

УДК 539.19:547.12

Ю.Л. ФРОЛОВ, А.В. АБРАМОВ, Н.Н. ЧИПАНИНА, Т.Н. АКСАМЕНТОВА, М.Г. ВОРОНКОВ

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЕНТАКООРДИНАЦИИ КРЕМНИЯ В МОЛЕКУЛАХ (АРОИЛОКСИМЕТИЛ)ТРИФТОРСИЛАНОВ И ИХ АНАЛОГОВ**

Соединения пентакоординированного кремния ряда  $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{F}_n$ , ( $m = 1, 2$ ;  $n = 1, 2, 3$ ), содержащие внутримолекулярную связь  $\text{O}\rightarrow\text{Si}$ , изучены с помощью неэмпирических и полуэмпирических (AM1) квантовохимических расчетов. Результаты сопоставлены с опубликованными экспериментальными данными. Молекула  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{SiF}_3$  рассчитана в приближении RHF с использованием базиса 6-31G\*. Для ее оптимизированной геометрии вычислена полная энергия с учетом электронной корреляции методом MP2, что существенно улучшает согласие с экспериментальным значением (28,5 кДж/моль) вычисленной энергии координации (25,3 кДж/моль). Рассчитанные как неэмпирически (HF/6-31G\*\*/HF/6-31G\*, MP2/6-31G\*\*/MP2/6-31G\*), так и методом AM1 геометрия и величина дипольного момента удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Изучение (ароилоксиметил)трифторсиланов и их производных с общей формулой  $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{F}_n$ ,  $n = 3$  (I), 2 (II), 1 (III), внесло существенный вклад в теоретическую химию гипервалентного кремния [1]. (Ароилоксиметил)трифторсиланы (I,  $n = 3$ ), названные драконоидами [1], являются устойчивыми соединениями пентакоординированного кремния, содержащими внутримолекулярную связь  $\text{O}\rightarrow\text{Si}$ . Молекулы II и III ( $n = 2$  и 1) находятся в форме с координационной связью лишь в определенных условиях. Для этих соединений в их газообразном состоянии и растворах измерены энтальпия и энтропия пентакоординации [2–4]. Обнаружена сильная зависимость значений дипольных моментов и спектральных характеристик пятичленного гетероцикла (ГЦ-5), образующегося при координации, от диэлектрической постоянной и показателя преломления среды [3, 5]. Длина координационной связи  $\text{O}\rightarrow\text{Si}$ , по-видимому, уменьшается с увеличением полярности раствора. При этом изменения энтальпии координаций (в пределах ошибки эксперимента) не наблюдаются, а свободная энергия координации возрастает с понижением полярности среды [2, 3, 6]. По данным рентгеноструктурного анализа длина связи  $\text{O}\rightarrow\text{Si}$  в молекулах I — III зависит от природы заместителя X в *para*-положении бензольного кольца [2]. В среде пиридина возможна координация молекул I и растворителя, приводящая к образованию комплексов, содержащих гексакоординированный атом кремния [7]. Для объяснения полученных экспериментальных результатов использована модель четырехэлектронной трехцентровой связи ( $3c\text{---}4e$ ) [8]. Для модельных структур выполнены полуэмпирические квантовохимические расчеты [9, 10]. Продемонстрировано, что положительный заряд на атоме кремния может возрастать при переходе его в пентакоординированное состояние.

С помощью полуэмпирического квантовохимического метода AM1 мы изучили молекулы I—III и некоторые родственные соединения.

(Бензоилоксиметил)трифторсилан (I, X=H) рассчитан *ab initio* с использованием программного комплекса GAMESS (HF/6-31G\*/HF/6-31G\*, MP2/6-31G\*/HF/6-31G\*, MP/6-31G\*/MP2/6-31G\*) [11]. Приближения в скобках обозначим соответственно А, В и С.

Рассмотрены следующие соединения с общей формулой 4-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)OCH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3-n</sub>Y<sub>n</sub>, содержащие атом кремния, способный к пентакоординации:

Y = F, n = 3, X = H (Ia), CH<sub>3</sub> (Ib), F (Ic), Cl (Id), Br (Ie), CH<sub>3</sub>O (If), O<sub>2</sub>N (Ig); Y = F, n = 2, X = CH<sub>3</sub> (II); Y = F, n = 1, X = H (III); Y = Cl, n = 3, X=H (IV); Y = Br, n = 3, X = H (V) и C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiF<sub>3</sub> (VI).

Рассчитаны изомеры этих соединений с внутримолекулярной связью O→Si и их наиболее стабильные конформации без нее. При рассмотрении структур, содержащих гексакоординированный атом кремния, в качестве дополнительного лиганда использована молекула аммиака.

**Энергия координации.** Результаты расчетов *ab initio* полных энергий и энергий координации представлены в табл. 1. В ней приведены значения для молекулы Ia и ее ациклического изомера Ia<sup>ацикл</sup>, вычисленные с использованием приближения А

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные значения полной энергии молекул (бензоилоксиметил)трифторсилана

Соединение	Метод	E <sub>полн</sub> , а.е.	E <sub>коорд</sub> (расч.), кДж/моль	E <sub>коорд</sub> (эксп.) [4], кДж/моль
Ia	A	-1044,220581	-14,1	-28,5
Ia <sup>ацикл</sup>	A	-1044,215226		
Ia	B	-1046,171891	-25,3	
Ia <sup>ацикл</sup>	B	-1046,162276		

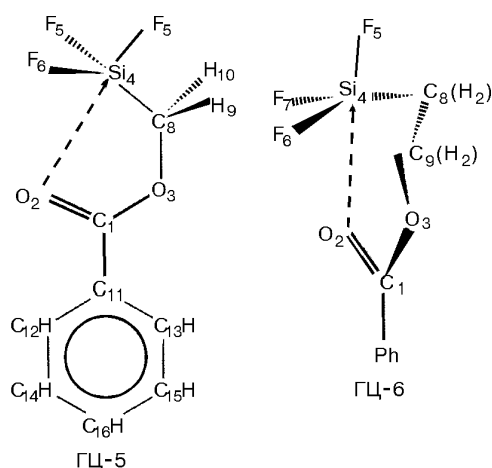
Т а б л и ц а 2

Измеренные [3, 4, 6] и рассчитанные методом AM1 значения энергии внутримолекулярной координации и длины связей O→Si в изученных молекулах

Обозначение	Соединение	Условия эксперимента	r(O→Si), пм (расч. AM1)	E <sub>коорд</sub> , кДж/моль	
				расч.	эксп.
Ia	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>2</sub> SiF <sub>3</sub>	Газ	229	9,2	-28,5
Ib	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub> SiF <sub>3</sub>	—/—	228	8,8	-28,5
Ic	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub> SiF <sub>3</sub>	—/—	230	9,8	-28,5
Id	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub> SiF <sub>3</sub>		230	10,1	
If	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub> SiF <sub>3</sub>		228	8,3	
Ig	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub> SiF <sub>3</sub>		234	13,2	
VII <sup>+</sup>	[4-NH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub> SiF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>		242	22,8	
VIII <sup>-</sup>	[4-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub> SiF <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>		194	-37,8	
II	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Газ	242	17,4	-11,7
III	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	—/—	253	28,7	-5,4
VI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>3</sub>	n-Декан	251	-3,7	-3,1
IV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>		239	17,2	
V	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>2</sub> SiBr <sub>3</sub>		245	6,7	

и уточненные путем учета электронной корреляции (приближение В). Обращает на себя внимание, что использование приближения В существенно изменяет значение энергии координации, соответствующее разности полных энергий молекул Ia и Ia<sup>ацикл</sup>, и значительно улучшает согласие с экспериментом.

Методом AM1 энергия координации рассчитана как разность между теплотой атомизации молекул I—III и I<sup>ацикл</sup> — III<sup>ацикл</sup> (табл. 2). По этим данным для всех изученных соединений с I—III предпочтительны структуры без координационной связи O→Si. Поскольку полученные результаты противоречат экспериментальным данным, можно предположить, что параметризация атома кремния в стандартном варианте метода AM1 не применима в целом для описания его дополнительной координации. Однако такое заключение является преждевременным. Геометрия, дипольные моменты изученных молекул воспроизведены в выполненных расчетах удовлетворительно (рисунок, табл. 3, 4). По-видимому, несоответствие экспериментальных



Пяти- (ГЦ-5) и шестичленный (ГЦ-6) гетероциклы в молекулах Ia и VI.

Рассчитанные геометрические параметры (AM1) для ГЦ-6. Длины связей (пм): O<sub>2</sub>...Si<sub>4</sub> 250,4, Si<sub>4</sub>—F<sub>5</sub> 161,7, C<sub>1</sub>=O<sub>2</sub> 124,4, Si<sub>4</sub>—F<sub>6</sub> 161,7, C<sub>1</sub>—O<sub>3</sub> 136,5; валентные углы (град): C<sub>9</sub>O<sub>3</sub>C<sub>1</sub> 117,4, O<sub>3</sub>C<sub>1</sub>O<sub>2</sub> 117,1, O<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>F<sub>5</sub> 175,9, O<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 74,9, C<sub>1</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> 129,6; торсионные углы (град): C<sub>8</sub>C<sub>9</sub>O<sub>3</sub>C<sub>1</sub> 61,2, C<sub>9</sub>O<sub>3</sub>C<sub>1</sub>O<sub>2</sub> -5,9, O<sub>3</sub>C<sub>1</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> -17,4, C<sub>1</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>8</sub> -5,8, O<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>C<sub>8</sub>C<sub>9</sub> 49,7

Т а б л и ц а 3

Вычисленные и рентгеноструктурные значения длин связей и величины валентных углов фрагмента C(O)OCH<sub>2</sub>SiF<sub>3</sub> в молекуле (бензоилоксиметил)трифторсилана с координационной связью O→Si и без нее

Связь, пм, угол, град	Ia (C <sub>s</sub> )				Ia <sup>ацикл</sup> (C <sub>s</sub> )	
	AM1	Приближение A	Приближение C	Эксп. [12]	AM1	6-31G*
1	2	3	4	5	6	7
C <sub>11</sub> —C <sub>1</sub>	146,3	147,4	147,2	146,0	146,7	148,7
C <sub>1</sub> ∠O <sub>2</sub>	125,0	121,3	124,2	124,3	123,3	118,9
C <sub>1</sub> —O <sub>14</sub>	136,1	130,2	133,1	131,1	137,7	133,4
C <sub>15</sub> —O <sub>3</sub>	143,0	143,4	145,7	146,8	142,6	142,0
C <sub>8</sub> —Si <sub>4</sub>	186,6	189,1	189,1	185,5	182,6	186,6
F <sub>а5</sub> —Si <sub>4</sub>	161,7	160,8	162,7	161,0	161,0	157,6

О к о н ч а н и е т а б л . 3

1	2	3	4	5	6	7
F <sub>e6</sub> —Si <sub>4</sub>	161,0	158,3	160,6	157,7;158,0	160,8	157,4
O <sub>2</sub> →Si <sub>4</sub>	228,8	214,0	214,0	200,6	—	—
O <sub>2</sub> ...Si <sub>4</sub>	—	—	—	—	436,5	444,6
C <sub>12</sub> C <sub>11</sub> C <sub>1</sub>	118,6	118,5	118,2	118,7	114,5	117,8
C <sub>13</sub> C <sub>11</sub> C <sub>1</sub>	121,0	121,1	121,0	120,8	121,5	122,2
C <sub>11</sub> C <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	126,9	123,4	123,4	123,6	128,5	124,7
C <sub>11</sub> C <sub>1</sub> O <sub>3</sub>	116,1	116,2	115,9	116,5	114,5	113,1
O <sub>2</sub> C <sub>1</sub> O <sub>3</sub>	116,9	120,4	121,5	119,8	117,0	122,2
C <sub>1</sub> O <sub>3</sub> C <sub>8</sub>	117,2	115,1	113,0	112,9	116,7	116,7
O <sub>3</sub> C <sub>8</sub> Si <sub>4</sub>	118,5	114,7	115,6	112,8	103,8	107,1
C <sub>1</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	111,0	112,0	111,2	—	—	—
O <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> C <sub>8</sub>	76,3	77,8	78,8	81,2	—	—
O <sub>3</sub> C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>	104,4	107,0	106,5	—	109,4	110,2
H <sub>9</sub> C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	107,9	107,7	107,8	—	106,0	107,1
H <sub>9</sub> C <sub>8</sub> Si <sub>4</sub>	110,5	110,1	110,1	—	114,1	111,1
C <sub>8</sub> Si <sub>4</sub> F <sub>a5</sub>	103,2	95,3	94,5	95,4	113,9	109,0
C <sub>8</sub> Si <sub>4</sub> F <sub>e6</sub>	115,8	119,7	119,7	121,3; 122,6	106,6	112,0
F <sub>a5</sub> Si <sub>4</sub> F <sub>e6</sub>	—	100,6	100,4	97,4; 96,4	106,3	108,0
F <sub>e6</sub> Si <sub>4</sub> F <sub>e7</sub>	115,4	114,7	114,2	112,5	106,9	107,8
O <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> F <sub>a5</sub>	179,5	173,1	173,3	176,3	—	—
O <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> F <sub>e6</sub>	78,6	83,6	83,1	—	—	—

Т а б л и ц а 4

Рассчитанные методом AM1 изменения при образовании координационной связи O→Si одно- и двухцентровых вкладов в энергию молекулы (бензоилоксиметил)трифторсилана (эВ)

Атомы	—C(Ph)=	=O	—O—	—CH <sub>2</sub> —	Si	F <sub>ax</sub>	F <sub>eq'</sub>	F <sub>eq''</sub>
—C(Ph)=	0,106	1,275	-0,907	-0,030	1,035	-0,049	-0,256	-0,200
=O		0,024	-0,025	0,406	-4,268	0,296	0,656	0,655
—O—			0,451	-0,261	1,306	-0,285	-0,101	-0,237
—CH <sub>2</sub> —				-0,220	0,476	0,242	-0,099	-0,025
Si					-0,485	0,377	0,148	0,195
F <sub>ax</sub>						-0,294	0,103	0,124
F <sub>eq'</sub>							0,032	-0,096
F <sub>eq''</sub>								-0,022

и расчетных данных по энергии обусловлено в первую очередь замыканием пятичленного цикла, и ошибка для всех изученных соединений I практически постоянна. Для согласования этих данных вычисленные величины теплоты атомизации необходимо уменьшить приблизительно на 35—40 кДж/моль.

В случае шестичленного гетероцикла (ГЦ-6) в молекуле VI экспериментальное и вычисленное значения энергии координации удовлетворительно согласуются без введения поправки.

Согласно расчету в приближении AM1 (см. табл. 2) изменение энергии координации при варьировании заместителя X в *para*-положении бензольного кольца в

молекулах I от метокси- до нитрогруппы составляет около 5 кДж/моль. Это не противоречит данным ИК спектроскопии, указывающим, что значения энтальпии координации в пределах ошибки эксперимента ( $\pm 10\%$ ) одинаковы для соединений Ia—Ic. Для оценки влияния сильных электроноакцепторного и электронодонорного заместителей в *para*-положении бензольного кольца на характеристики координационного узла рассчитаны модельные структуры с  $X = \text{NH}_3^+$  (VII) и  $\text{O}^-$  (VIII). Вычисленная энергия координации для VII уменьшается на 13,6, а для VIII возрастает на 47,0 кДж/моль по сравнению с Ia.

Соотношение между вычисленными методом AM1 значениями энергии координации и длиной связи ( $r$ ) O→Si в ряду I—III (см. табл. 2) свидетельствует о том, что их изменения симбатны. Это позволяет для определенного ряда соединений использовать рентгеноструктурные значения  $r(\text{O} \rightarrow \text{Si})$  с целью ориентировочной оценки энергии координации. В то же время вследствие действия кристаллического поля и высокой лабильности связей O→Si в изученных соединениях такой подход следует использовать с осторожностью. Существенно иная упаковка молекул в кристаллической решетке изменяет ориентацию внутреннего электрического поля относительно молекул, что может сильно отражаться на длине координационной связи  $r(\text{O} \rightarrow \text{Si})$ .

Согласно расчету профиля реакции координации Ia→Ia<sup>ацикл</sup> с варьированием фиксированных значений  $r(\text{O} \rightarrow \text{Si})$  координированная и некоординированная формы разделены потенциальным барьером в 21,9 кДж/моль (со стороны Ia), максимум которого соответствует значению  $r(\text{O} \rightarrow \text{Si}) = 280$  пм.

Определенный интерес представляет сопоставление методом AM1 одно- и двухцентровых вкладов в энергию валентной оболочки координированной и ациклической форм молекул Ia (табл. 4). Учитывая условность такого разделения, мы предполагали выявить пространственные зоны в молекуле Ia, изменение геометрии которых наиболее существенно влияет на энергию координации. В рамках расчета AM1 (см. табл. 4) большой вклад в рассматриваемую энергию вносит двухцентровое взаимодействие O→Si. В то же время значение энергии координации определяется изменением состояния практически всех частей ГЦ-5. В итоге энергия координации оказывается существенно меньше этого слагаемого. Эти результаты согласуются с моделью  $3c-4e$  с учетом сопряжения в группе —O—C=O. Дестабилизирующие факторы связаны преимущественно с невалентными контактами Si...C<sub>ph</sub> и Si...—O—. Именно их переоценка может приводить к неэффективности метода AM1 при расчете энергии внутримолекулярной координации.

**Геометрия молекул.** Все ГЦ-5 практически плоские и с точностью до 1° ориентированы в плоскости бензольного кольца. Расчеты (приближения A и C, AM1) удовлетворительно воспроизводят экспериментальную геометрию молекулы Ia [ 12 ] (см. рисунок, табл. 3). Однако вычисленная длина связи O→Si в Ia при полуэмпирическом расчете на 28 пм, а при неэмпирических на 13 пм больше измеренной рентгеноструктурным методом. Можно предположить, что в газовой фазе молекула Ia имеет геометрию со связью O→Si, существенно более длинной, чем в кристалле. Аналогично длина координационной связи N→Si в молекулах силатранов в их газообразном состоянии на 25 пм больше, чем в кристалле [ 13 ].

Учет при оптимизации геометрии молекулы Ia корреляции электронов (приближение C) приводит к увеличению длин связей —O—C=, C=O, Si—F<sub>a</sub> и Si—F<sub>c</sub>, но практически не отражается на вычисленном значении  $r(\text{O} \rightarrow \text{Si})$ .

В ряду соединений Ia, IV, V благодаря координации O→Si аксиальные связи Si—Y длиннее экваториальных (см. табл. 2). Разность увеличивается в ряду замес-

Т а б л и ц а 5

Измеренные [15] и рассчитанные методом AM1 дипольные моменты ( $\mu$ ) молекул I—III

Обозначение	Соединение	$\mu^*$ , D (эксп.)	$\mu^{**}$ , D (расч.)
Ia	$C_6H_5COOCH_2SiF_3$	6,26	5,72, (6,94)
Ib	$4-CH_3C_6H_4COOCH_2SiF_3$	6,56	6,22
Ic	$4-FC_6H_4COOCH_2SiF_3$	5,05	4,32
Id	$4-ClC_6H_4COOCH_2SiF_3$	4,96	4,52
Ie	$4-BrC_6H_4COOCH_2SiF_3$	5,00	4,41
If	$4-CH_3OC_6H_4COOCH_2SiF_3$	7,07	6,00(c), 6,98(t)
Ig	$4-NO_2C_6H_4COOCH_2SiF_3$	3,02	2,43
II	$4-CH_3C_6H_4COOCH_2Si(CH_3)F_2$	4,07	4,71
III	$C_6H_5COOCH_2Si(CH_3)_2F$	2,74	3,91

\* Растворитель — бензол,  $T = 25^\circ C$ .

\*\* В скобках приведен результат неэмпирического расчета, приближение А.

тител при атоме кремния F, Cl, Br и имеет значения 7, 42 и 62 пм соответственно. По-видимому, эти величины определяются двумя факторами: прочностью координации и поляризуемостью аксиальной связи, возрастающей с увеличением атомного номера галогена.

Рассчитанная длина координационной связи в ряду соединений Ia, II и III последовательно возрастает на 12,3 и 24,2 пм с уменьшением числа атомов фтора. Это согласуется с рентгеноструктурными данными [14] и соответствует изменению экспериментальных значений энергии координации ( $-28,5$ ,  $-11,7$ ,  $-5,4$  кДж/моль соответственно).

В отличие от ГЦ-5, ГЦ-6 в молекуле VI неплоский, а ориентация атома Si относительно группы C=O согласно полуэмпирическому расчету изменяется — величина угла  $\text{COSi}$  возрастает с  $111,0$  до  $129,6^\circ$  (см. рисунок).

Ранее сообщалось об образовании соединением Ia двух аддуктов с пиридином, содержащих гексакоординированный атом кремния [7]. В отличие от аддукта 1:1 в комплексе 1:2 связь  $O \rightarrow Si$  отсутствует, ее заменяет еще одна связь  $N \rightarrow Si$ . Экспериментальные данные об их геометрии отсутствуют. В связи с этим мы рассчитали методом AM1 комплексы Ia с аммиаком. При этом рассмотрены структуры двух комплексов Ia  $NH_3$  (1:1) — с аксиальной (IX) и экваториальной (X) ориентацией лиганда  $NH_3$  относительно метиленового мостика. В обеих структурах длина связи  $O \rightarrow Si$  увеличена по сравнению с молекулой Ia на 6 (IX) и 15 (X) пм. Вычисленная длина координационной связи  $N \rightarrow Si$  в этих комплексах составляет 264 и 256 пм соответственно. Рассчитанные значения энергии атомизации составляют  $-1480,43$  (IX) и  $-1481,35$  (X) кДж/моль.

**Дипольные моменты.** Неэмпирически вычисленная величина дипольного момента соединения Ia больше экспериментальной на  $\sim 10\%$ , а значения, рассчитанные полуэмпирически, во всем ряду соединений I на столько же меньше (см. табл. 5). Такое соответствие можно признать удовлетворительным. При этом при анализе дипольных моментов следует учитывать, что координационное взаимодействие в рассматриваемых соединениях в растворителе по сравнению с их газовой фазой усиливается [2]. Рассчитанные значения дипольных моментов молекул

II и особенно III существенно превышают экспериментальные (см. табл. 5). Это обусловлено тем, что указанные соединения в среде бензола существуют не только в циклической форме, но и в ациклической.

В ряду соединений I установлена хорошо выраженная зависимость рассчитанных величин дипольных моментов и вычисленных длин координационных связей  $r(\text{O} \rightarrow \text{Si})$ . В интервале значений  $r(\text{O} \rightarrow \text{Si})$  220 — 260 пм она подчиняется квадратичному уравнению

$$\mu = 2,355 \cdot 10^{-4} r^2(\text{O} \rightarrow \text{Si}) - 1,462 \cdot 10^{-1} r(\text{O} \rightarrow \text{Si}) + 26,85, \\ \text{SD} = 0,01,$$

где  $\mu$  — величина дипольного момента в дебаях, а длина связи  $r$  выражена в пикометрах. Вероятно, это соотношение допустимо использовать и для экспериментальных значений  $\mu$  и  $r(\text{O} \rightarrow \text{Si})$ . В частности, сопоставляя таким способом измеренные значения дипольных моментов I в растворителях различной природы, можно оценивать изменения  $r(\text{O} \rightarrow \text{Si})$  при переходе от одной среды к другой. Укорочению длины этой связи на 10 пм соответствует возрастание  $\mu$  на 1,44 D.

**Молекулярные орбитали.** Перестройка МО молекулы Ia, рассчитанной в приближении A, имеет сложный характер. ВЗМО являются симметричные  $\pi_s$ - и  $\pi_{as}$ -орбитали бензольного кольца, расщепление которых при внутримолекулярной координации возрастает с 0,08 до 0,14 эВ. Две нижние вакантные МО ( $\pi$ -МО бензольного кольца) при образовании координационной связи также несколько понижаются. Это может свидетельствовать о возрастании электронного средства молекулы.

Значения первых потенциалов ионизации и электронного средства в рамках метода AM1 оценены также на основе расчетов (с учетом КВ) полных энергий катион- и анион-радикалов Ia, а также спектра возбужденных состояний катион-радикала. При расчетах использовано 200 конфигураций с наименьшей энергией, образованных с учетом 6 ВЗМО и 6 НВМО. Для молекул Ia и Ia<sup>ацикл</sup> получено:

	Потенциалы ионизации, эВ					Электронное средство, эВ
Ia <sup>ацикл</sup>	9,49	9,72	10,87	11,91	12,49	-1,30
Ia	9,71	10,03	11,75	11,96	13,61	-1,77

Изменения первых потенциалов ионизации, особенно третьего, достаточно велики и могут быть использованы для изучения координации методом ФЭС. Вычисленное электронное средство при образовании внутримолекулярной связи O → Si возрастает на 0,47 эВ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1991. — № 12. — С. 2664 — 2680.
2. Frolov Yu.L., Voronkov M.G. // J. Mol. Struct. — 1990. — 217. — P. 265 — 280.
3. Frolov Yu.L., Voronkov M.G., Gavrilova G.A. et al. // J. Organomet. Chem. — 1983. — 244. — P. 107 — 114.
4. Voronkov M.G., Klyba L.V., Vitkovskii V.Yu. et al. // VIIIth Intern. Symp. On Organosilicon Chem. — Japan, 1984. — P. 245.
5. Гаврилова Г.А., Чипаниниа Н.Н., Фролов Ю.Л. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1984. — № 10. — С. 2251 — 2254.
6. Voronkov M.G., Gubanov L.I., Frolov Yu.L. et al. // J. Organomet. Chem. — 1984. — 271. — P. 169 — 172.
7. Фролов Ю.Л., Аксаментова Т.Н., Гаврилова Г.А. и др. // Докл. АН СССР. — 1982. — 267, № 3. — С. 646 — 649.
8. Musher J.I. // Angew. Chem. Int. ED. Eng. — 1969. — 8. — P. 54 — 70.
9. Шевченко С.Г., Елин В.П., Доленко Г.Н. и др. // Докл. АН СССР. — 1982. — 264. — С. 373 — 376.

10. Frolov Yu.L., Shevchenko S.G., Voronkov M.G. // J. Organomet. Chem. – 1985. – **292**. – P. 159 – 166.
11. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
12. Кашаев А.А., Зельбст Э.А., Демидов М.П. и др. // Кристаллография. – 1985. – **30**. – С. 1186 – 1187.
13. Pestunovich V., Kirpichenko S., Voronkov M. The Chemistry of Organic Silicon Compounds. / Eds. Z. Rappoport, Y. Apeloig – Chichester. – N.Y.: John Wiley & Sons, 1998. –V. 2, Part 2. – P. 1447 – 1539.
14. Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Фундаментский В.С. и др. // Докл. АН СССР. – 1987. – **292**, № 4. – С. 859 – 862.
15. Воронков М.Г., Аксаментова Т.Н., Модонов В.Б. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1984. – № 3. – С. 685 – 687.

*Иркутский институт химии СО РАН  
Иркутск  
E-mail: yulf@iirioch.irk.ru*

*Статья поступила  
30 декабря 1998 г.*

