. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations / A.K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. № 25. P. 10024-10035.
- 272. Barone, V. A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model / V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. № 8. P. 3210-3221.

- 273. Frisch, M.J. Gaussian 03W / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al.– Pittsburgh PA: Gaussian, Inc, 2003.
- 274. Schreine, P.R. Relative Energy Computations with Approximate Density Functional Theory A Caveat! / P.R. Schreine // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2007. Vol. 46. № 23. P. 4217-4219.
- 275. Dunning Jr., T.H. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations / T.H. Dunning Jr., P.J. Hay // Modern Theoretical Chemistry / Ed. H.F. Schaefer III. – New York: Plenum, 1976. – P. 1-28.
- 276. Dakkouri, M. Structural and conformational analysis of 1monofluorosilacyclobutane and 1-monochlorosilacyclobutane. A gas-phase electron diffraction and ab initio investigation / M. Dakkouri, M. Grosser // J. Mol. Struct. – 2001. – Vol. 559. – № 1. – P. 7-24.
- 277. Hinchley, S.L. A study of the asymmetry of ligands in bis(trichlorosilyl)*tert*-butylphosphine, PBu<sup>t</sup>(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: molecular structure by gas-phase electron diffraction and *ab initio* calculations / S.L. Hinchley, H.E. Robertson, D.W.H. Rankin, W.-W. du Mont // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002. № 20. P. 3787-3794.
- 278. Losehand, U. Synthesis and molecular structures of *N*,*N*-dimethylhydroxylamino-trichlorosilane and –germane / U. Losehand, N.W. Mitzel, D.W.H. Rankin, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. № 24. P. 4291-4297.
- 279. Benedict, H. Nuclear Scalar Spin-Spin Couplings and Geometries of Hydrogen Bonds / H. Benedict, I.G. Shenderovich, O.L. Malkina, V.G. Malkin, G.S. Denisov, N.S. Golubev, H.-H. Limbach // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. № 9. P. 1979-1988.
- 280. Grabowski, S.J. What Is the Covalency of Hydrogen Bonding? / S.J. Grabowski
  // Chem. Rev. 2011. Vol. 111. № 4. P. 2597-2625.
- 281. Boyer, J. Five-coordinated Silicon Compounds: Geometry of Formation by Intramolecular Coordination. Crystal Structure of 2-(Dimethylaminomethyl)phenyl-1-naphthylsilane / J. Boyer, C. Breliere, F. Carre,

R.J.P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, J.C. Young // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1989. –  $\mathbb{N}_{2}$  1. – P. 43-51.

- 282. Auner, N. Strukturuntersuchungen an Verbindungen mit höher koordiniertem Silicium: Modelle zum Studium der nucleophilen Substitution an Silicium-Zentren / N. Auner, R. Probst, F. Hahn, E. Herdtweck // J. Organomet. Chem. – 1993. – Vol. 459. – № 1-2. – P. 25-41.
- 283. Klebe, G. Coordinative interactions in chelated complexes of boron and silicon:
  VI. Multinuclear magnetic resonance of 1,2,3,4,-tetrahydro-1,10-phenanthrolineboron and -silicon complexes / G. Klebe, K. Hensen, J. von Jouanne // J.
  Organomet. Chem. 1983. Vol. 258. № 2. P. 137-146.
- 284. Пурдела Д. Химия органических соединений фосфора / Д. Пурдела, Р. Вылчану. М.: Химия, 1972. 535 с.
- 285. Tomasi, J. The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level / J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 1999. Vol. 464. № 1-3. P. 211-226.
- 286. Лукевиц Э.Я. Молекулярная структура кремнийорганических соединений /
  Э.Я. Лукевиц, О.А. Пудова, Р.Я. Стуркович. Рига: Зинатне, 1988. 192 с.
- 287. Wolinski, K. Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations / K. Wolinski, J.F. Hilton, P. Pulay // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. № 23. P. 8251-8260.
- 288. Эфрос, Л.С. Химия и технология промежуточных продуктов / Л.С. Эфрос, М.В. Горелик. Л.: Химия, 1979. 544 с.
- 289. Lazareva, N.F. *N,N,N',N',N''*-Pentamethyl-*N*''-[(trifluorosilyl)methyl] phosphoric triamide. First example of the existence of intramolecular P=O→Si coordination bond in the Si-containing phosphoric triamides / N.F. Lazareva, A.I. Albanov, I.M. Lazarev, V.A. Pestunovich // Appl. Organometal. Chem. 2007. Vol. 21. № 3. P. 281-287.

- 290. Basch, H. The Nature of the C-M Bond (M = Ge, Sn, Pb) / H. Basch, T. Hoz // The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds / Ed. S. Patai.
  – New York: Wiley, 1995. – Vol. 1, ch. 1. - P. 1-96.
- 291. Voronkov, M.G. Genesis and evolution in the chemistry of organogermanium, organotin and organolead compounds / M.G. Voronkov, K.A. Abzaeva // The Chemistry of Organic Germanium, Tin, and Lead Compounds / Ed. Z. Rappoport. Chichester: Wiley, 2002. Vol. 2, Ch. 1. P. 1-130.
- 292. Baukov, Yu.I. Hypervalent compounds of organic germanium, tin and lead derivatives / Yu.I. Baukov, S.N. Tandura // The Chemistry of Organic Germanium, Tin, and Lead Compounds / Ed. Z. Rappoport. Chichester: Wiley, 2002. Vol. 2, Ch. 16. P. 963-1240.
- 293. Мачарашвили, А.А. Кристаллическая структура кремнийорганических соединений. XLVII. 1-(хлордиметилсилилметил)пиперидон-2 / А.А. Мачарашвили, Ю.И. Бауков, Е.П. Крамарова, Г.И. Оленева, В.А. Пестунович, Ю.Т. Стручков, В.Е. Шкловер // Ж. Структ. Хим. 1987. Т. 28. № 5. С. 114-119.
- 294. Macharashvili, A.A. Model of the S<sub>N</sub>2 nucleophilic substitution at the Si atom: X-ray structural study of N-(halogenodimethylsilylmethyl) lactams / A.A. Macharashvili, V.E. Shklover, Yu.T. Struchkov, G.I. Oleneva, E.P. Kramarova, A.G. Shipov, Yu.I. Baukov // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988. № 10. P. 683-685.
- 295. Hay, P.J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals / P.J. Hay, W.R. Wadt // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82. № 1. P. 299-310.
- 296. Ovchinnikov, Yu.E. Modeling of Hexacoordinated Transition-States of Germanium Based on the Crystal-Structures of Germanium-Substituted Bis(lactamo-N-Methyl)germanes L<sub>2</sub>GeX<sub>2</sub> and L<sub>2</sub>GeXY (X, Y=Hal, OTf, BF<sub>4</sub>, I<sub>3</sub>) / Yu.E. Ovchinnikov, Yu.T. Struchkov, A. Shipov, L.S. Smirnova, Yu.I. Baukov, S.Yu. Bylikin // Mendeleev Commun. № 5. 1994. P. 178-180.

- 297. Kaftory, M. The Structural Chemistry of Organosilicon Compounds / M. Kaftory, M. Kapon, M. Botoshansky // The Chemistry of Organic Silicon Compounds / Eds. Z. Rappoport and Y. Apeloig. New York: Wiley, 1998. Vol. 2, Ch. 5. P. 181-265.
- 298. Mackay, K.M. Structural aspects of compounds containing C–E (E = Ge, Sn, Pb) bonds / K.M. Mackay // The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds / Ed. S. Patai. – Chichester: Willey, 1995. – Vol. 1, Ch. 2. – P. 97-194.
- 299. Belogolova, E.F. Correlation among the Gas-Phase, Solution, and Solid-Phase Geometrical and NMR Parameters of Dative Bonds in the Pentacoordinate Silicon Compounds. 1-Substituted Silatranes / E.F. Belogolova, V.F. Sidorkin // J. Phys. Chem. A. 2013. Vol. 117. No 25. P. 5365–5376.
- 300. Сидоркин, В.Ф. Проблемы квантовохимического моделирования структуры соединений гипервалентного кремния. І Всероссийская конференция "Молекулярное моделирование": сборник тезисов / В.Ф. Сидоркин, Е.Ф. Белоголова. – Москва, Россия. – 1998. – С. У15.
- 301. Belogolova, E.F. Relationship between structural and NMR spectral characteristics in silatrane molecules. 15<sup>th</sup> Int. Symposium on Organosilicon Chemistry. Abstract book / E.F. Belogolova, M.A. Belogolov, V.F. Sidorkin. Jeju, Korea. 2008. P. 128.
- 302. Adamo, C. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. № 13. P. 6158-6171.
- 303. Perdew, J.P. Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation / J.P. Perdew // Electronic Structure of Solids '91 / Eds.
  P. Ziesche, H. Eschrig. Berlin: Akademie Verlag, 1991. Vol. 17. P. 11-20.
- 304. Becke, A.D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange / A.D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – № 7. – P. 5648-5652.

- 305. Yamashita, M. Syntheses and Structures of Hypervalent Pentacoordinate Carbon and Boron Compounds Bearing an Anthracene Skeleton – Elucidation of Hypervalent Interaction Based on X-ray Analysis and DFT Calculation / M. Yamashita, Y. Yamamoto, K. Akiba, D. Hashizume, F. Iwasaki, N. Takagi, S. Nagase // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127. – № 12. – P. 4354-4371.
- 306. Kano, N. Dianionic Species with a Bond Consisting of Two Pentacoordinated Silicon Atoms / N. Kano, H. Miyake, K. Sasaki, T. Kawashima, N. Mizorogi, S. Nagase // Nat. Chem. – 2010. – Vol. 2. – № 2. – P. 112-116.
- 307. Hirano, Y. A Hypervalent Pentacoordinate Boron Compound with an N-B-N Three-Center Four-Electron Bond / Y. Hirano, S. Kojima, Y. Yamamoto // J. Org. Chem. – 2011. – Vol. 76. – № 7. – P. 2123-2131.
- 308. Zhao, Y. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06 Functionals and Twelve Other Functionals / Y. Zhao, D.G. Truhlar // Theor. Chem. Acc. – 2008. – Vol. 120. – № 1-3. – P. 215-241.
- 309. Kutzelnigg, W. Theory of Magnetic Susceptibilities and NMR Chemical Shifts in Terms of Localized Quantities / W. Kutzelnigg// Isr. J. Chem. 1980. Vol. 19. № 1-4. P. 193-200.
- 310. Schindler, M. Theory of magnetic susceptibilities and NMR chemical shifts in terms of localized quantities. II. Application to some simple molecules / M. Schindler, W. Kutzelnigg // J. Chem. Phys. – 1982. – Vol. 76. – № 4. – P. 1919-1933.
- 311. Kutzelnigg, W. The IGLO-Method: Ab-initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities / W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler // NMR-Basic Principles and Progress. – Berlin/Heidelberg: Springer, 1990. – Vol. 23. – P. 165-262.
- 312. Olsson, L. Prediction of Nitrogen and Oxygen NMR Chemical Shifts in Organic Compounds by Density Functional Theory / L. Olsson, D. Cremer // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100. – № 42. – P. 16881-16891.

- 313. Gauss, J. Effects of Electron Correlation in the Calculation of Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts / J. Gauss // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99. № 5. P. 3629-3643.
- 314. Helgaker, T. Ab Initio Methods for the Calculation of NMR Shielding and Indirect Spin-Spin Coupling Constants / T. Helgaker, M. Jaszuński, K. Ruud // Chem. Rev. – 1999. – Vol. 99. – № 1. – P. 293-352.
- 315. Mulder, F.A.A. NMR Chemical Shift Data and Ab Initio Shielding Calculations: Emerging Tools for Protein Structure Determination / F.A.A. Mulder, M. Filatov
   // Chem. Soc. Rev. – 2010. – Vol. 39. – № 2. – P. 578-590.
- 316. Bohmann, J.A. Natural Chemical Shielding Analysis of Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors from Gauge-including Atomic Orbital Calculations
  / J.A. Bohmann, F. Weinhold, T.C. Farrar // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. № 4. P. 1173-1184.
- 317. Kim, D.H. Ab initio Nuclear Shielding Calculations for some X-Substituted Silatranes Using Gauge-Including Atomic Orbitals / D.H. Kim, M.J. Lee // Bull. Korean. Chem. Soc. – 1997. – Vol. 18. – № 9. – P. 981-985.
- 318. Kim, D.H. Calculation of <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N and <sup>29</sup>Si NMR Shilding Tensors for Selected X-Substituted Silatranes Using GIAO/CSGT-SCF / D.H. Kim, M.J. Lee, Se.-W. Oh // Bull. Korean. Chem. Soc. 1998. Vol. 19. № 8. P. 847-851.
- 319. Kim, D. H. Density Functional Theory/GIAO/CSGT Studies of the <sup>13</sup>C NMR Chemical Shifts in 1-Chlorosilatrane / D.H. Kim, H.M. Eun, H.-S. Choi // Bull. Korean Chem. Soc. – 2000. – Vol. 21. – № 1. – P. 148-150.
- 320. Chung, G.S. Molecular structure of 1-isothiocyanatosilatrane: Ab initio and DFT calculations / G.S. Chung, O. Kwon, Y.H. Kwon // Inorgan. Chem. 1999. Vol. 38. № 1. P. 197-200.
- 321. Hehre, W.J. A Guide To Molecular Mechanics And Quantum Chemical Calculations / W.J. Hehre. – Irvine: Wavefunction, Inc., 2003. – 796 p.
- 322. Klamt, A. COSMO: a New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and Its Gradient / A. Klamt, G. Schüürmann // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1993. – № 5. – P. 799-805.

- 323. Sinnecker, S. Calculation of solvent shifts on electronic g-tensors with the conductor-like screening model (COSMO) and its self-consistent generalization to real solvents (direct COSMO-RS / S. Sinnecker, A. Rajendran, A. Klamt, M. Diedenhofen, F. Neese // J. Phys Chem. A. 2006. Vol. 110. № 6. P. 2235-2245.
- 324. Barone, V. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model / V. Barone, M. Cossi // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102. № 11. 1995-2001.
- 325. Cossi, M. Energies, Structures, and Electronic Properties of Molecules in Solution with the C-PCM Solvation Model / M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone // J. Comput. Chem. – 2003. – Vol. 24. – № 6. – P. 669-681.
- 326. Van Duijneveldt, F.B. From van der Waals to Strongly Bound Complexes / F.B. Van Duijneveldt // Molecular Interactions / Ed. S. Scheiner. – Chichester: John Wiley and Sons, 1997. – P. 81-104.
- 327. Kestner, N.R. Basis Set Superposition Errors: Theory and Practice / N.R. Kestner,
  J.E. Combariza // Rev. Comput. Chem. 1999. Vol. 13. P. 99–132.
- 328. Четверикова, В.А. Атраны XXVII. Комплексы силатранов с кислотами Льюиса / В.А. Четверикова, В.А. Коган, Г.И. Зелчан, О.А. Осипов, М.Г. Воронков // Ж. Общ. Хим. – 1970. – Т. 40. – № 6. – С. 1282-1285.
- 329. Четверикова, В.А. Исследования межмолекулярной водородной связи в силатранах методом диэлектрических потерь / В.А. Четверикова, А.С. Грищенко, В.А. Коган, Ю.В. Колодяжный, О.А. Осипов, Г.И. Зелчан, М.Г. Воронков // Ж. Общ. Хим. – 1970. – Т. 40. – № 6. – С. 1285-1288.
- 330. Voronkov, M.G. A Spectroscopic Study of Hydrogen Bond Formation by Silatranes and their Analogues / M.G. Voronkov, E.I. Brodskaya, N.M. Deriglazov, V.P. Baryshok, V.V. Belyaeva // J. Organomet. Chem. – 1982. – Vol. 225. – № 1. – P. 193-201.
- 331. Воронков, М.Г. Основность силатранов / М.Г. Воронков, В.В. Беляева, К.А. Абзаева // Хим. гетероцикл. соед. 2011. № 11. С. 1606-1616.

- 332. Пестунович, В.А. К вопросу о комплексообразовании между силатранами и тетрацианэтиленом / В.А. Пестунович, Л.П. Петухов, Т.Н. Вакульская, В.П. Барышок, В.К. Турчанинов, Ю.Л. Фролов, М.Г. Воронков// Изв. АН СССР. – 1978. – № 6. – С. 1470-1471.
- 333. Brunel, L. Intermolecular C–H···O and C–H···π Interactions in the Chloroform Solvate (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-CC-CC-Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N·2CHCl<sub>3</sub>: Crystallographic, Spectroscopic, and DFT Studies / L. Brunel, F. Carré, S. G. Dutremez, C. Guérin // Organometallics. 2001. Vol. 20. № 1. P. 47-54.
- 334. Taft, R.W. Linear Solvation Energy Relationships VIII Solvent Effects on NMR Spectral Shifts and Coupling Constants / R.W. Taft, M.J. Kamlet // Org. Magn. Reson. – 1980. – Vol. 14. – № 6. – P. 485-493.
- 335. Sidorkin, V.F. Cage Silaphosphanes with a P→Si Dative Bond / V.F. Sidorkin,
  E.P. Doronina // Organometallics. 2009. Vol. 28. № 18. P. 5305-5315.
- 336. Doronina, E.P. (PO→Si) Chelates of Silylmethyl Derivatives of Phosphoric Acids R<sub>2</sub>P(O)ZCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3-n</sub>Hal<sub>n</sub> (n = 1-3; Z = O, NMe, CH<sub>2</sub>, S) / E.P. Doronina, V.F. Sidorkin, N.F. Lazareva // Organometallics. 2010. Vol. 29. № 15. P. 3327-3340.
- 337. Купче, Э.Л. Корреляция между константами спин-спинового взаимодействия <sup>29</sup>Si-<sup>15</sup>N и химическими сдвигами ЯМР <sup>15</sup>N в силатранах / Э.Л. Купче, Э. Лукевиц // Хим. гетероцикл. соед. 1989. № 5. С. 701-703.
- 338. Cammi, R. The Hartee-Fock Calculation of the Magnetic Properties of Molecular Solutes / R. Cammi // J. Chem. Phys. – 1998. – Vol. 109. – № 8. – P. 3185-3196.
- 339. Cremer, D. Calculations of NMR Chemical Shift the Third Dimension of Quantum Chemistry / D. Cremer, L. Olsson, F. Reichel, E. Kraka // Isr. J. Chem. 1993. Vol. 33. № 4. P. 369-385.
- 340. Trofimov, A.B. Silicon-nitrogen bonding in silatranes: assignment of photoelectron spectra / A.B. Trofimov, V.G. Zakrzewski, O. Dolgunicheva,

J.V. Ortiz, V.F. Sidorkin, E.F. Belogolova, M. Belogolov, V.A. Pestunovich // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127. – No 3. – P. 986-995.

- 341. Sidorkin, V.F. Assignment of photoelectron spectra of silatranes: first ionization energies and the nature of the dative Si←N contact / V.F. Sidorkin, E.F. Belogolova, E.P. Doronina // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. P. 26225-26237.
- 342. Sidorkin, V.F. How can the bonding in axial fragment of TBP silicon complexes be described with one 3c-4e or two 2c-2e bonds? The 14<sup>th</sup> International Symposium on Organo-silicon Chemistry, 3<sup>rd</sup> European Organosilicon Days. Abstract book / V.F. Sidorkin, M.A. Belogolov, E.F. Belogolova. – Würzburg, Germany. – 2005. – P. 187.
- 343. Belogolova, E. Assignment of photoelectron spectra of vinyl- and phenyl-silatranes. The 18<sup>th</sup> International Symposium on Silicon Chemistry. Abstract book / E. Belogolova, E. Doronina, V. Sidorkin. Jinan, China. 2017. P. 232.
- 344. Zakrzewski, V. G. Vectorizable algorithm for green function and many-body perturbation methods / V. G. Zakrzewski, W. von Niessen // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – № 1. – P. 13-18.
- 345. Zakrzewski, V.G. Semidirect algorithms in electron propagator calculations / V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz // Int. J. Quantum Chem. 1994. Vol. 52. № S28. P. 23-27.
- 346. Zakrzewski, V.G. Semidirect algorithms for third-order electron propagator calculations / V. G. Zakrzewski, J.V Ortiz // Int. J. Quantum Chem. – 1995.– Vol. 53. – № 6. – P. 583-590.
- 347. Cederbaum, L.S. Theoretical Aspects of Ionization Potentials and Photoelectron Spectroscopy: a Green's Function Approach / L.S. Cederbaum, W. Domcke // Advances in Chemical Physics / Eds. I. Prigogine, S.A. Rice. – Hoboken: John Wiley & Sons, 1977. – Vol. 36. – P. 205-344.
- 348. Köppel, H. Multimode Molecular Dynamics Beyond the Born-Oppenheimer Approximation / H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum // Advances in

Chemical Physics / Eds. I. Prigogine, S.A. Rice. – Hoboken: John Wiley & Sons, 1984. – Vol. 57. – P. 59-246.

- 349. Chai, J.-D. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functional / J.-D. Chai, M. Head-Gordon // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 128. Nº 8. P. 084106/1-15.
- 350. Chai, J.-D. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atomatom dispersion corrections / J.-D. Chai, M. Head-Gordon // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – № 10. – P. 6615–6620.
- 351. Cederbaum, L.S. Correlation effects in the ionization of molecules: Breakdown of the molecular orbital picture / L.S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, W. von Niessen // Advances in Chemical Physics / Eds I. Prigogine, S.A. Rice. – Hoboken: John Wiley & Sons, 1986. – Vol. 65. – P. 115-159.
- 352. Schirmer, J. New approach to the one-particle Green's function for finite Fermi systems / J. Schirmer, L.S. Cederbaum, O. Walter // Phys. Rev. A. 1983. Vol. 28. № 3. P. 1237-1259.
- 353. Schirmer, J. On Green's functions calculations of the static self energy part, the ground state energy and expectations values / J. Schirmer, G. Angonoa // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 91. № 3. P. 1754-1761.
- 354. Schirmer, J. A non-Dyson third-order approximation scheme for the electron propagator / J. Schirmer, A.B.Trofimov, G. Stelter // J. Chem. Phys. – 1988. – Vol. 109. – № 12. – P. 4734-4744.
- 355. Ponec, R. Multicenter bonding and the structure of electron-rich molecules. Model of three-center four-electron bonding reconsidered / R. Ponec, G. Yuzhakov, D.L. Cooper // Theor. Chem. Acc. – 2004. – Vol. 112. – № 5-6. – P. 419-430.
- 356. Becke, A.D. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems / A. D. Becke, K.E. Edgecombe // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. № 9. P. 5397-5403.

- 357. Silvi, B. Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions / B. Silvi, A. Savin // Nature. 1994. Vol. 371.
   № 6499. P. 683-686.
- 358. Molina, J. The three-center-four-electron (3c-4e) bond nature revisited. An atoms-in-molecules theory (AIM) and ELF study / J. Molina, J.A. Dobado // Theor. Chem. Acc. 2001. Vol. 105. № 4-5. P. 328-337.
- 359. Grützmacher, H. Topographical Analyses of Homonuclear Multiple Bonds between Main Group Elements / H. Grützmacher, T.F. Fässler // Chem. Eur. J. – 2000. – Vol. 6. – № 13. – P. 2317-2325.
- 360. Shaik, S. Charge-Shift Bonding A Class of Electron-Pair Bonds That Emerges from Valence Bond Theory and Is Supported by the Electron Localization Function Approach / S. Shaik, D. Danovich, B. Silvi, D. Lauvergnat, P.C. Hiberty // Chem. Eur. J. – 2005. – Vol. 11. – № 21. – P. 6358-6371.
- 361. Mulliken, R.S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I / R.S. Mulliken // J. Chem. Phys. – 1955. – Vol. 23. – № 10. – P. 1833-1840.
- 362. Wiberg, K.B. Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane / K.B. Wiberg // Tetrahedron. 1968. Vol. 24. № 3. P. 1083-1096.
- 363. Jurkschat, K. 1,5,5-Trimethyl-1-aza-5-silabicyclo [3.3.0<sup>1,5</sup>] octane- and 1-aza-5-silab-5-methyltricyclo [3.3.3.0<sup>1,5</sup>] undecane-pentacoordinated tetraorganylsilicium compounds / K. Jurkschat, C. Mugge, J. Schmidt, A. Tzschach. // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 287. № 1. P. C1-C4.
- 364. Baker, A.D. Photoelectron spectroscopy: Chemical and Analytical Aspects / A.
  D. Baker, D. Betteridge. Oxford: Pergamon Press Ltd, 1972. 180 p.
- 365. Doronina, E.P. Molecular Design of Hypercoordinated Silacyclophanes / E.P. Doronina, E.F. Belogolova, V.F. Sidorkin // Organometallics. 2011. Vol. 30. № 21. P. 5595-5603.

- 366. Sidorkin, V.F. Electrochemical Oxidation and Radical Cations of Structurally Non-rigid Hypervalent Silatranes: Theoretical and Experimental Studies / V.F. Sidorkin, E.F. Belogolova, Yu Wang, V. Jouikov, E.P. Doronina // Chem. Eur. J. - 2017. – Vol. 23. – P. 1910-1919.
- 367. Romanovs, V. Radical cation of phenyl silatrane / V. Romanovs, V. Sidorkin, E. Belogolova, V. Jouikov // Dalton Trans. 2017.– Vol. 46. P. 8849-8854.
- 368. Plakhutin, B.N. Symmetrical conditions for the state coupling coefficients in the open-shell SCF theory / B.N. Plakhutin // Reviews of Modern Quantum Chemistry / Ed. K.D. Sen. – New Jersey: Word Scientific, 2002. – Vol. 1. – P. 16-42.
- 369. Young, D. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems / D. Young. New York: John Wiley & Sons, 2001. 228 p.
- 370. Schlegel, H.B. Potential energy curves using unrestricted Møller–Plesset perturbation theory with spin annihilation / H.B. Schlegel // J. Chem. Phys. – 1986. – Vol. 84. – № 8. – P. 4530-4534.
- 371. Schlegel, H.B. Møller-Plesset perturbation theory with spin projection / H.B.
   Schlegel // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92. № 11. 3075-3078.
- 372. Жуйков, В.В. Электрохимические реакции кремнийорганических соединений / В.В. Жуйков // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 6. С. 564-597.
- 373. Kelly, C.P. SM6: A Density Functional Theory Continuum Solvation Model for Calculating Aqueous Solvation Free Energies of Neutrals, Ions, and Solute–Water Clusters / C.P. Kelly, C.J. Cramer, D.G. Truhlar // J. Chem. Theory Comput. – 2005. – Vol. 1. – № 6. – P. 1133-1152.
- 374. Marenich, A.V. Self-Consistent Reaction Field Model for Aqueous and Nonaqueous Solutions Based on Accurate Polarized Partial Charges / A.V. Marenich, R.M. Olson, C.P. Kelly, C.J. Cramer, D.G. Truhlar // J. Chem. Theory Comput. –2007. – Vol. 3. – № 6. – P. 2011-2033.

- 375. Marenich, A.V. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions / A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar // J. Phys. Chem. B. – 2009. – Vol. 113. – № 18. – P. 6378-6396.
- 376. Iley, J. ESR of Organogermanium, Organotin and Organolead Radicals / J. Iley // The chemistry of organic germanium, tin and lead compounds / Ed. S. Patai. – NY.: John Wiley & Sons, 1995. – Vol. 1, chapt. 5. – P. 267-289.
- 377. Staroverov, V.N. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes / V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 119. № 23. P. 12129-12137.
- 378. Barone, V. Development and Validation of the B3LYP/N07D Computational Model for Structural Parameter and Magnetic Tensors of Large Free Radicals / V. Barone, P. Cimino, E. Stendardo // J. Chem. Theory Comput. 2008. Vol. 4. № 5. P. 751-764.
- 379. Barone, V. Accurate and feasible computations of structural and magnetic properties of large free radicals: The PBE0/N07D model / V. Barone, P. Cimino // Chem. Phys. Lett. –2008. Vol. 454. № 1-3. P. 139-143.
- 380. Barone, V. Structure, Magnetic Properties and Reactivities of Open-Shell Species From Density Functional and Self-Consistent Hybrid Methods / Barone, V. // Recent Advances in Density Functional Methods, Part I / D.P. Ed. Chong. – Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. – 1995. – Vol. 1. – P. 287-334.
- 381. Bard, A. Electrochemical Methods. Fundamentals and applications / A. Bard, L.R. Faulkner. – New York: John Wiley & Sons, 2001. – 850 p.
- 382. Andrieux, C.P. Electrochemical reactions / C.P. Andrieux, J.-M. Savéant // Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions / Ed. C.F. Bernasconi. – New York: Wiley, 1986. – Vol. 6, 4/E, Part 2, Chap. 7. – P. 305-390.

- 383. Hammerich, O. Methods for studies of electrochemical reactions / O. Hammerich // Organic Electrochemistry / Eds. O. Hammerich, H. Lund. – New-York: Marcel Dekker, 2000. – Chapter 1. – P. 95-182.
- 384. Howell, J.O. Electron transfer from aromatic hydrocarbons and their .pi.complexes with metals. Comparison of the standard oxidation potentials and vertical ionization potentials / J.O. Howell, J.M. Goncalves, C. Amatore, L. Klasinc, R.M. Wightman, J.K. Kochi // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – Vol. 106. – № 14. – P. 3968-3976.
- 385. Guerard, J.J. Critical Evaluation of Implicit Solvent Models for Predicting Aqueous Oxidation Potentials of Neutral Organic Compounds / J.J. Guerard, J.S. Arey // J. Chem. Theory Comput. – 2013. – Vol. 9. – № 11. – P. 5046-5058.
- 386. Namazian, M. Accurate Calculation of Absolute One-Electron Redox Potentials of Some para-Quinone Derivatives in Acetonitrile / M. Namazian, M. L. Coote // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111. № 30. P. 7227-7232.
- 387. Черкасов, А.Р. Индуктивный эффект заместителей в корреляционном анализе: проблема количественной оценки / А.Р. Черкасов, В.И. Галкин, Р.А. Черкасов // Усп. Хим. –1996. – Т.65. – № 8. – С. 695-711.
- 388. Zuman, P. Substituent Effects in Organic Polarography / P. Zuman. NY.:
   Plenum Press, 1967. 384 p.
- 389. Hencsei, P. Evaluation of silatrane structures by correlation relationships / P. Hencsei // Struct. Chem. 1991. Vol. 2. № 1. P. 21-26.
- 390. Voronkov, M.G. Polarizability effect in silatranes and related compounds / M.G.
  Voronkov, A.N. Egorochkin, O.N. Kuznetsova // J. Organomet. Chem. 2006. –
  Vol. 691. № 1-2. P. 159-164.
- 391. Doronina, E.P. Radical anions of hypervalent silicon compounds. 1-Substituted silatranes. The 17<sup>th</sup> International Symposium on Silicon Chemistry. Abstract book
  / E.P. Doronina, E.F. Belogolova, T. Vakul`skaya, V. Sidorkin. Berlin, Germany. 2014. P. 140.

- 392. Belogolova, E.F. Radical anions of hypervalent silicon compounds: 1-substituted silatranes / E.F. Belogolova, T.I. Vakul'skaya, V.F. Sidorkin // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. P. 12735-12746.
- 393. Belogolova, E.F. Dipole-Bound Anions of Intramolecular Complexes / E.F. Belogolova, L. Gaoxiang, E.P. Doronina, S.M. Ciborowski, V.F. Sidorkin, K.H. Bowen // J. Phys. Chem. Lett. 2018.– Vol. 9. P. 1284-1289.
- 394. Miertuš, S. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects / S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi // Chem. Phys. 1981. Vol. 55. № 1. P. 117-129.
- 395. Miertuš, S. Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes / S. Miertuš, J. Tomasi // Chem. Phys. 1982. Vol. 65. № 2. P. 239-245.
- 396. Cossi, M. Ab Initio Study of Solvated Molecules: A New Implementation of the Polarizable Continuum Model / M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi // Chem. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 255. – № 4-6. – P. 327-335.
- 397. Grimme, S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative secondorder correlation / S. Grimme // J. Chem. Phys. – 2006. – Vol. 124. – № 3. – P. 034108/1-16.
- 398. Воронков, М.Г. Силатраны / М.Г. Воронков, В.М. Дьяков. Новосибирск: Наука, 1978. – 208 с.
- 399. Todres, Z.V. Ion-Radical Organic Chemistry: Principles and Applications / Z.V.
   Todres. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2009. 475 p.
- 400. Bedford, J.A. The electron spin resonance spectra of the phenyltrimethylsilane and -germane anions: π-bonding between silicon and germanium and the aromatic ring / J.A. Bedford, J.R. Bolton, A. Carrington, R.H. Prince // Trans. Faraday Soc. – 1963. – Vol. 59. – P. 53-58.
- 401. Солодовников, С.П. Электронное строение анион-радикалов / С.П. Солодовников, А.И. Прокофьев // Усп. Хим. 1970. Т. 39. № 7. С. 1276-1306.

- 402. Воронков, М.Г. Природа суперэлектронодонорного индуктивного эффекта силатранильной группы и его спектральные и химические прроявления / М.Г. Воронков, Э.И. Бродская, В.В. Беляева, Н.Ф. Лазарева // Изв. АН, сер. хим. 2001. № 5. С. 725-731.
- 403. Moran, D. Popular Theoretical Methods Predict Benzene and Arenes To Be Nonplanar / D. Moran, A.C. Simmonett, F.E. Leach, W.D. Allen, P.v.R. Schleyer, H.F. Schaefer // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. № 29. P. 9342-9343.
- 404. Asturiol, D. Intramolecular basis set superposition error effects on the planarity of benzene and other aromatic molecules: A solution to the problem / D. Asturiol, M. Duran, P. Salvador // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 128. № 14. P. 144108/1-5.
- 405. Hobey, W.D. Dynamical Jahn Teller Effect in Hydrocarbon Radicals / W.D. Hobey, A. D. McLachlan // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 33. № 6. P. 1695-1703.
- 406. Snyder, L.C. Jahn Teller Distortions in Cyclobutadiene, Cyclopentadienyl Radical, and Benzene Positive and Negative Ions / L.C. Snyder // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 33. № 2. P. 619-621.
- 407. McConnell, H.M. Nuclear Hyperfine Interactions in Orbitally Degenerate States of Aromatic Ions / H.M. McConnell, A.D. McLachlan // J. Chem. Phys. 1961. Vol. 34. № 1. P. 1-12.
- 408. Åsbrink, L. Jahn-Teller effect in the vibrational structure of the photoelectron spectrum of benzene / L. Åsbrink, E. Lindholm, O. Edqvist // Chem. Phys. Lett. 1970. Vol. 5. № 9. P. 609-612.
- 409. Hinde, A.L. Ab initio study of the benzene radical anion / A.L. Hinde, D. Poppinger, L. Radom // J. Am. Chem. Soc. 1978. Vol. 100. № 15. P. 4681-4685.

- 410. Moore, J.C. Vibrational spectra, Jahn-Teller distortion, and the structure of the benzene radical anion / J.C. Moore, C. Thornton, W.B. Collier, J.P. Devlin // J. Phys. Chem. 1981. Vol. 85. № 4. P. 350-354.
- 411. Kataoka, M. Potential energy profiles along the doubly degenerate vibrational modes in conjugated molecules / M. Kataoka, T. Nakajima // Theor. Chim. Acta.
   1984. Vol. 66. № 2. P. 121-131.
- 412. Ramondo, F. *Abinitio* study on radical anions of nitro compounds / F. Ramondo // Can. J. Chem. – 1992. – Vol. 70. – № 2. – P. 314-326.
- 413. Klimkans, A. Reorganization energies in benzene, naphthalene, and anthracene /
  A. Klimkans, S. Larsson // Chem. Phys. 1994. Vol. 189. № 1. P. 25-31.
- 414. Yoshizawa, K. Vibronic coupling and Jahn-Teller effect in negatively charged benzene and [18]annulene / K. Yoshizawa, T. Kato, T. Yamabe // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. № 18. P. 7637-7644.
- 415. Barlukova, M.M. Intramolecular dynamics of 1,2,3-trifluorobenzene radical anions as studied by OD ESR and quantum-chemical methods / M.M. Barlukova, I.V. Beregovaya, V.P. Vysotsky, L.N. Shchegoleva, V.A. Bagryansky, Y.N. Molin // J. Phys. Chem. A. -2005. Vol. 109. № 19. P. 4404-4409.
- 416. Tokunaga, K. Vibronic coupling in benzene cation and anion: vibronic coupling and frontier electron density in Jahn-Teller molecules / K. Tokunaga, T. Sato, K. Tanaka // J. Chem. Phys. –2006. Vol. 124. № 15. P. 154303/1-10.
- 417. Шундрин, Л.А Пирамидальное искажение группы NO<sub>2</sub> в анион-радикале 2,4,6-триметоксинитробензола / Л.А Шундрин // Ж. Структ. Хим. 2013. Т. 54. №7. С. S99-S103.
- 418. Segal, B.G. Measurement of g Values in the Electron Spin Resonance Spectra of Free Radicals / B.G. Segal, M. Kaplan, G.K. Fraenkel // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. № 12. P. 4191-4200.
- 419. Ervin, K.M. Naphthyl Radical: Negative Ion Photoelectron Spectroscopy, Franck–Condon Simulation, and Thermochemistry / K.M. Ervin, T.M. Ramond, G.E. Davico, R.L. Schwartz, S.M. Casey, W.C. Lineberger // J. Phys. Chem. A. – 2001. – Vol. 105. – № 48. – P. 10822-10831.
- 420. Стариченко, В.Ф. Исследование угловых зависимостей констант изотропного сверхтонкого взаимодействия в модельных конформациях анион-радикала нитробензола методом INDO / В.Ф. Стариченко, Л.А. Шундрин, Л.Н. Щеголева, В.Д Штейнгарц // Ж. Структ. Хим. 2000. Т. 41. № 3. С. 457-467.
- 421. Гавар, Р.А. Изменение значения g-фактора в спектрах ЭПР анион-радикалов
  5-нитрофуранового ряда / Р.А. Гавар, Я.П. Страдынь // Теор. Эксп. Хим. –
  1975. Т. 11. № 1. С. 93-96.
- 422. Berndt, A. Organic Anion Radicals / A. Berndt // Magnetic Properties of Free radicals / Eds. H. Fischer, K.-H. Hellwege. – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1980. – Vol. 9D1. – P. 493-505.
- 423. Flockhart, B.D. Electron-transfer at alumina surfaces. Part 3. Reduction of aromatic nitro-compounds / B.D. Flockhart, I.R. Leith, R.C. Pink // Trans. Faraday Soc. 1970. Vol. 66. P. 469-476.
- 424. Streit, L. Valence and diffuse-bound anions of noble-gas complexes with uracil / L. Streit, O. Dolgounitcheva, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 137. № 19. P. 194310/1-10.
- 425. Timerghazin, Q.K. Non-nuclear attractor of electron density as a manifestation of the solvated electron / Q.K. Timerghazin, G.H. Peslherbe // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127. № 6. P. 064108/1-4.
- 426. Timerghazin, Q.K. Electronic Structure of the Acetonitrile and Acetonitrile Dimer Anions: A Topological Investigation / Q.K. Timerghazin, G.H. Peslherbe // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112. № 2. P. 520-528.
- 427. Greenberg, A. Structural relationships in silatrane molecules / A. Greenberg, G. Wu // Struct. Chem. 1990. Vol. 1. № 1. P. 79-85.
- 428. Franck, J. Elementary processes of photochemical reactions / J. Franck, E.G. Dymond // Trans. Faraday Soc. 1926. Vol. 21. P. 536-542.
- 429. Condon, E.U. Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules / E.U. Condon // Phys. Rev. 1928. Vol. 32. № 6. P. 858-872.

- 430. De Buysser, K. Determination of the number of unpaired electrons in metal-complexes. A comparison between the Evans method and susceptometer results / K. De Buysser, G.G.Herman, E. Bruneel, S. Hoste, I. Van Driessche // Chem. Phys. 2005. Vol. 315. № 3. P. 286-292.
- 431. Четверикова, В.А. Атраны XXVII. Комплексы силатранов с кислотами Льюиса / В.А. Четверикова, В.А. Коган, Г.И. Зелчан, О.А. Осипов, М.Г. Воронков // Ж. Общ. Хим. 1970. Т. 40. № 6. С. 1282-1285.
- 432. Voronkov, M.G. 1-[N-(2-Aminoethyl)aminoalkyl]silatranes and their complexes with CuCl<sub>2</sub> / M.G. Voronkov, V.P. Baryshok, N.F. Lazareva, V.V. Saraev, T.I. Vakulskaya, P Hencsei, I Kovacs / J. Organomet. Chem. 1989. Vol. 368. № 2. P. 155-161.
- 433. Чипанина, Н.Н. УФ-спектры комплексов хлоридов металлов (Cu, Zn, Sn и Pt) с (8-хинолилтиометил)триорганилсиланами и -силатраном в ацетонитриле / Н.Н. Чипанина, Л.В. Шерстянникова, О.М. Трофимова, Н.Ф. Чернов, В.К. Турчанинов, М.Г. Воронков // Ж. Общ. Хим. 2000. Т. 70. № 7. С. 1147-1152.
- 434. Voronkov, M.G. Synthesis and UV spectra of 8-mercaptoquinoline organosilicon derivatives and their metal halides complexes / M.G. Voronkov, N.F. Chernov, O.M. Trofimova, N.N. Chipanina, L.V. Sherstyannikova, V.K. Turchaninov // J. Organomet. Chem. 2002. Vol. 642. № 1-2. P. 91-96.
- 435. Семенов, В.В. Реакции 1-(3'-амино)- и 1-(3'-ацетамидо)пропилсилатранов с хлоридом кобальта(II) и октакарбонилом дикобальта / В.В. Семенов, Н.Ф. Черепенникова, С.Я. Хоршев, Т.Г. Муштина, М.А. Лопатин, Г.А. Домрачев // Коорд. хим. 2002. Т. 28. № 12. С. 915-922.
- 436. Tharmaraj, P. Synthesis, spectral characterization, and antimicrobial activity of copper(II), cobalt(II), and nickel(II) complexes of 3-formylchromoniminopropylsilatrane / P. Tharmaraj, D. Kodimunthiri, C.D. Sheela, C.S. Shanmuga Priya // J. Coord. Chem. 2009. Vol. 62. № 13. P. 2220-2228.

- 437. Солдатенко, А.С. Комплексы 1-(N-гетерилметил)силатранов с хлоридами металлов / А.С. Солдатенко, Ю.И. Болгова, О.М. Трофимова, Т.Н. Аксаментова, Н.Н. Чипанина, М.Г. Воронков // Ж. Общ. Хим. 2010. Т. 80. № 10. С. 1608-1611.
- 438. Воронков, М.Г. Необычная кристаллическая и молекулярная структура комплекса 1-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола с дихлоридом цинка / М.Г. Воронков, Э.А. Зельбст, В.С. Фундаменский, В.А. Брусков, А.А. Кашаев, А.С. Солдатенко, Ю.И. Болгова, О.М. Трофимова // Ж. Структ. Хим. 2011. Т. 52. № 4. С. 847-849.
- 439. Воронков, М.Г. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса 2-(1-силатранилметилтио)-4,5-бензо-1,3-тиазола с CoCl<sub>2</sub> и MeCN / М.Г. Воронков, Э.А. Зельбст, А.Д. Васильев, А.С. Солдатенко, Ю.И. Болгова, О.М. Трофимова // Ж. Структ. Хим. 2012. Т. 53. № 1. С. 196-199.
- 440. Воронков, М.Г. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса N-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола с дихлоридом кобальта / М.Г.Воронков, Э.А.Зельбст, А.Д.Васильев, А. С. Солдатенко, Ю.И.Болгова, О.М.Трофимова // Ж. Структ. Хим. 2012. Т.53. №3. С. 619-622.
- 441. Vasiliev, A.D. Synthesis and Molecular Structure of Cobalt Complex with 1-(1-silatranylmethyl)-1,2,4-triazole / A.D. Vasiliev, E.A. Zel'bst, A.S. Soldatenko, Y.I. Bolgova, O.M. Trofimova, M.G. Voronkov // Struct Chem. 2013. Vol. 24. № 4. P. 1001-1005.
- 442. Воронков, М.Г. Комплексы 1-(метиламинометил)силатрана с хлоридами переходных металлов / М.Г. Воронков, Ю.И. Болгова, В.В. Беляева, А.И. Емельянов, О.М. Трофимова, Г.Ф. Прозорова // Ж. Общ. Хим. 2013. Т. 49. № 3. С. 483-485.
- 443. Вакульская, Т.И. Парамагнитные комплексы Си<sup>II</sup> с гетарилметилсилатранами / Т.И. Вакульская, С.С. Хуцишвили, Д.В. Павлов, Ю.И. Болгова, И.В. Стерхова, О.М. Трофимова // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 12. С. 2276-2282.

- 444. Chung, T.M. Synthesis, characterization, and reactivity of a chromium tricarbonyl complex of phenylsilatrane: molecular structure of [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N]Cr(CO)<sub>3</sub> / T.M. Chung, Y.A. Lee, Y.K. Chung, I.N. Jung // Organometallics. 1990. Vol. 9. № 6. P. 1976-1979.
- 445. Lee, Y.A. Preparation and reactivity of (phenylsilatrane)manganese tricarbonyl perchlorate / Y.A. Lee, Y.K. Chung, Y. Kim, J.H. Jeong // Organometallics. 1990. Vol. 9. № 11. P. 2851-2853.
- 446. Oh, A.S. Synthesis, reactivity, and molecular structure of silatrane manganese complex [(phenylsilatrane)Mn(CO)<sub>2</sub>P(OMe)<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub> / A.S. Oh, Y.K. Chung, S. Kim // Organometallics. 1992. Vol. 11. № 3. P. 1394-1398.
- 447. Lee, S.S. Preparation and reactivity of tricarbonyl(η-silatranylarene)manganese cations bearing functional substrates / S.S. Lee, J.S. Lee, Y.K. Chung // Organometallics. 1993. Vol. 12. № 11. P. 4640-4645.
- 448. Lee, J.S. Synthesis, reactivity, and molecular structure of  $[{N(CH_2CH_2O)_3Si-C_6H_5}W(CO)_3] / J.S.$  Lee, Y.K. Chung, D. Whang, K. Kim // J. Organomet. Chem. – 1993. – Vol. 445. – No 1-2. – P. 49-54.
- 449. Belyaeva, V.V. Synthesis and calculated structure of a copper(II) complex with 1-(1-silatranylmethyl)pyrrole / V.V. Belyaeva, E.F. Belogolova, Yu.I. Bolgova, O.M. Trofimova // Mendeleev Commun. – 2015. – Vol. 25. – No 5. – P. 393-394.
- 450. Болгова, Ю.И. Координационные соединения CuCl<sub>2</sub> с 1-(*N*-гетерилметил)силатранами / Ю.И. Болгова, Е.Ф. Белоголова, В.В. Беляева, Е.Н. Тимофеева, О.М. Трофимова // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 4. С. 1039-1046.
- E.H. 451. Тимофеева, Координационные CuCl<sub>2</sub> 1-(1соединения с XIII гетерилметил)силатранами. Андриановская конференция Синтез, "Кремнийорганические соединения. свойства, применение": сборник тезисов / Е.Н. Тимофеева, Е.Ф. Белоголова, Ю.И. Болгова, О.М. Трофимова. – Москва, Россия. – 2015. – С. 149.
- 452. Воронков, М.Г. Кристаллическая и молекулярная структура N-(1силатранилметил)пиррола / Э.А. Зельбст, А.А. Кашаев, Ю.В. Каткевич, В.С.

Фундаменский, Ю.И. Болгова, О.М. Трофимова, Н.Ф. Чернов // Докл. АН. – 2002. – Т. 386. – № 1. – С. 56-60.

- 453. Воронков, М.Г. Кристаллическая и молекулярная структура N-(1силатранилметил)карбазола / М.Г. Воронков, Э.А. Зельбст, А.А. Кашаев, Ю.В. Каткевич, В.С. Фундаменский, Ю.И. Болгова, О.М. Трофимова, В.В. Беляева, Н.Ф. Чернов // Докл. АН. – 2003. – Т. 389. – № 4. – С. 478-482.
- 454. Воронков, М.Г. Кристаллическая и молекулярная структура N-(1силатранилметил)индола / М.Г. Воронков, Э.А. Зельбст, А.А. Кашаев, Ю.В. Каткевич, В.С. Фундаменский, В.А. Брусков, Ю.И. Болгова, О.М. Трофимова, Н.Ф. Чернов // Докл. АН. – 2003. – Т. 391. – № 6. – С. 772-777.
- 455. Khutsishvili, S.S. Formation of Stable Paramagnetic Nanocomposites Containing Zero-Valence Silver and Copper in a Polymeric Matrix / S.S. Khutsishvili, T.I. Vakul'skaya, N.P. Kuznetsova, T.G. Ermakova, A. S. Pozdnyakov, G.F. Prozorova // J. Phys. Chem. C. – 2014. – Vol. 118. – № 33. – P. 19338- 19344.
- 456. Sidorkin, V.F. Molecular design of neutral intramolecular complexes bearing two silicon atoms anchored by a carbonyl oxygen atom: N,N'bis(silylmethyl)propylene ureas / V.F. Sidorkin, E.F. Belogolova, V.A. Pestunovich // Chem. Eur. J. – 2006. – Vol. 12. – No 7. – P. 2021-2031.
- 457. Сидоркин, В.Ф. Квантово-химические исследования строения и внутримолекулярной динамики Si,Si`-замещённых бис-N,N`- силилметилированных циклических мочевин. IV Всероссийский симпозиум "Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений": сборник тезисов / В.Ф. Сидоркин, Е.Ф. Белоголова, В.А. Пестунович, М.Г. Воронков. Иркутск, Россия. 1996. С. 9.
- 458. Belogolova, E.F. Molecular Design of N,N<sup>-</sup>-bis(silylmethyl)propylene ureas. The 14<sup>th</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry, 3<sup>rd</sup> European Organosilicon Days. Abstract book / E.F. Belogolova, V.F. Sidorkin, V.A. Pestunovich. Würzburg, Germany. 2005. P. 117.
- 459. Guselnikov, S.L. Effect of Substituents and N-Donors on Geometry and Electronic Structure, Si←N, Si←O and Si=C Bond Energies and Magnetic

Properties of Hypervalent Silenes. The 14<sup>th</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry, 3<sup>rd</sup> European Organosilicon Days. Abstract book / S.L. Guselnikov, V.G. Avakyan, L.E. Gusel'nikov, E.F. Belogolova, V.F. Sidorkin. – Würzburg, Germany. – 2005. – P. 189.

- 460. Sidorkin, V.F. Molecular Design of Bis-Chelate N-Donor-Stabilized Silaethenes: Theoretical Study of 1,1-Bis[N-(dimethylamino)acetimidato]silene / V.F. Sidorkin, E.F. Belogolova, V.A. Pestunovich // Organometallics. – 2004. – Vol. 23. – No 10. – P. 2389-2396.
- 461. Tamao, K. Pentacoordinate Anionic Bis(siliconates) Containing a Fluorine Bridge between Two Silicon Atoms. Synthesis, Solid-State Structures, and Dynamic Behavior in Solution / K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, M. Shiro // Organometallics. 1992. Vol. 11. № 6. P. 2099-2114.
- 462. Tamao, K. Novel Pentacoordinated Anionic Silicate, [*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(SiPhF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F]<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>·18-Crown-6, Containing a Bent Fluoride Bridge between Two Silicon Atoms / K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, M. Shiro // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. № 6. P. 2422-2424.
- 463. Ebata, K. Hexakis(fluorodimethylsilyl)benzene, Hexakis(methoxydimethylsilyl) benzene, and Related Compounds. Novel Neutral Pentacoordinate Structures for Silicon and Merry-Go-Round Degenerate Fluorine Migration / K. Ebata, T. Inada, C. Kabuto, H. Sakurai // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. № 8. P. 3595-3596.
- 464. Brondani, D. Synthesis and Dynamic Behavior of the Heptafluorotrisilacyclohexane Anion: A New Fluxional Silicate with Rapid Intramolecular Exchange of Fluoride Ligand / D. Brondani, F.H. Carré, R.J.P. Corriu, J.J.E. Moreau, M. Wong Chi Man // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1996. Vol. 35. № 3. P. 324-326.
- 465. Hoshi, T. Synchronized fluorine exchange with ring inversion of pentafluoro-1,
  4-disilacyclohexane anion / T. Hoshi, M. Takahashi, M. Kira // Chem. Lett. –
  1996. Vol. 25. № 8 P. 683-684.

- 466. Kalikhman, I. Tautomeric Equilibrium between Penta- and Hexacoordinate Silicon Chelates. A Chloride Bridge between Two Pentacoordinate Silicons / I. Kalikhman, O. Girshbery, L. Lameyer, D. Stalke, D. Kost // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. № 20. P. 4709-4716.
- 467. Belousova, L.I. "Bell-Clapper" chelate or donor-bridged bis-chelate structure of hypervalent bis-stannyl-, bis-germyl-, and bis-silylmethylated N,N-diorganylureas and -thioureas. The XVI International Conference on Organometallic Chemistry. Abstract book / L.I. Belousova, O.B. Kozyreva, A.E. Pestunovich, V.A. Pestunovich, M.G. Voronkov. Sussex, UK. 1994. P. 331.
- 468. Белоусова, Л.И. Синтез и строение 1,3-бис(диметилхлорсилилметил)-1,3диорганилмочевин. Андриановские чтения, посвященные 90-летию со дня рождения академика К.А. Андрианова: сборник тезисов / Л.И. Белоусова, М.Г. Воронков, О.Б. Козырева, В.А. Пестунович. – Москва, Россия. – 1995. – С. 45.
- 469. Пестунович, В.А. Синтез Si-содержащих циклических мочевин / В.А. Пестунович, Н.Ф. Лазарева // ХГС. 2007. № 2. С. 238-244.
- 470. Лазарева, Н.Ф. Синтез и строение потенциально биологически активных N-(силилметил)тетрагидропиримидин-2-онов / Н.Ф. Лазарева, И.М. Лазарев // Изв. АН. Сер. хим. – 2014. – № 9. – С. 2081-2086.
- 471. Davis, L.P. Novel Pentacoordinated Bridged Silicon Anions / L.P. Davis, L.W. Burggraf, M.S. Gordon // Int. J. Quant. Chem. 1992. Vol. 44. № 5. P. 691-698.
- 472. Berlekamp, U.-H. Stabilization of organosilicenium ions by means of intramolecular coordination of O, S, or P ligands / U.-H. Berlekamp, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, W.W. Schoeller // Angew. Chem., Int. Ed. 1999. Vol. 38. № 13-14. P. 2048-2050.
- 473. Klebe, G. Co-ordinative interactions in chelated complexes of silicon. Part 5. Chirality of five-co-ordinate silicon compounds: crystal and molecular structures of 1-(chlorodimethylsilyl)- and 1-(dichloromethylsilyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,10-

phenanthroline / G. Klebe, J.W. Bats, K. Hensen // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1985. – № 1. – P. 1-4.

- 474. Стручков, Ю.Т. Влияние валентного окружения на гипервалентную связь атома кремния.
  3. Кристаллическая структура четырех (O-Si)-хелатных (лактамо-*N*-метил)дихлор- и -трихлорсиланов / Ю.Т. Стручков, Ю.Э. Овчинников, А.Г. Шипов, Ю.И. Бауков // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 9. С. 1774-1779.
- 475. Scheiner, S. Proton transfers in hydrogen-bonded systems. 2. Electron correlation effects in (N<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup> / S. Scheiner, L.B. Harding / J. Am. Chem. Soc. 1981. Vol. 103. № 9. P. 2169-2173.
- 476. Scheiner, S. Proton transfers in hydrogen-bonded systems. 4. Cationic dimers of NH<sub>3</sub> and OH<sub>2</sub> / S. Scheiner // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. № 3. P. 376-382.
- 477. Миняев Р.М. Ковалентная химическая связь через мостиковый атом водорода в заряженных органических соединениях / Р.М. Миняев // Ж. Структ. Хим. – 1986. – Т. 27. – № 1. – С. 140-163.
- 478. LePage, T.J. Rotational barriers in aldehydes and ketones coordinated to neutral Lewis acids / T.J. LePage, K.B. Wiberg // J. Am. Chem. Soc. 1988. Vol. 110. № 20. P. 6642-6650.
- 479. Bader, R.F.W. Bonded and nonbonded charge concentrations and their relation to molecular geometry and reactivity / R.F.W. Bader, P. J. MacDougall, C.D.H. Lau // J. Am. Chem. Soc. 1984. Vol. 106. № 6. P. 1594-1605.
- 480. Цирельсон, В.Г. О химической связи в молекуле фтора / В.Г. Цирельсон // ЖФХ. – 2000. – Т. 74. – № 8. – С. 1529-1532.
- 481. Gervasio, G. About the topological classification of the metal-metal bond / G. Gervasio, R. Bianchi, D. Marabello // Chem. Phys. Lett. 2004. Vol. 387. № 4-6. P. 481-484.
- 482. Krokidis, X. Characterization of Elementary Chemical Processes by Catastrophe Theory / X. Krokidis, S. Noury, B. Silvi // J. Phys. Chem. A. 1997. Vol. 101. № 39. P. 7277-7282.

- 483. Bianchi, R. Experimental Electron Density Analysis of Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>: Metal–Metal and Metal–Ligand Bond Characterization / R. Bianchi, G. Gervasio, D. Marabello // Inorg. Chem. 2000. Vol. 39. № 11. P. 2360-2366.
- 484. Doronina, E.P. Hypervalent benzophenones / E.P. Doronina, V.F. Sidorkin, E.F. Belogolova, V. Jouikov / J. Organometal. Chem. 2018. Vol. 858. P. 89-96.
- 485. Baceiredo, A. Multiple Bonds to Silicon (Recent Advances in the Chemistry of Silicon Containing Multiple Bonds) / A. Baceiredo, T. Kato // Organosilicon Compounds: Theory and Experiment (Synthesis) / Ed. V.Ya Lee. San Diego.: Academic Press, 2017. Part 2, Ch. 9. P. 533-618.
- 486. West, R. Multiple bonds to silicon: 20 years later / R. West // Polyhedron. 2002.
   Vol. 21. № 5. P. 467-472.
- 487. Müller, T. Silicon-carbon and silicon-nitrogen multiply bonded compounds / T. Müller, W. Ziche, N. Auner // The chemistry of Organic Silicon Compounds / Eds. Z. Rappoport, Y. Apeloig. Chichester: Wiley, 1998. Vol. 2, Ch. 16. P. 857-1062.
- 488. Brook, A.G. The chemistry of silenes / A.G. Brook, M.A. Brook // Adv. Organomet. Chem. 1996. Vol. 39. P. 71-158.
- 489. Raabe, G. Multiple Bonds to Silicon / G. Raabe, J. Michl // The Chemistry of Organic Silicon Compounds / Eds. S. Patai, Z. Rappoport. New York.: Wiley, 1989. Part 2, Ch. 17. P. 1015–1142.
- 490. Gusel`nikov, E. The thermal decomposition of 1,1-dimethyl-1-silacyclobutane and some reactions of an unstable intermediate containing a silicon–carbon double bond / E. Gusel`nikov, M.C. Flowers // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967. № 17. P. 864-865.
- 491. Flowers, M.C. A kinetic Study of the Gas-phase Thermal Decomposition of 1, 1-Dimethyl-1-Silacyclobutane / M.C. Flowers, L.E. Gusel`nikov // J. Chem. Soc. B. - 1968. - Vol. 4. - P. 419-423.
- 492. Brook, A.G. Stable solid silaethylenes / A.G. Brook, S.C.; Nyburg, F. Abdesaken,
  B. Gutekunst, R.K.M.R. Kallury, Y.C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ng // J.
  Am. Chem. Soc. 1982. Vol. 104. № 21. P. 5667-5672.

- 493. Wiberg, N. Unsaturated silicon compounds. 15. Compounds of silicon 67. Structure of the stable silaethene Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>)(SiMe(tert-Bu<sub>2</sub>) / N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede, G. Müller // Organometallics. 1987. Vol. 6. № 1. P. 32-35.
- 494. Apeloig, Y. Novel Stable Silenes via a Sila-Peterson-type Reaction. Molecular Structure and Reactivity / Y. Apeloig, M. Bendikov, M. Yuzefovich, N. Nakash, D. Bravo-Zhivotovskii, D. Bläser R., Boese // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. № 48. P. 12228-12229.
- 495. Wiberg, N. Ungesättigte silicium- und germaniumverbindungen: XVI. Stabilisierung des labilen silaethens Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch adduktbildung mit donoren. Reaktivität von Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> NME<sub>3</sub> / N. Wiberg, H. Köpf // J. Organomet. Chem. 1986. Vol. 315. № 1. P. 9-18.
- 496. Wiberg, N. Unsaturated silicon compounds. 19. Compounds of silicon. 71. Donor adducts of the stable silaethene Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>) (SiMe-t-Bu<sub>2</sub>): properties and structures / N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller // Organometallics. 1987. Vol. 6. № 1. P. 35-41.
- 497. Wiberg, N. Struktur eines Silaethen Aminaddukts / N. Wiberg, K.-S. Joo, K. Polborn // Chem. Ber. 1993. Vol. 126. № 1. P. 67-69.
- 498. Auner, N. Transient Silenes and Their Dimethyl-d<sub>6</sub> Ether Donor Complexes from the Gas-Phase Pyrolysis of Siletanes / N. Auner, J. Grobe, T. Muller, H.W. Rathmann // Organometallics. 2000. Vol. 19. № 18. P. 3476-3485.
- 499. Землянский, Н.Н. Синтез первого кинетически стабильного дибензосилафульвена / Н.Н. Землянский, И. В. Борисова, А. К. Шестакова, Ю. А. Устинюк, Е. А. Чернышев // Изв. АН, Сер. хим. 1998. №3. С. 486-491.
- 500. Mickoleit, M. Reaction of Dichloromethyltris(trimethylsilyl)silane with Organolithium Reagents: Synthesis of an Intramolecularly Donor-Stabilized Silene / M. Mickoleit, K. Schmohl, R. Kempe, H. Oehme // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 2000. – Vol. 39. – № 9. – P. 1610-1612.

- 501. Mickoleit, M. Synthesis and Structural Characterization of Novel Silenes Stabilized by Intramolecular Coordination of a Dialkylamino Group / M. Mickoleit, R. Kempe, H. Oehme // Chem. Eur. J. – 2001. – Vol. 7. – № 5. – P. 987-992.
- 502. Pötter, M. Intramolecularly donor-stabilized silenes: Part 3. Synthesis and structure of 1-[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]-1,2,2-tris(trimethylsilyl) silene / M. Pötter, U. Bäumer, M. Mickoleit, R. Kempe, H. Oehme // J. Organometal. Chem. 2001. Vol. 621. № 1-2. 261-266.
- 503. Baümer, U. Intramolecularly donor-stabilized silenes: Part 6. The synthesis of 1-[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silenes and their reaction with aromatic aldehydes / U. Baümer, H. Reinke, H. Oehme // J. Organometal. Chem. – 2006. – Vol. 691. – № 1. – P. 229-239.
- 504. Wandschneider, D. Ab initio Study of Some Intramolecularly Donor-Stabilized Silenes / D. Wandschneider, M. Michalik, H. Oehme, A. Heintz // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – № 16. – P. 3331-3336.
- 505. Avakyan, V.G. Intramolecular N-Donor-Stabilized Silenes: An *ab Initio* MO Study of 1-Methylene-5-methyl-5-aza-2,8-dioxa-1-silacyclooctane / V.G. Avakyan, L.E. Gusel'nikov, V.A. Pestunovich, A.A. Bagaturyants, N. Auner // Organometallics. 1999. Vol. 18. № 23. P. 4692-4699.
- 506. Auner, N. Silaheterocyclen, XX. Aminosubstituierte Vinylchlorsilane und Silaethene: Bausteine zur Synthese von 1,3-Diaza-2-silacyclopentanen / N. Auner, E. Penzenstadler, E. Herdtweck // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 1992. Vol. 47. № 10. P. 1377-1385.
- 507. Kalikhman, I. Pentacoordinate Silyl Cations Stabilized by Coordination with Oxygen Donors: Crystal Structure, Charge Distribution, and Stereodynamics / I. Kalikhman, S. Krivonos, L. Lameyer, D. Stalke, D. Kost // Organometallics. 2001. Vol. 20. № 6. P. 1053-1055.
- 508. Kingston, V. Equilibrium between neutral hexacoordinate silicon complexes and ionic pentacoordinate siliconium salts through fast dissociation–recombination of

the Si–Cl bond / V. Kingston, B. Gostevskii, I. Kalikhman, D. Kost // Chem. Commun. –  $2001. - N_{2} 14. - P. 1272-1273.$ 

- 509. Kost, D. Donor-Stabilized Silyl Cations. 3. Ionic Dissociation of Hexacoordinate Silicon Complexes to Pentacoordinate Siliconium Salts Driven by Ion Solvation / D. Kost, V. Kingston, B. Gostevskii, A. Ellern, D. Stalke, B. Walfort, I. Kalikhman // Organometallics. 2002. Vol. 21. № 11. P. 2293-2305.
- 510. Belogolova, E.F. Potential precursors of intramolecular N-donor-stabilized silenes. The 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry. Program, Abstracts, and List of Participants. Abstract book / E.F. Belogolova, B.A. Gostevski, V.A. Pestunovich, V.F. Sidorkin, V.G. Avakyan, L.E. Gusel'nikov, N. Auner. Sendai, Japan. 1999. P. 172.
- 511. Gutovsky, H.S. The silicon-carbon double bond: theory takes a round / H.S. Gutovsky, J. Chen, P.J. Hayduk, J.D. Keen, T. Emilsson // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. № 5. P. 1901-1902.
- 512. Gusel'nikov, L.E. Effect of Geminal Substitution at Silicon on 1-Sila- and 1,3-Disilacyclobutanes' Strain Energies, Their 2+2 Cycloreversion Enthalpies, and Si=C π-Bond Energies in Silenes / L.E. Gusel'nikov, V.G. Avakyan, S.L. Gusel'nikov // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124. – № 4. – P. 662-671.
- 513. Bürgi, H.B. Geometrical reaction coordinates. II. Nucleophilic addition to a carbonyl group / H.B. Bürgi, J.D. Dunitz, E. Shefter // J. Am. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. № 15. P. 5065-5067.
- 514. Bürgi, H.B. Stereochemistry of reaction paths at carbonyl centres / H.B. Bürgi, J.D. Dunitz, J.M. Lehn, G. Wipff // Tetrahedron. 1974. Vol. 30. № 12. P. 1563-1572.
- 515. Wong, M.W. Solvent effects. 1. The mediation of electrostatic effects by solvents
  / M.W. Wong, M.J. Frisch, K.B.Wiberg // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113.
   № 13. P. 4776-4782.
- 516. Wong, M.W. Solvent effects. 2. Medium effect on the structure, energy, charge density, and vibrational frequencies of sulfamic acid / M.W. Wong, K.B.Wiberg, M.J. Frisch // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. № 2. P. 523-529.

- 517. Wong, M.W. Solvent effects. 3. Tautomeric equilibria of formamide and 2-pyridone in the gas phase and solution: an *ab initio* SCRF study / M.W. Wong, K.B.Wiberg, M.J. Frisch // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. № 5. P. 1645-1652.
- 518. Grützmacher, H. Topographical Analyses of Homonuclear Multiple Bonds between Main Group Elements / H. Grützmacher, T.F. Fässler // Chem. Eur. J. – 2000. – Vol. 6. – № 13. – P. 2317-2325.
- 519. Avakyan, V.G. AIM and ELF Electronic Structure/G2 and G3 π-Bond Energy Relationship for Doubly Bonded Silicon Species, H<sub>2</sub>Si=X (X = E<sup>14</sup>H<sub>2</sub>, E<sup>15</sup>H, E<sup>16</sup>)
  / V.G. Avakyan, V.F. Sidorkin, E.F. Belogolova, S.L. Guselnikov, L.E. Gusel'nikov // Organometallics. 2006. Vol. 25. No 26. P. 6007-6013.
- 520. Grimme, S. Theoretical Bond and Strain Energies of Molecules Derived from Properties of the Charge Density at Bond Critical Points / S. Grimme // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – Vol. 118. – № 6. – P. 1529-1534.
- 521. Frisch, M.J. Gaussian 09, Revision C.01 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Wallingford: Gaussian, Inc, 2010.
- 522. Granovsky, A.A. Firefly, Version 8 / A.A. Granovsky, 2013, http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.
- 523. Neese, F. ORCA, Version 2.4 / F. Neese. Max-Planck-Insitut für Bioanorganische Chemie, Mülheim and der Ruhr, 2004, https://orcaforum.cec.mpg.de/
- 524. AIMPAC, McMaster University, Hamilton, Canada, http://www.chemistry. mcmaster.ca/aimpac/.
- 525. Popelier, P.L.A. MORPHY, a program for an automated "atoms in molecules" analysis / P.L.A. Popelier // Comput. Phys. Commun. 1996. Vol. 93. № 2-3. P. 212-240.
- 526. Popelier, P.L.A. A robust algorithm to locate automatically all types of critical points in the charge density and its Laplacian / P.L.A. Popelier // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 228. № 1-3. P. 160-164.

- 527. Keith, T.A. AIMAll, Version 14.06.21 / T. A. Keith. TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2014, http://aim.tkgristmill.com.
- 528. Espinosa, E. Retrieving interaction potentials from the topology of the electron density distribution: The case of hydrogen bonds / E. Espinosa, E. Molins // J. Chem. Phys. - 2000. - Vol. 113. - № 14. - P. 5686-5694.
- 529. Lyssenko, K.A. Estimation of the Barrier to Rotation of Benzene in the (η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Cr Crystal via Topological Analysis of the Electron Density Distribution Function / K.A. Lyssenko, A.A. Korlyukov, D.G. Golovanov, S.Yu. Ketkov, M.Yu. Antipin // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110. № 20. P. 6545-6551.
- 530. Zhurova, E.A. Atoms-in-Molecules Study of Intra- and Intermolecular Bonding in the Pentaerythritol Tetranitrate Crystal / E.A. Zhurova, A.I. Stash, V.G. Tsirelson, V.V. Zhurov, E.V. Bartashevich, V.A. Potemkin, A.A. Pinkerton // J. Am. Chem. Soc. –2006. Vol. 128. № 45. P. 14728-14734.
- 531. Sidorkin, V.F. A New Approach to the Design of Neutral 10-C-5 Trigonal - Bipyramidal Carbon Compounds: A "π - Electron Cap" Effect / V.F.
  Sidorkin, E.P. Doronina, E.F. Belogolova // Chem. Eur. J. –2013. – Vol. 19. – № 31. – P. 10302-10311.
- 532. Noury, S. TopMod package / S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi. Universite Pierre et Marie Curie, France, 1997, http://www.lct.jussieu.fr/ pagesperso/silvi/topmod.html.
- 533. Noury, S. Computational tools for the electron localization function topological analysis / S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi // Comput. Chem. 1999. Vol. 23. № 6. P. 597-604.
- 534. Feixas, F. Electron Localization Function at the Correlated Level: A Natural Orbital Formulation / F. Feixas, E. Matito, M. Duran, M. Solà, B. Silvi // J. Chem. Theor. and Comp. 2010. Vol. 6. № 9. P. 2736-2742.
- 535. Portmann, S. Molekel 4.3 / S. Portmann, P.F. Flükiger, H.P. Lüthi, J. Weber. University of Geneva and Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Switzerland, 2002, https://ugovaretto.github.io/molekel/.

- 536. Zhurko, G.A. Chemcraft, Version 1.7 (build 382) / G.A. Zhurko, D.A. Zhurko, http://www.chemcraftprog.com.
- 537. Schaftenaar, G. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures / G. Schaftenaar, J.H. Noordik // J. Comput. Aided Mol. Des. 2000. Vol. 14. № 2. P. 123-134.
- 538. Sviatenko, L.K. Theoretical study of ionization and one electron oxidation potentials of N - heterocyclic compounds / L.K. Sviatenko, L. Gorb, F.C. Hill, J. Leszczynski // J. Comput. Chem. – 2013. – Vol. 34. – № 13. – P. 1094-1100.
- 539. Bartmess, J.E. Thermodynamics of the Electron and the Proton / J.E. Bartmess //
  J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. № 25. P. 6420-6424.
- 540. Bürgi, H.-B. Contributions of structural chemistry to the understanding of chemical reactivity / H.-B. Bürgi // Perspectives in Coordination Chemistry / Eds.
  A.F. Williams, C. Floriani, A.E. Merbach. Basel: Verlag Helvetica Chimica Acta, 1992. P. 1-29.
- 541. Wilson, E.B. Molecular Vibrations: The Theory Infrared and Raman Vibrational Spectra / E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross. – New York: McGraw-Hill Interamericana, 1955. – 388 p.

## Приложение А



Рис. А1 – Взаимосвязь ("идеальная" представлена сплошной линией) вычисленных,  $\delta_N^{\text{ж.ф.}}$ (теор), и экспериментальных,  $\delta_N^{\text{ж.ф.}}$ (эксп), значений химических сдвигов азота силатранов **1а-в** в растворах хлороформа ( $\Box$ ), метанола (о) и диметилсульфоксида ( $\Delta$ ). Расчёт  $\delta_N^{\text{ж.ф.}}$  проводился: (*a*) в приближении С-РСМ GIAO PBE0/6-311++G(2d,2p)//PBE0/6-311G(d,p)); (*б*) в приближении COSMO IGLO PBE0/IGLOIII//B3PW91/6-311G(d,p)).



Рис. А2 – Распределение спиновой плотности (контур изоповерхности 0.004 а.е.) в КР 1-метоксисилатрана и 1-винилсилатрана  $(1\pi^{+\bullet(\partial)}, 1\pi^{+\bullet(\kappa)}, 1\pi^{+\bullet(\lambda)}, 1\pi^{+\bullet(\kappa)})$  на различных уровнях теории в растворе ацетонитрила.

Таблица A1 – Экспериментальные (ГЭ) и рассчитанные рядом методов некоторые связевые расстояния молекул XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (X = Me, F, H)<sup>*a*</sup>.

X	метод	базис	$d_{ m SiN}$ , Å	$d_{ m XSi}$ , Å	$d_{ m NC}$ , Å	$d_{ m SiO}$ , Å	$d_{\rm OC}$ , Å	$d_{\rm CC}$ , Å
Η	(ГЭ)		2.406(27)	-	1.443(7)	1.648(3)	1.399(11)	1.504(15)
	CCSD	6-31G(d)	2.393	1.478	1.464	1.683	1.415	1.529
	CCSD	6-311G(d,p)	2.425	1.465	1.461	1.670	1.408	1.532
	MP2	6-311G(2d,p)	2.352	1.467	1.459	1.672	1.411	1.524
	PBE0	6-31G(d)	2.318	1.478	1.459	1.681	1.398	1.526
	PBE0	6-311G(d,p)	2.371	1.475	1.456	1.675	1.399	1.525
	B3PW91	6-31G(d)	2.347	1.477	1.461	1.682	1.402	1.530
	B3PW91	6-311G(d,p)	2.400	1.474	1.459	1.677	1.404	1.528
	M06-2X	6-31G(d)	2.453	1.470	1.457	1.670	1.404	1.529
	M06-2X	6-311G(d,p)	2.535	1.465	1.454	1.663	1.407	1.529
Me	(F <u></u> )		2.453(47)	1.853(15)	1.458(6)	1.656(3)	1.414(5)	1.558(10)
	CCSD	6-31G(d)	2.514	1.864	1.459	1.682	1.417	1.529
	CCSD	6-311G(d,p)	2.525	1.857	1.457	1.670	1.409	1.533
	MP2	6-311G(2d,p)	2.441	1.859	1.455	1.671	1.412	1.524
	MP2	cc-pVTZ	2.371	1.863	1.456	1.680	1.406	1.522
	PBE0	6-31G(d)	2.461	1.863	1.452	1.679	1.400	1.526
	PBE0	6-311G(d,p)	2.502	1.854	1.450	1.673	1.401	1.525
	B3PW91	6-31G(d)	2.501	1.866	1.454	1.680	1.404	1.530
	B3PW91	6-311G(d,p)	2.533	1.857	1.452	1.676	1.405	1.529
	M06-2X	6-31G(d)	2.686	1.854	1.447	1.664	1.408	1.530
	M06-2X	6-311G(d,p)	2.700	1.847	1.448	1.661	1.410	1.530
F	(FЭ)		2.324(14)	1.568(6)	1.481(8)	1.652(3)	1.392(4)	1.514(11)
	CCSD	6-31G(d)	2.322	1.612	1.468	1.672	1.415	1.528
	CCSD	6-311G(d,p)	2.324	1.605	1.466	1.661	1.407	1.532
	MP2	6-311G(2d,p)	2.312	1.600	1.461	1.660	1.411	1.523
	MP2	cc-pVTZ	2.233	1.606	1.463	1.671	1.404	1.522
	PBE0	6-31G(d)	2.287	1.604	1.461	1.669	1.397	1.526
	PBE0	6-311G(d,p)	2.293	1.609	1.460	1.664	1.399	1.524
	B3PW91	6-31G(d)	2.323	1.607	1.464	1.670	1.403	1.529
	B3PW91	6-311G(d,p)	2.321	1.612	1.463	1.666	1.403	1.527
	M06-2X	6-31G(d)	2.370	1.599	1.461	1.660	1.404	1.529
	M06-2X	6-311G(d,p)	2.352	1.605	1.462	1.657	1.404	1.529

<sup>*а*</sup> Данные газовой электронографии (ГЭ) взяты из работ [81,84,85].

Таблица А2 – Экспериментальные (ГЭ) и рассчитанные рядом методов некоторые валентные углы (в градусах) молекул  $XSi(OCH_2CH_2)_3N$  (X = Me, F, H)<sup>*a*</sup>.

X	Метод	базис	∠CNC	∠XSiO	∠SiOC	∠OCC	∠NCC	∠OSiO	∠CNSi
Н	(ГЭ)		113.2(17)	-	128.1(1.1)	117.0(2.6)	108.2(3.0)	116.3(1.3)	105.4(1.4)
	CCSD	6-31G(d)	115.6	101.0	122.9	109.2	106.8	116.5	102.3
	CCSD	6-311G(d,p)	115.9	101.7	123.6	109.3	106.9	116.0	101.8
	MP2	6-311G(2d,p)	115.5	100.1	122.7	109.1	106.6	117.0	102.4
	PBE0	6-31G(d)	115.4	99.4	123.2	109.6	107.1	117.4	102.6
	PBE0	6-311G(d,p)	115.8	100.5	124.0	109.6	107.4	116.8	102.0
	B3PW91	6-31G(d)	115.7	99.7	123.4	109.8	107.4	117.2	102.2
	B3PW91	6-311G(d,p)	116.1	100.8	124.2	109.8	107.6	116.6	101.6
	M06-2X	6-31G(d)	116.5	102.0	122.8	109.3	107.2	115.8	101.0
	M06-2X	6-311G(d,p)	117.1	103.6	123.9	109.5	107.7	114.6	99.8
Me	(ГЭ)		114.7(1.3)	101.0(1.5)	127.0(1.5)	116.4(1.6)	106.7(1.6)	116.5(0.9)	103.4(1.6)
	CCSD	6-31G(d)	116.6	103.3	123.2	109.6	107.3	114.9	100.7
	CCSD	6-311G(d,p)	116.8	103.6	124.1	109.7	107.3	114.7	100.4
	MP2	6-311G(2d,p)	116.2	101.9	123.0	109.3	106.9	115.9	101.4
	MP2	cc-pVTZ	115.4	100.9	123.2	109.2	106.5	116.5	102.5
	PBE0	6-31G(d)	116.5	102.1	123.8	109.9	107.7	115.7	100.9
	PBE0	6-311G(d,p)	116.9	103.0	124.8	110.0	108.0	115.1	100.3
	B3PW91	6-31G(d)	116.9	102.6	124.0	110.2	108.1	115.4	100.3
	B3PW91	6-311G(d,p)	117.1	103.4	125.0	110.2	108.3	114.8	99.9
	M06-2X	6-31G(d)	118.6	105.9	123.0	110.1	109.0	112.8	96.9
	M06-2X	6-311G(d,p)	118.6	106.4	124.1	110.1	109.1	112.4	96.9
F	(ГЭ)		115.0(0.3)	<b>98.7(0.3)</b>	123.7(0.6)	117.0(0.7)	104.5(0.6)	117.8(0.1)	103.2(0.4)
	CCSD	6-31G(d)	115.1	99.4	120.8	108.6	106.4	117.4	102.9
	CCSD	6-311G(d,p)	115.2	99.5	121.8	108.6	106.3	117.4	102.8
	MP2	6-311G(2d,p)	115.3	99.1	121.3	108.8	106.3	117.6	102.7
	MP2	cc-pVTZ	114.5	97.8	121.4	108.7	106.0	118.2	103.7
	PBE0	6-31G(d)	115.3	98.4	121.5	109.1	106.9	117.9	102.7
	PBE0	6-311G(d,p)	115.3	98.7	122.0	109.0	106.9	117.8	102.6
	B3PW91	6-31G(d)	115.6	98.9	121.4	109.2	107.1	117.7	102.3
	B3PW91	6-311G(d,p)	115.6	99.0	122.2	109.2	107.2	117.6	102.3
	M06-2X	6-31G(d)	115.9	100.2	121.0	108.7	106.7	116.9	101.8
	M06-2X	6-311G(d,p)	115.7	100.0	122.0	108.6	106.7	117.0	102.2

<sup>*а*</sup> Данные газовой электронографии (ГЭ) взяты из работ [81,84,85].

Таблица А3 – Рассчитанные методами ВЗРW91, ВЗLYP, РВЕ0 и НF в подходах GIAO и IGLO суммарные ( $\Delta \sigma_N^{cymm}$ , м.д.), а также прямые ( $\Delta \sigma_N^{non}$ , м.д.) и непрямые ( $\Delta \sigma_N^{ceom}$ , м.д.) эффекты растворителя DMSO на магнитное экранирование <sup>15</sup>N в молекулах Х-замещённых силатранов<sup>*a*</sup>.

				C-PCM		(	COSMO	
	метод	Х	$\Delta\sigma_{\scriptscriptstyle N}^{\scriptscriptstyle \scriptscriptstyle {CYMM}}$	$\Delta\sigma_{\scriptscriptstyle N}^{\scriptscriptstyle non}$	$\Delta\sigma_{\scriptscriptstyle N}^{\scriptscriptstyle {\scriptscriptstyle {\it reom}}}$	$\Delta\sigma_{\scriptscriptstyle N}^{\scriptscriptstyle \scriptscriptstyle {CYMM}}$	$\Delta\sigma_{\scriptscriptstyle N}^{\scriptscriptstyle non}$	$\Delta\sigma_{\scriptscriptstyle N}^{\scriptscriptstyle {\scriptscriptstyle {\it reom}}}$
GIAO	HF	Н	-9.6	0.9	-10.6	-11.0	0.9	-12.0
	HF	Me	-11.4	1.1	-12.5	-12.9	1.1	-14.0
	HF	F	-7.9	0.9	-8.8	-8.8	0.9	-9.7
	B3PW91	Н	-10.6	0.7	-11.4	-12.3	0.7	-13.0
	B3PW91	Me	-12.9	1.1	-14.0	-14.6	1.1	-15.6
	B3PW91	F	-8.8	0.6	-9.5	-9.8	0.6	-10.4
	B3LYP	Н	-10.2	0.9	-11.1	-11.9	0.9	-12.8
	B3LYP	Me	-12.3	1.2	-13.5	-14.0	1.2	-15.2
	B3LYP	F	-8.5	0.8	-9.3	-9.4	0.8	-10.2
	PBE0	Н	-10.4	0.8	-11.2	-12.0	0.8	-12.8
	PBE0	Me	-12.6	1.1	-13.7	-14.2	1.1	-15.4
	PBE0	F	-8.7	0.7	-9.3	-9.6	0.7	-10.3
	PBE0/IGLOIII	Н	-11.1	0.7	-11.9	-12.7	0.7	-13.4
	PBE0/IGLOIII	Me	-13.2	1.1	-14.3	-14.5	1.1	-15.6
	PBE0/IGLOIII	F	-9.1	0.7	-9.8	-10.1	0.7	-10.7
IGLO	HF	Н	-6.4	1.8	-8.2	-7.6	1.8	-9.4
	HF	Me	-7.4	1.9	-9.3	-8.6	1.9	-10.5
	HF	F	-5.3	1.7	-7.0	-6.1	1.7	-7.8
	B3PW91	Н	-9.2	1.3	-10.5	-10.6	1.3	-11.9
	B3PW91	Me	-11.5	1.8	-13.3	-12.1	1.8	-13.9
	B3PW91	F	5.1	1.2	3.9	-8.5	1.2	-9.7
	B3LYP	Н	-8.7	1.5	-10.2	-10.1	1.5	-11.6
	B3LYP	Me	-9.9	1.9	-11.8	-11.4	1.9	-13.3
	B3LYP	F	-7.1	1.4	-8.5	-8.1	1.4	-9.5
	PBE0	Н	-8.9	1.4	-10.3	-10.3	1.4	-11.7
	PBE0	Me	-10.2	1.8	-12.0	-11.7	1.8	-13.5
	PBE0	F	-4.4	1.2	-5.6	-8.3	1.2	-9.5
	PBE0/IGLOIII	Н	-10.3	1.3	-11.6	-11.8	1.3	-13.1
	PBE0/IGLOIII	Me	-12.1	1.6	-13.7	-13.7	1.6	-15.3
	PBE0/IGLOIII	F	-8.4	1.0	-9.4	-9.5	1.0	-10.5

<sup>а</sup> Геометрия оптимизировалась методом B3PW91/6-311G(d,p) при учёте эффектов сольватации в

рамках моделей С-РСМ, СОЅМО. Экранирование рассчитывалось в базисе 6-311++G(2d,2p).

Таблица А4 – Константы линейного вибронного связывания,  $k \times 10$  (эВ), для 10 ионизационных переходов 1-фторсилатрана, оцененные методом OVGF/6-311G(d,p) относительно полностью симметричных нормальных мод,  $v_n$ , частоты,  $\omega$  (см<sup>-1</sup>) и соответствующие колебательные ширины,  $\Delta$  (эВ).

Vn	ω	21a	20a	15e	14e	19a	13e	18a	12e	17a	15a
1	85	1.20	-0.44	0.00	-0.12	-0.41	0.04	0.71	-0.69	-0.10	0.15
4	227	-2.16	0.03	0.11	0.14	0.22	-0.06	-0.03	0.99	0.61	-0.03
7	297	-0.26	-0.36	-0.07	-0.06	-0.19	0.05	-0.61	0.12	0.22	-0.39
14	475	0.81	-0.18	-0.14	-0.12	-0.03	-0.19	-0.22	0.30	0.16	0.06
15	580	0.58	0.18	0.16	0.19	0.71	0.32	0.33	-0.43	-0.40	-0.31
18	622	-0.14	0.02	0.13	0.18	-0.14	0.03	-0.09	0.20	0.41	0.49
19	763	0.11	-0.25	-0.23	-0.15	-0.24	-0.28	0.41	-0.27	-0.04	-0.66
22	888	-0.99	-0.46	-0.51	-0.49	-0.49	-0.30	-0.38	1.87	1.27	0.20
25	919	-0.57	0.17	0.05	-0.13	0.06	0.63	0.39	0.35	0.49	0.36
28	1028	0.85	-0.12	0.22	0.00	0.20	-0.70	0.15	-0.21	-0.35	-0.20
31	1097	0.59	-0.08	0.14	0.18	0.56	-0.33	-0.70	-0.10	0.26	0.04
34	1185	0.22	0.26	-0.47	-0.58	-0.36	0.18	-0.03	1.22	1.07	0.25
37	1260	-0.29	-0.32	-0.04	-0.20	-0.46	0.14	-0.04	0.17	0.71	0.28
40	1291	-0.50	-0.05	0.21	0.16	0.67	0.14	-0.53	0.26	-0.19	0.61
45	1386	0.57	-0.03	-0.45	-0.22	-0.42	0.65	0.26	-0.24	-0.39	0.28
46	1397	0.06	-0.64	0.08	-0.45	0.09	0.29	0.63	-0.68	-0.82	0.20
51	1488	-0.59	0.01	0.17	-0.09	-0.12	0.13	1.23	0.20	0.07	0.50
54	1520	0.36	0.07	0.37	-0.35	0.17	0.25	-0.62	0.16	0.01	0.82
55	3006	0.16	-0.02	-0.04	-0.40	0.05	-0.10	-0.18	0.08	-0.14	-0.61
60	3030	-0.06	-0.13	-0.09	0.02	-0.10	0.18	1.12	-0.04	-0.14	0.15
63	3083	0.05	0.17	0.10	-0.19	-0.17	0.16	0.59	0.07	-0.94	-0.01
64	3101	-0.13	-0.07	-0.03	0.10	0.00	0.60	1.34	0.10	0.36	0.35
Δ	1	0.78	0.27	0.25	0.28	0.37	0.36	0.67	0.66	0.60	0.42

Таблица А5 – Константы линейного вибронного связывания,  $k \times 10$  (эВ), для 10 ионизационных переходов 1-этоксисилатрана, оцененные методом OVGF/6-311G(d,p) относительно полностью симметричных нормальных мод,  $v_n$ , частоты,  $\omega$  (см<sup>-1</sup>) и соответствующие колебательные ширины,  $\Delta$  (эВ).

Vn	ω	59a	58a	57a	56a	55a	54a	53a	52a	51a	35a
1	32	0.04	-0.02	0.21	-0.03	-0.20	0.05	0.00	-0.08	0.03	0.02
2	59	-0.36	0.03	0.13	0.05	0.03	0.16	0.04	0.02	0.12	-0.06
3	79	1.04	-0.48	0.19	-0.09	-0.12	-0.36	0.07	-0.01	-0.36	0.16
4	90	-1.24	0.54	0.12	0.46	0.02	0.58	0.08	0.10	0.36	-0.21
5	162	-0.54	0.23	-0.09	-0.09	0.15	0.08	0.02	-0.13	0.19	-0.02
6	167	0.37	-0.08	0.01	0.07	-0.05	-0.16	-0.01	0.06	-0.12	0.02
7	188	-1.63	0.63	0.15	-0.06	0.04	0.50	-0.01	0.01	0.47	-0.13
8	228	-0.08	0.22	0.03	-0.32	0.15	0.03	0.11	-0.17	0.06	-0.03
9	246	0.25	-0.02	-0.34	-0.27	0.09	0.13	0.00	-0.15	-0.07	0.00
10	266	0.00	-0.08	0.03	0.19	-0.07	0.01	-0.07	0.13	0.04	0.03
11	291	0.11	-0.14	-0.21	-0.48	-0.09	-0.01	-0.12	-0.07	0.00	-0.35
12	311	0.01	0.03	-0.09	0.10	0.02	-0.11	-0.06	0.02	-0.18	0.08
13	320	-0.03	-0.15	0.17	0.09	0.07	-0.15	0.08	-0.03	0.01	0.02
14	353	-1.05	0.51	0.15	0.19	0.05	0.48	0.13	0.07	-0.17	-0.01
15	377	0.00	-0.06	0.44	-0.74	0.39	0.02	0.11	-0.17	-0.04	-0.02
16	383	0.39	-0.16	-0.41	0.57	-0.24	-0.52	0.11	-0.23	-0.04	-0.03
17	430	-0.02	-0.01	0.02	-0.06	-0.02	0.11	-0.02	-0.01	0.00	0.03
18	432	-0.06	0.03	0.20	-0.28	0.01	0.11	-0.07	0.11	-0.03	0.01
19	487	-0.44	-0.58	-0.17	0.41	0.11	-0.64	0.17	0.08	0.02	0.02
20	574	-0.60	0.42	-0.11	-0.32	-0.05	0.64	-0.17	-0.13	0.08	0.36
21	592	-0.08	0.06	-0.07	-0.09	0.04	0.23	-0.07	0.10	0.15	0.09
22	595	-0.04	0.01	0.11	-0.21	0.18	0.06	0.24	-0.27	0.12	0.04
23	616	0.04	-0.34	-0.16	0.08	0.25	-0.12	0.26	0.17	0.09	0.44
24	754	-0.24	0.47	0.20	0.18	0.09	0.16	0.06	0.13	0.45	0.64
25	796	-0.14	0.36	-0.46	0.46	-0.61	0.36	-0.51	0.28	0.18	-0.03
26	800	0.54	-0.80	-0.04	0.87	0.17	-0.48	0.30	0.47	-0.65	0.04
27	815	-0.01	-0.07	0.15	0.10	0.01	-0.19	0.04	-0.09	0.06	0.00
28	817	-0.18	0.20	-0.43	0.99	-0.53	-0.53	-0.11	-0.03	0.20	-0.02
29	891	0.04	0.03	-0.14	0.08	-0.01	-0.02	-0.13	0.18	0.01	-0.02
30	894	0.05	-0.02	0.20	-0.83	0.43	0.18	0.02	0.01	-0.03	-0.01
31	907	0.74	-0.45	-0.11	0.15	-0.05	-0.49	0.27	0.24	-0.35	-0.30
32	941	0.00	-0.03	0.06	-0.07	-0.10	0.16	-0.20	0.19	-0.01	0.00
33	941	-0.01	0.05	0.01	-0.84	0.85	-0.19	0.05	0.01	-0.03	0.02
34	976	-0.41	0.72	0.20	-0.39	-0.13	0.20	-0.29	-0.17	0.62	-0.22
35	1019	-0.77	-0.03	-0.10	-0.06	-0.13	0.14	0.04	-0.01	0.08	0.17
36	1082	0.01	0.00	-0.09	0.27	0.02	-0.22	-0.18	0.23	0.07	0.01
37	1083	-0.03	-0.01	0.10	-0.36	0.26	-0.06	0.17	-0.09	0.05	0.00
38	1094	0.65	-0.03	0.09	-0.16	0.22	0.19	0.07	-0.10	-0.02	0.09
39	1119	0.18	-0.40	0.02	0.46	0.13	-0.94	0.23	0.18	0.70	0.06
40	1145	-0.35	1.09	-0.08	-1.11	-0.07	1.77	-0.80	-0.43	0.32	-0.53
41	1151	0.06	-0.12	-0.26	0.84	-0.80	0.05	-0.32	0.55	-0.26	0.08
42	1158	-0.06	0.41	-0.12	0.79	-0.81	0.10	-0.13	-0.17	0.20	-0.08

Таблица А5 (продолжение)

Vn	ω	59a	58a	57a	56a	55a	54a	53a	52a	51a	35a
43	1178	0.00	0.15	-0.14	-0.04	-0.26	0.25	0.00	0.02	0.10	-0.01
44	1190	0.28	0.24	0.16	0.35	-0.41	-0.42	-0.42	-0.30	0.38	0.46
45	1205	0.00	0.04	-0.36	0.30	0.31	-0.29	-0.28	0.30	0.05	-0.01
46	1206	0.01	-0.07	0.08	-0.23	0.44	-0.32	-0.10	0.18	-0.03	0.00
47	1261	0.31	-0.02	0.06	0.36	-0.02	-0.16	0.22	0.28	-0.02	-0.32
48	1275	0.02	0.02	-0.06	-0.12	0.26	-0.13	-0.07	0.06	-0.04	-0.03
49	1277	-0.01	0.05	-0.26	-0.06	0.24	0.04	-0.35	0.35	-0.04	0.04
50	1290	0.39	-0.13	-0.10	0.04	-0.24	-0.29	-0.11	-0.04	-0.10	-0.56
51	1307	0.00	-0.01	0.05	-0.06	0.19	-0.13	0.03	-0.07	-0.03	-0.01
52	1318	0.01	0.03	-0.20	0.27	-0.14	0.01	0.04	-0.01	0.05	-0.01
53	1319	0.01	0.07	-0.03	-0.40	0.32	0.09	0.11	-0.13	-0.04	0.01
54	1382	-0.02	0.11	-0.12	0.03	0.04	0.14	-0.23	0.27	0.00	-0.02
55	1382	-0.01	-0.01	-0.27	0.86	-0.58	-0.14	-0.18	0.18	0.06	-0.02
50	138/	0.55	0.14	-0.12	-0.12	-0.32	0.04	-0.12	-0.15	-0.52	0.29
51	1388	-0.17	0.05	0.10	-0.02	0.29	0.00	0.04	0.04	-1.00	0.11
50	1390	-0.24	0.33	0.24	0.00	-0.14	0.21 0.17	0.54	0.50	-0.04	-0.25
59	1400	0.01	-0.05	0.08	0.51	-0.38	0.17	0.19	-0.19	-0.13	-0.01
61	1409	0.01	0.01	-0.20	-0.03	0.74	1.26	0.18	-0.19	-0.02	-0.03
62	1420	0.02	-0.02	0.04	-0.01	0.00	-0.10	0.12	-0.02	-0.18	0.23
63	1475	0.00	-0.02	0.02	-0.01	-0.19	-0.10	0.01	-0.02	-0.11	-0.16
64	1483	-0.01	0.00	-0.06	-0.02	0.02	0.00	0.14	-0.01	-0.02	-0.05
65	1486	0.64	-0.09	-0.05	-0.12	-0.18	-0.12	0.08	0.10	-0.05	-0.43
66	1496	0.00	0.15	0.11	0.20	0.06	-0.84	0.00	0.00	2.33	-0.12
67	1513	-0.11	0.00	0.13	0.18	-0.64	0.06	0.41	-0.23	-0.10	-0.18
68	1515	0.22	0.05	0.09	-0.60	0.64	0.54	0.01	-0.46	0.10	0.50
69	1517	-0.27	-0.07	-0.05	-0.60	0.06	-0.17	0.44	0.22	-0.08	-0.62
70	1521	0.03	-0.32	0.14	-0.10	-0.18	1.25	0.02	0.04	0.03	0.40
71	3000	-0.03	-0.16	0.29	-0.09	-0.17	-0.12	0.42	0.00	-0.26	0.11
72	3000	-0.01	-0.20	-0.02	0.43	-0.44	-0.29	0.19	0.17	-0.47	0.07
73	3001	-0.05	0.24	-0.06	0.03	0.20	0.22	0.27	0.06	0.51	0.27
74	3002	-0.07	0.03	0.01	0.03	0.20	-0.19	0.11	0.58	0.04	0.35
75	3007	-0.01	-0.03	0.19	-0.29	0.05	0.07	0.16	-0.21	-0.01	0.01
76	3008	-0.02	-0.01	0.06	-0.01	-0.16	0.09	0.28	-0.25	-0.01	0.00
77	3013	0.15	0.13	0.09	0.05	0.13	0.30	-0.16	-0.28	0.10	-0.26
78	3036	0.00	0.13	-0.04	0.03	-0.36	0.25	-0.03	0.03	0.13	-0.01
79	3039	-0.05	-0.12	0.01	0.03	-0.04	-0.30	-0.06	-0.05	0.56	0.02
80	3076	-0.01	-0.04	0.01	0.04	-0.35	0.30	-0.17	0.12	-0.08	-0.05
81	3076	-0.04	-0.09	-0.18	-0.06	-0.03	0.04	0.03	0.08	0.04	0.04
82	30/9	0.03	0.08	-0.03	0.59	-0.29	-0.01	-0.23	0.06	0.06	-0.05
85	3094	-0.14	-0.02	-0.04	-0.20	-0.02	0.09	0.11	0.08	0.04	0.28
04 05	2100	0.02	0.02	-0.02	0.02	0.02	-0.06	-0.01	0.04	0.02	-0.04
03 86	3100	0.00	-0.01	0.00	-0.13	0.03	0.00	-0.07	0.05	0.00	0.02
80	3177	0.02	-0.00	-0.02	0.05	0.05	0.04	0.01	0.02	2.07 _0.12	-0.04
07	1	0.00	0.02	-0.04	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	-0.12	0.00
		0.79	0.02	0.57	0.04	0.04	0.00	0.43	0.43	0.91	0.43

Таблица A6 – Некоторые рассчитанные методами B3PW91/6-311G(d,p) и MP2/6-311G(2d,p) (жирный шрифт) в растворе ацетонитрила (модель C-PCM) структурные характеристики<sup>*a*</sup> силатранов XSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N **1** и их KP  $1^{+\bullet}$ .

Х	$d_{\rm S}$	$d_{\rm SiO}$ (среднее)		∠XSiO (среднее)			$\eta_e$		$\Delta_{\rm N}$		
	1	$1^{+\bullet(\partial)}$	$1^{+\bullet(\kappa)}$	1	$1^{+\bullet(\partial)}$	$1^{+\bullet(\kappa)}$	1	$1^{+\bullet(\kappa)}$	1	$1^{+\bullet(\partial)}$	$1^{+\bullet(\kappa)}$
Н	1.690	1.658	1.644	96.4	110.8	85.6	88	94	0.366	-0.040	0.360
	1.683	1.649	1.627	<b>95.8</b>	110.4	82.8	90	85	0.377	-0.024	0.345
Me	1.691	1.665	1.649	98.7	111.7	87.1	79	98	0.346	-0.044	0.368
	1.686	1.656	1.640	97.3	111.3	86.0	85	95	0.370	-0.027	0.367
Et	1.691	1.666	1.653	98.9	111.8	88.1	78	99	0.343	-0.046	0.373
	1.686	1.656	1.645	97.3	111.2	86.9	85	97	0.369	-0.025	0.372
<i>t</i> -Bu	1.689	1.667	1.654	99.5	111.9	88.9	74	100	0.335	-0.044	0.375
	1.685	1.657	1.647	97.6	111.1	87.9	83	99	0.366	-0.024	0.376
MeO	1.682	1.653	1.658	96.7	110.6	89.6	87	100	0.360	-0.040	0.377
	1.677	1.645	1.649	96.3	110.4	88.6	<b>89</b>	99	0.374	-0.024	0.376
EtO	1.682	1.653	1.660	96.8	110.6	90.0	87	100	0.361	-0.042	0.378
	1.677	1.645	1.649	96.3	110.4	88.7	<b>89</b>	100	0.374	-0.024	0.377
Cl	1.674	1.645	1.687	94.1	109.7	94.7	95	93	0.375	-0.035	0.390
	1.667	1.637	1.636	93.4	109.4	85.4	97	94	0.384	-0.022	0.363
Br	1.674	1.648	1.658	93.8	110.0	88.8	96	100	0.376	-0.036	0.379
	1.666	1.638	1.638	92.9	109.5	85.7	<b>98</b>	95	0.385	-0.022	0.365
H <sub>2</sub> C=CH	1.689	1.663	1.670	97.9	111.5	91.6	82	99	0.353	-0.044	0.381
	1.684	1.654	1.664	<b>96.7</b>	111.0	91.1	87	100	0.373	-0.025	0.385
HC≡C	1.682	1.653	1.687	96.0	110.5	95.2	90	92	0.366	-0.039	0.383
	1.677	1.644	_0	95.2	110.1	-0	92	-0	0.380	-0.024	_0
Ph	1.687	1.662	1.676	97.9	111.5	93.3	82	97	0.351	-0.041	0.378
	1.683	1.653	_0	96.5	110.9	-0	<b>88</b>	-0	0.374	-0.024	_0
<i>p</i> -Me-	1.687	1.663	1.679	98.1	111.5	94.2	81	95	0.350	-0.042	0.376
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.683	1.653	_0	96.6	111.0	-0	<b>88</b>	-0	0.374	-0.025	_0
p-H <sub>2</sub> N-	1.688	1.666	1.682	98.7	111.9	95.3	79	92	0.345	-0.044	0.371
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.684	1.655	1.674	96.9	111.1	93.3	86	97	0.372	-0.026	0.385
p-MeO-	1.688	1.664	1.681	98.2	111.7	94.8	81	94	0.349	-0.044	0.373
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.684	1.654	1.671	96.7	111.0	92.5	87	<b>98</b>	0.373	-0.025	0.386
p-Cl-	1.687	1.661	1.679	97.5	111.2	94.1	84	95	0.356	-0.040	0.377
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.683	1.651	_0	96.1	110.7	_0	<b>89</b>	_0	0.377	-0.024	_0
PhCH <sub>2</sub>	1.689	1.662	1.669	97.9	111.5	91.7	82	99	0.353	-0.044	0.380
	1.684	1.654	1.669	96.6	110.9	92.0	<b>88</b>	99	0.374	-0.024	0.387
2-фурил	1.685	1.658	1.673	96.7	110.9	92.8	87	98	0.362	-0.039	0.378
	1.681	1.648	1.669	95.6	110.4	92.1	91	99	0.379	-0.023	0.385
3-тиенил	1.687	1.662	(1.680)	97.5	111.3	(94.1)	84	(95)	0.355	-0.042	(0.376)
	1.683	1.652	1.676	96.2	110.9	93.7	<b>89</b>	96	0.376	-0.025	0.384

<sup>*a*</sup> Длина экваториальной связи SiO ( $d_{SiO}$ , Å), валентный угол XSiO ( $\angle$ XSiO, °), степень пентакоординации Si ( $\eta_e$ , %), смещение атома азота N<sub>c</sub> из плоскости трёх соседних атомов C ( $\Delta_N$ , Å). Положительная величина  $\Delta_N$  соответствует смещению N<sub>c</sub> к Si. В скобках даны значения для B3PW91 структуры переходного состояния  $\mathbf{1u}^{+\bullet(\kappa)}$  с одной относительно маленькой силовой константой. <sup>*b*</sup> Проблемы со сходимостью при оптимизации геометрии  $\mathbf{1}^{+\bullet(\kappa)}$ .



Фенильное кольцо расположено в плоскости уz, ось z направлена вдоль связи Si (N.

Таблица А7 – Рассчитанные изотропные *g*-факторы и главные компоненты *g*тензора для свободного  $1e^{-\bullet}$  и комплекса  $1e^{-\bullet} \cdot K^+$  в растворе ДМЭ<sup>*a*</sup>.

	Метод	Базис	g <sub>xx</sub>	$g_{ m yy}$	<i>g</i> <sub>zz</sub>	<i>g</i> <sub>изо</sub>
1e <sup>-•</sup>	TPSSh	IGLOIII	2.0018	2.0026	2.0032	2.0025
	B3LYP	IGLOIII	2.0018	2.0027	2.0033	2.0026
	PBE0	IGLOIII	2.0018	2.0026	2.0033	2.0026
	B3LYP	EPRIII	2.0018	2.0027	2.0032	2.0026
	B3LYP	TZVP	2.0018	2.0026	2.0033	2.0026
	B3LYP	N07D	2.0018	2.0026	2.0031	2.0025
	TPSSh	IGLOIII	2.0018	2.0026	2.0033	2.0026
	<b>B3LYP</b>	IGLOIII	2.0018	2.0026	2.0034	2.0026
	PBE0	IGLOIII	2.0018	2.0026	2.0034	2.0026
	<b>B3LYP</b>	EPRIII	2.0019	2.0026	2.0033	2.0026
	<b>B3LYP</b>	TZVP	2.0018	2.0026	2.0034	2.0026
	<b>B3LYP</b>	aug-cc-pVTZ	2.0019	2.0025	2.0033	2.0026
	<b>B3LYP</b>	N07D	2.0019	2.0026	2.0032	2.0026
$1e^{-\bullet} \cdot K^+$	TPSSh	IGLOIII	2.0011	2.0024	2.0034	2.0023
	B3LYP	IGLOIII	2.0011	2.0025	2.0034	2.0023
	PBE0	IGLOIII	2.0013	2.0024	2.0035	2.0024
	B3LYP	EPRIII	2.0011	2.0025	2.0035	2.0024
	B3LYP	TZVP	2.0015	2.0024	2.0034	2.0024
	B3LYP	N07D	2.0014	2.0024	2.0033	2.0024
	TPSSh	IGLOIII	2.0013	2.0018	2.0036	2.0022
	<b>B3LYP</b>	IGLOIII	2.0013	2.0018	2.0037	2.0023
	PBE0	IGLOIII	2.0014	2.0017	2.0037	2.0023
	<b>B3LYP</b>	EPRIII	2.0013	2.0018	2.0037	2.0023
	<b>B3LYP</b>	TZVP	2.0017	2.0019	2.0035	2.0024
	<b>B3LYP</b>	N07D	2.0017	2.0018	2.0035	2.0023

<sup>*а*</sup> Оптимизация геометрии методами UB3PW91/6-31+G(d,p) и UMP2/6-31+G(d,p) (жирный шрифт), модель сольватации С-РСМ.

Таблица А8 – Экспериментальные и рассчитанные константы сверхтонкого взаимодействия *a*<sub>H</sub> и параметр *MAE* (в Гауссах) для анион-радикала 1- фенилсилатрана в растворе DME<sup>*a*</sup>.

Метод	Метод расчёта	Базис для расчёта	<i>a</i> <sub>H(2,6)</sub>	$a_{{ m H}(3,5)}$	$a_{\mathrm{H}(4)}$	MAE
оптимизации	ИСТВ	ИСТВ				
-	Эксп.	-	2.62	0.85	8.38	-
UB3PW91	UB3PW91	6-31+G(d,p)	-3.88	-0.43	-11.67	1.33
	UPBE0	N07D	-3.45	-0.24	-10.41	0.98
	UB3LYP	N07D	-3.49	-0.55	-10.74	0.94
	UB3LYP	6-311++G(2d,2p)	-3.20	-0.44	-9.98	0.72
	UB3LYP	EPRIII/IGLOIII	-3.35	-0.48	-10.33	0.83
			-3.38	-0.44	-10.54	0.90
	UB3LYP	IGLOIII	-3.09	-0.46	-9.42	0.55
			-3.11	-0.42	-9.60	0.61
	UTPSSh	IGLOIII	-3.28	-0.59	-9.02	0.50
			-3.24	-0.57	-9.04	0.50
	UB2PLYP	IGLOIII	-2.65	-1.49	-9.56	0.50
			-4.58	0.85	-14.54	2.02
	UPBE0	IGLOIII	-3.49	-0.25	-10.48	1.01
			-3.47	-0.22	-10.55	1.03
	UB3PW91	IGLOIII	-3.37	-0.40	-10.04	0.82
UMP2	UPBE0	N07D	-1.83	-1.26	-4.80	1.20
	UB3LYP	N07D	-1.85	-1.51	-4.74	1.30
	UB3LYP	EPRIII/IGLOIII	-1.73	-1.40	-3.64	1.52
	UB3LYP	IGLOIII	-1.70	-1.31	-3.86	1.46
	UTPSSh	IGLOIII	-1.86	-1.35	-3.31	1.52
	UB2PLYP	IGLOIII	-2.01	-1.68	-4.16	1.42
	UB3PW91	IGLOIII	-1.92	-1.35	-4.62	1.23
	UPBE0	IGLOIII	-1.92	-1.27	-4.99	1.13

<sup>*a*</sup> Оптимизация геометрии методами UB3PW91/6-31+G(d,p) и UMP2/6-31+G(d,p), модели сольватации С-РСМ и COSMO (курсив). Рассчитанные значения *a*<sub>H</sub> *орто*-протонов и *a*<sub>H</sub> *мета*-протонов усреднены по энергетически вырожденным состояниям А и Б (см. рис. 6.4).

Таблица А9 – Экспериментальные и рассчитанные константы сверхтонкого взаимодействия и параметр *MAE* (в Гауссах) для *пара*-изомера  $[NO_2C_6H_4OSi(OCH_2CH_2)_3N]^{-\bullet}$  в растворе ацетонитрила. Оптимизация геометрии проводилась на UB3PW91/6-31+G(d,p) и UMP2/6-31+G(d,p) (жирный шрифт) уровнях теории (модели сольватации C-PCM и COSMO (курсив)).

Метод расчёта констант ИСТВ	$a_{\rm N}$ <sup>NO2</sup>	$a_{\mathrm{H}(2)}$	<i>a</i> <sub>H(3)</sub>	<i>a</i> <sub>H(5)</sub>	<i>a</i> <sub>H(6)</sub>	MAE
Эксп.	11.80	3.30	1.10	1.10	3.30	0.00
C-PCM TPSSh/IGLOIII	8.24	-3.46	1.20	1.20	-3.46	0.81
C-PCM PBE0/IGLOIII	8.16	-4.05	1.80	1.80	-4.05	1.30
C-PCM B3PW91/IGLOIII	6.96	-3.79	1.53	1.53	-3.79	1.33
C-PCM B3LYP/IGLOIII	7.74	-3.46	1.33	1.33	-3.46	0.97
C-PCM B3LYP/EPRIII <sup>a</sup>	8.02	-3.78	1.47	1.47	-3.78	1.09
C-PCM B3LYP/6-311++G(2d,2p)	7.40	-3.64	1.40	1.40	-3.64	1.13
C-PCM B2PLYP/IGLOIII	-8.05	-1.62	-0.68	-0.68	-1.62	1.59
C-PCM B3LYP/N07D(5D)	12.06	-3.96	1.52	1.52	-3.96	0.48
COSMO TPSSh/IGLOIII	8.61	-3.43	1.19	1.19	-3.43	0.72
COSMO B3LYP/IGLOIII	8.31	-3.50	1.35	1.35	-3.50	0.88
COSMO B3LYP/EPRIII <sup>a</sup>	8.56	-3.83	1.49	1.49	-3.83	1.02
COSMO B2PLYP/IGLOIII	16.91	-6.97	4.51	4.51	-6.97	3.85
C-PCM TPSSh/IGLOIII	15.94	-2.19	0.81	0.81	-2.19	1.39
C-PCM B3LYP/IGLOIII	15.75	-2.20	0.85	0.85	-2.20	1.33
C-PCM B3LYP/EPRIII <sup>a</sup>	15.99	-2.41	0.94	0.94	-2.41	1.26
C-PCM B3LYP/6-311++G(2d,2p)	15.16	-2.33	0.90	0.90	-2.33	1.14
C-PCM B3LYP/N07D (6D)	17.57	-2.53	0.97	0.97	-2.53	1.51
C-PCM PBE0/IGLOIII	16.23	-2.57	1.14	1.14	-2.57	1.19
C-PCM B3PW91/IGLOIII	14.84	-2.42	0.99	0.99	-2.42	1.01
C-PCM B2PLYP/IGLOIII	16.86	-0.31	-1.10	-1.10	-0.31	2.21

<sup>*а*</sup> При расчете констант ИСТВ для кремния использовался базис IGLOIII.

Таблица A10 – Экспериментальные и рассчитанные константы сверхтонкого взаимодействия и параметр *MAE* (в Гауссах) *орто*-изомеров *о*-1ш<sup>-•</sup>(Si $\leftarrow$ N) и *о*-1ш<sup>-•</sup>(Si $\leftarrow$ O) анион-радикала 1-нитрофеноксисилатрана в растворе ацетонитрила. Оптимизация геометрии проводилась на UB3PW91/6-31+G(d,p) и UMP2/6-31+G(d,p) (жирный шрифт) уровнях теории (модели сольватации C-PCM и COSMO (курсив)).

	Метод расчёта констант ИСТВ	$a_{\rm N}$ <sup>NO2</sup>	<i>a</i> <sub>H(2)</sub>	<i>a</i> <sub>H(3)</sub>	$a_{\mathrm{H}(4)}$	$a_{\mathrm{H(5)}}$	MAE
о-1ш⁻∙	Эксп.	14.00	3.40	0.90	3.40	0.60	0.00
<i>о</i> -1ш <sup>−</sup> •	C-PCM TPSSh/IGLOIII	7.74	-3.79	1.25	-3.79	0.71	1.50
(Si←N)	C-PCM B3LYP/IGLOIII	7.35	-3.69	1.38	-3.69	0.89	1.60
	C-PCM B3LYP/N07D	11.48	-4.18	1.57	-4.18	1.02	1.03
	COSMO TPSSh/IGLOIII	7.90	-3.81	1.21	-3.81	0.66	1.46
	COSMO B3LYP/IGLOIII	7.70	-3.79	1.38	-3.79	0.87	1.56
	C-PCM TPSSh/IGLOIII	27.97	-0.33	1.59	-0.33	-0.13	4.25
	C-PCM B3LYP/IGLOIII	27.49	-0.36	1.31	-0.36	-0.09	4.10
	C-PCM B3LYP/N07D	29.13	-0.36	1.29	-0.36	-0.08	4.43
	C-PCM B3LYP/EPRIII <sup>a</sup>	27.61	-0.38	1.38	-0.38	-0.09	4.13
	C-PCM B3LYP/6-311++G(2d,2p)	26.35	-0.36	1.25	-0.36	-0.08	3.86
	C-PCM PBE0/IGLOIII	27.82	-0.38	1.32	-0.38	-0.10	4.16
	C-PCM B3PW91/IGLOIII	26.56	-0.37	1.32	-0.37	-0.10	3.91
				1.00			
	C-PCM B2PLYP/IGLOIII	28.93	-0.34	1.23	-0.34	-0.17	4.36
<i>о</i> -1ш <sup>-•</sup>	C-PCM B2PLYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII	28.93 10.30	-0.34 -3.34	1.23 1.16	- <b>0.34</b> -3.34	-0.17 0.75	<b>4.36</b> 0.85
<i>o</i> -1m <sup>-•</sup> (Si←O)	C-PCM B2PLYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII	28.93 10.30 9.61	-0.34 -3.34 -3.25	1.23 1.16 1.23	-0.34 -3.34 -3.25	-0.17 0.75 0.89	<b>4.36</b> 0.85 1.06
<i>o</i> -1ш <sup>-●</sup> (Si←O)	C-PCM B2PLYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII C-PCM B3LYP/N07D	28.93 10.30 9.61 14.07	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70	1.23       1.16       1.23       1.40	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70	-0.17 0.75 0.89 1.03	<b>4.36</b> 0.85 1.06 0.32
<i>o</i> -1ш <sup>-●</sup> (Si←O)	C-PCM B2PLYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII C-PCM B3LYP/N07D COSMO TPSSh/IGLOIII	28.93 10.30 9.61 14.07 <i>10.57</i>	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28	1.23 1.16 1.23 1.40 1.14	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28	-0.17 0.75 0.89 1.03 0.75	<b>4.36</b> 0.85 1.06 0.32 0.81
<i>o</i> -1ш <sup>-•</sup> (Si←O)	C-PCM B2PLYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII C-PCM B3LYP/N07D COSMO TPSSh/IGLOIII COSMO B3LYP/IGLOIII	<b>28.93</b> 10.30 9.61 14.07 <i>10.57</i> <i>10.16</i>	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28 -3.27	1.23         1.16         1.23         1.40         1.14         1.25	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28 -3.27	-0.17 0.75 0.89 1.03 0.75 0.92	<b>4.36</b> 0.85 1.06 0.32 0.81 0.96
<i>o</i> -1ш <sup>-•</sup> (Si←O)	C-PCM B2PLYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII C-PCM B3LYP/N07D COSMO TPSSh/IGLOIII COSMO B3LYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII	28.93 10.30 9.61 14.07 10.57 10.16 23.89	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28 -3.27 -1.38	1.23 1.16 1.23 1.40 1.14 1.25 1.01	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28 -3.27 -1.38	-0.17 0.75 0.89 1.03 0.75 0.92 0.18	<ul> <li>4.36</li> <li>0.85</li> <li>1.06</li> <li>0.32</li> <li>0.81</li> <li>0.96</li> <li>2.89</li> </ul>
<i>o</i> -1ш <sup>-•</sup> (Si←O)	C-PCM B2PLYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII C-PCM B3LYP/N07D COSMO TPSSh/IGLOIII COSMO B3LYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII	28.93 10.30 9.61 14.07 10.57 10.16 23.89 23.94	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28 -3.27 -1.38 -1.37	1.23 1.16 1.23 1.40 1.14 1.25 1.01 0.92	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28 -3.27 -1.38 -1.37	-0.17 0.75 0.89 1.03 0.75 0.92 0.18 0.24	<ul> <li>4.36</li> <li>0.85</li> <li>1.06</li> <li>0.32</li> <li>0.81</li> <li>0.96</li> <li>2.89</li> <li>2.88</li> </ul>
<i>o</i> -1ш <sup>-•</sup> (Si←O)	C-PCM B2PLYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII C-PCM B3LYP/N07D COSMO TPSSh/IGLOIII COSMO B3LYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII C-PCM B3LYP/N07D	28.93 10.30 9.61 14.07 10.57 10.16 23.89 23.94 25.47	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28 -3.27 -1.38 -1.37 -1.54	1.23 1.16 1.23 1.40 1.14 1.25 1.01 0.92 0.96	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28 -3.27 -1.38 -1.37 -1.54	-0.17 0.75 0.89 1.03 0.75 0.92 0.18 0.24 0.30	4.36 0.85 1.06 0.32 0.81 0.96 2.89 2.88 3.11
<i>o</i> -1ш <sup>-•</sup> (Si←O)	C-PCM B2PLYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII C-PCM B3LYP/N07D COSMO TPSSh/IGLOIII COSMO B3LYP/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII C-PCM B3LYP/N07D C-PCM B3LYP/EPRIII <sup>a</sup>	28.93 10.30 9.61 14.07 10.57 10.16 23.89 23.94 25.47 23.99	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28 -3.27 -1.38 -1.37 -1.54 -1.50	1.23 1.16 1.23 1.40 1.14 1.25 1.01 0.92 0.96 0.98	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28 -3.27 -1.38 -1.37 -1.54 -1.50	-0.17 0.75 0.89 1.03 0.75 0.92 0.18 0.24 0.30 0.27	4.36 0.85 1.06 0.32 0.81 0.96 2.89 2.88 3.11 2.84
<i>o</i> -1ш <sup>-•</sup> (Si←O)	C-PCM B2PLYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII C-PCM B3LYP/N07D COSMO TPSSh/IGLOIII COSMO B3LYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII C-PCM B3LYP/N07D C-PCM B3LYP/EPRIII <sup>a</sup> C-PCM B3LYP/6-311++G(2d,2p)	28.93 10.30 9.61 14.07 10.57 10.16 23.89 23.94 25.47 23.99 22.90	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28 -3.27 -1.38 -1.37 -1.54 -1.50 -1.44	1.23 1.16 1.23 1.40 1.14 1.25 1.01 0.92 0.96 0.98 0.91	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28 -3.27 -1.38 -1.37 -1.54 -1.50 -1.44	-0.17 0.75 0.89 1.03 0.75 0.92 0.18 0.24 0.30 0.27 0.27	4.36 0.85 1.06 0.32 0.81 0.96 2.89 2.88 3.11 2.84 2.63
<i>o</i> -1m <sup>-•</sup> (Si←O)	C-PCM B2PLYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII C-PCM B3LYP/N07D COSMO TPSSh/IGLOIII COSMO B3LYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII C-PCM B3LYP/N07D C-PCM B3LYP/EPRIII <sup>a</sup> C-PCM B3LYP/6-311++G(2d,2p) C-PCM PBE0/IGLOIII	28.93 10.30 9.61 14.07 10.57 10.16 23.89 23.94 25.47 23.99 22.90 24.26	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28 -3.27 -1.38 -1.37 -1.54 -1.50 -1.44 -1.58	1.23 1.16 1.23 1.40 1.14 1.25 1.01 0.92 0.96 0.98 0.91 1.06	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28 -3.27 -1.38 -1.37 -1.54 -1.50 -1.44 -1.58	-0.17 0.75 0.89 1.03 0.75 0.92 0.18 0.24 0.30 0.27 0.27 0.27 0.38	4.36 0.85 1.06 0.32 0.81 0.96 2.89 2.88 3.11 2.84 2.63 2.86
<i>o</i> -1ш <sup>-•</sup> (Si←O)	C-PCM B2PLYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII C-PCM B3LYP/N07D <i>COSMO TPSSh/IGLOIII</i> COSMO B3LYP/IGLOIII C-PCM TPSSh/IGLOIII C-PCM B3LYP/IGLOIII C-PCM B3LYP/N07D C-PCM B3LYP/EPRIII <sup>a</sup> C-PCM B3LYP/6-311++G(2d,2p) C-PCM PBE0/IGLOIII C-PCM B3PW91/IGLOIII	28.93 10.30 9.61 14.07 10.57 10.16 23.89 23.94 25.47 23.99 22.90 24.26 23.04	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28 -3.27 -1.38 -1.37 -1.54 -1.50 -1.44 -1.58 -1.50	1.23 1.16 1.23 1.40 1.14 1.25 1.01 0.92 0.96 0.98 0.91 1.06 0.99	-0.34 -3.34 -3.25 -3.70 -3.28 -3.27 -1.38 -1.37 -1.54 -1.50 -1.44 -1.58 -1.50	-0.17 0.75 0.89 1.03 0.75 0.92 0.18 0.24 0.30 0.27 0.27 0.38 0.30	4.36 0.85 1.06 0.32 0.81 0.96 2.89 2.88 3.11 2.84 2.63 2.86 2.65

<sup>а</sup> При расчете констант ИСТВ для кремния использовался базис IGLOIII.

метод	<i>n-</i> 1ш <sup>-•</sup>	<i>м</i> -1ш <sup>-•</sup>	<i>o</i> -1	ш <sup>-•</sup>
			(Si←N	(Si←O)
эксп.	2.0054	2.0063	2.0	068
UTPSSh/IGLOIII//UB3PW91	2.0049	2.0048	2.0049	2.0048
UPBE0/IGLOIII//UB3PW91	2.0051			
UPBE0/TZVP//UB3PW91	2.0051			
UB3LYP/IGLOIII//UB3PW91	2.0051	2.0050	2.0052	2.0051
UB3LYP/EPRIII//UB3PW91	2.0051			
UB3LYP/TZVP//UB3PW91	2.0052	2.0051	2.0052	2.0051
UB3LYP/N07D//UB3PW91	2.0048	2.0047	2.0049	2.0048
UTPSSh/IGLOIII//UMP2	2.0052	2.0050	2.0059	2.0053
UPBE0/IGLOIII//UMP2	2.0054			
UB3LYP/IGLOIII//UMP2	2.0054	2.0052	2.0062	2.0056
UB3LYP/EPRIII//UMP2	2.0053			
UB3LYP/TZVP//UMP2	2.0054	2.0053	2.0062	2.0056
UB3LYP/N07D//UMP2	2.0050	2.0049	2.0057	2.0053

Таблица A11 – Экспериментальные и рассчитанные<sup>*а*</sup> значения *g*<sub>изо</sub> для анионрадикалов 1-нитрофеноксисилатрана в растворе ацетонитрила.

<sup>*а*</sup> Оптимизация геометрии проводилась на UB3PW91/6-31+G(d,p) и UMP2/6-31+G(d,p) уровнях теории в растворе ацетонитрила (модель C-PCM).