

На правах рукописи

БЕЛОГОЛОВА ЕЛЕНА ФЁДОРОВНА

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КРЕМНИЯ С ДАТИВНЫМИ СВЯЗЯМИ Si←N и
Si←O: НОВЫЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ**

Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Иркутск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения
Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Корлюков Александр Александрович,

доктор химических наук, профессор РАН,
ФГБУН Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
(г. Москва), лаборатория рентгено-структурных
исследований, ведущий научный сотрудник

Кобычев Владимир Борисович,

доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный
университет», кафедра физической и коллоидной
химии, профессор

Дьячков Павел Николаевич,

доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), лаборатория
квантовой химии, главный научный сотрудник

Ведущая организация

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,
г. Ростов-на-Дону

Защита состоится 23 октября 2018 года в 9 часов на заседании диссертационного
совета Д 003.052.01 на базе Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН по
адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Иркутского
института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и на сайте <http://www.irkinstchem.ru>.
Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 664033, Иркутск,
ул. Фаворского, 1, учёному секретарю диссертационного совета;
e-mail: dissovet@irioch.irk.ru.

Автореферат разослан __ сентября 2018 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета, к. х. н.

Арбузова Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, высокий 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, что катион-радикалы ВКК, например силатранов, являются перспективными для использования в катализе, в качестве спиновых переключателей и наноразмерных электромеханических систем и приводов.

К началу наших исследований анализ 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 ^{15}N экспериментов, оставались много лет противоречивыми. Серьёзные трудности возникали при интерпретации фотоэлектронных спектров (ФЭС) и закономерностей изменения РСА структурных характеристик соединений пентакоординированного кремния (Si^{V}). Это не способствовало решению запутанной проблемы о природе дативных контактов $\text{Si} \leftarrow \text{N}$, $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ 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^3 -, так и sp^2 -гибридизованные атомы кремния. Оставался недостаточно теоретически изученным важный класс соединений с «мягким» координационным узлом (к.у.) XSiC_3O (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_3O .

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^{V} с потенциалами их электрохимического окисления.
5. Изучение строения и распределения спиновой плотности в валентно-связанных 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' -замещённых 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 $\text{Hal-Si} \leftarrow \text{O}$ (O-Si) хелатных и цвиттер-ионных производных Si^{V} с «мягким» к.у. к влиянию среды. В рамках метода Бюрги-Деница: 1) установлено единство характера изменения геометрии кремниевоего полиэдра этих молекул под воздействием внутренних (природа «амидного» фрагмента) и внешних (среда) факторов; 2) найдена «идеальная» линии сохранения суммарного порядка аксиальных связей в тригонально-бипирамидальных (ТБП) комплексах кремния. Она на экспериментальном уровне свидетельствует о наличии ковалентного вклада в дативных связях $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ ВКК.

С привлечением высокоуровневых расчётных методов приведены в согласие данные структурного (РСА, ГЭ) и ЯМР ^{15}N экспериментов для молекул силатранов относительно чувствительности их координационного контакта $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ к эффекту среды. Это позволяет уверенно использовать значение химического сдвига азота силатранов, измеренное в растворах, для оценки прочности координационного связывания $\text{Si} \leftarrow \text{N}$, 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 $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ 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 на-

правления 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 sp²-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 с привлечением современных теоретических методов исследования: MP2, CCSD, CCSD(T), широкого ряда функционалов теории функционала плотности. Результаты расчётов хорошо 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 (Ростов-на-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 XIIth 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.); 14th International Symposium on Organosilicon Chemistry (Würzburg, Germany, 2005 г.); 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry (Jeju, Korea, 2008 г.); 17th International Symposium on Silicon Chemistry (Berlin, Germany, 2014 г.); XIII Андриановской конференции

“Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение” (Москва, 2015 г.); 17th 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 и списка использованных литературных источников. Работа изложена на 389 страницах, содержит 85 рисунков и 95 таблиц. Список цитируемой литературы включает 541 наименование.

В главе 1 дан обзор литературы по строению внутримолекулярных комплексов кремния и их ион-радикалов. Глава 2 посвящена теоретическому изучению соединений пентакоординированного кремния с координационной связью $\text{Si} \leftarrow \text{O}$. В главе 3 устанавливается взаимосвязь газофазных, жидкофазных и твердофазных геометрических и ЯМР параметров дативных связей в силатранах. Глава 4 посвящена теоретическому анализу фотоэлектронных спектров силатранов. В главе 5 сообщается о результатах изучения окисления силатранов и структуры их катион-радикалов. Строение первых представителей валентно- и дипольно-связанных анион-радикалов силатранов рассматривается в главе 6. В главе 7 приводятся результаты теоретического изучения парамагнитных комплексов силатранов с CuCl_2 . Глава 8 посвящена молекулярному конструированию новых типов внутримолекулярных комплексов кремния. В главе 9 приведено описание использованных методов и подходов.

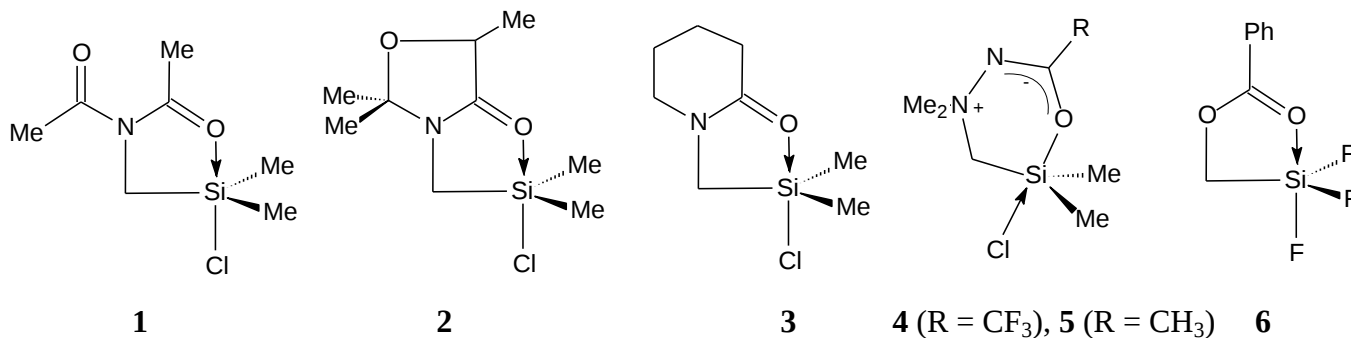
Автор выражает признательность профессору В. Ф. Сидоркину за содействие в выполнении работы и заинтересованное ее обсуждение, к.х.н. Е. П. Дорониной, д.х.н Т. И. Вакульской, д.х.н О. М. Трофимовой, к.х.н. Ю. И. Болговой, к.х.н. В. В. Беляевой, к.х.н. В. Г. Авакяну, профессору А. Б. Трофимову, профессору 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Влияние среды на структуру (O-Si)хелатных и цвиттер-ионных производных пентакоординированного атома кремния

(O-Si)хелатные и цвиттер-ионные Si-замещённые *N*-(диметилсилилметил) производные циклических и ациклических амидов, имидов, мочевины и ацилгидразинов, содержащие «мягкий» координационный узел XSiC_3O , являются по данным РСА, ИК и ЯМР спектроскопии (Воронков, 1991; Kost, 1998) уникальными объектами для изучения влияния среды и заместителей на структуру и спектральные свойства внутримолекулярных комплексов кремния.

Согласно результатам расчётов (HF/6-31G(d), MP2/6-31G(d)) и данным РСА, разность между газофазными и твёрдофазными значениями длин большинства связей и валентных углов, не принадлежащих к.у. ClSiC_3O молекул **1-5** и к.у. FSiF_2CO трифторсилана **6**, является сравнительно небольшой.



Ярким образом выделяются лишь различия длин аксиальных связей ClSi и особенно $\text{Si} \leftarrow \text{O}$. Для каждого из соединений **1-6** газофазное значение длины связи SiO ($d_{\text{SiO}}^{\text{г.ф.}}$) существенно (на $\sim 0.3 \text{ \AA}$) превышает твёрдофазное ($d_{\text{SiO}}^{\text{т.ф.}}$). Напротив, для почти коллинеарной связи ClSi в **1-5** значения $d_{\text{ClSi}}^{\text{г.ф.}}$, в соответствии с трёхцентровой четырёхэлектронной (3с-4е) моделью (Pestunovich, 1995), заметно меньше $d_{\text{ClSi}}^{\text{т.ф.}}$. Особенно наглядно различие между кристаллической и газофазной геометрией фрагментов ClSiO проявилось на примере **4**. По данным ЯМР ^{29}Si и РСА (Kalikhman, 1998), в твёрдой фазе и растворах это соединение находится в цвиттер-ионной форме, характеризующейся слабым «координационным» взаимодействием атома кремния не с атомом кислорода, а с анионом хлора (смещение атома кремния из плоскости трёх атомов C [Δ_{Si}] меньше 0). В газовой же фазе комплекс **4** существует в (O-Si)хелатной форме ($\Delta_{\text{Si}} > 0$).

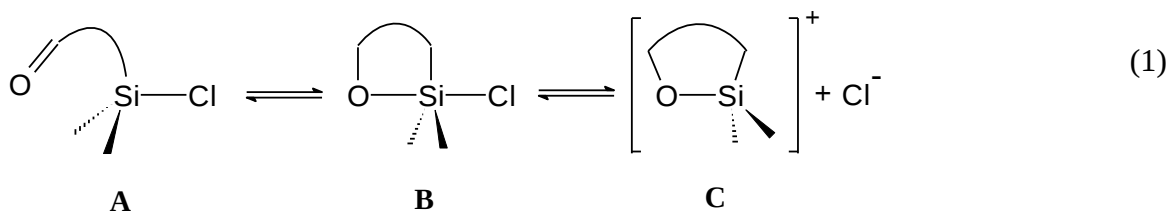
Последовательность изменения рассчитанных газофазных, жидкофазных (модель Онзагера) и экспериментально найденных твёрдофазных значений длин аксиальных связей для каждой из молекул **1-5** выглядит следующим образом: $d_{\text{SiO}}^{\text{г.ф.}} > d_{\text{SiO}}^{\text{ж.ф.}} > d_{\text{SiO}}^{\text{т.ф.}}$; $d_{\text{ClSi}}^{\text{г.ф.}} < d_{\text{ClSi}}^{\text{ж.ф.}} < d_{\text{ClSi}}^{\text{т.ф.}}$. Это отвечает физически обоснованным представлениям о неспецифическом влиянии среды на геометрию комплексов (Сидоркин, 1987; Leopold, 1997). Иницируемая полярным окружением структурная перестройка ВКК должна, согласно модели реактивного поля, осуществляться в на-

правлении возрастания их дипольного момента μ . Последнее для молекул **1-5** сопровождается сжатием эндо-циклической связи Si←O и растяжением экзо-циклической ClSi (по данным HF/6-31G(d), $\partial\mu/\partial d_{\text{SiO}} < 0$ и $\partial\mu/\partial d_{\text{ClSi}} > 0$). Физически разумное укорочение связи Si←O в последовательности $d_{\text{SiO}}^{\text{г.ф.}} > d_{\text{SiO}}^{\text{ж.ф.}} > d_{\text{SiO}}^{\text{т.ф.}}$ было получено и для комплекса **6** (модели Онзагера, SCI-PCM).

Полученные результаты теоретически обосновывают геометрическую причину поразительных по величине изменений ИК и ЯМР характеристик (O-Si)хелатных и цвиттер-ионных соединений с к.у. ClSiC₃O и FSiF₂CO при варьировании внешних факторов.

Независимость суммарного порядка аксиальных связей комплексов ТБП кремния с координационным узлом ClSiC₃O от агрегатного состояния

Значительный интервал изменения межъядерных расстояний ClSi и SiO (1.988–2.450 и 2.154–2.321 Å, соответственно; Лукевиц, 1996) в ряду кристаллических структур внутримолекулярных комплексов с единым координационным узлом ClSiC₃O позволяет, согласно основной идее метода структурных корреляций (МСК; Bürgi, 1983), восстановить этой совокупностью (промежуточные комплексы **В**) значительную часть пути реакции замещения S_N2 типа у атома кремния с включением области Вальденовского обращения его конфигурации:



Для моделирования координаты реакции (1) в рамках МСК мы привлекли РСА данные по 18 (O-Si)хелатным и цвиттер-ионным структурам (*N*-диметилхлорсилилметильные производные амидов, лактамов, карбамидов и гидразидов карбоновых кислот с d_{SiO} , изменяющимся от 1.988 до 2.450 Å и d_{SiCl} в диапазоне от 2.154 до 2.321 Å). Ряд кристаллических структур был нами расширен газофазными и жидкофазными структурами **1-5**, рассчитанными методами MP2 и DFT. Отметим, что совокупность использованных нами РСА структур уже привлекалась для картирования пути реакции (1) (Мозжухин, 1992; Овчинников, 1994). Однако вопрос об оптимальной корреляционной функции геометрических параметров фрагмента ClSiC₃O для таких родственных соединений оставался открытым.

Теоретической координатой реакции (к.р.) для (1) является, по определению (Dunitz, 1979), линия сохранения суммарного порядка (ЛССП) аксиальных связей ClSi (N_{ClSi}) и Si←O (N_{SiO}):

$$N_{\text{ClSi}} + N_{\text{SiO}} = 1 \quad (2)$$

Порядки связей N_{ClSi} и N_{SiO} выражают через длины этих связей (d_{ClSi} и d_{SiO}), используя эмпирическое соотношение Полинга (Pauling, 1947):

$$\Delta d_i = C \log N_i, \quad (3)$$

где $\Delta d_i = d_i - d_i^0$ ($i = \text{ClSi}, \text{SiO}$) – 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, в принципе, может быть различной для контактов ClSi и SiO.

С учётом выражения (3) зависимость (2) представляет собой гиперболоподобную функцию:

$$10^{-(\Delta d_{\text{ClSi}}/C)} + 10^{-(\Delta d_{\text{SiO}}/C)} = 1 \quad (4)$$

Классическое аналитическое представление (4) координаты реакции (1) для набора экспериментальных твёрдофазных структур с к.у. ClSiC₃O нам удалось найти, используя нелинейный метод наименьших квадратов:

$$10^{\frac{-(d_{\text{ClSi}} - 2.140)}{0.679}} + 10^{\frac{-(d_{\text{SiO}} - 1.723)}{0.679}} = 1, \quad \chi^2 = 0.0003, R = 0.98 \quad (5)$$

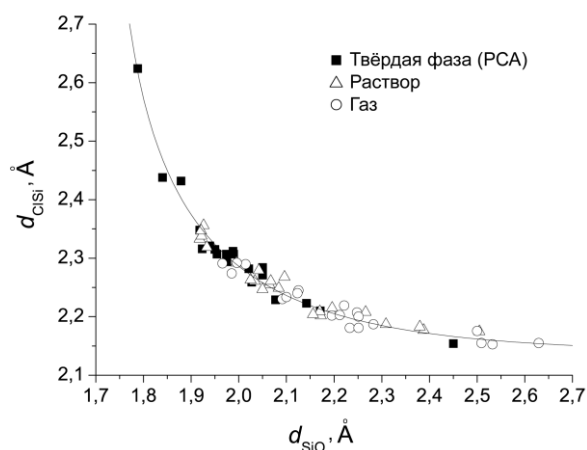


Рис. 1 – Взаимосвязь рассчитанных газофазных, жидкофазных (методы MP2, B3LYP, B3PW91, модель сольватации IEF-PCM) и экспериментальных кристаллических значений длин связей Si←O и Si-Cl 18 комплексов с к.у. ClSiC₃O ($\chi^2 \leq 0.0005$) и положение соответствующих точек относительно трёхпараметровой гиперболы (5).

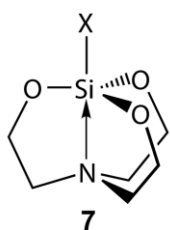
Величину среднеквадратичного отклонения χ^2 теоретических точек (d_{ClSi} , d_{SiO}) от кристалло-структурной корреляционной функции (5) можно использовать как индикатор качества расчёта (при отсутствии опытных данных) геометрии родственных соединений в их изолированном состоянии и в растворах. В рамках этого критерия мы проанализировали рассчитанные методами MP2 и DFT (B3LYP, BP86, B3PW91, M05-2X) газо- и жидкофазные (SCRF, PCM, супермолекулярный подход) значения длин аксиальных связей Cl-Si и Si←O рассматриваемых комплексов. Полученные результаты свидетельствуют, что деформацию к.у. ClSiC₃O этих структур, вызванную изменением его внутримолекулярного окружения и влиянием среды, можно хорошо описать одной функцией (рис. 1). Тем самым подтверждается гипотеза о единстве характера изменения гео-

метрических параметров реакционного центра родственных структур под влиянием внутренних и внешних факторов.

Важным следствием нахождения ЛССП (5) для набора структур с к.у. ClSiC₃O 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 (Benedict, 2000; Grabowski, 2011).

Взаимосвязь газопазных, жидкофазных и твердофазных геометрических и ЯМР параметров дативных связей Si←N в силатранах

В качестве меры прочности координационной связи Si←N в силатранах 7, наряду с её дли-



X = H (7a), Me (7б), F (7в)

ной (d_{SiN}), энергетическими и электронными характеристиками, используют также величины изотропных химических сдвигов ядра ^{15}N (δ_{N}) донорного атома азота (Pestunovich, 1998). Основанием этому является тот факт, что для молекул 7 при варьировании заместителя X наблюдается надёжная линейная взаимосвязь ($R = 0.99$) между кристаллическими значениями d_{SiN} и δ_{N} (Iwamiya, 1993; Pesunovich, 1998):

$$\delta_{\text{N}} = -252.41 - 47.07d_{\text{SiN}} \quad (6)$$

Представлялось заманчивым, используя только величины δ_{N} , измеренные в растворах, и предполагая выполнимость уравнения (6) в любой среде, проводить по нему оценки экспериментально недоступных жидкофазных значений d_{SiN} , а значит и реакционной способности силатранов. Однако при реализации этой идеи возникло противоречие в данных структурного (РСА, ГЭ) и ЯМР ^{15}N экспериментов. Действительно, при варьировании растворителя интервал изменения δ_{N} для MeSi(OCH₂CH₂)₃N в 3-4 раза превышает таковой для FSi(OCH₂CH₂)₃N (Pestunovich, 1998). Это, согласно (6), свидетельствует, что относительно слабый координационный контакт Si←N в 1-метилсилатране по сравнению с более сильным в 1-фторсилатране (судя по значениям d_{SiN} (РСА)) более чувствителен к внешним факторам, т.е. в предельном случае перехода из твёрдой фазы в газовую величина $\Delta d_{\text{SiN}}^{\text{т.ф-р.ф}} = d_{\text{SiN}}^{\text{р.ф}} - d_{\text{SiN}}^{\text{т.ф}}$ для MeSi(OCH₂CH₂)₃N должна заметно превышать таковую для FSi(OCH₂CH₂)₃N. Однако этот вполне разумный вывод не поддерживается РСА и ГЭ результатами, которые указывают на приближённое равенство: $\Delta d_{\text{SiN}}^{\text{т.ф-р.ф}}(\text{MeSi(OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}) \approx \Delta d_{\text{SiN}}^{\text{т.ф-р.ф}}(\text{FSi(OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}) \approx 0.28 \text{ \AA}$. Поэтому вопрос о применении на практике уравнения (6) оставался открытым. В этой связи возникла необходимость теоретически поддержать или опровергнуть предположение, что для силатранов XSi(OCH₂CH₂)₃N при любом заместителе X зависимость (6) является единой для их кристаллов, газов и растворов.

Ab initio (CCSD, MP2) и DFT (B3PW91, PBE0, M06-2X) методы были использованы нами для изучения строения молекул 1-гидро- (**7a**), 1-метил- (**7б**) и 1-фторсилатрана (**7в**) в газовой фазе и в ряде растворителей (модели сольватации COSMO, C-PCM, супермолекулярный подход (SM)). Только трём из привлекаемых методов (CCSD, B3PW91 и PBE0) удалось с приемлемой точностью (~ 0.01 - 0.03 Å) воспроизвести ГЭ значения длины координационного контакта Si $\leftarrow$ N в структурах **7a** и **7в** (рис. 2). Однако для молекулы 1-метилсилатрана значения d_{SiN} (CCSD), d_{SiN} (B3PW91) и d_{SiN} (PBE0) превышают d_{SiN} (ГЭ) на 0.05 Å и более. Столь большое различие в величинах d_{SiN} можно объяснить тем, что предсказанное методами CCSD, B3PW91 и PBE0 значение $d_{\text{SiN}} \sim 2.50$ Å для **7б** является более точным, чем общепринятое d_{SiN} (ГЭ) ~ 2.45 Å (Shen, 1980) (экспериментальная ошибка при определении d_{SiN} в **7б** [~ 0.047 Å] существенно больше, чем таковая в **7a** и **7в**). О необходимости корректировки d_{SiN} (ГЭ) в случае **7б** свидетельствовало и сопоставление рассчитанного и найденного экспериментально (Pestunovich, 1998) газофазного значения химического сдвига азота δ_{N} . Действительно, рассчитанные методом GIAO на MP2/6-311++G(2d,p)//CCSD/6-31G(d) и MP2/6-311++G(2d,p)//CCSD/6-311G(d,p) уровнях теории значения δ_{N} для **7б** (-370.7 и -370.4 м.д., соответственно) практически совпадают с δ_{N} (эксп) = -370.7 м.д. Напротив, для MP2/6-311G(2d,p) геометрии **7б** ($d_{\text{SiN}} = 2.441$ Å), которая хорошо поддерживает d_{SiN} (ГЭ), наблюдается заметное (на ~ 2 м.д.) различие определённого методом GIAO MP2/6-311++G(2d,p) значения δ_{N} (-372.3 м.д.) и δ_{N} (эксп).

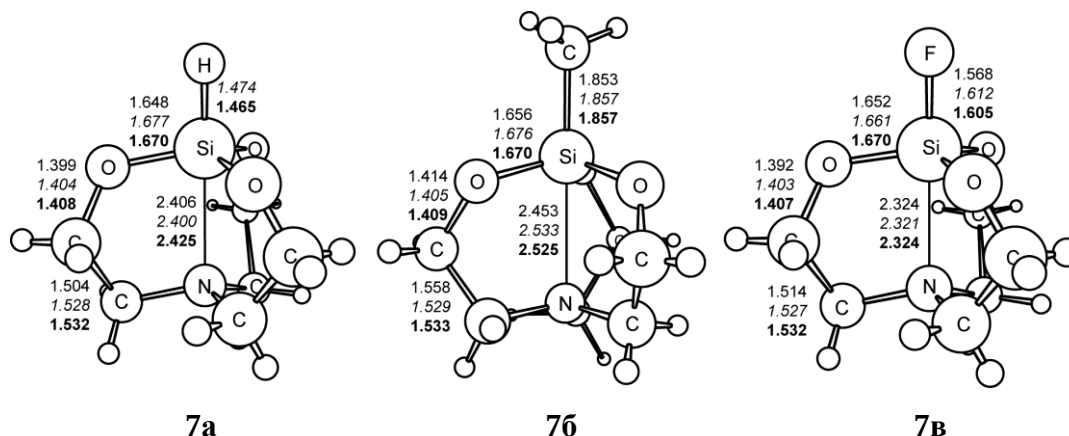


Рис. 2 – Избранные экспериментальные (ГЭ) и рассчитанные методами B3PW91/6-311G(d,p) (курсив) и CCSD/6-311G(d,p) (жирный шрифт) длины связей (Å) для силатранов **7a-в**.

Согласно расчётным данным (см. рис. 3), индуцированное средой изменение химического сдвига ядер азота, $\Delta\delta_{\text{N}}$, во внутримолекулярных комплексах $\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ определяется главным образом геометрическим вкладом, а не полярным, как это свойственно ковалентным молекулам (Cremer, 1993; Cammi, 1998).

Рассчитанные газофазные и жидкофазные точки (d_{SiN} , δ_{N}), характеризующие молекулы **7a-в**, хорошо группируются (рис. 4) относительно корреляционной прямой (6). Их максимальное от-

клонение от неё не превышает 1.7 м.д.. Отметим, что в соответствии с вышесказанным, точка ($d_{\text{SiN}}(\text{CCSD})$, $\delta_{\text{N}}(\text{эксп})$) для **7б**, обозначенная цифрой 1, практически находится на прямой (6), а точка ($d_{\text{SiN}}(\text{ГЭ})$, $\delta_{\text{N}}(\text{эксп})$) под цифрой 2 заметно от неё отклоняется. Таким образом, причиной расхождения структурных и ЯМР экспериментов в оценках чувствительности геометрии и магнитных свойств соединений **7а-в** к изменению их агрегатного состояния и полярности растворителя является недооценка на $\sim 0.05 \text{ \AA}$ значения d_{SiN} для **7б**.

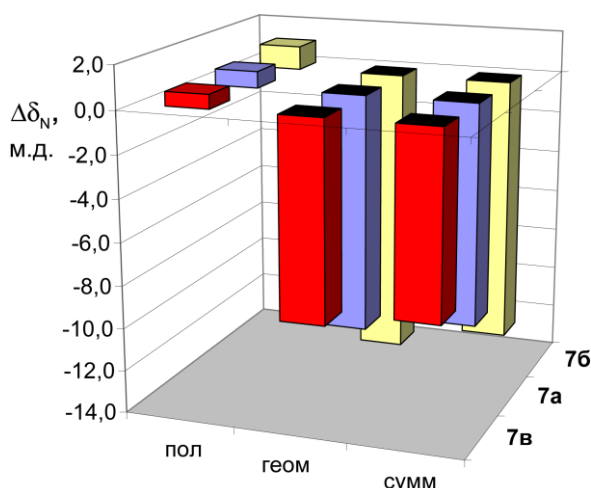


Рис. 3

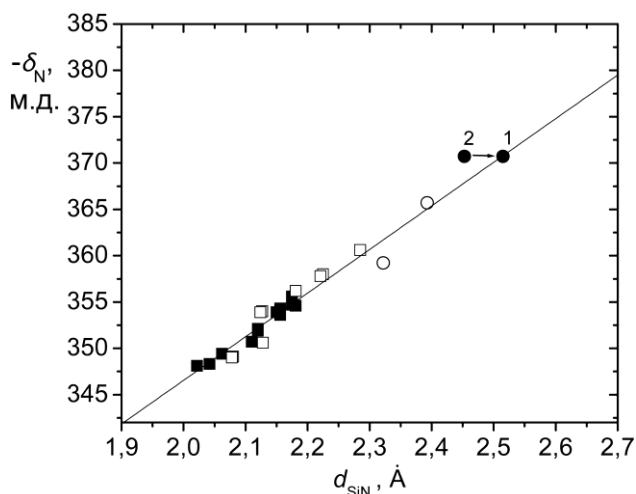


Рис. 4

Рис. 3 – Геометрический (геом) и полярный (пол) вклад в суммарное (сумм) влияние среды (раствор ДМСО) на химический сдвиг азота ($\Delta\delta_{\text{N}}$) структур **7а-в**. Расчёт $\Delta\delta_{\text{N}}^{\text{пол}}$ и $\Delta\delta_{\text{N}}^{\text{геом}}$ проведён на GIAO C-PCM PBE0/6-311++G(2d,2p)//C-PCM-B3PW91/6-311G(d,p) уровне теории.

Рис. 4 – Положение газofазных и жидкофазных точек (d_{SiN} , δ_{N}), соответствующих молекулам **7а-в**, относительно корреляционной прямой (6), найденной по экспериментальным значениям d_{SiN} и δ_{N} (закрашенные квадратики) силатранов $\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ в их кристаллах. Для газовой фазы рассчитанные точки ($d_{\text{SiN}}(\text{CCSD})$, $\delta_{\text{N}}(\text{GIAO MP2//CCSD})$) отмечены полыми кружками, а точки 1 ($d_{\text{SiN}}(\text{CCSD})$, $\delta_{\text{N}}(\text{эксп})$) и 2 ($d_{\text{SiN}}(\text{ГЭ})$, $\delta_{\text{N}}(\text{эксп})$) показаны закрашенными кружками. Полые квадратики соответствуют рассчитанным жидкофазным точкам ($d_{\text{SiN}}(\text{COSMO PBE0//PBE0})$, $\delta_{\text{N}}(\text{IGLO COSMO PBE0//PBE0})$).

Отнесение фотоэлектронных спектров силатранов

Природа связи $\text{Si} \leftarrow \text{D}$ ($\text{D} = \text{N}, \text{O}$) в ВКК, в том числе связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в силатранах, остаётся предметом дискуссии (см. например, Kocher, 2004; Забалов, 2006; Schmidt, 1995; Anglada, 1999; Korlyukov, 2002; Милов, 2003, Dillen, 2004; Ignatyev, 2007; Фешин 2016). С одной стороны, приводятся доводы, отрицающие ковалентное взаимодействие между атомами Si и N в **7**. С другой, доказывается наличие ковалентной компоненты в контакте $\text{Si} \leftarrow \text{N}$. Можно было надеяться, что при-

влечение результатов фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) позволит получить полезную информацию, способствующую решению вопроса о природе взаимодействия $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ в **7**. Однако при интерпретации низкоэнергетической части (8-12 эВ) фотоэлектронных спектров **7** возникли серьёзные трудности. Они вызваны тем, что известные способы синтеза и очистки **7** не всегда позволяют иметь дело с «идеально» чистыми соединениями. Причём фотоэлектронные (ФЭ) спектры вероятных примесей (в качестве которых рассматривают триалканоламин, продукты его неполного силилирования или гидролиза **7**) и силатранов могут перекрываться. Поэтому известны два взаимоисключающих мнения о природе первой полосы, наблюдаемой в ФЭ спектрах ряда силатранов: (а) полоса происходит от загрязнения примесями; (б) полоса возникает от ионизации индивидуального соединения (Cradock, 1975; Voronkov, 1986; Brodskaya, 1987; Peel, 1988; Sidorkin, 1994).

Электронная структура и фотоэлектронные спектры четырёх силатранов $\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ (1-гидро- ($\text{X} = \text{H}$, **7a**), 1-метил- ($\text{X} = \text{Me}$, **7б**), 1-фтор- ($\text{X} = \text{F}$, **7в**) и 1-этоксисилатрана ($\text{X} = \text{OEt}$, **7г**)) были теоретически изучены нами с целью разрешения спорных вопросов о природе низкоэнергетических полос в ФЭС этих соединений. Оптимизация геометрии силатранов и продуктов их гидролиза проводилась методом CCSD (базисы 6-31G(d), 6-311G(d,p)). Для расчета энергий ионизационных переходов использовалось приближение внешневалентной функции Грина (OVGF). Колебательная структура ионизационных полос рассматривалась в формализме линейного вибронного связывания (ЛВС). Теоретические фотоэлектронные спектры моделировались путём комбинации вертикальных энергий ионизации (данные OVGF) с колебательными ширинами электронных переходов, оцененными с привлечением подхода ЛВС.

Координационный центр XSiO_3N в **7** содержит, как минимум, 4 гетероатома. Это способствует перемешиванию орбиталей НЭП гетероатомов и σ -связей силатранильного остова (в частности, по механизму p, σ -сопряжения) и, тем самым, существенно усложняет интерпретацию молекулярных орбиталей (МО) силатранов.

Высшие заполненные МО (ВЗМО) 1-фтор- (**21a**) и 1-этоксисилатрана (**59a**) содержат вклады от атомных орбиталей (АО) группировки $\text{XSi} \leftarrow \text{N}$ и боковой цепочки OCC. Они характеризуются максимальной компонентой от НЭП азота, узлом в районе связи Si-X и связывающим характером в межъядерной области $\text{Si} \cdots \text{N}$ (рис. 5). Поэтому МО **21a** (**7в**) и **59a** (**7г**) можно формально отнести к МО НЭП азота (n_{N}), но они также вполне отвечают одноузловой МО HV_2^{a} 3с-4е модели (см. рис. 5). МО **15a** в 1-фторсилатране и **35a** в 1-этоксисилатране представляют собой σ -орбитали связи Si-X. Однако они имеют существенный вклад от атома азота и по своей узловой структуре соответствуют связывающей МО HV_1 фрагмента $\text{X-Si} \leftarrow \text{N}$ (рис. 5). Группа из шести МО **19a**, **14e**, **20a**, **15e** в 1-фторсилатране и **50a**, **52a-56a** в 1-этоксисилатране можно отнести к НЭП (n_{O}) эквато-

риальных кислорода и связям SiO (σ_{SiO}). МО 12e и 14a в 1-фторсилатране связаны с НЭП фтора, а МО 58a и 57a в 1-этоксисилатране, соответственно, с n_{O} и σ_{SiO} аксиального кислорода.

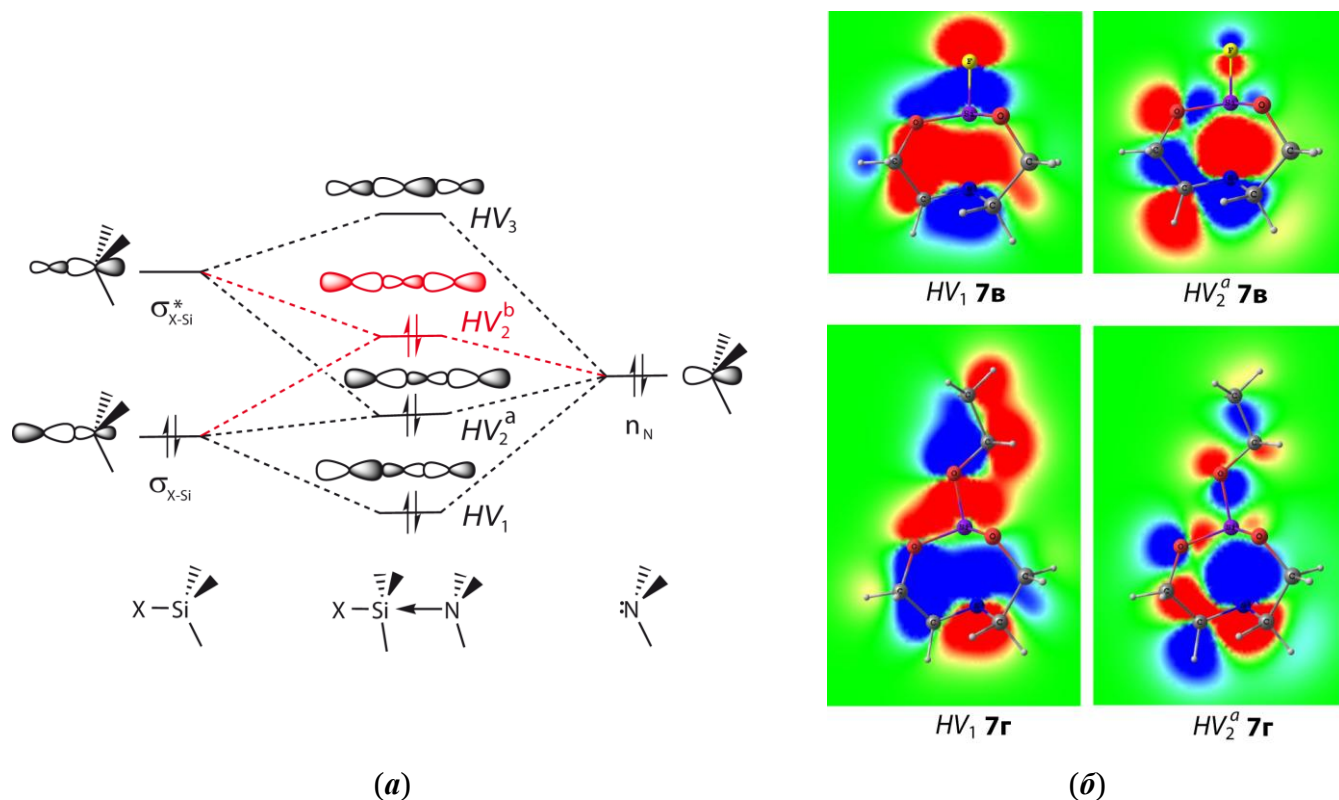


Рис. 5 – (а) Качественная орбитально-корреляционная диаграмма образования 3с-4е связи XSi←N силатранов из орбиталей связи XSi и НЭП атома азота. (б) Двухмерные изображения МО 15a и 35a (HV_1) и ВЗМО 21a и 59a (HV_2^a) молекул **7b** и **7r**, соответственно, полученные на HF/6-311G(d,p)//CCSD/6-311G(d,p) уровне теории.

В низкоэнергетической (8-12 эВ) части экспериментальные фотоэлектронные спектры для 1-фторсилатрана, известные из двух работ (Peel, 1988; Sidorkin, 1994), принципиально расходятся относительно формы и положения первой полосы. При этом положение основных максимумов (~ 10.7 и ~ 11.4 эВ) в них практически совпадает (табл. 1, рис. 6). OVGf расчёты, на первый взгляд, поддерживают результаты работы J. Peel (1988), давая для **7b** значение первой вертикальной энергии ионизации (VIE_1), практически совпадающее с экспериментальным. Вместе с тем, они предсказывают наличие только одной полосы в области ниже 10.5 эВ, а в ФЭ спектре **7b** зарегистрировано две полосы (табл. 1). Несоответствие числа теоретических и экспериментальных полос ФЭ спектра 1-фторсилатрана можно объяснить наложением на него линий от вероятного примесного бициклического соединения (HO)FSi(OCH₂CH₂)₂NCH₂CH₂OH, **8b** – одного из продуктов гидролиза **7b** (Pestunovich, 1998). 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 (табл. 1). Появление полос в окрестности 9 и 10 эВ, регистрируемых в спектрах **7b** работ V. Sidorkin (1994) и J. Peel

(1988), соответственно, обусловлено, по всей видимости, загрязнением (в разной степени) используемого образца амином **8в**.

В экспериментальной работе S. Cradock (1975) были приведены доводы, что первая полоса (при ~ 8.7 эВ) в ФЭС 1-этоксисилатрана относится к примеси. Положение этой полосы точно совпадает с рассчитанным нами методом OVGf значением VIE_1 для бициклического амина (HO)EtOSi(OCH₂CH₂)₂N-CH₂CH₂OH, **8г** (табл. 1). Полоса, соответствующая МО HV_2 и имеющая самую низкую энергию ионизации в спектре 1-этоксисилатрана, по данным расчётов, должна быть центрирована при ~ 9.2 эВ. Она перекрывается с полосами при более высокой энергии, давая начало низкоэнергетическому плечу.

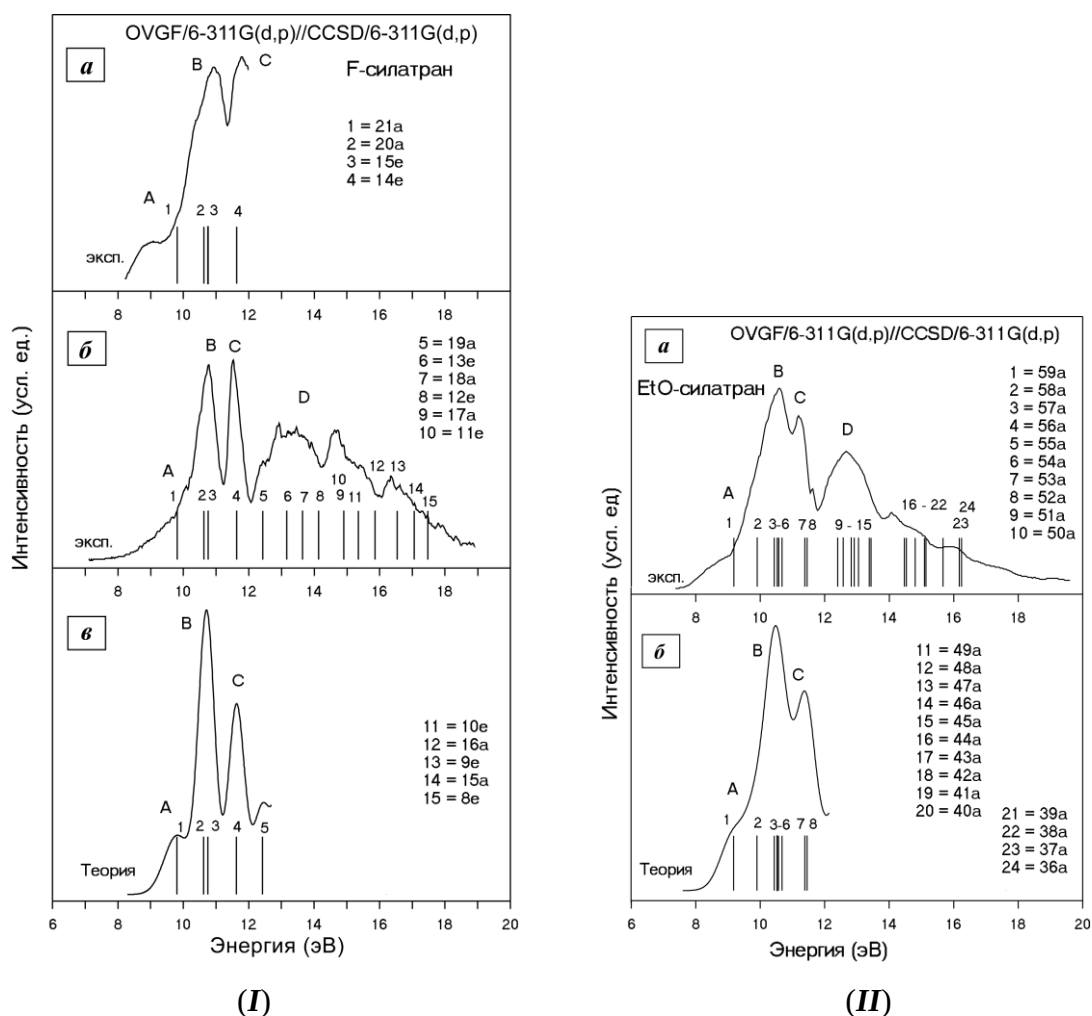


Рис. 6 – Экспериментальные фотоэлектронные спектры внешней валентной оболочки 1-фторсилатрана (V. Sidorkin, 1994 – **Ia** и J. Peel, 1988 – **Iб**) и 1-этоксисилатрана (S. Cradock, 1975 – **IIa**). В панелях **Ia**, **Iб** и **IIa** полученные методом OVGf ионизационные энергии (показанные в виде линейчатого спектра) налагаются на экспериментальные спектральные профили. В панелях **Iв** и **IIб** показаны теоретические фотоионизационные огибающие (8-12 эВ).

Рассчитанные методом OVGF энергии ионизации соответствуют главным особенностям экспериментальной огибающей низкоэнергетической части ФЭ спектра 1-фторсилатрана (см. панели **Ia** и **Ib** на рис. 6а) и 1-этоксисилатрана (панель **IIa** на рис. 6б).

Таблица 1 – Экспериментальные и рассчитанные методом OVGF/6-311G(d,p) вертикальные энергии ионизации (эВ) для молекул FSi(OCH₂CH₂)₃N (**7в**), EtOSi(OCH₂CH₂)₃N (**7г**) и продуктов их гидролиза (HO)FSi(OCH₂CH₂)₂NCH₂CH₂OH (**8в**) и (HO)EtOSi(OCH₂CH₂)₂NCH₂CH₂OH (**8г**).

7в				8в		7г				8г
Эксп. ^а	Эксп. ^б	МО ^в		OVGF ^з		Эксп. ^е	МО ^в		OVGF ^з	OVGF ^д
9.7	9.0	21a	HV_2^a	9.81		8.7	59a	HV_2^a	9.17	8.69
10.0	10.3						58a	$n_{O(акс)}$	9.90	9.94
10.7	10.8	20a	n_O	10.62	}	10.6	57a	$\sigma_{SiO(акс)}$	10.43	10.57
		15e	n_O	10.75			56a	$n_{O(экв)}$	10.53	10.82
							55a	$n_{O(экв)}$	10.57	10.95
11.4	11.5	14e	σ_{SiO}	11.63			54a	$n_{O(экв)}$	10.67	

^а Данные J. Peel (1988). ^б Данные V. Sidorkin (1994). ^в Орбитальные отнесения. ^з Результаты для CCSD/6-311G(d,p) геометрии. ^д Результаты для CCSD/6-31G(d) геометрии. ^е Данные S. Cradock (1975).

Аналогичный анализ фотоэлектронных спектров был проведён для молекул 1-гидро- (**7а**) и 1-метилсилатрана (**7б**). Полученные результаты позволяют однозначно отнести полосу с наиболее низкой энергией ионизации, которая проявляется в виде отдельного широкого максимума для **7б** и плеча для **7а**, к ионизационному переходу с 2р НЭП N (МО HV_2 в 3с-4е модели). Её уширение отображает сильные колебательные возбуждения (главным образом, мод растяжения Si←N), сопровождающие отщепление электронов с МО HV_2 .

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

Одинаковая структура ВЗМО в силатранах **7а-7г** позволяет в едином ключе рассмотреть тенденции изменения первой вертикальной энергии ионизации (VIE₁) и свойств контакта Si←N под влиянием заместителя X (табл. 2).

Упрочнение дативной связи Si←N (уменьшение d_{SiN}) в **7а-7г** сопровождается возрастанием степени пентакоординации атома кремния (η_e) и последовательным увеличением значения VIE₁ (табл. 2, рис. 7). При этом наблюдается тенденция к возрастанию AIM энергии связи Si←N, Малликеновской и Виберговской заселённости этой связи, NBO энергии взаимодействия n_N, σ^*_{XSi} и степени переноса электронной плотности с орбитали НЭП азота на акцепторный фрагмент XSiO₃ (табл. 2). Таким образом, изменение VIE₁ в зависимости от X в силатранах контролируется орби-

тальными характеристиками взаимодействия Si←N. Этот факт ясно свидетельствует о наличии ковалентной составляющей в координации Si←N структур **7a-7г**. Он поддерживается данными квантово-топологических методов AIM (значения плотностных характеристик: $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.231 - 0.314 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $E(\mathbf{r}_c) = -0.06 - -0.14 \text{ хартри}/\text{\AA}^3$ в связевой критической точке связи Si←N по критериям Кремера и Крака) и ELF (дисинаптический характер бассейнов V(Si,N), рис. 8).

Таблица 2 – Экспериментальные и рассчитанные методом CCSD/6-311G(d,p) расстояния Si...N (d_{SiN}), OVGF/6-311G(d,p) энергии ионизации ВЗМО (VIE_1), а также избранные прочностные характеристики^a координации Si←N и заряды на атомах Si и N силатранов XSi[OCH₂CH₂]₃N.

	X = F	X = H	X = OEt	X = Me
$d_{\text{SiN}}(\text{CCSD})$	2.324	2.425	2.441	2.525
$d_{\text{SiN}}(\text{PCA})^{\delta}$	2.042	2.088	2.152	2.160
VIE_1 , эВ	9.81	9.23	9.17	8.80
η_e , %	75	62	61	50
$E(2)[n_N, \sigma^*_{\text{SiX}}]$, ккал/моль	14.21	7.66	9.11	5.87
$\Delta N[n_N]$, e	0.150	0.139	0.135	0.128
P_{SiN}	0.205	0.151	0.145	0.110
W_{SiN}	0.140	0.106	0.100	0.077
E_{SiN} , ккал/моль	15.7	11.3	11.0	8.8
$q_N[\text{AIM}]^{\epsilon}$, e	-1.13	-1.12	-1.12	-1.12
$q_N[\text{NBO}]^{\delta}$, e	-0.64	-0.63	-0.63	-0.62
$q_N[\text{Малликен}]^{\delta}$, e	-0.70	-0.69	-0.68	-0.67
$q_{\text{Si}}[\text{AIM}]^{\epsilon}$, e	3.19	3.11	3.19	3.13
$q_{\text{Si}}[\text{NBO}]^{\delta}$, e	2.51	2.18	2.52	2.36
$q_{\text{Si}}[\text{Малликен}]^{\delta}$, e	1.81	1.60	1.78	1.64

^a NBO энергия взаимодействия НЭП азота с разрыхляющей орбиталью аксиальной связи XSi ($E(2)[n_N, \sigma^*_{\text{SiX}}]$), рассчитанная во втором порядке теории возмущений; изменение населённости N НЭП азота, вовлечённой в орбитальное взаимодействие с акцепторным фрагментом XSiO₃ ($\Delta N[n_N] = 2 - N$); Малликеновский порядок связи Si←N (P_{SiN}); Виберговский индекс связи Si←N (W_{SiN}); AIM энергия контакта SiN (E_{SiN}). ^б Данные работ (Párkány, 1984; Garant, 1991; Lyssenko, 2000; Корлюков, 2009). ^в Степень пентакоординации атома кремния (Tamao, 1992). ^г Расчёт зарядов методом MP2(Full)/6-311++G(d,p). ^д Расчёт зарядов методом HF/6-311G(d,p).

Важно подчеркнуть, что объяснить наличие взаимосвязи между VIE_1 и d_{SiN} (рис. 7) без учёта орбитального (ковалентного) вклада в координацию Si←N молекул **7a-7г** не представляется

возможным. Действительно, при любой методике определения зарядов на атомах кремния (q_{Si}) и азота (q_{N}) (Малликен, AIM, NBO, см. табл. 2) прийти к наблюдаемому влиянию заместителя X на величины d_{SiN} и VIE_1 не удаётся.

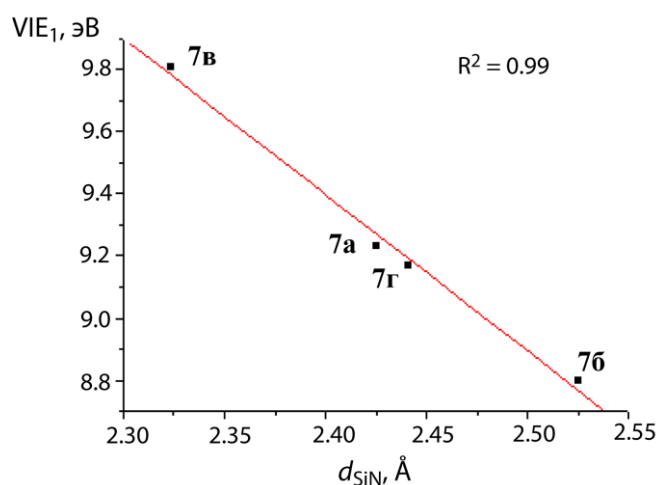


Рис. 7 – Взаимосвязь рассчитанных методом OVGF/6-311G(d,p) первых вертикальных энергий ионизации (VIE_1) и длины контакта Si←N (d_{SiN} (CCSD/6-311G(d,p))) молекул **7a-7г**.

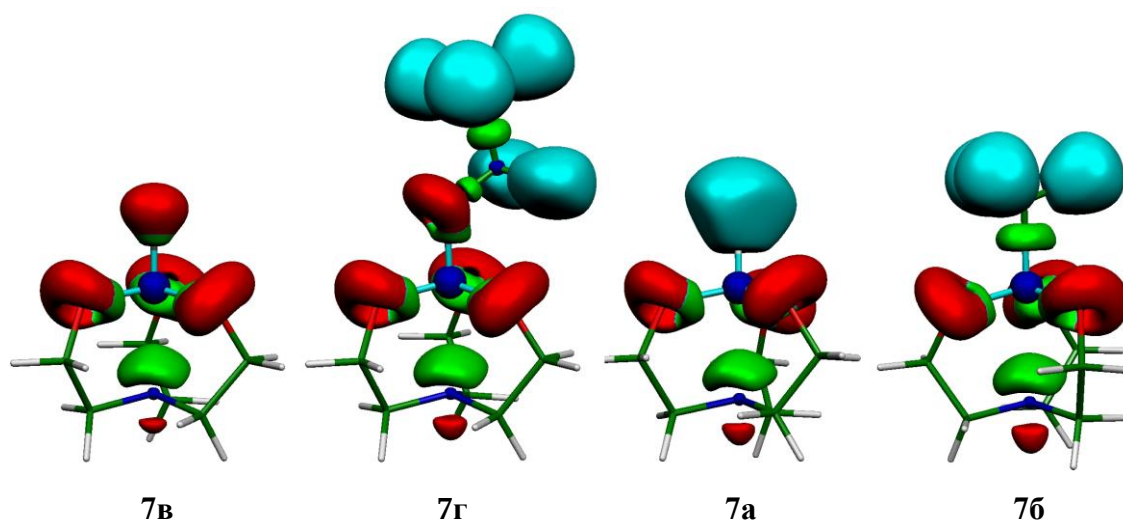


Рис. 8 – HF/6-311G(d,p)//CCSD/6-311G(d,p) изоповерхность функции электронной локализации ($\text{ELF} = 0.8$) для координационного узла XSiO_3N молекул **7a-7г**. Синим цветом окрашены остовные бассейны, зелёным – валентные дисинаптические, голубым – домены CH и SiH связей, красным – валентные моносинаптические.

ФЭ спектроскопическим признаком пентакоординации атома кремния в **7** можно назвать различие между VIE_1 уровня ВЗМО (HV_2) силатрана и $\text{VIE}(n_{\text{N}})$ «невозмущённого» уровня p_{N} , т.е. свободной НЭП модельного амина. В качестве последнего можно использовать триэтаноламин $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, или, ещё лучше, структуру $\text{XSi}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_3\text{N}$ с удлинённой на одну CH_2 группу по сравнению с силатрановой боковой цепочкой, и в которой, по данным метода CCSD, прак-

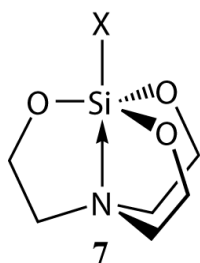
тически нет взаимодействия SiN. В рамках простой орбитально-корреляционной диаграммы (рис. 5а) справедливо соотношение:

$$VIE_1 = VIE(n_N) + E[n_N, \sigma^*_{XSi}] \quad (7)$$

Ориентируясь на OVGf величину $VIE(n_N) = 8.5$ эВ для $XSi[OCH_2CH_2CH_2]_3N$ ($X = H, F$) и соотношение (7) мы получили следующую последовательность изменения энергии (в ккал/моль) орбитального взаимодействия n_N, σ^*_{XSi} в **7а-7в**: **7в** (30.0) > **7а** (16.8) > **7г** (15.5) > **7б** (6.90). Энергетические оценки координации $Si \leftarrow N$, проведённые по разности $VIE_1 - VIE(n_N)$, удовлетворительно согласуются с данными NBO и AIM анализа для молекул **7б** и **7г**, а для **7а** и **7в** заметно их превышают (табл. 2).

Электрохимическое окисление и катион-радикалы силатранов

Электрохимическое окисление восемнадцати силатранов (**7а-7ц**) в растворе ацетонитрила было изучено нами с использованием методов MP2/6-311G(2d,p) и B3PW91/6-311G(d,p).



$X = H$ (**7а**), Me (**7б**), EtO (**7г**), $H_2C=CH$ (**7д**), Ph (**7е**), Et (**7ж**), *t*-Bu (**7к**), MeO (**7л**), Cl (**7м**), Br (**7н**), $HC \equiv C$ (**7п**), *p*-Me- C_6H_4 (**7р**), *p*- H_2N - C_6H_4 (**7с**), *p*-MeO- C_6H_4 (**7т**), *p*-Cl- C_6H_4 (**7у**), Bn (**7ф**), 2-фурил (**7х**), 3-тиенил (**7ц**)

По данным расчётов, нейтральным силатранам **7а-7ц** соответствует только один минимум на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Напротив, для их катион-радикалов (КР) $7^{+\bullet}$ была обнаружена «изомерия растяжения» дативной связи $Si \leftarrow N$. Действительно, на B3PW91 и MP2 ППЭ структур $7a^{+\bullet}$ - $7ц^{+\bullet}$ было найдено два минимума. Первый относится к «изомерам» $7^{+\bullet(\kappa)}$ с относительно коротким координационным контактом $Si \leftarrow N$ ($d_{SiN} < 2.13$ Å), а второй – к «изомерам» $7^{+\bullet(\delta)}$ с длинным d_{SiN} (> 3.0 Å) (см. примеры на рис. 9).

Возникновение «изомерии растяжения» в КР $7^{+\bullet}$ предопределено наличием в силатранах **7** двух вероятных центров удаления электрона в аксиальном 3с-4е фрагменте $XSi \leftarrow N$: эндоциклического атома азота силатранильной группы N_c и заместителя X (связи Si-X). Если после удаления электрона неспаренный электрон локализуется преимущественно на N_c (деконцентрация электронной плотности на этом центре), то образуется КР $7^{+\bullet(\delta)}$, в противном случае образуется КР $7^{+\bullet(\kappa)}$ со спиновой плотностью (СП), находящейся, в основном, на заместителе X (см. рис. 9). По этой причине в $7^{+\bullet(\delta)}$, по сравнению с исходными нейтральными молекулами, уменьшается координирующая (донорная) способность N_c , а в $7^{+\bullet(\kappa)}$, в конечном счёте, возрастают σ -акцепторные свойства Si по отношению к N_c . Переход от **7** к $7^{+\bullet(\delta)}$ сопровождается резким ослаблением взаимодействия $Si \leftarrow N$, т.е. увеличением межъядерного расстояния $Si \cdots N$ более чем на 0.8 Å! Напротив,

дательные контакты Si←N в $7^{+\bullet(\kappa)}$ заметно укорачиваются по сравнению со свойственными нейтральным соединениям **7**.

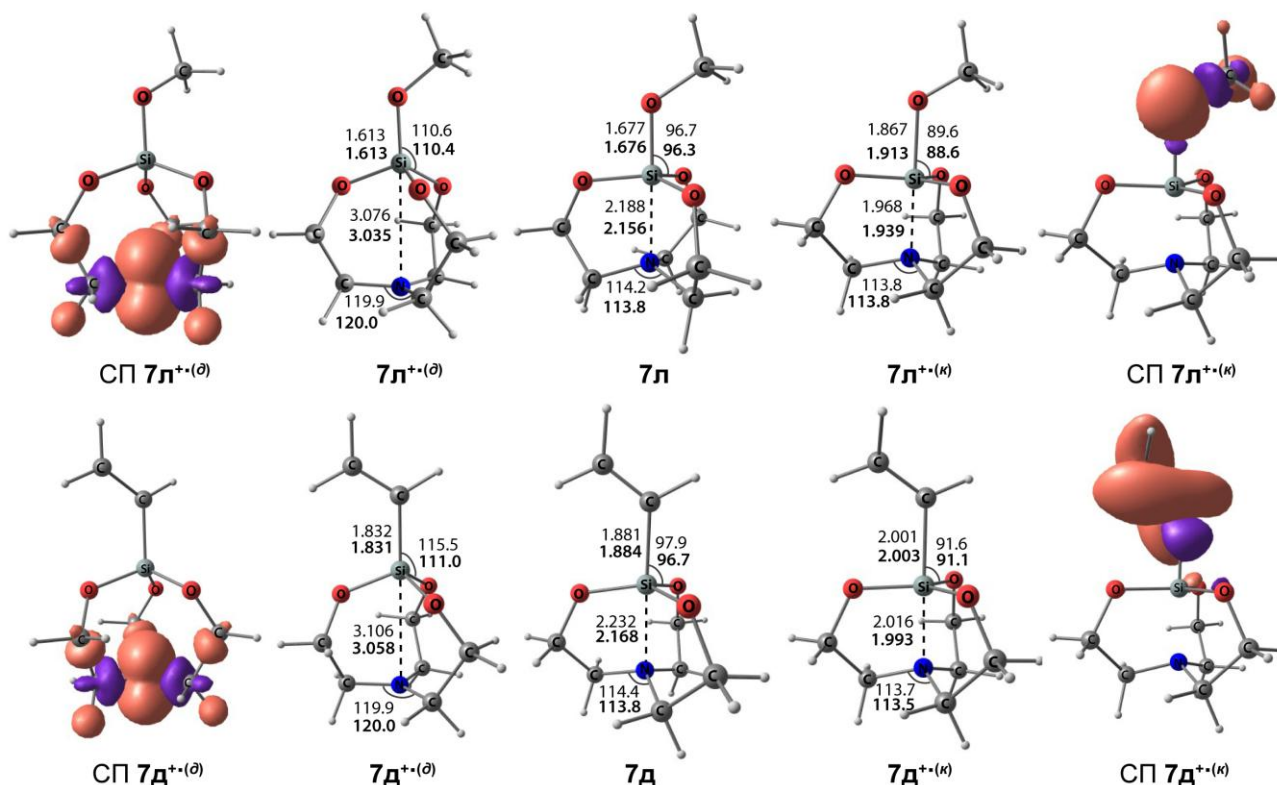


Рис. 9 – ВЗРW91/6-311G(d,p) и MP2/6-311G(2d,p) (жирный шрифт) геометрии 1-метоксисилатрана (**7л**) и 1-винилсилатрана (**7д**), их катион-радикалов $7л^{+\bullet(\delta)}$, $7л^{+\bullet(\kappa)}$, $7д^{+\bullet(\delta)}$, $7д^{+\bullet(\kappa)}$ и UMP2/6-311G(2d,p) распределение спиновой плотности в КР (контур изоповерхности = 0.004 ат.ед.) в растворе ацетонитрила.

Ориентируясь на тип ВЗМО в нейтральных молекулах **7** нельзя, в общем случае, предсказать наиболее вероятное направление их адиабатической ионизации: $7 \rightarrow 7^{+\bullet(\kappa)}$ или $7 \rightarrow 7^{+\bullet(\delta)}$. Причиной этого является инверсия уровней ключевых МО фрагмента $XSi \leftarrow N$ (см. рис. 10) в ходе его аномальной геометрической перестройки, вызванной процессом окисления силатранов.

Уверенное прогнозирование места локализации спиновой плотности при удалении электрона от силатранов возможно в рамках вертикальной модели адиабатической ионизации, т.е. при использовании рассчитанных методом OVGf энергий ВЗМО неравновесных структур $7^{\text{неравн}}$ с геометриями, отвечающими $7^{+\bullet(\kappa)}$ или $7^{+\bullet(\delta)}$. В зависимости от природы X в $XSi(OCH_2CH_2)_3N$ инверсия МО может либо наблюдаться (при X = Br, Ph, *p*-Me-C₆H₄, *p*-Cl-C₆H₄ и 3-тиенил), либо нет (X = H, Me, Et, *t*-Bu, MeO, EtO, Cl, H₂C=CH, HC≡C, *p*-H₂N-C₆H₄ и 2-фурил). К сожалению, *a priori*, как правило, предсказать возможность её реализации при переходе от **7** к $7^{\text{неравн}}$ не представляется возможным.

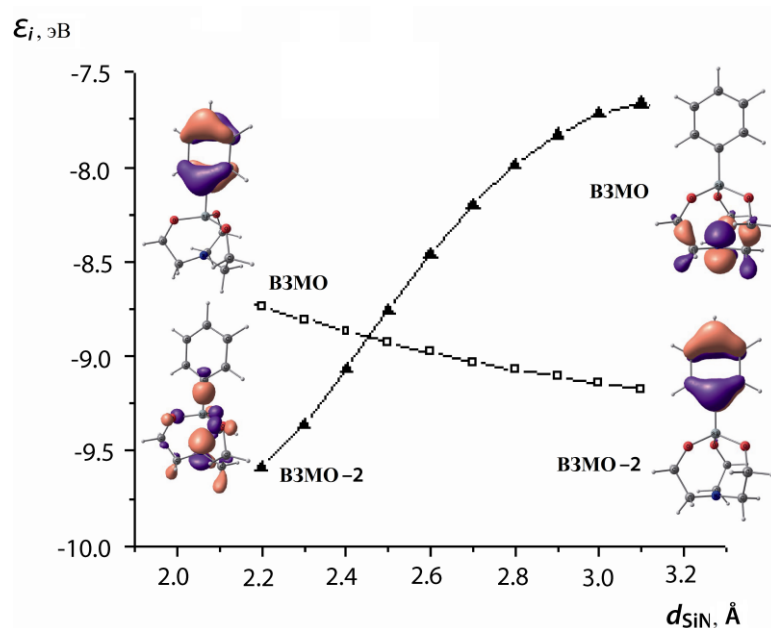


Рис. 10 – OVGf/6-311G(d,p)//B3PW91/6-311G(d,p) энергии и структуры ключевых МО (V3MO и V3MO-2) 1-фенилсилатрана (**7e**) как функции межъядерного расстояния Si...N.

В связи со сказанным обратим внимание на ионизацию 1-алкилсилатранов. В случае 1-метил- (**7б**) и 1-этилсилатрана (**7ж**), как и следовало ожидать, она осуществляется в направлении $7 \rightarrow 7^{+\bullet(d)}$, т.е. перенос электрона (ЭП) наблюдается с атома N_c. Сюрпризом оказалось, что при окислении 1-трет-бутилсилатрана (**7к**) энергетически предпочтительным является образование КР $7^{+\bullet(k)}$, в котором спиновая плотность локализована преимущественно на связи Si-C.

Всего для трёх силатранов (**7к** (X = *t*-Bu), **7с** (X = *p*-H₂N-C₆H₄) и **7х** (X = 2-фурил)) энергетически предпочтительной является локализация СП на заместителе X (связи XSi в **7к**) в соответствующих КР, а не на N_c. 13 силатранам присуще «истинное» окисление: центром удаления электрона является N_c, и соответствующие им КР существуют исключительно в форме $7^{+\bullet(d)}$. Для 8 молекул (X = H, Me, Et, H₂C=CH, HC≡C, MeO, EtO, Cl) из последней группы тип V3MO в равновесных $7^{+\bullet(d)}$ и неравновесных $7^{неравн}/7^{+\bullet(d)}$ структурах совпадает (см. пример **7а** и **7д** в табл. 3). Только в этом случае удаётся, ориентируясь на природу V3MO силатранов **7**, угадать наиболее вероятное направление их адиабатической ионизации. Напротив, V3MO оставшихся пяти соединений (X = Br, Ph, *p*-Me-C₆H₄, *p*-Cl-C₆H₄, 3-тиенил) локализованы в основном на заместителе X, что не позволяет объяснить наблюдаемое «истинное» окисление этих силатранов. Это становится возможным при привлечении V3MO соответствующих неравновесных структур $7^{неравн}/7^{+\bullet(d)}$, которые демонстрируют «правильную» локализацию V3MO на N_c (см. пример **7е** в табл. 3).

Потенциалы окисления силатранов **7** (E^0) рассчитывались по формуле (8) (Sviatenko, 2013) с учётом экспериментальных данных (растворитель, электрод сравнения, температура):

$$E^0 = \frac{\Delta G_{ок}^0}{nF} + E_{SCE}, \quad (8)$$

где n – число перенесённых электронов ($n = 1$), F – константа Фарадея, E_{SCE} – абсолютный потенциал насыщенного каломельного электрода в ацетонитриле ($E_{SCE} = -4.67$ В), $\Delta G_{ок}^0$ – разность свободных энергий Гиббса молекулы и её катион-радикала в растворе CH_3CN при 298 К с поправкой на интегральную теплоемкость свободного электрона (0.752 ккал/моль).

Таблица 3 – ВЗМО и её OVGF/6-311G(d,p) энергия (ε_i , эВ) для некоторых силатранов $\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ с равновесной (7) и неравновесной ($7^{\text{неравн}}//7^{+\bullet(\kappa)}$) геометриями^a, отвечающими КР $7^{+\bullet(\kappa)}$ и $7^{+\bullet(\theta)}$.

X	структура	ВЗМО		X	структура	ВЗМО	
		тип	$-\varepsilon_i$			тип	$-\varepsilon_i$
H	$7\mathbf{a}^{\text{неравн}}//7\mathbf{a}^{+\bullet(\kappa)}$	σ_{SiH}	8.63	Ph	$7\mathbf{e}^{\text{неравн}}//7\mathbf{e}^{+\bullet(\kappa)}$	π_{Ph}	8.06
	$7\mathbf{a}$	n_{N}	9.99		$7\mathbf{e}$	π_{Ph}	8.77
	$7\mathbf{a}^{\text{неравн}}//7\mathbf{a}^{+\bullet(\theta)}$	n_{N}	7.44		$7\mathbf{e}^{\text{неравн}}//7\mathbf{e}^{+\bullet(\theta)}$	n_{N}	7.35
<i>t</i> -Bu	$7\mathbf{k}^{\text{неравн}}//7\mathbf{k}^{+\bullet(\kappa)}$	σ_{SiC}	5.91	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	$7\mathbf{t}^{\text{неравн}}//7\mathbf{t}^{+\bullet(\kappa)}$	π_{X}	7.32/7.28
	$7\mathbf{k}$	σ_{SiC}	9.01		$7\mathbf{t}$	π_{X}	7.90/7.85
	$7\mathbf{k}^{\text{неравн}}//7\mathbf{k}^{+\bullet(\theta)}$	n_{N}	7.31		$7\mathbf{t}^{\text{неравн}}//7\mathbf{t}^{+\bullet(\theta)}$	n_{N}	7.32/7.34
H ₂ C=CH	$7\mathbf{d}^{\text{неравн}}//7\mathbf{d}^{+\bullet(\kappa)}$	π_{X}	7.95	PhCH ₂	$7\mathbf{f}^{\text{неравн}}//7\mathbf{f}^{+\bullet(\kappa)}$	π_{X}	6.90/6.99
	$7\mathbf{d}$	n_{N}	9.61		$7\mathbf{f}$	π_{X}	8.21/7.99
	$7\mathbf{d}^{\text{неравн}}//7\mathbf{d}^{+\bullet(\theta)}$	n_{N}	7.37		$7\mathbf{f}^{\text{неравн}}//7\mathbf{f}^{+\bullet(\theta)}$	n_{N}	7.57/7.78

^a 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).

Хорошее согласие экспериментальных пиковых потенциалов ($E_{\text{п}}$) и рассчитанных потенциалов окисления (E^0) для молекул силатранов достигается (рис. 11) при MP2 оценке энергии на ВЗPW91 оптимизированных геометриях (средняя абсолютная ошибка, MAE, равняется 0.03) и несколько худшее при MP2//MP2 расчёте (MAE = 0.05). Для «истинно» окисленных силатранов (центром удаления электрона является N_c) установлены взаимосвязи E^0 с геометрическими, энергетическими, электронными и орбитальными характеристиками дативного контакта Si←N (рис. 12). Они служат теоретическим обоснованием интуитивно ожидаемой тенденции ослабления способности N_c к ионизации по мере усиления координации Si←N.

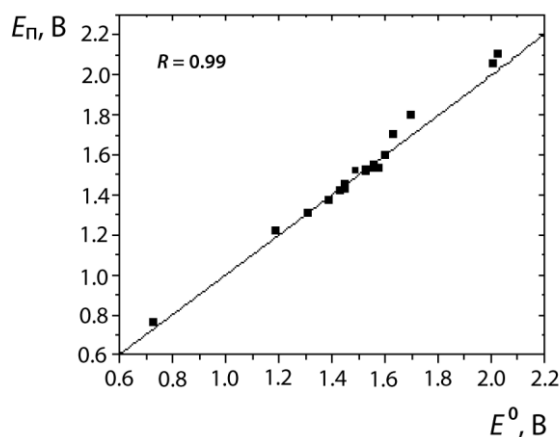


Рис. 11 – Взаимосвязь («идеальная» дана прямой линией) экспериментальных пиковых потенциалов ($E_{\text{п}}$) и MP2//B3PW91 рассчитанных потенциалов (E^0) окисления силатранов **7** в ацетонитриле.

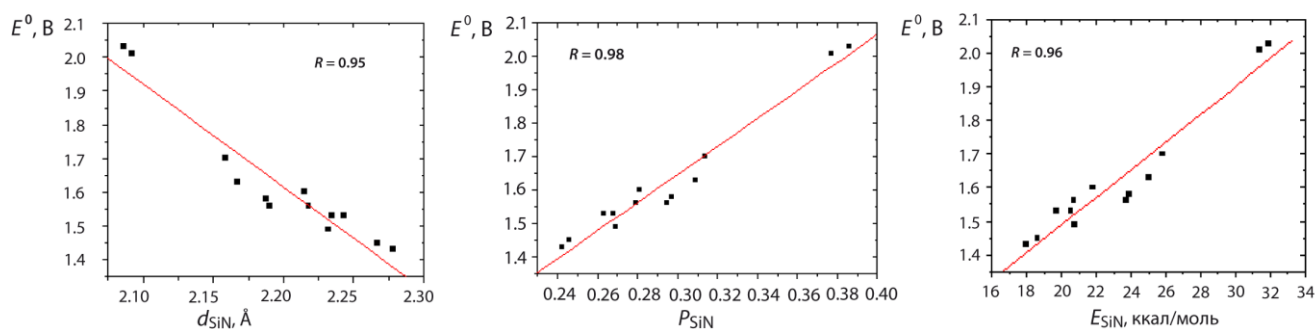


Рис. 12 – Зависимости E^0 для «истинно» окисленных силатранов $\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ от межъядерного расстояния $\text{Si}\cdots\text{N}$ (d_{SiN}), Малликеновского порядка связи $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ (P_{SiN}) и AIM энергии дативного контакта $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ (E_{SiN}).

Валентно-связанные анион-радикалы силатранов

Интерпретация экспериментальных данных¹ и изучение электронно-пространственного строения анион-радикалов 1-фенил- (**7e**^{•-}) и *пара*- (*n*-**7ш**^{•-}), *мета*- (*m*-**7ш**^{•-}) и *орто*-изомеров (*o*-**7ш**^{•-}) 1-нитрофеноксисилатрана (**7ш**) были проведены в неограниченном варианте методов MP2 и B3PW91. Влияние растворителя на геометрию оценивалось в рамках моделей COSMO и C-PCM.

Присоединение добавочного электрона к 1-фенилсилатрану (**7e**), независимо от метода расчета, сопровождается существенным удлинением дативного контакта $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ (рис. 13). Метод UMP2 по сравнению с UB3PW91 переоценивает взаимодействие $\text{Si}\cdots\text{N}$ в структуре с открытой оболочкой **7e**^{•-}.

¹ Экспериментальная часть работы проведена д.х.н. Т. И. Вакульской.

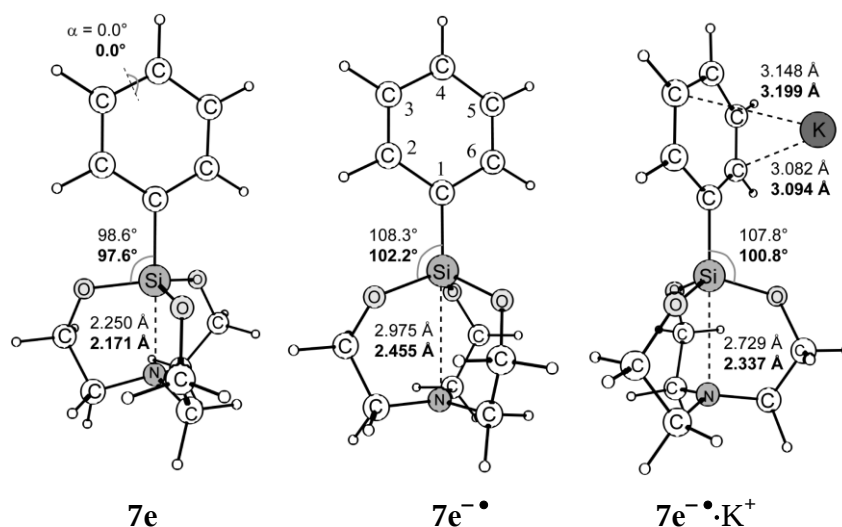


Рис. 13 – Равновесные геометрии нейтральной молекулы **7e**, анион-радикала **7e[•]** и комплекса **7e[•] · K⁺**, рассчитанные методами B3PW91/6-31+G(d,p) и MP2/6-31+G(d,p) (жирный шрифт) в их ограниченном (**7e**) и неограниченном (**7e[•]** и **7e[•] · K⁺**) вариантах в растворе ДМЭ (модель C-PCM).

При учёте влияния противоиона K⁺ на **7e[•]** наблюдается укорочение расстояния между кремнием и азотом. Отметим, что комплекс **7e[•] · K⁺** является достаточно прочным. Свободная энергия его образования составляет 13.6 ккал/моль (B3PW91/6-31+G(d,p), 248 К).

Таблица 4 – Экспериментальные константы ИСТВ a_H (в Гауссах) для **7e[•]** и рассчитанные методом UTPSSh/IGLOIII константы a_H , а также параметр MAE для свободного **7e[•]** и комплекса **7e[•] · K⁺** в растворе ДМЭ^a.

	$a_{H(2,6)}$	$a_{H(3,5)}$	$a_{H(4)}$	MAE
Эксп.	2.62	0.85	8.37	-
1e[•]	-3.28	-0.59	-9.02	0.50
1e[•]	-1.86	-1.35	-3.31	1.52
1e[•] · K⁺	-2.78	-0.89	-8.13	0.13
1e[•] · K⁺	-1.57	-1.35	-3.27	1.64

^a Оптимизация геометрии методами UB3PW91/6-31+G(d,p) и UMP2/6-31+G(d,p) (полужирный шрифт), модель сольватации C-PCM. Рассчитанные значения a_H орто-протонов и a_H мета-протонов усреднены по энергетически вырожденным состояниям.

Наилучшую производительность при вычислении констант изотропного сверхтонкого взаимодействия (ИСТВ) a_H анион-радикала (АР) 1-фенилсилатрана продемонстрировал метод TPSSh/IGLOIII. Его сочетание с UB3PW91 геометрией **7e[•]** (по сравнению с UMP2) имеет неоспоримое преимущество при количественном описании экспериментальных констант ИСТВ a_H (табл.

4). По данным расчётов, учёт влияния катиона K^+ на геометрию АР $7e^- \bullet$ является необходимым условием для достижения наилучшего согласия наблюдаемых и вычисленных величин a_H .

Неспаренный электрон в АР $PhSi(OCH_2CH_2)_3N$ занимает разрыхляющую орбиталь π -типа, генетически связанную с симметричной компонентой вырожденных вакантных молекулярных орбиталей бензола. Следствием этого является нахождение большей части заряда дополнительного электрона (более 65%) на фенильном кольце в $7e^- \bullet$. Это приводит к ослаблению его σ -акцепторной способности по отношению к силатранильному фрагменту $-Si(OCH_2CH_2)_3N$, а значит, в конечном счёте, к ухудшению условий для координации $Si \leftarrow N$ в $7e^- \bullet$ и $7e^- \bullet \cdot K^+$ относительно исходной молекулы **7e** (например, согласно методу B3PW91/6-31+G(d,p), маллиkenовский заряд на атоме кремния q_{Si} уменьшается в последовательности: $q_{Si}(7e) = 1.65 \text{ e} > q_{Si}(7e^- \bullet \cdot K^+) = 1.57 \text{ e} > q_{Si}(7e^- \bullet) = 1.38 \text{ e}$).

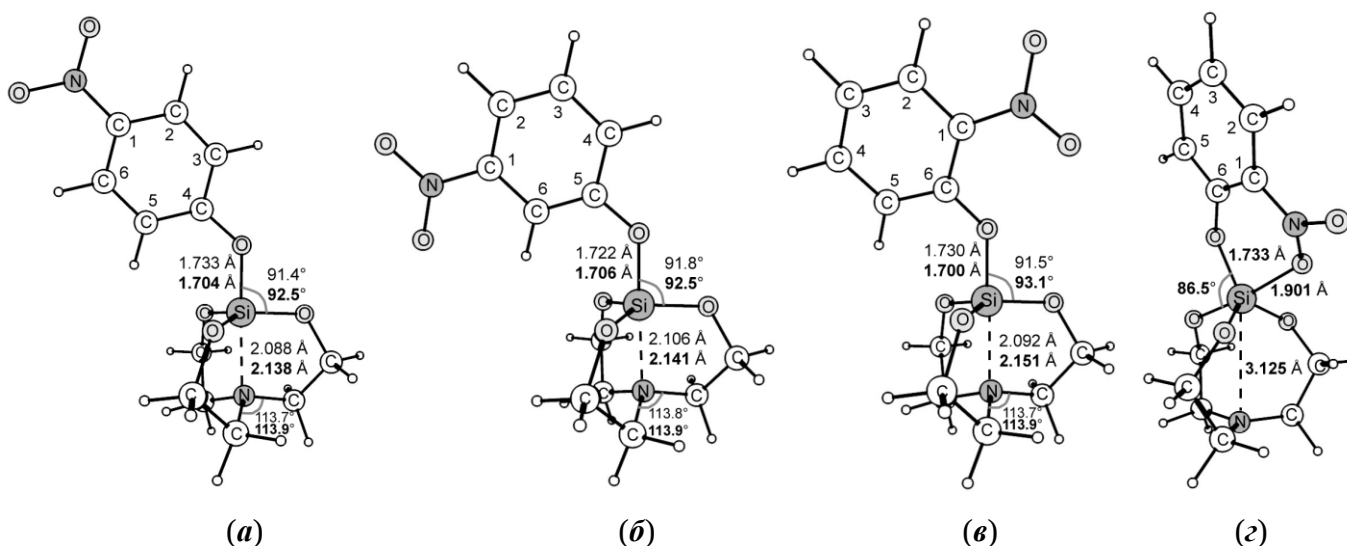


Рис. 14 – Равновесные геометрии нейтральных молекул и анион-радикалов (жирный шрифт) *para*- (a), *meta*- (b) и *ortho*-изомеров (v: *o*-**7ш** и *o*-**7ш** $^- \bullet$ ($Si \leftarrow N$)), z: *o*-**7ш** $^- \bullet$ ($Si \leftarrow O$)) 1-нитрофеноксисилатрана в растворе ацетонитрила (C-PCM) по данным B3PW91/6-31+G(d,p).

Присоединение добавочного электрона к *para*-, *meta*- и *ortho*-изомерам 1-нитрофеноксисилатрана приводит, как и в случае 1-фенилсилатрана, к ослаблению дативного взаимодействия $Si \leftarrow N$ (см. рис. 14). Однако соответствующее увеличение межъядерного расстояния $Si \cdots N$ не превышает $0.06 \text{ \AA}$, т.е. степень пентакоординации атома кремния при переходе **7ш** $\rightarrow$ **7ш** $^- \bullet$, в отличие от **7e** $\rightarrow$ **7e** $^- \bullet$, практически не изменяется. В качестве причины этому можно назвать наличие кислородного мостика между фрагментами NO_2Ph - и $Si(OCH_2CH_2)_3N$ в изомерах $NO_2PhOSi(OCH_2CH_2)_3N$. Судя по константам ИСТВ $a_N^{NO_2}$ и a_H (табл. 5), рассчитанное распределение спиновой плотности в АР **7ш**, в полном согласии с экспериментально наблюдаемым в ЭПР спектрах, свидетельствуют о преимущественной локализации СП на нитрофенильном заместителе. Однако мостиковый кислород, по-видимому, ослабляет эффект уменьшения σ -акцепторных

свойств группировки $C_6H_4NO_2$ в этом анион-радикале, что не способствует заметному удлинению d_{SiN} .

На ППЭ *орто*-изомера $7\mathbf{ш}^{\bullet}$ обнаружено два минимума. Первый отвечает структуре с дативным контактом $Si \leftarrow N$, $o-7\mathbf{ш}^{\bullet}(Si \leftarrow N)$, а второй – структуре $o-7\mathbf{ш}^{\bullet}(Si \leftarrow O)$, в которой гипервалентность кремния обеспечивается его аттрактивным взаимодействием не с атомом азота (как в материнской молекуле $o-1\mathbf{ш}$), а с атомом кислорода нитро группы NO_2 . По результатам расчётов изомер $o-7\mathbf{ш}^{\bullet}$ существует в виде равновесной смеси $o-7\mathbf{ш}^{\bullet}(Si \leftarrow N)$ и $o-7\mathbf{ш}^{\bullet}(Si \leftarrow O)$, причём равновесие, по данным метода MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3PW91/6-31+G(d,p), сминуто в сторону структуры $o-7\mathbf{ш}^{\bullet}(Si \leftarrow O)$.

Таблица 5 – Экспериментальные (полужирный шрифт) и рассчитанные методом B3LYP/N07D константы ИСТВ (в Гауссах) *пара*-, *мета*- и *орто*-изомеров $[NO_2C_6H_4OSi(OCH_2CH_2)_3N]^{\bullet}$, а также параметр MAE в растворе ацетонитрила. Оптимизация геометрии проводилась на UB3PW91/6-31+G(d,p) и UMP2/6-31+G(d,p) (курсив) уровнях теории (модель сольватации C-PCM).

	$a_N^{NO_2}$	$a_{H(2)}$	$a_{H(3)}$	$a_{H(4)}$	$a_{H(5)}$	$a_{H(6)}$	MAE
$n-7\mathbf{ш}^{\bullet}$	11.80	3.30	1.10	-	1.10	3.30	
	12.06	-3.96	1.52	-	1.52	-3.96	0.48
	<i>17.57</i>	<i>-2.53</i>	<i>0.97</i>	-	<i>0.97</i>	<i>-2.53</i>	<i>1.51</i>
$m-7\mathbf{ш}^{\bullet}$	10.50	3.25	1.00	3.50	-	3.25	
	11.06	-3.71	1.34	-4.13	-	-3.71	0.49
$o-7\mathbf{ш}^{\bullet a}$	14.00	3.40	0.90	3.40	0.60	-	
	13.96	-3.72	1.41	-3.72	1.03	-	0.32

^a Рассчитанные значения констант ИСТВ усреднены по *орта*-изомерам $2c^{\bullet}(Si \leftarrow N)$ и $2c^{\bullet}(Si \leftarrow O)$ с учетом MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3PW91/6-31+G(d,p) значения $\Delta G^{238K} = 1.85$ ккал/моль (ΔG^{238K} – разность свободных энергий Гиббса для двух изомеров).

Дипольно-связанные анион-радикалы силатранов

Какие-либо сведения о существовании дипольно-связанных (ДС) анион-радикалов (в англоязычной литературе слово «радикал» опускается) огромного числа внутримолекулярных комплексов в литературе отсутствуют. В этой связи высокополярные ($\mu > 5$ Дебай) C_3 симметричные силатраны $XSi(OCH_2CH_2)_3N$, содержащие чувствительные к внешним факторам дативные контакты $Si \leftarrow N$, представлялись перспективными кандидатами для образования ДС анионов.

Основываясь на наших расчётных предсказаниях, группой профессора К. Боена (университет Джонса Хопкинса, США) были экспериментально зарегистрированы ДС анионы 1-гидро- и 1-фторсилатрана и получены их фотоэлектронные спектры.

Основные расчёты силатранов и их ДС анионов проводились нами методами MP2, CCSD и CCSD(T) с базисными наборами 6-31++G(d,p), B2 и B2(s). B2 и B2(s) построены на основе трёх-экспонентного базисного набора Попла 6-311++G(d,p) путём добавления на атомы набора диффузионных s и p-функций. Привлекались также расширенные дополнительными диффузионными функциями базисные наборы Даница: aug-cc-pVDZ+5s5p4d(N), aug-cc-pVDZ+5s5p(H₃), aug-cc-pVDZ+5s5p4d(H₃N).

Анионам **7a**^{-•} и **7в**^{-•}, образовавшимся при присоединении к силатранам **7a** и **7в** добавочного электрона (ДЭ), отвечает, также как и материнским молекулам, только один минимум на соответствующей поверхности потенциальной энергии. Спиновая плотность в **7a**^{-•} и **7в**^{-•} локализована за пределами молекулярного остова на некотором расстоянии от положительного конца молекулярного диполя, т.е. фрагмента N(CH₂)₃, указывая на их ДС характер (рис. 15).

При переходе от внутримолекулярных комплексов **7a** и **7в** к ДС анионам **7a**^{-•} и **7в**^{-•}, независимо от используемого метода оптимизации геометрии, наблюдается заметная деформация координационного узла XSiO₃N, сопровождаемая увеличением степени пентакоординации атома кремния (см. рис. 16).

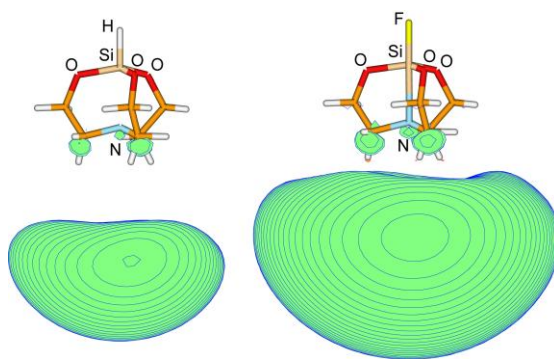


Рис. 15 – Распределение спиновой плотности (0.00003 e/a_0^3) в анионах **7a**^{-•} и **7в**^{-•} по данным метода MP2/B2(s).

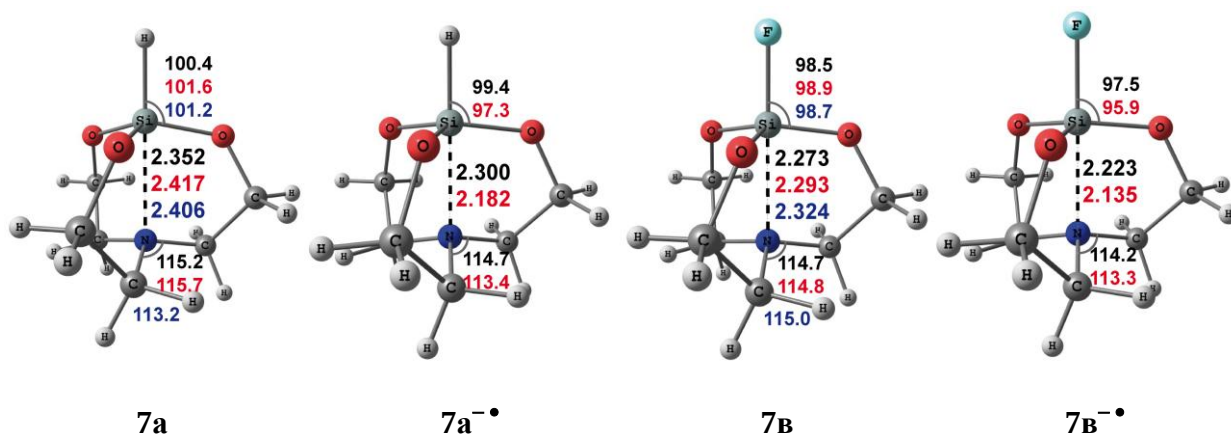


Рис. 16 – Геометрии силатранов **7a**, **7в** и их ДС анионов, оптимизированные методами MP2/B2(s) (чёрный цвет) и CCSD/6-31++G(d,p) (красный цвет). ГЭ значения выделены синим цветом. Длины связей приведены в Å, валентные углы – в градусах.

В наибольшей степени структурная перестройка затронула дативный контакт Si←N (d_{SiN}), который в $7\mathbf{a}^{-\bullet}$ и $7\mathbf{b}^{-\bullet}$ короче, чем в исходных молекулах **7a** и **7b** (см. рис. 16). Её величина зависит от уровня теории (см. рис. 16). Поэтому, чтобы уменьшить её зависимость от метода расчёта, мы в качестве меры отклика геометрии силатранов на воздействие ДЭ выбрали величину $\Delta d_{\text{SiN}}(7) = d_{\text{SiN}}(7) - d_{\text{SiN}}(7^{-\bullet})$. Δd_{SiN} определяется как разность экспериментальной длины связи Si←N в нейтральном силатране и рассчитанной длины этой связи в его дипольно-связанном анионе. На MP2/B2(s) уровне теории Δd_{SiN} предсказывается равным 0.106 Å для **7a** и 0.101 Å для **7b**, на CCSD/6-31++G(d,p) уровне его значение равно, соответственно, 0.224 и 0.189 Å.

Экспериментальные и рассчитанные значения вертикальных энергий отщепления электрона (vertical detachment energy, VDE) для дипольно-связанных анионов $7\mathbf{a}^{-\bullet}$ и $7\mathbf{b}^{-\bullet}$ представлены в табл. 6. 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(H₃N) 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. Поэтому выбор между MP2/B2(s) и CCSD/6-31++G(d,p) структурами $7\mathbf{a}^{-\bullet}$ и $7\mathbf{b}^{-\bullet}$ можно сделать путём сопоставления теоретических фотоэлектронных спектров, смоделированных нами в рамках метода Франка-Кондона, и полученных экспериментально (рис. 17).

Таблица 6 – Экспериментальные и рассчитанные вертикальные энергии отщепления электрона (VDE, эВ) для дипольно-связанных анионов 1-гидро и 1-фторсилатрана.

Геометрия	CCSD/6-31++G(d,p)		MP2/B2(s)	
Энергия	$7\mathbf{a}^{-\bullet}$	$7\mathbf{b}^{-\bullet}$	$7\mathbf{a}^{-\bullet}$	$7\mathbf{b}^{-\bullet}$
Эксп.	0.048	0.093	0.048	0.093
MP2/aug-cc-pVDZ+5s5p4d(H ₃ N)	0.050	0.094	0.031	0.072
MP2/B2(s)	0.047	0.089	0.031	0.068
MP2/B2	0.052	0.099	0.033	0.075
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

Прекрасное согласие между экспериментальными и теоретическими фотоэлектронными спектрами достигается при использовании для анионов $7\mathbf{a}^{-\bullet}$ и $7\mathbf{b}^{-\bullet}$ геометрий, оптимизированных методом MP2/B2(s) (рис. 17А и 17Б). Фотоэлектронные спектры, полученные для $7\mathbf{a}^{-\bullet}$ и $7\mathbf{b}^{-\bullet}$ с использованием CCSD/6-31++G(d,p) геометрий, имеют сложные колебательные профили, которые

принципиально отличаются от экспериментальных (рис. 17В и 17Г). 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 **7a** или **7в**. MP2/B2(s) уровень теории предсказывает более точные геометрии **7a**^{•−} и **7в**^{•−} и обоснованные значения $\Delta d_{\text{SiN}} \sim 0.1 \text{ \AA}$. Такая деформация связевых контактов является беспрецедентной для дигольно-связанных анионов.

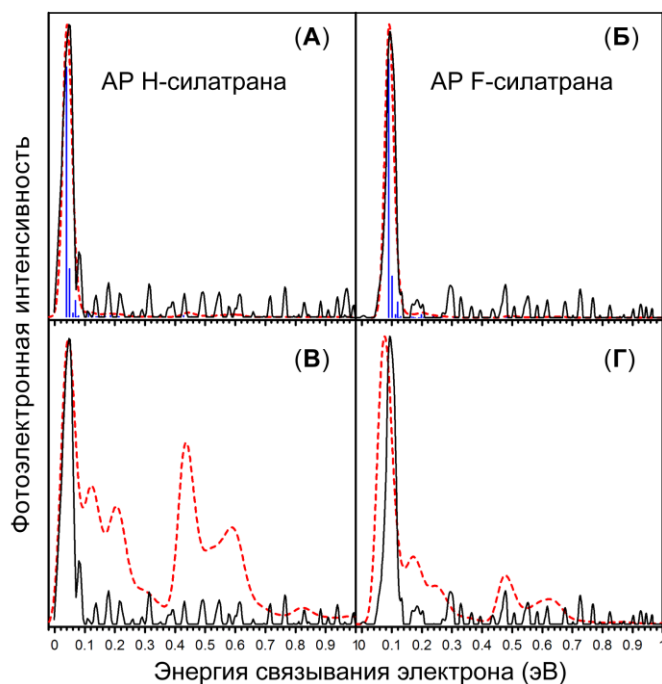


Рис. 17 – Наложенные экспериментальные (сплошная) и Франк-Кондоновские (пунктирная линия) фотоэлектронные спектры **7a**^{•−} и **7в**^{•−}. Колебательные прогрессии даны линейчатым спектром. (А-Б) оптимизация геометрии и расчёт нормальных колебательных мод методом MP2/B2(s), при определении положения перехода 0-0 использовалось CCSD(T)/B2 значение адиабатического сродства к электрону (AEA = 0.039 эВ) для **7a**^{•−} и CCSD/B2 значение AEA (0.090 эВ) для **7в**^{•−}; (В-Г) оптимизация геометрии методом CCSD/6-31++G(d,p), расчёт нормальных колебательных мод методом MP2/B2(s).

Рекордное Франк-Кондоновское перекрытие ППЭ нейтральных структур **7** и их AP **7**^{•−} слабо проявляется в ФЭС **7a**^{•−} и **7в**^{•−}. Причиной этому является существенно пологий характер потенциальной функции деформации связи Si←N в силатранах и их ДС анионах и, как следствие, близкое расположение колебательных переходов, формирующих основной пик в ФЭС **7a**^{•−} и **7в**^{•−}.

Парамагнитные комплексы силатранов с CuCl₂

В известных комплексах силатранов с солями металлов в качестве центра основности выступает экваториальный атом кислорода и/или пиридиновый азот аксиального заместителя X.

Справедливо ли это для недавно синтезированных комплексов 1-(*N*-гетерилметил)силатранов [1-(*N*-пирролилметил)- (**7ш**), 1-(*N*-индолилметил)- (**7э**), 1-(*N*-карбазолилметил)силатрана (**7ю**)] с хлоридом меди(II)? На UPBE0/6-311+G(d,p) уровне теории с использованием AIM анализа распределения электронной плотности было продемонстрировано, что во взаимодействии с атомом Cu молекулы CuCl₂ участвуют как экваториальные атомы кислорода, так и π -система гетероциклического фрагмента силатранов **7ш**, **7э** и **7ю** (рис. 18, пример комплексов CuCl₂·**7э** и CuCl₂·**7ю**). По данным расчётов, комплексообразование сопровождается переносом спиновой плотности с CuCl₂ на силатрановый лиганд.

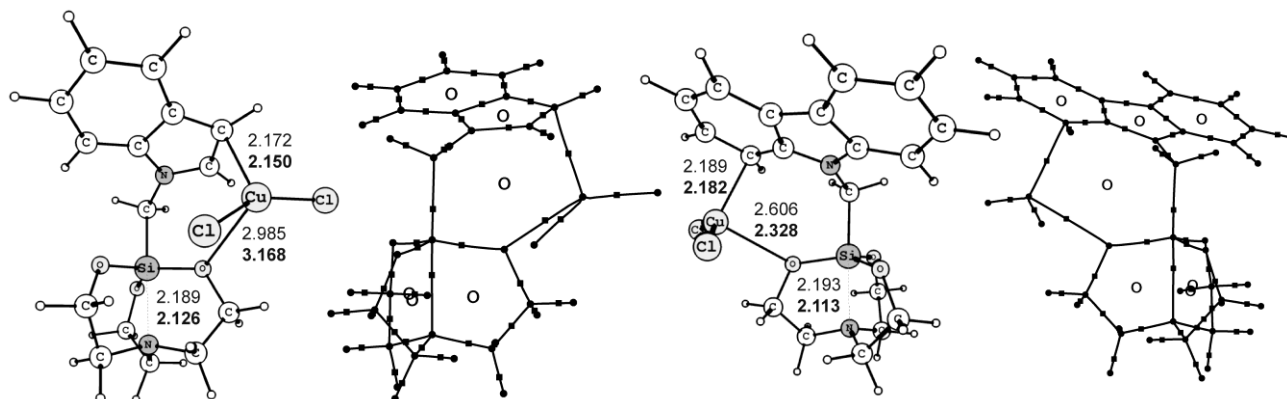
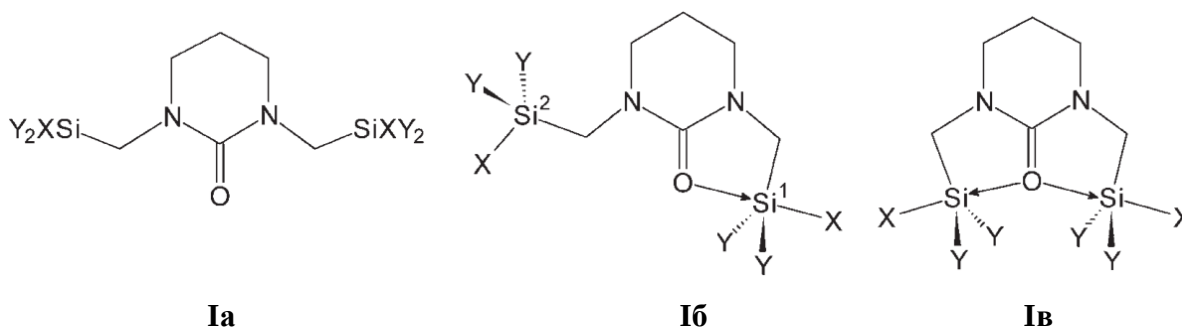


Рис. 18 – UPBE0/6-311+G(d,p) оптимизированные геометрии и молекулярные графы комплексов CuCl₂·**7э** и CuCl₂·**7ю** в газовой фазе и полярном растворе (жирный шрифт). Межатомные расстояния приведены в Å. На молекулярных графах критические точки связи обозначены сплошными квадратами, а циклические критические точки – полыми кружками.

***Si*,*Si'*-замещённые *N,N'*- бис(силилметил)пропиленмочевины**

Молекулы *Si*,*Si'*-замещённых *N,N'*-бис(силилметил)пропиленмочевин **I** могут, в принципе, существовать в трёх «изомерных» формах – нехелатной (**a**), монохелатной (**б**) и бисхелатной (**в**), различающихся координационным числом атомов кремния:



Химическая эквивалентность двух атомов кремния, наблюдаемая в спектрах ЯМР ²⁹Si этих соединений (при X = Br, Y = Me; X = Cl, Y = Me, Cl) и сильнопольный сдвиг δ_{Si} не позволяли отдать предпочтение их маятниковой (вырожденная изомеризация двух монохелатных форм (**Iб**), быстрая в шкале ЯМР) или мостиковой (**в**) структуре (Лазарева, 2014). Для выяснения условий,

благоприятствующих нахождению Si, Si' -замещённых N, N' -бис(силилметил)пропилен мочевины в бисхелатной форме, содержащей многоцентровую связь $x-\overset{|}{\underset{|}{Si}}\leftarrow\overset{||}{O}\rightarrow\overset{|}{\underset{|}{Si}}-x$ неизвестного ранее типа, нами было предпринято *ab initio* и DFT изучение строения молекул **I** ($X = Cl$: $Y = Me$ (**9**), H (**10**), F (**11**), Cl (**12**), Br (**13**); $Y = H$: $X = OH$ (**14**), F (**15**), Br (**16**), Me (**17**)).

На первом этапе, на примере молекулы **10** мы установили форму потенциальной кривой движения атомов кремния относительно карбонильного атома кислорода $\Delta E^{d_{SiSi}} = f(q)$, где $E^{d_{SiSi}}$ – полная энергия при данном межъядерном расстоянии Si^1-Si^2 (d_{SiSi}), а $q = (d_{Si^1O} - d_{Si^2O})/2$ – координата антисимметричного движения (рис. 19). При относительно небольших d_{SiSi} (4.4 Å) зависимость $\Delta E^{d_{SiSi}} = f(q)$ носит одноямный характер с минимумом при $q = 0$ и форма **10в** является устойчивой структурой. При больших d_{SiSi} (5.6 Å) потенциальная функция имеет ярко выраженный двуямный характер. Ее минимумы соответствуют двум вырожденным монокелатным формам, а симметричная форма **в** отвечает переходному состоянию процесса миграции связи $Si\leftarrow O$.

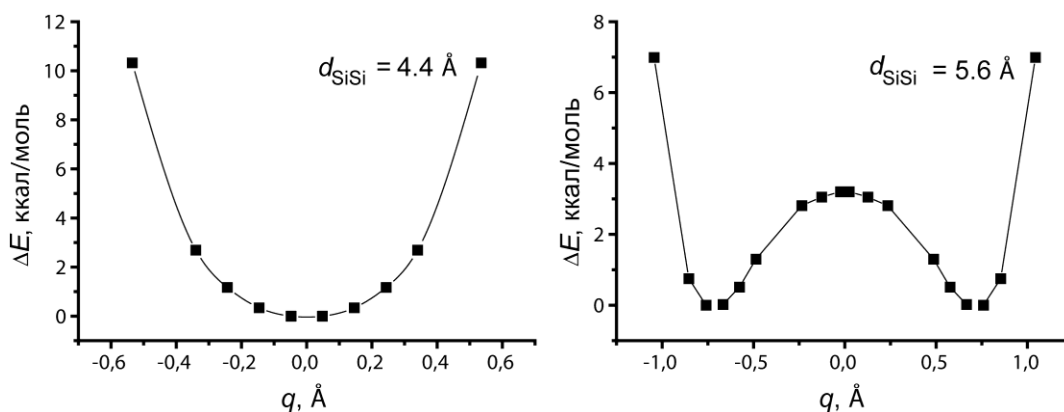


Рис. 19 – Сечения поверхности потенциальной энергии молекулы **10** по координате $d_{SiSi} = \text{const}$ по данным метода HF/6-31G(d).

Факторы, способствующие уменьшению d_{SiSi} , должны увеличивать и вероятность нахождения циклических мочевины **9-17** в виде устойчивых анкерных структур **в** со связью $Si\leftarrow O\rightarrow Si$. К их числу можно отнести: (а) уменьшение размера экваториальных лигандов Y ; (б) увеличение электроотрицательности аксиального заместителя X ; (в) увеличение донорных свойств карбонильной группы.

Сделанные на основании анализа модельной потенциальной функции выводы нашли поддержку расчётами (B3LYP и MP2) энергетических и геометрических (табл. 7) характеристик **9-17**. Действительно, бисхелатные изомеры, содержащие электроотрицательные аксиальные ($X = Cl, F, Br$) и небольшого размера экваториальные лиганды ($Y = H, F$) у атома кремния энергетически предпочтительнее (более чем на 2 ккал/моль) монокелатных. Анкерные структуры с объёмными заместителями ($Y = CH_3, Cl, Br$) отвечают переходным состояниям «флип-флоп» перегруппировки

монокхелатов маятниккового строения. Важно подчеркнуть, что существование изученных молекул Si,Si-замещённых *N,N'*-бис(силилметил)пропиленмочевин в нехелатной форме практически исключается. Отметим, что полярные среды обеспечивают стабилизацию устойчивых в газовой фазе анкерных структур *N,N'*-бис(силилметил)пропилен мочевин и увеличивают барьеры «флип-флоп» перегруппировки монокхелатных форм.

Таблица 7 – Межъядерные расстояния SiO и SiSi (в Å) и степень пентакоординации атома кремния (η_e , %) устойчивых изомеров **9-17** по данным методов B3LYP/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) (курсив).

X	Y	форма	d_{SiSi}	d_{SiO}	η_e	X	Y	форма	d_{SiSi}	d_{SiO}	η_e
Cl	Me	9б		2.246	88	ОН	Н	14б		2.339	60
				2.219	86			14в	4.688	2.454	50
Cl	Н	10б		2.129	86	F	Н	15б		2.216	74
				2.133	85					2.191	77
		10в	4.370	2.311	72			15в	4.440	2.344	64
			4.310	2.279	73				4.346	2.297	68
Cl	F	11б		2.014	90	Br	Н	16б		2.123	87
				2.018	90			16в	4.331	2.294	72
		11в	4.222	2.246	75	Me	Н	17б		2.558	41
			4.141	2.205	77			17в	5.041	2.625	35
Cl	Cl	12б		2.037	91				4.958	2.599	35
Cl	Br	13б		2.025	92						

Замыкание гетероциклов SiCNCO в моно- и бисхелатных формах осуществляется, по данным AIM и ELF анализа (рис. 20), слабыми ковалентными связями Si←O, причём в первых они прочнее, чем во вторых. Только две структуры (монокхелатная форма с X = ОН, Y = Н и моно- и бисхелатные формы с X = Me, Y = Н) характеризуются ионным характером связей Si←O.

В хорошо известной структурной модели Гиллеспии (Gillespie, 1957) постулируется меньший размер связывающих электронных пар (ЭП) по сравнению с несвязывающими. Наглядное представление (см. рис. 20а-в) о форме и размерах ЭП карбонильного кислорода в изомерах **а-в** молекулы **10** было получено путём выделения доменов функции электронной локализации (ELF) Бекке и Эджекомбе (Bescke, 1990) в его окрестности. Из рис. 20а-в хорошо видно, что размер ЭП в анкерной форме заметно меньше, чем в нехелатной, а в монокхелатной форме один локализационный домен (ориентированный по направлению к атому Si¹) уменьшен относительно другого.

На орбитальном уровне связывание неизвестного ранее типа в пентаде X-Si←O→Si-X хелатов мостикового строения Si,Si'-замещённых *N,N'*-бис(силилметил)пропиленмочевин можно от-

нести к 5с-6е типу. Схема формирования МО фрагмента $X-Si \leftarrow O \rightarrow Si-X$ в **I** приведена на рис. 21. Учёт взаимодействия орбиталей двух связей $X-Si$ (σ_{SiX}) только с одной атомной орбиталью атома кислорода обосновываются результатами NBO анализа.

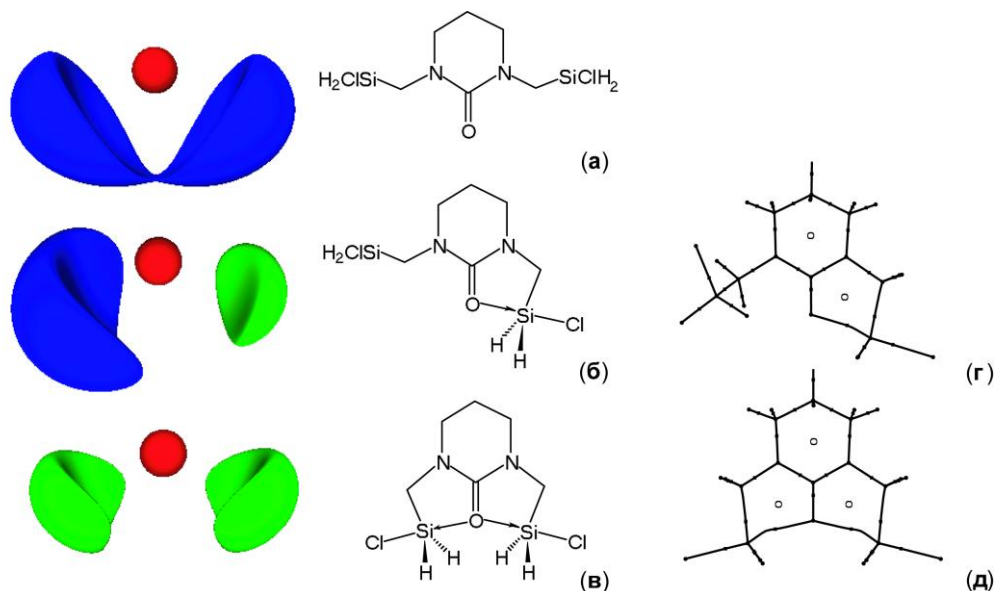


Рис. 20 – Домены функции электронной локализации (ELF = 0.86, волновая функция метода MP2(full)/6-31G(d)) в окрестности атома кислорода для нехелатной (а), моно- (б), бисхелатной (в) форм молекулы **10** и молекулярные графы **10б** (г) и **10в** (д). Квадратиками отмечены связевые критические точки, кружками - циклические.

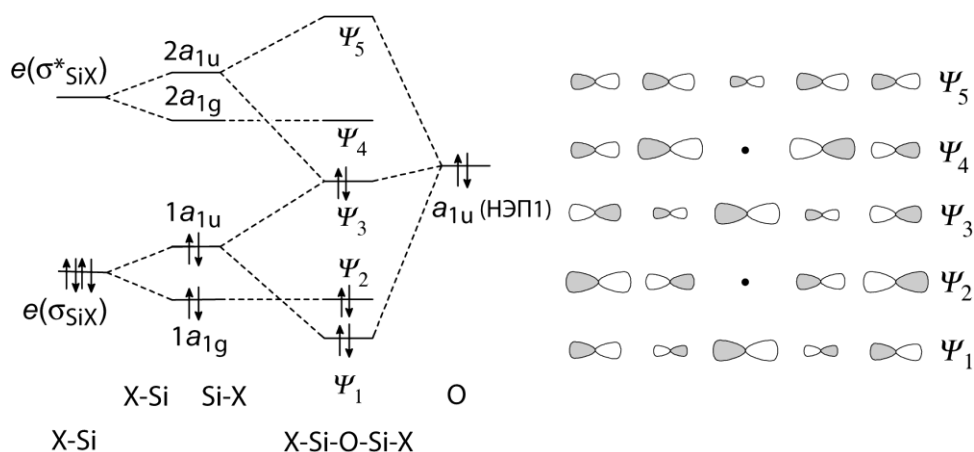
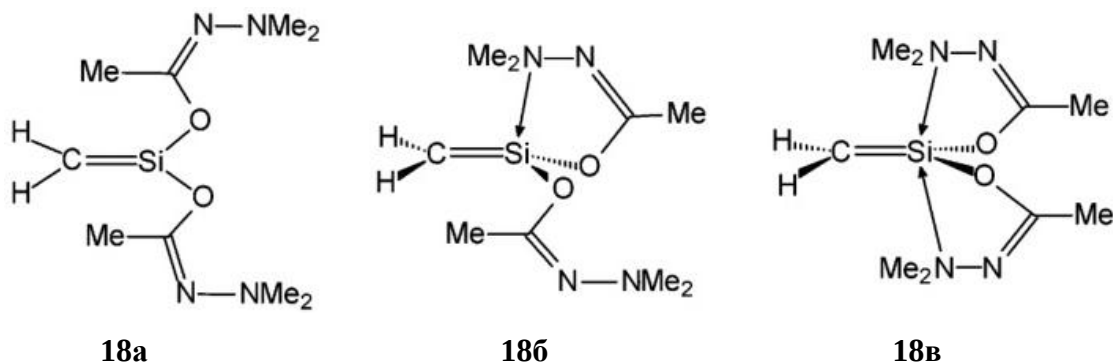


Рис. 21 – Формирование МО мостикового фрагмента $X-Si \leftarrow O \rightarrow Si-X$ устойчивых анкерных структур Si, Si' -замещённых N, N' -бис(силилметил)пропиленмочевин из орбиталей σ_{SiX} , σ^*_{SiX} связей SiX и одной НЭП р-типа карбонильного атома кислорода.

1,1-Бис[*N*-(диметиламино)ацетимидато]силен

Нами был теоретически сконструирован потенциально донорно-стабилизированный силэтен – 1,1-бис[*N*-(диметиламино)ацетимидато]силен, $[\text{Me}_2\text{NN}=\text{C}(\text{Me})\text{O}]_2\text{Si}=\text{CH}_2$ (**18**). Он (методы HF, B3LYP и MP2) имеет три стационарных состояния, соответствующих его нехелатной (**a**) и двум внутримолекулярно *N*-донорно-стабилизированным формам – монохелатной (**b**) и бисхелатной (**в**), с трёх-, четырёх- и пентакоординированным двоевязанным кремнием, соответственно.



Геометрия нехелатной формы **18a** является типичной для обычных силенов без дополнительного связывания. Двоевязанные атомы Si и C планарны, двойная связь слегка скручена (менее чем на 6°). Две имидные группы занимают симметричные положения относительно плоскости SiO₂. Длина связи Si=C в **18a** ($d_{\text{Si}=\text{C}} \sim 1.67 \text{ \AA}$) меньше, чем в 1,1-диметилсилене ($\sim 1.70 \text{ \AA}$) и 1,1-диметоксисилене ($\sim 1.68 \text{ \AA}$, Avakyan, 1999). Для моно-(*N*-Si)хелатной формы **18b** расчёты демонстрируют сильное взаимодействие $\text{N}\cdots\text{Si}$ между азотом одной из диметиламиновых групп и атомом кремния ($d_{\text{SiN}} \sim 1.954\text{--}2.031 \text{ \AA}$).

Вовлечение атома кремния во взаимодействие со вторым атомом азота в бисхелатной форме **18v** приводит к «втягиванию» его в плоскость COO. Две конкурирующие связи $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ равны по величине и длиннее (на 0.1–0.2 $\text{\AA}$ в зависимости от уровня теории) единственной связи $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ в **18b**. При последовательном переходе от нехелата к моно- и бисхелату кремниевая структура трансформируется от планарной к искажённым тетраэдрической и квадратно-пирамидальной, при этом двойная связь Si=C удлинится (на $\sim 0.01 \text{ \AA}$) и становится более полярной.

Результаты AIM (параметр эллиптичности $\epsilon > 0.5$) и ELF анализа свидетельствуют о сохранении двойной связи Si=C в 1,1-бис[*N*-(диметиламино)ацетимидато]силене при переходе от нехелатной к моно- и бисхелатным формам. В топологии ELF (Grützmacher, 2000) двойная связь Si=C в **18a–v** проявляется в виде двух отчетливо различных дисинаптических бассейнов с двумя слабо разделенными максимумами выше и ниже оси Si-C и локальным минимумом на векторе Si-C (рис. 22).

Анализ геометрии и МО структуры бисхелатного изомера свидетельствует о четырёхцентровом, шестиэлектронном (4с–6е) связывании кремния во фрагменте $\text{N}_2\text{Si}=\text{C}$.

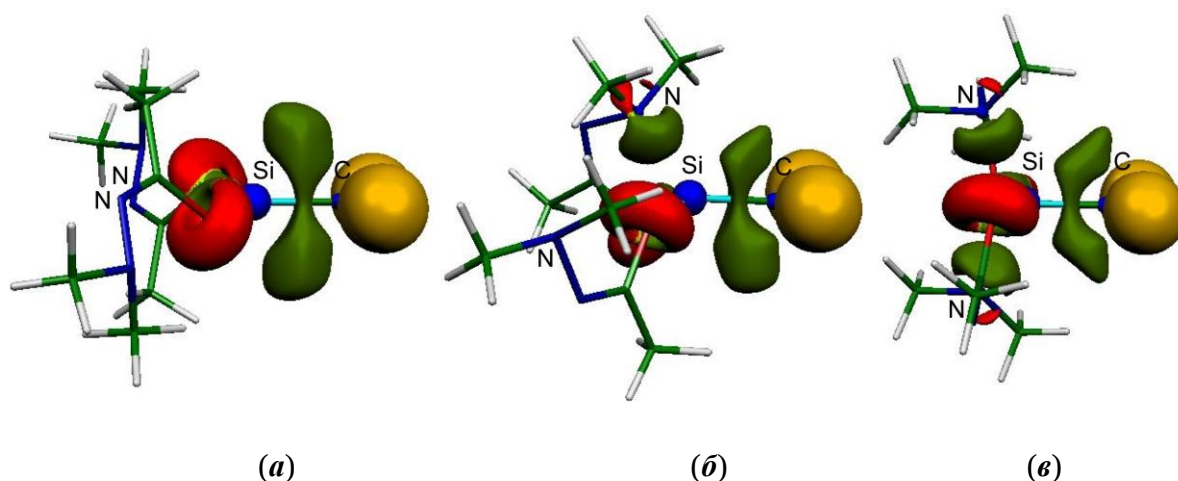


Рис. 22 – Локализационные домены ELF фрагмента $\text{H}_2\text{C}=\text{SiO}_2(\text{N},\text{N})$ молекул **18a** (a), **186** (б) и **18в** (в) (граничное значение ELF для изоповерхности 0.80), полученные методом HF/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d). Зелёным цветом показаны дисинаптические связывающие бассейны, синим – остовные бассейны, жёлтым - дисинаптические бассейны, окружающие атомы водорода. Моносинаптические бассейны НЭП обозначены красным цветом.

Расчёты предсказывают более высокую термодинамическую стабильность бисхелата **18в** по сравнению с нехелатом **18a** и, что наиболее интересно, даже с монохелатом **186**. Различия в полной энергии (MP2/6-31G(d)) между хелатной и нехелатной формами с учётом энергии нулевых колебаний составляют -37.3 ккал/моль для **186** и -48.4 ккал/моль для **18в**. Судя по разности рассчитанных энтальпий (ΔH_{298}) и свободных энергий (ΔG_{298}) структур **186** и **18в**, повышенная стабильность бисхелата **18в** по сравнению с монохелатом **186** сохраняется и при $T = 298 \text{ K}$.

Таким образом, имеются основания предположить, что теоретически сконструированный необычный 1,1-бис[*N*-(диметиламино)ацетимидато]силен может существовать в относительно мягких условиях. Его получение представляется привлекательной химической задачей.

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_3O 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 $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ (O-Si) хелатных систем.

3. Получена теоретическая поддержка гипотезы о независимости линейной взаимосвязи между длиной дативного контакта $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ и химическим сдвигом азота в силатранах $\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ 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 (РСА, ГЭ) и ЯМР ^{15}N экспериментов, является заметная ошибка ($\sim 0.05 \text{ \AA}$) экспериментального (ГЭ) значения d_{SiN} для 1-метилсилатрана.

4. Путём выхода за рамки вертикальной модели ионизации и с привлечением высокоуровневых методов расчёта проведено отнесение проблемных фотоэлектронных спектров ряда 1-замещённых силатранов. Установлены тенденции изменения их первой вертикальной энергии ионизации под влиянием геометрических, энергетических, электронных и орбитальных характеристик координации $\text{Si} \leftarrow \text{N}$, контролируемых заместителем X . Это, в конечном счёте, позволило установить наличие в дативном контакте $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ ковалентной составляющей.

5. На примере 18 силатранов $\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ проведены первые расчёты потенциалов электрохимического окисления гипервалентных соединений кремния. Выявлена «изомерия растяжения» дативной связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ 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 X , может сопровождаться сохранением дативного контакта $\text{Si} \leftarrow \text{N}$, его существенным ослаблением или изменением природы координационного центра. Взаимосвязь экспериментальных и рассчитанных констант сверхтонкого взаимодействия a_{N} и a_{H} 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 Cu взаимодействует не только с атомом ки-

слорода 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 $\text{Si}, \text{Si}^{\text{II}}$ -замещённых N, N' -бис(силилметил)пропиленмочевин. Показано, что увеличение электроотрицательности аксиальных заместителей и уменьшение размера экваториальных атомов кремния способствуют существованию их молекул в устойчивой бисхелатной форме, содержащей неизвестную ранее 5с-6е связь $\text{XSi} \leftarrow \text{O} \rightarrow \text{SiX}$.

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 $\text{Si} \leftarrow \text{N}$. Пространственное строение координационного узла $\text{C}=\text{SiO}_2\text{N}_2$ бисхелатной структуры необычно для нейтральных соединений пентакоординированного атома кремния и отвечает искажённой квадратной пирамиде.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Сидоркин, В.Ф. Квантово-химическое исследование соединений пентакоординированного кремния: Si -замещённые (O-Si)диметил(N -ацетилацетамидометил)силаны / В.Ф. Сидоркин, Е.Ф. Белоголова, В.А. Пестунович // Изв. АН. Сер. хим. – 1998. – № 2. – С. 230-235.

2. Sidorkin, V.F. Ab initio study of medium effects on the geometries of the compounds of trigonal-bipyramidal silicon with coordination center ClSiC_3O / V.F. Sidorkin, E.F. Belogolova, V.A. Pestunovich // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2001. – Vol. 538. – No 1-3. – P. 59-65.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. Воронков, М.Г. О внутримолекулярном донорно-акцепторном взаимодействии $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ в молекулах $\text{R}_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$. Синтез О,О-диалкил(трифторсилилэтил)фосфонатов и О,О-бис[диметил(хлор-метил)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.

8. 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.
9. Avakyan, V.G. AIM and ELF Electronic Structure/G2 and G3 π -Bond Energy Relationship for Doubly Bonded Silicon Species, $H_2Si=X$ ($X = E^{14}H_2, E^{15}H, E^{16}$) / 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.
10. 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.
11. 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 $ClSiC_3O$ 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.
12. 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.
13. 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.
14. Sidorkin, V.F. Assignment of photoelectron spectra of silatranes: first ionization energies and the nature of the dative $Si \leftarrow N$ contact / V.F. Sidorkin, E.F. Belogolova, E.P. Doronina // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – P. 26225-26237.
15. 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.
16. Болгова, Ю.И. Координационные соединения $CuCl_2$ 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.
17. 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.
18. Romanovs, V. Radical cation of phenyl silatrane / V. Romanovs, V. Sidorkin, E. Belogolova, V. Jouikov // *Dalton Trans.* – 2017. – Vol. 46. – P. 8849-8854.

19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. Pestunovich, V.A. PM3 Study of Structure and Rearrangements of Si-Substituted Dimethyl(N-acetylacetamidomethyl)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.
23. Сидоркин, В.Ф. Квантово-химические исследования строения и внутримолекулярной динамики Si, Si⁺-замещённых бис-N,N'-силилметилированных циклических мочеви. 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.
24. Албанов, А.И. Влияние внешних факторов на экранирование ядер ²⁹Si 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.
25. Сидоркин, В.Ф. Проблемы квантовохимического моделирования структуры соединений гипервалентного кремния. I Всероссийская конференция “Молекулярное моделирование”: сборник тезисов / В.Ф. Сидоркин, Е.Ф. Белоголова. – Москва, Россия. – 1998. – С. У15.
26. Belogolova, E.F. Potential precursors of intramolecular N-donor-stabilized silences. The 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry. Program, Abstract, and List of Participants / 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.
27. 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.
28. 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.

29. 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.
30. Belogolova, E.F. Molecular Design of N,N'-bis(silylmethyl)propylene ureas. The 14th International Symposium on Organosilicon Chemistry, 3rd European Organosilicon Days. Abstract book / E.F. Belogolova, V.F. Sidorkin, V.A. Pestunovich. – Würzburg, Germany. – 2005. – P. 117.
31. 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 14th International Symposium on Organosilicon Chemistry, 3rd European Organosilicon Days. Abstract book / V.F. Sidorkin, M.A. Belogolov, E.F. Belogolova. – Würzburg, Germany. – 2005. – P. 187.
32. 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 14th International Symposium on Organosilicon Chemistry, 3rd 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.
33. Belogolova, E.F. Relationship between structural and NMR spectral characteristics in silatrane molecules. 15th Int. Symposium on Organosilicon Chemistry. Abstract book / E.F. Belogolova, M.A. Belogolov, V.F. Sidorkin. – Jeju, Korea. – 2008. – P. 128.
34. Doronina, E.P. Radical anions of hypervalent silicon compounds. 1-Substituted silatranes. The 17th International Symposium on Silicon Chemistry. Abstract book / E.P. Doronina, E.F. Belogolova, T. Vakul'skaya, V. Sidorkin. – Berlin, Germany. – 2014. – P. 140.
35. Тимофеева, Е.Н. Координационные соединения CuCl₂ с 1-(1-гетерилметил)силатранами. XIII Андриановская конференция “Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение”: сборник тезисов / Е.Н. Тимофеева, Е.Ф. Белоголова, Ю.И. Болгова, О.М. Трофимова. – Москва, Россия. – 2015. – С. 149.
36. Belogolova, E. Assignment of photoelectron spectra of vinyl- and phenyl-silatranes. The 18th International Symposium on Silicon Chemistry. Abstract book / E. Belogolova, E. Doronina, V. Sidorkin. – Jinan, China. – 2017. – P. 232.

Основные результаты получены с использованием НРС кластера «Академик В.М. Матрозов» (Иркутский суперкомпьютерный центр СО РАН) и материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.