

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д.ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)

На правах рукописи

ШАНГИН ПАВЕЛ ГЕРМАНОВИЧ

**Комплексообразование производных низко- и гиперкоординированного  
кремния и германия с органическими основаниями Льюиса**

1.4.3 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Научный консультант: к.х.н.,  
старший научный сотрудник  
БОГАНОВ СЕРГЕЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

Научный руководитель: к.х.н.,  
старший научный сотрудник  
СЫРОЕШКИН МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

Москва – 2022

## Оглавление

|  |    |
|--|----|
| Введение.....  | 4  |
| 1. Литературный обзор. Низко- и гиперкоординированные производные элементов 14-й группы: сходства, различия и участие в комплексообразовании с основаниями Льюиса..... | 11 |
| 1.1. Карбены: история, получение, реакционная способность и применение.....  | 13 |
| 1.2. Низко- и гиперкоординированные производные кремния и германия.....  | 15 |
| 1.2.1. Основные сходства и различия химии производных германия и кремния с химией производных углерода.....  | 15 |
| 1.2.2. Комплексообразование в химии соединений кремния и германия пониженной и классической валентности.....   | 17 |
| 1.2.2.1. Комплексообразование в химии силиленов и гермиленов.....  | 17 |
| 1.2.2.2. Гиперкоординированные производные германия и кремния.....   | 35 |
| 1.3. Заключение по литературному обзору.....   | 45 |
| 2. Обсуждение результатов.....   | 46 |
| 2.1. Комплексы силиленов с малыми молекулами: получение, идентификация и характеристика методом матричной изоляции и ИК-спектроскопии.....                             | 46 |
| 2.1.1. Взаимодействие дихлорсилилена с диоксидом углерода.....   | 47 |
| 2.1.2. Взаимодействие дихлорсилилена с ацетиленом.....   | 60 |
| 2.1.2.1. Комплексы $\text{SiCl}_2$ с ацетиленом.....   | 62 |
| 2.1.2.2. Фотоиндуцируемые превращения комплексов $\text{SiCl}_2$ с ацетиленом. Образование лабильного дихлорсилирена и дихлорсилилацетилена.....                       | 75 |
| 2.1.2.3. Термическая реакция $\text{SiCl}_2$ с ацетиленом.....   | 82 |

|  |     |
|--|-----|
| 2.2. Влияние комплексообразования гермиленов с основаниями Льюиса на физико-химические параметры их окислительного присоединения (на примере реакции гермилена Лапперта с дифенилдисульфидом)..... | 90  |
| 2.3. Новые комплексные соединения Ge(IV) и каталитическое влияние N-доноров на их редокс-поведение.....  | 96  |
| 3. Экспериментальная часть.....  | 108 |
| 3.1. Техника эксперимента с использованием метода матричной ИК-спектроскопии (к разд. 2.1.).....   | 108 |
| 3.1.1. Техника эксперимента с использованием метода матричной ИК-спектроскопии.....  | 108 |
| 3.1.2. Квантово-химические расчеты, сопровождавшие эксперименты с использованием метода матричной ИК-спектроскопии.....  | 112 |
| 3.1.3. Данные, полученные в ходе теоретического исследования системы $\text{SiCl}_2 + \text{CO}_2$ .....   | 113 |
| 3.1.4. Исходные данные, полученные в ходе экспериментального и теоретического исследования системы $\text{SiCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ .....  | 150 |
| 3.2. Техника эксперимента с комплексами гермилена Лапперта (к разд. 2.2.).....   | 189 |
| 3.3. Техника эксперимента по катехолатам германия (к разд. 2.3.).....  | 196 |
| Заключение и выводы.....   | 209 |
| Список сокращений.....   | 212 |
| Список литературы.....   | 213 |

## Введение

**Актуальность.** Органическая химия – химия соединений углерода – в настоящее время является одной из наиболее развитых, обширных и практически важных научных областей. В классический период своего развития она была полностью представлена производными четырехвалентного углерода, однако в середине XX века возникло и стало быстро развиваться направление, связанное с исследованием реакций двухвалентных соединений – карбенов, получивших особенное значение начиная с 90-х годов, когда появились подходы к получению их стабильных представителей. В настоящее время стабильные карбены находят разнообразное применение, в первую очередь в каталитических реакциях, что связано в том числе с их активностью как кислот Льюиса.

При этом химия стабильных двухвалентных производных родственных углероду элементов 14 группы Периодической системы – кремния и германия – возникло даже раньше, что связано с относительно более высокой устойчивостью силиленов и гермиленов по сравнению с карбенами. В настоящее время интенсивно развивается область катализа аналогами карбенов в различных практически значимых процессах, что в первую очередь направлено на поиск альтернативы использованию в них токсичных переходных металлов, поскольку производные кремния и германия как правило менее токсичны.

С точки зрения влияния структуры на реакционную способность важнейшим качеством силиленов и гермиленов, как и в случае с карбенами, является их способность выступать мощными акцепторами электронной пары. Важно, что в отличие от углерода, производные тетравалентного кремния и германия также являются эффективными кислотами Льюиса. Это позволяет осуществлять поиск их применений в каталитических реакциях, что является достаточно новым направлением в современной химии. Кроме того, специфика строения донорно-акцепторных связей, образуемых производными

аналогов углерода позволяет, создавать на их базе новые классы материалов, в частности полупроводниковых, в том числе для светоизлучающих устройств, молекулярных проводов, машин, мускулов, других редокс-переключаемых систем.

Таким образом, ключевым свойством, имеющим фундаментальное значение и определяющим интенсивное развитие подходов к практическому применению производных аналогов углерода пониженной и классической валентности, является их способность к взаимодействию с основаниями Льюиса. Вместе с тем, основные закономерности такого комплексообразования все еще недостаточно изучены. Даже для ряда простейших систем аналог карбена - основание Льюиса нет прямых экспериментальных свидетельств о комплексообразовании и его особенностях, не изучено влияние доноров электронной пары на окислительное присоединение аналогов карбенов и на физико-химические свойства соединений тетракоординированного кремния и германия.

**Целью работы** являлось:

- исследование взаимодействия (комплексообразования и механизма последующих реакций) одного из простейших силиленов – дихлорсилилена  $:\text{SiCl}_2$ , с малыми молекулами-основаниями Льюиса (углекислым газом  $\text{CO}_2$  и ацетиленом  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ) методом матричной ИК-спектроскопии;

- установление влияния N-, O-, S- и P-доноров электронной пары на потенциал окисления стабильного гермилена, а именно гермилена Лапперта  $:\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ , а также на кинетику модельной реакции его окислительного присоединения, а именно внедрения в связь сера-сера дифенилсульфида  $\text{PhS-SPh}$ ;

- получение и комплексное исследование структуры и редокс-поведения комплексов тетравалентного (производных с 1,2-диолами) германия и N и O-донорами, влияния комплексообразования на потенциалы окисления и

восстановления, зазор ВЗМО/НСМО, электронные спектры и спектры флуоресценции, термическую стабильность и пр., а также поиск их возможного применения в качестве нового класса полупроводниковых материалов.

**Научная новизна** полученных результатов состоит в том, что впервые осуществлена прямая спектроскопическая регистрация комплексов силиленов ( $:\text{SiCl}_2$ ) с  $\text{CO}_2$  и алкинами ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ), исследованы механизм и продукты последующих за комплексообразованием реакций. На примере реакции внедрения в связь S-S дифенилдисульфида впервые показано, что все N-, O-, S- и P-доноры (15 примеров), образующие комплексы с модельным гермиленом  $:\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ , увеличивают скорость его окислительного присоединения. Сопоставление констант скорости этих реакций с потенциалами окисления комплексов показало их корреляцию на качественном уровне, что связано с тем, что в обоих случаях под влиянием основания Льюиса происходит подъем уровня ВЗМО гермилена. Впервые получены и исследованы электрохимически комплексы катехолатов германия и оснований Льюиса, являющихся биологически и физиологически активными соединениями (витамины и участники метаболизма), а именно никотиновой кислотой, никотинамидом и изониазидом. Показано, что комплексообразование может приводить к снижению потенциалов восстановления более, чем на 1 В или более 20 ккал/моль. Синтезированы и охарактеризованы, в том числе рентгеноструктурно, *бис*-катехолатные комплексы германия и N,N'-бидентантных оснований Льюиса, а именно бипиридина и фенантролина. Показано, что фрагментом, на котором располагается НСМО комплекса, является лигандная часть, а ВЗМО – катехолатная, величина зазора между граничными орбиталями составляет порядка 2 эВ. Установлено, что данные соединения высокостабильны термически и не показывают признаков плавления и разложения вплоть до температур  $\sim 450$  °С. Впервые получены *трис*-катехолатные производные

германия с 2,3-дигидроксиафталином и 2,3-дигидроксифеназином, физико-химические свойства которых были исследованы электроаналитическими методами, электронной и флуоресцентной спектроскопией и другими методами.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что новые удобные подходы к конверсии малых молекул, в том числе CO<sub>2</sub>, представляют один из наиболее существенных вызовов, стоящих перед современной наукой, и одним из потенциально эффективных направлений здесь является использование производных элементов 14-й группы пониженной валентности. В свою очередь, ключевой реакцией их интенсивно развиваемого применения в катализе является окислительное присоединение, и в данной работе показано, что его скорость может быть увеличена с использованием оснований Льюиса. Полученные комплексы катехолатов германия и оснований Льюиса, являющихся биологически и физиологически активными соединениями, вследствие своей способности к очень легкому восстановлению и безопасности использования перспективны в безгалогенной и экологически безопасной конверсии германия. Синтезированные *бис*-катехолатные комплексы германия и N,N'-бидентантных оснований Льюиса имеют полупроводниковые свойства, упорядоченную слоистую структуру и чрезвычайно стабильны термически, что делает их перспективными материалами. Наконец, *трис*-катехолатные производные германия с 2,3-дигидроксиафталином и 2,3-дигидроксифеназином при исследовании коллегами в Лаборатории функциональных материалов для электроники и медицины ИПХФ РАН показали полезные свойства в качестве добавок в состав электрон-транспортных слоев перовскитных солнечных батарей.

**Положения, выносимые на защиту.** На защиту выносятся следующие результаты работы.

1. Структура и спектральные характеристики комплекса  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Комплекс фололабилен, но его превращение в силанон  $\text{O}=\text{SiCl}_2$  и  $\text{CO}$  в условиях матриц обратимо, при этом устанавливается фотохимическое равновесие, которое сильно смещено в сторону исходного комплекса.

2. Структура и спектральные характеристики комплекса  $\text{SiCl}_2$  и ацетилена. Под действием облучения в данном комплексе происходит как внедрение силилена по  $\text{C}-\text{H}$ , так и присоединение по  $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи ацетилена, в то время как единственным первичным продуктом термической реакции является продукт присоединения по  $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи.

3. Все N-, O-, S- и P-доноры (15 примеров), образующие комплексы с модельным гермиленом  $:\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ , увеличивают скорость его окислительного внедрения в дифенилдисульфид, а также снижают потенциалы окисления, причем эти два параметра коррелируют на качественном уровне.

4. Комплексы катехолатов германия с никотиновой кислотой, никотинамидом и изониазидом чрезвычайно легко восстанавливаются электрохимически по сравнению с исходными соединениями. Электрофорной частью при этом является N-донорный фрагмент, с которого германий как Льюисовский кислотный центр оттягивает электронную плотность настолько сильно, что восстановление комплекса облегчается свыше, чем на 1 В или более 20 ккал/моль, что отражает соответствующее увеличение доступности НСМО и реакционной способности при взаимодействии с нуклеофилами.

5. В бис-катехолатных комплексах германия с бипиридином и фенантролином структурным фрагментом, на котором располагается НСМО комплекса является лигандная часть, а ВЗМО – катехолатная. При этом германий, хотя и оказывается лишенным граничных молекулярных орбиталей, выполняет ключевую роль в их формировании, сильно снижая энергию НСМО и значительно повышая уровень ВЗМО, позволяя добиться величины зазора



между граничными орбиталями порядка 2 эВ, что типично для многих используемых на практике полупроводников. Соединения кристаллизуются, образуя упорядоченные слои за счет межмолекулярных взаимодействий, в частности стэкинга, и высокостабильны термически, не плавятся и не разлагаются вплоть до температур ~ 450 °С.

6. *Трис*-катехолатные производные германия с 2,3-дигидрокси-нафталином и 2,3-дигидрокси-феназином способны к интенсивной флуоресценции, что в совокупности с полупроводниковыми свойствами делает их перспективными материалами для светоизлучающих и других устройств.

**Публикации.** По результатам проведенных исследований опубликовано 4 статьи в международных журналах, а также 3 тезиса докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы были представлены на International conference "*Catalysis and Organic Synthesis*" ICCOS-2019 (Москва, 15-20 сентября 2019 г., стендовый доклад), III Школы-конференции для молодых ученых с международным участием «*Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы*» (Казань, 25-28 октября 2021 г., стендовый доклад) и *XXII International Symposium on Homogeneous Catalysis* XXII ISHC (24-29 июля 2022 г., Лиссабон, Португалия, устный доклад).

**Структура и объем работы.** Материал диссертации изложен на 238 страницах и состоит из списка сокращений, введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Библиографический список состоит из 190 наименований.

**Личный вклад автора.** Личный вклад соискателя заключается в получении, выделении и очистке всех обсуждаемых в диссертации материалов и соединений, регистрации их ЯМР-спектров, записи вольтамперных кривых,

съемке УФ-спектров и выполнении экспериментальной работы по матричной изоляции. Автор производил поиск, анализ и обобщение литературных данных, участвовал в постановке задач, обсуждении полученных результатов и написании статей.

*Автор искренне благодарит научного консультанта, научного руководителя, коллектив лаборатории и всех коллег, выступивших соавторами представленных в работе публикаций. Особую благодарность автор выражает к.х.н. М.Е. Миняеву и д.х.н. А.А. Корлюкову за съемку и обработку данных рентгеноструктурного анализа, н.с. В.М. Промыслову и д.х.н. А.А. Стариковой за квантовохимические расчеты, инж.-иссл. А.Н. Фахрутдинову за помощь в съемке спектров ЯМР, к.х.н. И.В. Крыловой и к.х.н. Е.Н. Николаевской за всестороннее содействие и поддержку в синтезе исследуемых объектов, к.х.н. А.Я. Акыевой за помощь в проведении электрохимических экспериментов и обработке полученных результатов, а также д.х.н. Е.В. Третьякову и к.х.н. Л.В. Михальченко за ценные советы сделанные при написании работы.*

## 1. Литературный обзор. Низко- и гиперкоординированные производные элементов 14-й группы: сходства, различия и участие в комплексообразовании с основаниями Льюиса

Среди всех элементов Периодической системы возможно наиболее ярким и значимым является углерод. Комплекс его некоторых, простых самих по себе, свойств, позволяет выделить его химию не только в самостоятельный, но и в наиболее объемный раздел современной химической науки, а именно в органическую химию. Среди типичных и общеизвестных его особенностей можно выделить стабильность связей атомов углерода с водородом, а также между собой – катенацию, в том числе с возможностью образовывать цепочки любой длины. В классический период развитие органической химии определял и сформулированный более, чем полтора века назад Ф.А. Кекуле принцип «углерод в органических соединениях всегда четырехвалентен». В настоящее время это скорее тенденция, чем ограничение, и вслед за открытием в середине XX века процессов, интермедиатами которых являются производные углерода пониженной валентности (дихлоркарбен, Дж. Хайн, 1950 г. [1]), в последние три десятилетия интенсивно развивается химия стабильных производных двухвалентного углерода (Ардуэнго, 1991 г. [2]). Стабильные карбены уже получили многочисленные применения на практике, в первую очередь в катализе.

В Периодической таблице углерод возглавляет 14-ю группу, образованную кроме него кремнием, германием, оловом и свинцом. В соответствии с периодическим законом можно допустить, что химия этих элементов должна копировать химию углерода и являться специфическим дополнением или даже разделом органической химии. В значительной мере это так, этим элементам действительно свойственны основные особенности химического поведения производных углерода. Однако с рядом различий, усиливающихся по мере увеличения массы элемента. Так, склонность к

катенации у этих элементов выражена хуже, цепочки менее стабильны и уязвимы, например, к окислению, но и при их образовании в связи со спецификой строения более сложной электронной оболочки появляется отсутствующая у углерода способность к  $\sigma$ -сопряжению [3] [4] [5]. В отличие от углерода, все остальные элементы 14-й группы обладают более низкой электроотрицательностью, чем у водорода, [6] и если все C-H-соединения являются в большей или меньшей степени кислотами Бренстеда, т.е. донорами протона, то Si-H- и пр. проявляют противоположные кислотам свойства, т.е. при разрыве связи могут отщеплять гидрид-анион.

Два электронных уровня (*s* и *p*) углерода ограничивают его внешнюю оболочку восемью электронами, что является большим формальным ограничением для его гипервалентной химии. Соединения пятивалентного углерода известны [7] [8] [9] [10] [11], однако образование пяти эквивалентных связей является невозможным. Связывание в них происходит специфическим образом, три «классических»  $2s, 2e$ -связи образуют три  $sp^2$ -гибридизованные орбитали углерода, а еще две формируются при  $3s, 2e$ - или  $3s, 4e$ -взаимодействии оставшейся *p*-орбитали [12]. При этом наличие *d*-орбиталей у аналогов углерода снимает ограничение, диктуемое октетным правилом и делает возможной  $sp^3d$ - и  $sp^3d^2$ -гибридизацию, и образование пяти- и шестивалентных производных с «классическими» двухцентровыми связями (например,  $SiF_6^-$ ). Кроме того, образование таких производных не только характерно, но и типично, более того является стабилизирующим фактором, что делает химию элементов 14-й группы отличных от углерода намного более разнообразной.

Наконец, как и для углерода, для остальных элементов 14-й группы возможно образование соединений пониженной валентности, в частности аналогов карбенов – металиленов. Более того, они относительно более стабильны. Данные соединения в основном состоянии являются синглетными, т.е. одновременное наличие электронной пары и свободной орбитали, что

делает их одновременно кислотами и основаниями Льюиса [13], придает в способности к комплексообразованию свойства подобные переходным металлам, и обуславливает интенсивное развитие их химии как перспективное для катализа.

Более подробно перечисленные особенности будут рассмотрены в данном литературном обзоре.

## 1.1. Карбены: история, получение, реакционная способность и применение

Карбены – это производные углерода, в которых он имеет валентность II. Простейшие представители данного класса крайне неустойчивы, но в качестве интермедиатов участвуют в ряде реакций, в частности: циклопропанировании алкенов по Кижнеру [14], получении изонитрилов по Гофману [15] и пр. Прекурсорами карбенов в синтезе могут являться хлороформ при кипячении над щелочью для получения  $\text{CCl}_2$  [16], diazometan [17]  $\text{CH}_2\text{N}_2$  для получения  $\text{CH}_2$  (необходимо отметить, что даже его раствор в дихлорметане, в чистом виде слишком реакционноспособен и потому взрывоопасен). Формально карбеновую структуру как одну из резонансных форм имеют изонитрилы, что объясняет их способность вступать в реакции 1,1-присоединения [18].

Стабильные карбены были выделены в индивидуальном виде лишь к концу XX века [2]. В частности, N-гетероциклические карбены (NHC, карбены Ардуэнго, (Схема 1)) впервые были получены в 1991 г. и в настоящее время получили широкое распространение в ряде процессов [19]. В частности, они нашли практическое применение в составе каталитических систем. Так, используемый в реакциях метатезиса олефинов катализатор Граббса [20], содержит карбеновый фрагмент.

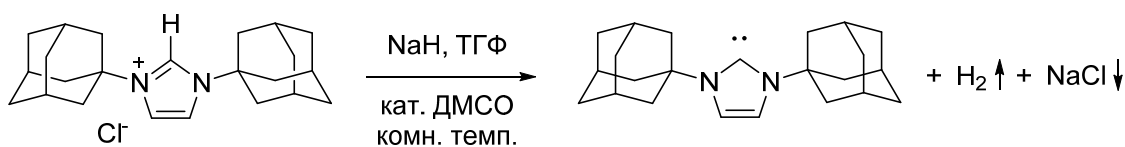


Схема 1. Получение карбена Ардуэнго – первого стабильного карбена.

Реакционная способность карбенов определяется их электронным строением. Карбены могут существовать в двух основных состояниях: синглетном и триплетном (Рисунок 1) [21]. Синглетные карбены имеют и неподеленную электронную пару, и вакантную орбиталь. Атом углерода, имея  $sp^2$ -гибридизацию.

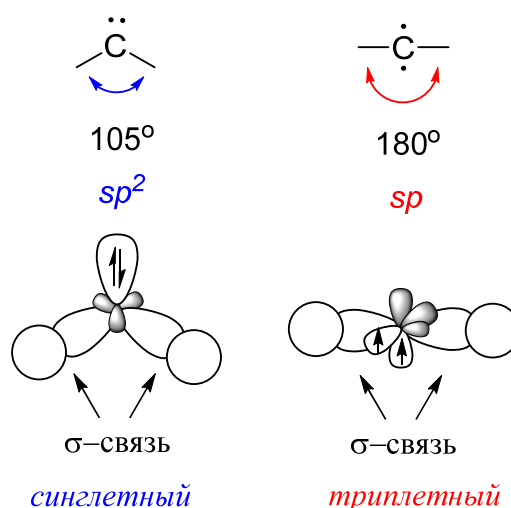
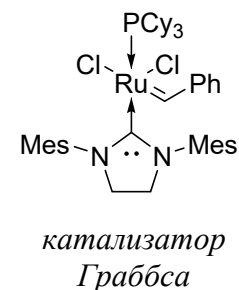


Рисунок 1. Строение синглетных и триплетных карбенов.

Например, метилен является типичным триплетным карбеном [22], имеет  $sp$ -конфигурацию, является бирадикалом и склонен вступать в радикальные реакции. Данная конфигурация в случае метилена более выгодна, что нашло экспериментальное подтверждение при ЭПР-исследовании [23]. Однако для галогенкарбенов (в первую очередь  $:CCl_2$ ), напротив, именно синглетное состояние является наиболее устойчивым [24], но это обусловлено в первую очередь возможностью существования илидных изомерных форм (Схема 2). Кроме того, на то, какое состояние для карбена будет предпочтительным, синглетное или триплетное, влияние оказывает еще ряд

факторов, в частности, объемные заместители препятствуют образованию  $sp^2$ -состояния [23]. При этом триплетное состояние становится предпочтительнее.

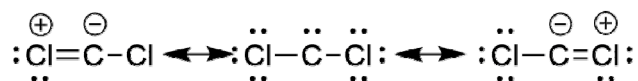


Схема 2. Стабилизация синглетного дихлоркарбена.

Специфика реакционной способности синглетных и триплетных карбенов ярко проявляется в одной из наиболее важных реакций, где их применяют – циклопропанировании алкенов [14]. Если синглетный карбен отличает согласованное присоединение к кратной связи, сопровождающееся образованием только одного стереоизомерного замещенного циклопропана, то при присоединении триплетного карбена интермедиатом выступает бирадикал, способный к свободному вращению вокруг разорванной кратной связи, что приводит к образованию в конечном итоге двух стереоизомеров (Схема 3).

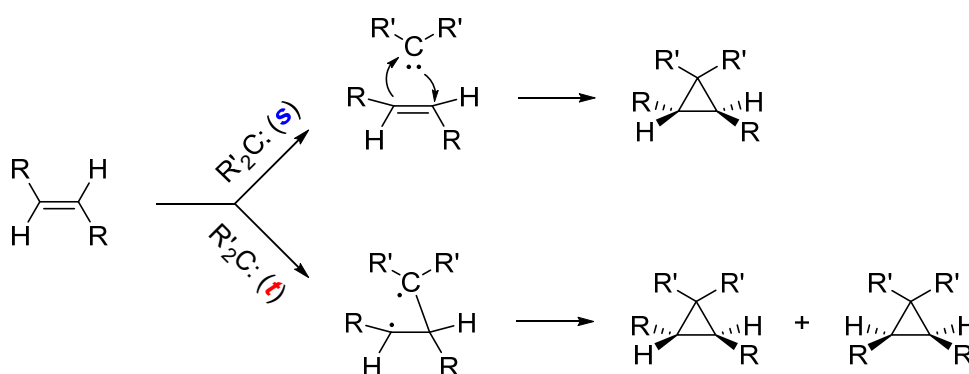


Схема 3. Стереоселективность реакции циклопропанирования алкенов синглетными и триплетными карбенами.

## 1.2. Низко- и гиперкоординированные производные кремния и германия

### 1.2.1. Основные сходства и различия химии германия и кремния с химией углерода

Силаны впервые были получены еще в XIX веке, и уже в 1902 г. Анри Муассан выделил и охарактеризовал дисилан и трисилан [25]. Однако

обнаружилось, что они как термически нестабильны (при нагревании возможно разложение до Si), так и неустойчивы к действию воды и воздуха. Причиной было то, что связь Si-H не только значительно слабее C-H, но и имеет противоположное распределение электронной плотности. В то же время связь Si-C в молекулах достаточно прочная, и силаны, не имеющие связей Si-H и Si-Hal устойчивы. Например, триметилсилильная группа является защитной и может быть снята только действием F<sup>-</sup>, переводящего ее в достаточно стабильный Me<sub>3</sub>SiF [26]. Для соединений германия картина схожая: связь Ge-Cl в отсутствие объемных близлежащих заместителей (GePh<sub>3</sub>Cl) легко гидролизуется на воздухе, связь Ge-H при нагреве при доступе воздуха окисляется до Ge-OH / Ge-O-Ge [27]. Однако связи Ge-C также достаточно стабильны.

Как и углерод, кремний и германий также способны образовывать  $\sigma$ -связи между атомами, однако такие олигомеры стабильны лишь для коротких M-M-цепочек, так как с ростом длины цепи значительно падает термическая стабильность. С другой стороны, при наличии заместителей при атомах кремния в цепочке ее прочность оказывается выше [28]. Олиго- и полисиланы представляют интерес в силу важного их отличия от алканов и полиэтилена: за счет  $\sigma$ -сопряжения по связям Si-Si и Ge-Ge электроны делокализованы и легко переходят со своих орбиталей на вакантные орбитали соседних атомов. [29]

Вслед за ненасыщенными производными углерода, образование двойных и тройных кратных связей Si-Si и Ge-Ge также возможно, но такие производные еще менее стабильны [30]. Кроме того, строение дитетреленов и дитетрелинов значительно отличается от их углеродных производных (Схема 4). Так, соединения с двойной связью существуют в равновесии с соответствующими тетреленами (равновесие смещено в сторону тетреленов для объемных заместителей) [31] [32]. Дитетрелины, в отличие от алкинов, не образуют *sp*-конфигурацию, а предпочтительной является *sp*<sup>2</sup>+делокализация



электронных пар, в результате чего молекула не линейна, а имеет транс-конфигурацию и подобна илиду [31] [33] [34]. За счет этого дитетрелины крайне реакционноспособны в растворе и легко изомеризируются в циклодисилены.

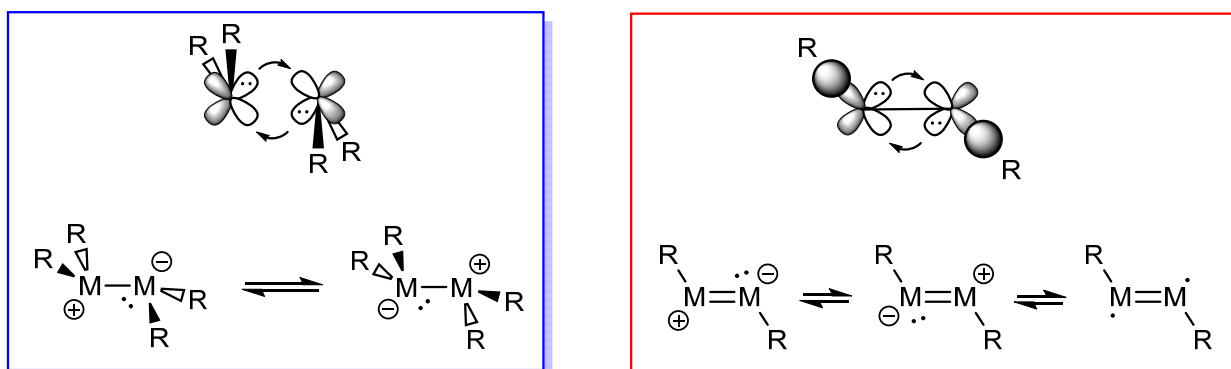


Схема 4. Структурные формы дитетреленов и дитетрелинов ( $M = Si, Ge$ ) [31].

В отличие от углерода, соединения четырехвалентного кремния и германия, как было сказано выше, способны к дополнительной координации. Комплексообразование является важнейшим разделом химии кремниевых и германиевых аналогов карбенов – силиленов и гермиленов. В связи с тем, что эти области являются основными направлениями данной диссертационной работы, ниже они будут рассмотрены отдельно.

## 1.2.2. Комплексообразование в химии соединений кремния и германия пониженной и классической валентности

### 1.2.2.1. Комплексообразование в химии силиленов и гермиленов

Силилены [35] [36] и гермилены [37] [38] [39], производные двухвалентных кремния и, соответственно, германия, являются важными классами соединений. В противоположность самим карбенам, практически все эти аналоги карбенов в основном электронном состоянии синглетны (до настоящего времени экспериментально получены всего несколько триплетных силиленов [36]). Синглетное состояние силиленов и гермиленов характеризуется наличием локализованных на силиленовом (гермиленовом)

центре свободной *p*-орбитали и дважды заполненной  $\sigma$ -орбитали (неподеленной электронной пары, НЭП), что определяет потенциальную способность этих соединений выступать как в качестве оснований, так и в качестве кислот Льюиса. За счет НЭП силилены и гермилены способны образовывать комплексы с переходными металлами (см., например, [40] [41]). Благодаря свободной *p*-орбитали эти аналоги карбенов способны образовывать комплексы с различными основаниями Льюиса, к числу которых относится, в частности, многие органические соединения. Интерес к этим комплексам, в которых силилены и гермилены выступают в качестве кислот Льюиса, возник довольно давно и сохраняется до сих пор.

Первые данные о способности силиленов и гермиленов образовывать комплексы с основаниями Льюиса относятся еще к середине прошлого века и основаны на получении стабильных комплексов дигалогенсилиленов и дигалогенгермиленов. При разработке метода синтеза и исследовании физико-химических и химических свойств стабильного  $\text{GeF}_2$  (только  $\text{GeI}_2$  и  $\text{GeF}_2$  являются стабильными соединениями в ряду  $\text{EHal}_2$ ,  $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$  [42]) было обнаружено, что из эфирного раствора этого гермилена медленно выпадает осадок его эфирата, который, однако, нестабилен, и при удалении эфира в вакууме полностью разлагается до исходного  $\text{GeF}_2$  [43]. Первый действительно стабильный (весьма стабильный даже на воздухе) комплекс гермиленов – диоксановый комплекс  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Cl}_2\text{Ge} \cdot \text{Diox}$  – был получен количественно при взаимодействии трихлоргермана,  $\text{HGeCl}_3$ , с диоксаном [44] (Схема 5). Его структура установлена рентгеноструктурным анализом [45]. Комплекс  $\text{Cl}_2\text{Ge} \cdot \text{Diox}$  вступал в реакции, типичные для свободного  $\text{GeCl}_2$  [46], и, таким образом, являлся удобной заменой различных предшественников лабильного  $\text{GeCl}_2$  в химических синтезах. Как результат,  $\text{Cl}_2\text{Ge} \cdot \text{Diox}$  нашел широкое синтетическое применение. В частности, синтез многих стабильных гермиленов базируется на использовании этого комплекса в качестве исходного соединения [47]. Заменой диоксанового лиганда из  $\text{Cl}_2\text{Ge} \cdot \text{Diox}$  был

получен ряд других комплексов  $\text{GeCl}_2$  с различными сильными основаниями, содержащими в качестве основных центров атомы N, P, As, S, O, а также удалось получить комплекс  $\text{Br}_2\text{Ge}\cdot\text{PPh}_3$  [48]. Все эти комплексы оказались менее прочны, чем  $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{Diox}$ .

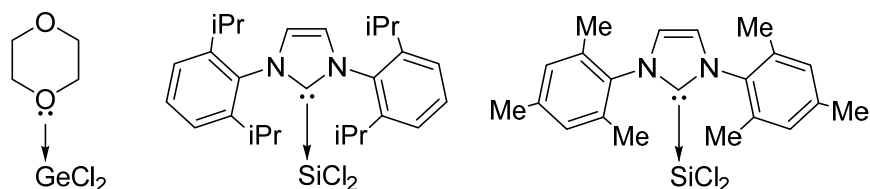


Схема 5. Используемые в кремний- и германийорганическом синтезе комплексы гермиленов и силиленов.

Несколькими годами позже был получен первый стабильный комплекс  $\text{SiCl}_2$  с двумя молекулами 2,2'-дипиридила [49], охарактеризованный в том числе с помощью рентгеноструктурного анализа. Этот комплекс, однако, оказался не столь привлекателен с синтетической точки зрения как  $\text{Cl}_2\text{Ge}\cdot\text{Diox}$ . Лишь недавно получены удобные для синтетических применений комплексы  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{NHC}$  (Схема 5), где NHC - 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден или 1,3-димезитилимидазол-2-илиден – стабильные карбены, выступающие в качестве оснований [50].

Дальнейшее развитие представлений о способности образования силиленами и гермиленами комплексов с основаниями Льюиса в течение нескольких десятилетий было связано в основном с изучением химических превращений этих аналогов карбенов. Одновременно, при использовании различных спектроскопических методов было зарегистрировано довольно большое число лабильных комплексов с основаниями Льюиса, основным центром которых являются такие гетероатомы, как O, S, N, P, а также галогены (Hal), т.е., с сильными или умеренно сильными основаниями. Вопросы образования таких комплексов также привлекли внимание теоретиков. Полученные к началу текущего века данные обобщены в обзоре [51], спектроскопические характеристики лабильных комплексов собраны в обзорах [52] [53].

Участие комплексов силиленов в химических превращениях предполагалось во многих работах [51]. В ряде случаев были получены веские экспериментальные подтверждения сделанным предположениям. Кратко остановимся на таких исследованиях.

Получение продуктов циклоприсоединения [51] при реакциях  $\text{SiMe}_2$  (генерированного фотохимически из додекаметилциклогексасилана) с адамантаном (Схема 6) объяснено реакциями димеризации промежуточно образующегося комплекса  $\text{SiMe}_2$  с адамантаном, который, вероятно, находится в равновесии с соответствующими силаоксираном, и его 1,3-диполярного циклоприсоединения к адамантану. Подобные комплексы позже были зарегистрированы методом УФ-спектроскопии в углеводородных матрицах как при генерировании силилена в присутствии карбонильного соединения, так и при фотолизе соответствующего стабильного силаоксирана, при этом отсутствие ЭПР-сигналов указывало на то, что основным электронным состоянием комплексов является синглетное состояние [54].

При изучении кинетики реакции внедрения  $\text{SiMe}_2$  (генерированного фотохимически из додекаметилциклогексасилана) в О-Н-связи серии спиртов в различных растворителях обнаружено, что в ТГФ и диэтиловом эфире реакционная способность  $\text{SiMe}_2$  ниже, а его селективность (в соответствии с принципом повышения селективности при понижении реакционной способности реагирующего соединения) выше (реакция с менее стерически затрудненными спиртами эффективнее), чем в углеводородах, что было объяснено образованием комплексов силилена с эфирами [55]. Эти данные указывают на принципиальную возможность управления реакционной способностью аналогов карбенов с помощью реакции комплексообразования.

При взаимодействии  $\text{SiMe}_2$ , генерированного термически из гексаметилсилациклопропана, с гидридом тантала [51] наряду с целевым продуктом внедрения силилена в Та-Н-связь, наблюдалось образование

значительных количеств побочного продукта – октаметилдисилациклобутана – продукта внедрения  $\text{SiMe}_2$  в предшественник. Выход побочного продукта удалось в значительной степени подавить при добавлении в реакционную смесь триметилфосфина, триэтиламина или ТГФ. Данное влияние также связали с образованием комплексов, проявляющих большую селективность, чем сам силилен.

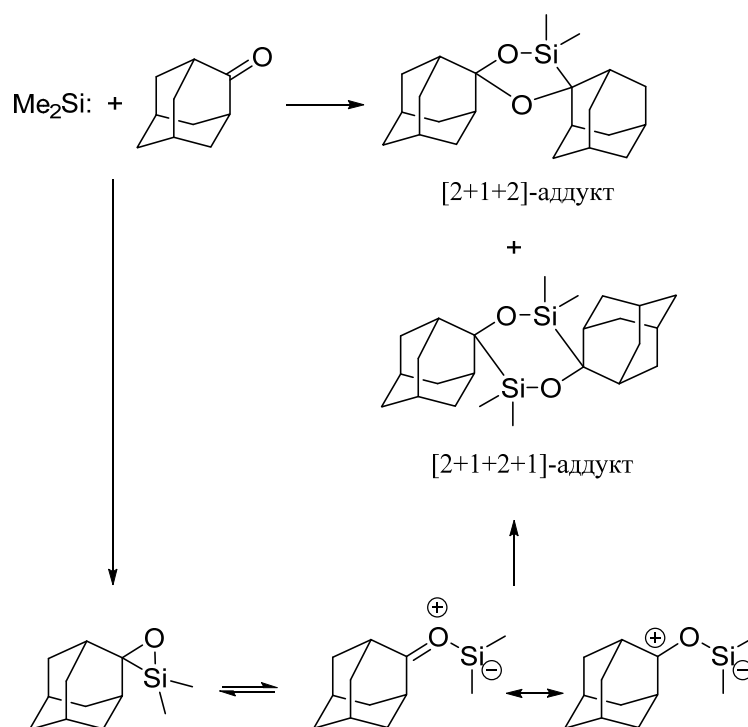


Схема 6. Атака силиленом карбонила с последующим циклоприсоединением на примере адамантанона. [51]

Прямое спектроскопическое подтверждение существования комплексов с аминами, фосфинами, простыми эфирами и тиоэфирами на примере  $\text{SiMe}_2$  было получено методом УФ-спектроскопии в углеводородных матрицах несколько позже [56] [57]. Впоследствии этим методом было зарегистрировано довольно большое число комплексов различных силиленов с соединениями перечисленных классов [58] [59] [60].

Фенил(триметилсилил)силилен реагирует с алкилхлоридами согласно (Схема 7) [51] с образованием только продукта внедрения в связь C-Cl в случае первичных алкилхлоридов, продукта внедрения и продукта отщепления

силиленом HCl от алкилхлорида в случае вторичных алкилхлоридов и только продукта отщепления HCl в случае третичных алкилхлоридов. Авторы заключили, что выбор направления реакции определяется на стадии образования первичного лабильного аддукта, в качестве которого был предложен комплекс силилена с алкилхлоридом.

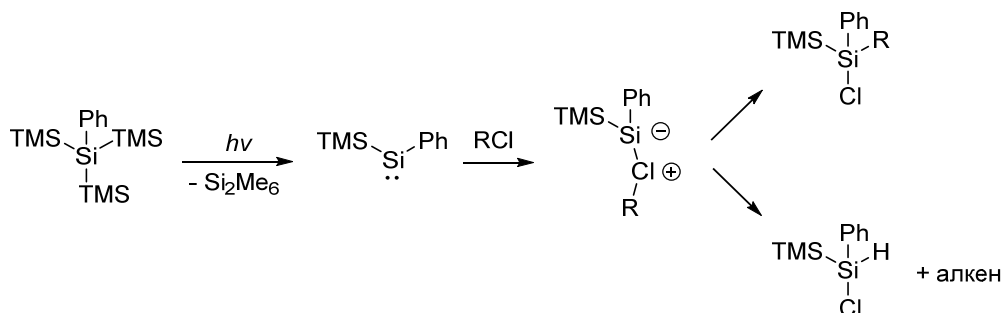


Схема 7. Внедрение силилена по связи C-Cl.

Аналогичным образом, заключения об образовании лабильных комплексов короткоживущих гермиленов с рядом сильных оснований были сделаны на основе данных об увеличении времени жизни гермиленов в присутствии таких оснований и замедлении тех или иных типичных реакций этих гермиленов [61]. Данные об относительной стабильности пиридиновых комплексов позволили оценить электроотрицательность атома Ge в ряду  $GeHal_2$ . Образование комплексов аналогов карбенов со спиртами и алкилгалогенидами предполагалось в качестве начальной стадии реакции внедрения аналогов карбенов в связи O-H и C-Hal [62].

Перечисленные выше и ряд других экспериментальных результатов, предполагавших образование комплексов силиленов и гермиленов с основаниями Льюиса, [51] [61] поставили задачу получения прямых спектроскопических доказательств существования таких комплексов. Наиболее популярным методом стабилизации и регистрации лабильных комплексов явился метод УФ-спектроскопии в углеводородных матрицах (в углеводородных стеклах). В рамках данного метода, подходящий предшественник аналога карбена растворялся вместе с добавками основания

Льюиса в подходящем углеводороде, раствор замораживался при азотной температуре и подвергался фотолизу. В качестве углеводородов обычно использовали 3-метилпентан (3-MP) образующий жесткую матрицу, или его смесь с изопентаном (IP) матрица такой смеси была нежесткая, изолированные в такой матрице молекулы могли диффундировать уже при температуре жидкого азота и взаимодействовать друг с другом. При фотолизе жестких матриц наблюдали образование свободных силиленов или гермиленов из предшественников, а образование комплексов происходило при отогреве таких матриц. При фотолизе нежестких матриц комплексы, обычно, регистрировались сразу после фотолиза.

Некоторые из работ, посвященные исследованию комплексов методом УФ-спектроскопии в углеводородных матрицах, уже были процитированы выше [54] [56] [57]. Исчерпывающий список таких работ представлен в обзорах [52] [63], в которых приведен подробный анализ полученных результатов.

Успешное применение УФ-спектроскопии для прямого спектроскопического обнаружения комплексов связано с тем, что их образование существенно сказывается на положении характеристических полос поглощения аналогов карбенов, которые соответствуют n-p переходам (с n-орбитали, представляющей собой дважды заполненную орбиталь  $\sigma$ -типа, т.е., неподеленную электронную пару, локализованную на атоме Si или Ge, на p-орбиталь, локализованную на том же атоме) и, как правило, лежат в ближней УФ или видимой области. Основание донирует электроны на свободную p-орбиталь, что приводит к повышению энергии n-p перехода и гипсохромному сдвигу полосы поглощения аналога карбена (до нескольких сотен нм) [52] [63]. Это справедливо для подавляющего большинства экспериментально зарегистрированных комплексов силиленов и гермиленов с основаниями Льюиса. Вместе с тем, при координации  $\text{SiMe}_2$  и  $\text{SiMe}_2$  с 1,1,3,3-тетраметил-2-инданоном (но не с его тиа-аналогом) наблюдался батохромный сдвиг полос

поглощения этих силиленов [54]. Аналогично, к батохромному сдвигу полосы n-p-перехода приводило образование комплексов GeMes<sub>2</sub> с адамантантионом [64] и ди-трет-бутилтиокетеном [65], а также GeMe<sub>2</sub> и GePh<sub>2</sub> с ди-трет-бутилтиокетеном [65]. Причины, приводящие к батохромному смещению полос аналогов карбенов при образовании этих комплексов, остаются неясными. Интересно отметить, что π-электронодонорные заместители в силилене существенно ослабляют сдвиг максимума поглощения при образовании комплексов с основаниями Льюиса [58], что было объяснено внутримолекулярной стабилизацией силиленового центра за счет взаимодействия его p-орбитали с НЭП соседних гетероатомов, приводящей к уменьшению его электрофильности и ослаблению комплексов. Иными словами, гетероатомы, непосредственно связанные с активным центром аналога карбена, препятствуют координации этого центра с гетероатомом внешнего основания.

В целом, методом УФ-спектроскопии в углеводородных матрицах было доказано существование комплексов различных силиленов и гермиленов с простыми эфирами, тиоэфирами, спиртами, аминами, фосфинами, алкилгалогенидами, карбонильными и тиокарбонильными соединениями и СО [52] [63].

В ряде случаев при отогреве матриц комплексы превращались в валентно-насыщенные продукты взаимодействия аналога карбенов с субстратом. Так, отогрев матриц, содержащих комплексы SiMes<sub>2</sub> с 1,1,3,3-тетраметил-2-инданоном или 1,1,3,3-тетраметил-2-инданотионом, приводил к соответствующим силаоксирану и силатирану, а комплекс SiMes<sub>2</sub> с диизопропилкетеном изомеризовался в силиловый эфир соответствующего енола [54]. Комплексы GeMes<sub>2</sub> с аллилхлоридом и аллилэтилсульфидом при отогреве матриц превращались в соответствующие продукты внедрения гермилена в связи C-Cl и C-S [66] [67]. Комплексы GeMes<sub>2</sub> с EtOH [39] и ряда арилзамещенных силиленов с ROH [58], R = Et, i-Pr, sec-Bu,



трансформировались в продукты внедрения в связи О-Н. Эти результаты можно рассматривать как первые прямые доказательства образования промежуточных комплексов силиленов и гермиленов на путях реакций их внедрения в простые связи С-Сl, С-S и О-Н и присоединения к связям С=О и С=S.

Ряд комплексов силиленов и гермиленов с различными основаниями Льюиса удалось зарегистрировать также при использовании метода лазерного импульсного фотолиза (с регистрацией интермедиатов по их УФ-поглощению) в жидкой фазе в ходе кинетических измерений. Это - комплексы SiMe<sub>2</sub>, SiPh<sub>2</sub> и SiMes<sub>2</sub> с различными О- [68] [69] [70], N- [69] [71] [72], S- [69] [71] [73], Р- [69] [71] и галогенсодержащими [74] [75] основаниями, а также комплексы GeMe<sub>2</sub>, GePh<sub>2</sub> и GeMes<sub>2</sub> с различными О-, N-, S- и Р-содержащими основаниями. Была изучена кинетика дальнейших превращений зарегистрированных комплексов.

Еще одним мощным методом прямой спектроскопической регистрации лабильных интермедиатов химических превращений, включая лабильные комплексы, является метод матричной ИК-спектроскопии [52] [76] [77]. Метод заключается в изоляции интермедиата в жесткой матрице инертного газа (чаще всего Ar или других благородных газов) при гелиевых температурах (4 – 15 К) и регистрации ИК-спектров полученных матриц. Контролируемый отогрев матриц до температур, составляющих около 1/3 - 1/2 T<sub>пл</sub> матричного вещества, приводит к диффузии изолированных в матрице частиц и их взаимодействию с образованием соответствующих продуктов, что проявляется в изменении набора ИК-полос. Поскольку ИК-полосы матрично-изолированных веществ в отличие от полос, записанных в жидкой фазе, весьма узкие (типичная полуширина составляет несколько обратных см) и обычно не имеют вращательной структуры в отличие от газофазных спектров, то относительно небольшие смещения полос реактантов, наблюдаемые при образовании ими комплексов, хорошо заметны в ИК-спектрах.

Довольно большое число комплексов лабильных силиленов, а также ряда гермиленов с основаниями Льюиса, содержащими O-, N- и P-атомы или атомы галогенов в качестве гетероатомов зарегистрированы этим методом. В частности, первые лабильные комплексы аналогов карбенов по 14-й группе элементов, зарегистрированные спектроскопически, были зарегистрированы именно с помощью матричной ИК-спектроскопии. Это – комплексы  $\text{H}(\text{HO})\text{E}\cdot\text{OH}_2$ ,  $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$  [78] [79]. Они образовывались в матрицах Ar при реакциях атомарных Si и Ge с  $\text{H}_2\text{O}$  (а также, с HDO,  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  в случае Si) при повышенных концентрациях воды. Реакция атомарного кремния протекала самопроизвольно, но ускорялась при облучении матрицы светом с  $\lambda > 360$  нм. Реакция с атомарным германием протекала только при облучении матрицы светом с  $\lambda = 300 - 340$  нм. При меньших концентрациях воды происходило образование только соответствующих  $\text{HSiOH}$  и  $\text{HGeOH}$ . Длительный фотолиз приводил к превращению комплекса  $\text{H}(\text{OH})\text{Si}\cdot\text{OH}_2$  в  $\text{H}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  – продукт внедрения силилена в связь O-H фрагмента  $\text{H}_2\text{O}$ .

Комплексы охарактеризованы полосами в области колебаний  $\text{HSiOH}$  и  $\text{HGeOH}$ . При этом было отмечено повышение  $\nu(\text{E}-\text{H})$  и понижение  $\nu(\text{E}-\text{O})$  при комплексообразовании. Полос фрагмента  $\text{H}_2\text{O}$  в комплексах зарегистрировать не удалось, так как они были закрыты широкими интенсивными полосами избыточной воды, не участвующей в комплексообразовании.

Комплекс  $\text{H}_2\text{Ge}\cdot\text{OH}_2$  получен фотохимической реакцией  $\text{GeH}_4$  с озоном в матрицах Ar и охарактеризован ИК-спектром [80]. На основе экспериментов с изотопозамещенными реагентами (D,  $^{18}\text{O}$ ) было сделано предположение, что фрагмент  $\text{GeH}_2$  в комплексе содержит неэквивалентные атомы H, тогда как H-атомы во фрагменте  $\text{H}_2\text{O}$  эквивалентны. Последующие квантово-химические расчеты с использованием различных методов подтвердили это предположение [81]. Образование комплекса, как и в предыдущем случае, приводило к ослаблению связей Ge-H в гермилене, а также связей O-H в

молекуле воды. При фотолизе комплекс превращался в соответствующий продукт внедрения –  $\text{H}_3\text{GeOH}$ .

При взаимодействии атомарного кремния и диметилового эфира в аргоновых матрицах при высоких концентрациях последнего методами ИК- и УФ-спектроскопии зарегистрирован комплекс  $\text{Me}(\text{MeO})\text{Si}\cdot\text{OMe}_2$  [82]. При фотолизе он изомеризовался в  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$  – продукт внедрения силилена в связь O-C.

Несколько комплексов силиленов и гермиленов с галогенсодержащими субстратами были стабилизированы в низкотемпературных инертных матрицах и охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Комплексы  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiHF}$ ,  $\text{GeH}_2$  и  $\text{GeHF}$  с  $\text{HF}$  и их дейтерированные аналоги зарегистрированы при фотолизе Ar-матриц, содержащих  $\text{F}_2$  и  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiD}_4$ ,  $\text{GeH}_4$  или  $\text{GeD}_4$  [83]. Идентификация комплексов основывалась на результатах расчетов методом  $\text{HF/DZP}$ , и все обнаруженные комплексы были предположительно идентифицированы как комплексы, образующиеся за счет водородных связей. Однако, учитывая электрофильный характер данных простейших аналогов карбенов и, как следствие, их склонность к образованию донорно-акцепторных комплексов, правильность данной идентификации вызывает сомнения.

Образование комплексов между  $\text{SiHalMe}$  и соответствующими галогенметанами  $\text{MeHal}$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) зарегистрировано с использованием методов матричной ИК- и УФ-спектроскопии при изучении термических и фотохимических взаимодействий атомарного кремния с  $\text{MeHal}$  в матрицах Ar, ведущих к образованию силиленов  $\text{SiHalMe}$ , а также к  $\text{SiHal}_2\text{Me}_2$  через промежуточное образование комплексов при повышенных концентрациях  $\text{MeHal}$  в Ar-матрицах [84]. Комплексы  $\text{AlICl}$  и  $\text{AlIBr}$  с  $\text{SiCl}_2$  получены соконденсацией аллилгалогенидов и  $\text{SiCl}_2$ , генерированного пиролизом  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  в вакууме, в аргоновые матрицы и охарактеризованы ИК-спектрами. Фотолиз

этих комплексов также приводил к образованию соответствующих  $AllSiCl_2Hal$ ,  $Hal$ ,  $Cl$ ,  $Br$  [77]. Соконденсацией  $SiCl_2$  с  $HCl$  получен комплекс  $Cl_2Si \cdot ClH$ , превращавшийся при фотолизе в  $SiHCl_3$  [68]. Для всех зарегистрированных комплексов, для которых были выявлены полосы колебаний связей  $Si-Hal$ , наблюдалось понижение значений частот этих колебаний, свидетельствующее об ослаблении этих связей при образовании комплексов. Для комплексов  $Cl_2Si \cdot HalAll$  и  $Cl_2Si \cdot ClH$  также отмечено понижение частот колебаний  $C-Hal$  и  $H-Cl$ , соответственно. Полосы колебаний этого типа не были выявлены для комплексов  $MeHalSi \cdot HalMe$ .

При генерировании  $SiMePh$  в  $Ar$  матрицах, содержащих добавки  $PH_3$ , методом ИК-спектроскопии был зарегистрирован комплекс  $MePhSi \cdot PH_3$ , который при фотолизе превращался в продукт внедрения силилена в связь  $P-H$  [85]. Несколько довольно стабильных фосфиновых комплексов дигалогенидов германия ( $Cl_2Ge \cdot PPh_3$ ,  $Cl_2Ge \cdot P(t-Bu)_3$ ,  $Br_2Ge \cdot PPh_3$ ) были ранее охарактеризованы ИК-спектрами в растворах при комнатной температуре [86].

Первый комплекс силиленов с монооксидом углерода,  $Me_2Si \cdot CO$ , был зарегистрирован методом ИК-спектроскопии в матрицах  $Ar$  и методом УФ-спектроскопии в матрицах  $Ar$  и  $N_2$  и углеводородных матрицах [87]. Однако авторы не смогли однозначно установить, является ли наблюдаемый продукт комплексом или соответствующим силакетеном, образование которого можно было ожидать по аналогии с реакциями карбенов с  $CO$ . Практически одновременно методом УФ-спектроскопии в углеводородных матрицах был зарегистрированы продукты взаимодействия ряда силиленов с  $CO$ , которые были идентифицированы как соответствующие комплексы, поскольку положения максимумов поглощения этих продуктов оказались типичными именно для комплексов силиленов и данные продукты трансформировались в соответствующие дисилены – димеры силиленов – при отогревах матриц до более высоких температур, что предполагало легкую потерю  $CO$

наблюдаемыми продуктами [59]. Несколько позже в растворах Хе при  $T = 173 - 253$  К при 1.5 бар СО (а также его изотопомеров:  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ) был получен комплекс гексаметилсиликоцена  $\text{Cr}^*_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ , охарактеризованный полосой колебания  $\nu(\text{C-O})$  [88]. Вскоре реакцией атомарного Si с формальдегидом в матрицах Ar был получен комплекс  $\text{H}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ , который был охарактеризован как ИК-, так и УФ-спектрами [89]. На основании детального анализа полученных данных (включая данные по изотопозамещенным структурам) и квантово-химических расчетов было сделано заключение, что комплекс имеет пирамидальную структуру, типичную именно для донорно-акцепторных комплексов силиленов с основаниями Льюиса. Более того, квантово-химические расчеты показали, что соответствующий силакетен не является минимумом на поверхности потенциальной энергии системы, что является следствием слабости кратных связей при атоме кремния. Комплекс  $\text{H}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$  при фотолизе медленно распадался на  $\text{SiCO}$  и  $\text{H}_2$ . Комплекс  $\text{MePhSi}\cdot\text{CO}$  был также получен в матрицах Ar и охарактеризован ИК- и УФ-спектрами [85]. Единственным превращением этого комплекса при фотолизе был его частичный распад на исходные силилен и СО.

Монооксид углерода – один из наиболее известных лигандов в химии переходных металлов [90]. Карбонильные комплексы переходных металлов делят на классические и неклассические, которые различаются вкладами  $\sigma$ -донирования и обратного  $\pi$ -донирования в образование связи между атомом металла и атомом С молекулы СО, что отражается на их химических свойствах [90]. Хорошим индикатором принадлежности карбонильного комплекса к тому или иному типу является значение колебательной частоты  $\nu(\text{CO})$  фрагмента СО. Для классических комплексов это значение, как правило, заметно ниже значения соответствующей частоты свободной молекулы СО, тогда как для неклассических комплексов — оно всегда выше [90]. Согласно этой классификации все описанные выше комплексы силиленов с СО следует отнести к классическому типу, поскольку значения  $\nu(\text{CO})$  для них (от 2065 до

1908  $\text{cm}^{-1}$ ) существенно ниже частоты колебания молекулы CO, зарегистрированной в газовой фазе, жидком Xe или в матрицах Ar и N<sub>2</sub> (2143 - 2138  $\text{cm}^{-1}$ ). Теоретический анализ электронного строения недавно полученных стабильных комплексов силиленов [91] [92], а также комплекса H<sub>2</sub>Si·CO [91] показал наличие в них существенного обратного π-донирования, которое отвечает за понижение значений  $\nu(\text{CO})$ . Лишь недавно соконденсацией SiCl<sub>2</sub> с CO в матрицы Ar получен первый неклассический комплекс силиленов – Cl<sub>2</sub>Si·CO [93]. Значение частоты его  $\nu(\text{CO})$ -колебания, равное 2161  $\text{cm}^{-1}$ , заметно выше частоты колебания матрично-изолированного CO (2139  $\text{cm}^{-1}$ ).

Во многих работах, посвященных стабилизации свободных аналогов карбенов в низкотемпературных инертных матрицах, в качестве матричного вещества кроме благородных газов часто использовался еще и азот. ИК-полосы аналогов карбенов в различных инертных матрицах несильно различаются положением [51] [53], и азот не был исключением. Однако, УФ-поглощения, зарегистрированные для SiMeCl, SiHMe и SiMe<sub>2</sub> в матрицах N<sub>2</sub>, характеризовались сильным гипсохромным сдвигом в сравнении с полосами, зарегистрированными в матрицах Ar [94] [95]. Это указывало на специфическое влияние азотного окружения на электронные переходы в этих силиленах. Позже, методом ИК-спектроскопии было зарегистрировано образование комплекса Cr\*<sub>2</sub>Si·N<sub>2</sub> в низкотемпературных растворах жидкого Xe и N<sub>2</sub> [88]. Его концентрации в растворах были невелики. Комплекс охарактеризован полосой колебания  $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ . Данная работа впервые продемонстрировала, что силилены, как и многие производные переходных металлов, способны образовывать комплексы даже с таким слабым основанием, как молекулярный азот.

Более подробное исследование комплексообразования силиленов с молекулярным азотом проведено методом матричной изоляции на примере SiCl<sub>2</sub> [96] и SiH<sub>2</sub> [97] с использованием ИК- [96] [97] и УФ-спектроскопии [97]

и квантово-химических расчетов. Согласно расчетам,  $\text{H}_2\text{Si}\cdot\text{N}_2$  на порядок стабильнее  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{N}_2$  ( $\sim 5$  и  $0.5$  ккал·моль<sup>-1</sup>). Как результат, полосу  $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$  удалось зарегистрировать только для комплекса  $\text{H}_2\text{Si}\cdot\text{N}_2$ . Смещения полос колебаний силилена при образовании комплекса  $\text{H}_2\text{Si}\cdot\text{N}_2$  были значительнее, чем при образовании комплекса  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{N}_2$ . Кроме комплекса состав 1 : 1, в случае  $\text{SiCl}_2$  был также зарегистрирован комплекс состав 1 : 2,  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot(\text{N}_2)_2$  [96]. При отогреве матриц, содержащих добавки CO, комплекс  $\text{H}_2\text{Si}\cdot\text{N}_2$  превращался в комплекс  $\text{H}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$  [97], что свидетельствует о заметно большей основности монооксида углерода.

При взаимодействии  $\text{SiF}_2$  с  $\text{O}_2$  в аргоновых матрицах надежно зарегистрировано образование комплекса между реагентами неизвестного строения, который превращался в дифторсилдиоксиран при фотолизе [98]. В ряде работ сообщалось о наблюдении комплексов силиленов с  $\text{H}_2$ , фотолиз которых приводил к продуктам внедрения силиленов в молекулу  $\text{H}_2$  [99] [100] [101]. Природа этих комплексов также не установлена.

Использование других спектроскопических методов для детекции лабильных комплексов силиленов и гермиленов весьма проблематично вследствие их нестабильности, требующей либо использования быстрых методов (лазерный импульсный фотолиз), либо предварительной стабилизации (матричная изоляция). Тем не менее, методом низкотемпературной гетероядерной ( $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ ) корреляционной ЯМР-спектроскопии (HETCOR) удалось зарегистрировать промежуточное образование комплекса  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{NMe}_2\text{Et}$  при взаимодействии  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  с этим амином [102].

Окислительно-восстановительные потенциалы стабильных комплексов  $\text{GeCl}_2$  и  $\text{GeBr}_2$  с рядом сильных оснований Льюиса (диоксан, пиридин, 2,2'-бипиридил,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ) были получены в электрохимическом исследовании [103] [104].

Последние два десятилетия основной акцент в изучении силиленов и гермиленов делался на синтезе и изучении реакционной способности стабильных представителей этих классов соединений. Многие типы стабильных силиленов и гермиленов являются в действительности внутримолекулярными комплексами, в которых атом Si или Ge координируется с тем или иным гетероатомом [105] [106] [107]. Вместе с тем, образование межмолекулярных комплексов с такими основаниями, как арилзамещенные изоцианиды [108] [109], стабильные гетероциклические карбены [108] и некоторые другие также находят широкое применение для стабилизации аналогов карбенов. Таким образом, на способности силиленов и гермиленов к комплексообразованию основан один из важных подходов, определивших превращение химии аналогов карбенов из химии интермедиатов в химию стабильных соединений (хотя, конечно, с определенными ограничениями, поскольку очень немногие стабильные аналоги карбенов стабильны на воздухе).

В конце прошлого – начале текущего века большое число кинетических и квантово-химических работ было посвящено изучению реакций лабильных аналогов карбенов. Кинетические исследования широкого круга реакций активных силиленов и гермиленов с использованием метода лазерного импульсного фотолиза преимущественно в газовой фазе [110] [111] выявили, что очень многие из этих реакции существенно замедляются с повышением температуры. Этот факт может быть легко объяснен тем, что реакции протекают в две стадии с безактивационным образованием на первой стадии комплекса между реагентами, который отделен от конечного продукта заметным барьером, лежащим, однако, ниже уровня энергии исходных свободных реагентов [110] [111]. Действительно, силиленовый и гермиленовый центры характеризуются наличием локализованных на них НЭП и свободной p-орбитали, за счет которых аналоги карбенов могут выступать в качестве нуклеофилов и электрофилов, соответственно. В



наиболее характерных реакциях, которые можно разделить на два типа: внедрения в простые связи и присоединения к кратным углерод-углеродным связям, аналог карбена реализует как свои нуклеофильные, так и электрофильные свойства. Резонно предположить, что электрофильная и нуклеофильная стадия могут быть разделены в ходе взаимодействия. На основании обширных кинетических данных и результатов квантово-химических расчетов, как сопровождавших экспериментальные исследования [110] [111], так и независимых (см., например, работы [112] [113] [114]), был сделан вывод, что, как правило, реакции силенилов и гермиленилов двустадийны, и электрофильная стадия предшествует нуклеофильной. Иными словами, аналог карбена сначала координируется за счет своей свободной р-орбитали по реакционному центру субстрата (большинство из которых, такие как непредельные органические соединения, спирты, алкилгалогениды, силаны и германы общей формулы  $\text{HERR}'\text{R}''$  и т.д. являются слабыми основаниями Льюиса), и образовавшийся комплекс затем перегруппировывается в конечный продукт. Это является существенным отличием химии силенилов и гермиленилов от химии их прототипов – синглетных карбенов, многие реакции которых одностадийны, а хелетропное присоединение к кратным углерод-углеродным связям является одним из типов широко известных перициклических реакций [115].

Таким образом, способность к комплексообразованию силенилов и гермиленилов с основаниями Льюиса не просто одно из свойств этих аналогов карбенов. Реакция комплексообразования является их ключевой реакцией. Хотя данный вывод является в настоящее время общепринятым, прямые экспериментальные доказательства существования таких промежуточных комплексов до сих пор остаются крайне немногочисленными.

Предположение об образовании комплексов гермиленилами с ароматическими соединениями было сделано в работе [116]. Авторы заметили, что полоса УФ-поглощения  $\text{Me}_2\text{Ge}$  в углеводородных матрицах

зависит от использованного предшественника: если предшественник содержал ароматические заместители, то полоса сдвигалась в область низких длин волн на 10 – 20 нм. Более того, при генерировании  $\text{Me}_2\text{Ge}$  из предшественников, не содержащих ароматических заместителей, в матрицах с добавками бензола или нафталина также наблюдался гипсохромный сдвиг полосы поглощения этого гермилена, причем величина сдвига увеличивалась с повышением концентрации ароматического соединения в матрице. В то же время, возможность образования  $\text{Me}_2\text{Ge}$  комплексов с ароматическими соединениями определенной структуры доказать не удалось.

Внутримолекулярный комплекс 3-метил-2-фенилбут-3-енилгермилена с координацией гермиленового центра по двойной связи был предположительно зарегистрирован при изучении реакций  $\text{GeH}_2$  методом лазерного импульсного фотолиза в растворе гексана [117].

Смесь комплексов  $\text{SiCl}_2$  с 1,3-бутадиеном образовывалась при их соконденсации в матрицы Ar [13]. Проведенные квантово-химические расчеты подтвердили возможность образования довольно большого числа комплексов между этими реагентами [13]. Фотолиз комплексов светом с  $\lambda > 280$  нм приводил к одновременному образованию в сравнимых количествах лабильного винилсилирена, продукта присоединения  $\text{SiCl}_2$  по одной из двойных связей бутадиена, и силациклопент-3-ена – продукта [4+1]-циклоприсоединения. Это отличает фотохимический вариант реакции от ее термического варианта, при котором согласно квантово-химическим расчетам винилсилирен может образовываться в незначительных количествах. При фотолизе более жестким светом ( $\lambda > 230$  нм), винилсилيران изомеризовался в силациклопентен.

Рассмотренные выше результаты свидетельствуют о том, что реакция образования комплексов силиленами и гермиленами с основаниями Льюиса является важной реакцией в химии этих соединений. В то же время многие

вопросы, связанные с этой реакцией, остаются недостаточно изученными. Сама реакция может иметь еще не до конца раскрытый синтетический потенциал.

#### 1.2.2.2. Гиперкоординированные производные германия и кремния

В отличие от углерода кремний и германий обладают вакантными орбиталями на *d*-подуровне, поэтому способны выступать в роли кислот Льюиса, координируя на себя разнообразные доноры электронной пары: анионы, нейтральные соединения с НЭП и т.п.) [118] [119] [120]. Данная разновидность донорно-акцепторной связи получила название тетрельной. [121] Таким образом, под гиперкоординированными производными понимают соединения кремния и германия, окружение которого состоит из более, чем четырех атомов. Склонность тетрелов к гиперкоординации, отличающая их от углерода, увеличивается при движении вниз по 14-й группе, и выражена для германия таким образом значительно заметнее, чем для кремния. Она связана с его высокой льюисовской кислотностью, и может контролироваться электроотрицательностью и поляризуемостью заместителя, а также льюисовской основностью внешнего лиганда. При этом дополнительная координационная группа, частично теряя электронную плотность, становится более склонной к приему электрона.

В какой-то мере кремний- и германийорганические объекты, которые будут здесь рассмотрены, развивают особенности предыдущих комплексов: гиперкоординированные производные – это также соединения, дополнительно стабилизированные лигандом. Их стабильность по сравнению с тетра- и гипокординированными производными таким образом наиболее высока, что может давать преимущество при работе с ними на практике – например в отличие от достаточно лабильного и опасного тетрахлорида германия, используемого для электроосаждения его наночастиц, альтернативный ему в этой роли цитрат [35], в котором германий координирован с 5 атомами кислорода [36] полностью стабилен при хранении на воздухе и нетоксичен.

Важнейшими особенностями свойств гиперкоординированных производных кремния и германия являются, во-первых, резкий рост их активности в реакциях восстановления и взаимодействия с нуклеофилами, и во-вторых, возможность участия гиперсвязи в гиперсопряжении. Первое, в частности, может проявляться во влиянии растворителя на протекание процесса с участием тетрапроизводного, который может выполнять роль гиперкоординирующего лиганда, что особенно заметно, например, для значительно N-донорного ДМФА. Такие процессы имеют важное значение для катализа реакций производных кремния и германия силика- и гермафильными реагентами. Вторая особенность, связанная с гиперсопряжением и обратимым изменением параметров донорно-акцепторной связи кремния и германия с лигандом, делает ряд его производных перспективными для новых материалов, молекулярных проводов, машин и пр. Ниже эти моменты будут рассмотрены подробнее преимущественно на примерах производных германия, что связано с объектами данной работы.

Известно, что тетрахлорид германия склонен образовывать комплексы с разнообразными N-донорными лигандами, такими как  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NMe}_3$ , пиридин, 2,2'-бипиридин, фенантролин и пр. [35] [36] [37] [38] [39] При этом комплексообразование влияет драматическим образом на редокс-свойства образующейся системы [122]. Так, если  $\text{GeCl}_4$  восстанавливается химически необратимо, а 2,2'-бипиридин – обратимо, но в достаточно дальней области потенциалов, то их комплекс – частично обратимо и в ранней области потенциалов, что свидетельствует о доступности и относительной устойчивости (в пределах долей секунды) соответствующего анион-радикала, позволяющей определение  $E^{\circ}$  как  $-1.10$  В отн. нас.к.э. в  $0.1$  М  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{MeCN}$  на стеклоуглеродном рабочем электроде. Распад анион-радикала сопровождается элиминированием хлорид-аниона, окисление которого фиксируется на анодной ветви вольтамперной кривой в области  $\sim 1$  В с пиком

эквивалентным контрольному опыту с хлоридом лития. Восстановлению остающегося после элиминирования радикального комплекса до аниона отвечает обратимая пара при  $-1.35$  В. Ее ток относительно меньше, что говорит о том, что по всей видимости радикальный комплекс относительно нестабилен. Наконец, пик окисления на анодной ветви кривой в области  $\sim 0.3$  В, видимо, должен быть отнесен к окислению радикальной частицы.

В отличие от тетрахлорида, для моно- и дихлорорганических производных германия комплексы с 2,2'-бипиридином как правило не могут быть выделены и охарактеризованы. При этом комплексообразование в растворе протекает схожим образом с аналогичной картиной изменений на вольтамперных кривых – относительно низкие потенциалы восстановления комплексов и частично обратимые пики, соответствующие образованию анион-радикалов и восстановлению образующихся после элиминирования хлорид-анионов радикалов до анионов. Анион-радикал комплекса  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  с 2,2'-бипиридином устойчив настолько, что его кривая, полученная при  $10 \text{ В с}^{-1}$  практически полностью обратима и не содержит сигналов отвечающих продуктам распада. Константа скорости реакции элиминирования  $\text{Cl}^-$  определена как  $k_{293} = 2.7 \text{ с}^{-1}$ , а потенциал восстановления комплекса -  $-0.93$  В, что на  $1.18$  В положительнее восстановления 2,2'-бипиридина (Схема 8) и примерно на  $0.82$  В  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  [123]. При этом потенциал восстановления образующегося после элиминирования хлорид-аниона радикала определен как  $-1.42$  В, что примерно на  $1$  В отрицательнее известных данных по потенциалам восстановления радикала  $\text{Ph}_3\text{Ge}\cdot$  [124] [125] и отражает таким образом N-донорное влияние 2,2'-бипиридина в комплексе.

Радикал, образующийся при элиминировании хлорид-аниона при этом был зафиксирован авторами [122] радикальной ловушкой PBN в виде стабильного спинового аддукта. В этой же работе квантовохимическое исследование комплекса  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  с 2,2'-бипиридином в рамках DFT B3LYP/Lan12DZ показало, что принимающая при образовании анион-

радикала НСМО полностью распределена по лиганду. В анион-радикале по сравнению с нейтральной формой частично скрученные друг относительно друга пиридиновые кольца выравниваются в практически планарный мотив, а связь Ge-Cl значительно удлиняется – с 2.3 до 3.4 Å. При этом спиновая плотность частично распределена и по атому хлора, что может означать образование трехцентровой четырехэлектронной связи (3с-4е), придающей значительную устойчивость анион-радикалу. Последний таким образом удалось зафиксировать как в рамках временной шкалы вольтамперометрии, так и ЭПР, при том, что элиминирование галогенидов из анион-радикалов обычно очень быстрая реакция [126].

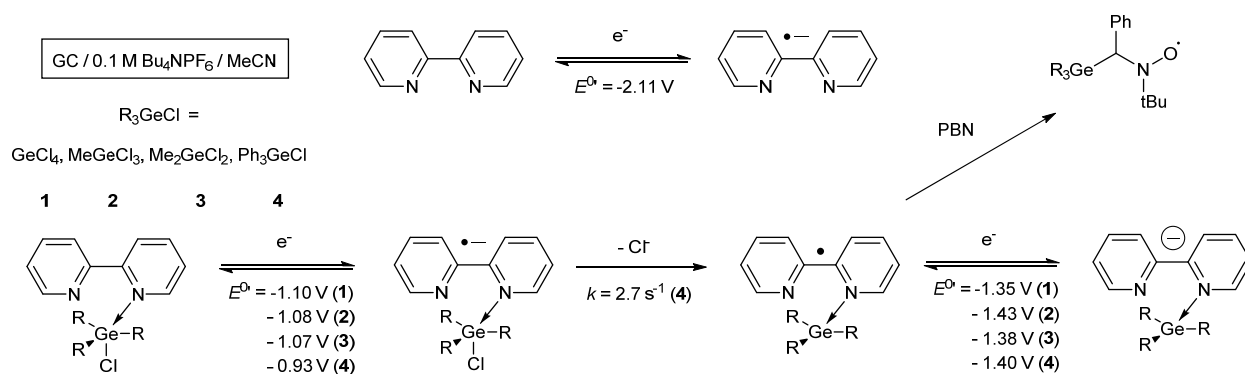


Схема 8. Комплексообразование хлоргерманов с бипиридином и механизм редокс-превращений продуктов.

Описанные наблюдения не ограничиваются возможностью использования 2,2'-бипиридина, а относятся также к использованию других N-донорных лигандов, таких как имидазол, пиримидин и 2,6-дихлорпиридин [122]. Таким образом, данный подход, связанный с использованием редокс-активных лигандов позволяет: во-первых, облегчить восстановление тетракоординированного германия примерно на 1 В (т.е. примерно на 100 кДж моль<sup>-1</sup> или ~ 25 ккал моль<sup>-1</sup>) и перенести из области жестких в область мягких потенциалов, при этом центром принимающим электрон является лиганд, во-вторых, значительно стабилизировать анион-радикал, намного медленнее в результате вступающий в реакцию распада, и, в-третьих, сохранить при этом

атом германия в качестве реакционного центра, вступающего в реакцию с радикальной ловушкой.

В работе [127] показано, что производные  $\text{GeF}_2$  с октаэтил-, тетрафенил- и тетратолилпорфиринами (Схема 9) подвергаются в хлористом метиле и бензонитриле на фоне  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  обратимому окислению и восстановлению с образованием устойчивых катион- и анион-радикалов в достаточно ранней области -  $\sim 1 - 1.5$  В отн. нас.к.э. Однако в спектрах ЭПР ион-радикалов наблюдается лишь синглетный сигнал шириной около 8 Гс, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия с германием. Таким образом, в данном случае центром как окисления, так и восстановления является не германий, а лиганд.

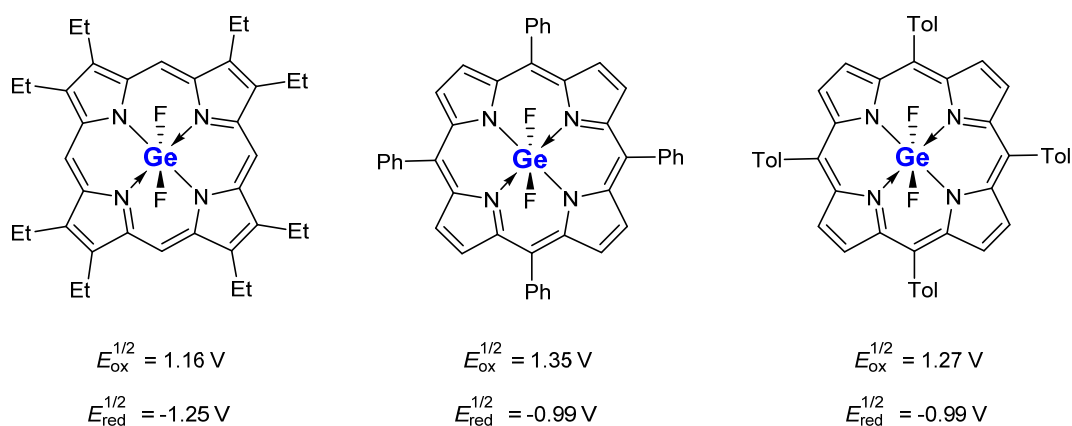


Схема 9. Комплексы  $\text{GeF}_2$  с порфиринами.

Известно, что галогениды германия обычно являются достаточно агрессивными, нестабильными – склонными к гидролизу, сопровождающемуся выделением  $\text{HCl}$ , и, как следствие, коррозионными, опасными и часто неудобными при работе соединениями. Возможной альтернативой является использование производных германия с катехолами, которые достаточно легко могут быть получены непосредственно из диоксида германия (Схема 10). Такие соединения безопасны, стабильны при хранении, однако относительно инертны химически. Последнее при поиске подходов к конверсии германия эффективно может быть решено благодаря

использованию N-донорных лигандов. Важно, что это позволяет получить производные не только активные в реакциях с нуклеофилами [128], но и способные к легкому электрохимическому восстановлению [129].

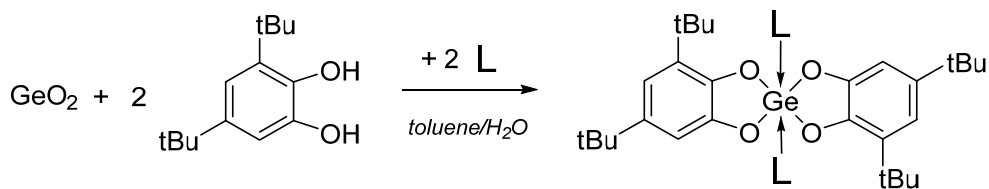


Схема 10. Получение производных германия с 3,5-ди-*tert*-бутилкатехолом и донорными лигандами.

Как показали квантово-химические исследования НСМО ди-*tert*-бутилкатехолата довольно жестко закреплена на германиевом центре [129]. Это препятствует распределению избыточного электрона по системе и определяет низкое сродство к электрону и неспособность данного соединения к электрохимическому восстановлению. Производные пиридина, содержащие электроакцепторные группы, в отличие от незамещенного пиридина, достаточно легко восстанавливаются и таким образом, учитывая их N-донорные свойства, могут быть использованы как электрофорные мотивы при комплексообразовании с производными четырехвалентного германия. В частности, НСМО такого комплекса с 4-цианпиридином практически полностью находится на лиганде, подобно рассмотренному выше производному  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  с 2,2'-бипиридином.

Производное германия с ди-*tert*-бутилкатехолом и 4-цианпиридином достаточно легко может быть восстановлено, чему соответствует химически обратимая волна при  $-1.28$  В, что на  $0.63$  В ранее, чем восстановление 4-цианпиридина [129]. Далее, величина зазора ВЗМО/НСМО комплекса существенно ниже, чем 4-цианпиридина, и он поглощает в видимой области с максимумом при  $406$  нм ( $3.06$  эВ). В присутствии ДМФА или ТГФ окраска



достаточно быстро пропадает, что видимо связано с вытеснением этими донорами 4-цианпиридина из координационной сферы комплекса.

Интересно, что такие комплексы достаточно легко восстанавливаются не только при использовании производных пиридина с акцепторными группами, но и незамещенного пиридина. Сам пиридин, обладая очень низким сродством к электрону ( $-0.62$  эВ [130]– промежуточное значение между трудновосстанавливаемым нафталином и практически недоступным к электрохимическому восстановлению бензолом) электрохимически в условиях съемки ЦВА не восстанавливается, однако его комплекс с ди-*трет*-бутилкатехолатом германия восстанавливается всего при  $-1.59$  В [41].

Диоксид германия способен реагировать с рядом катехолов с образованием водорастворимых гиперкоординированных продуктов. Важно, что катехолы являются распространенной группой природных антиоксидантов (дигидрокверцитин и пр.), т.е. соединений способных вступать в реакции с окислителями – активными формами кислорода, свободными радикалами и т.д., подавляя их активность. Показано [129], что диоксид германия, вступая в реакцию с катехолами в условиях близких к физиологическим значительно снижает антиоксидантные свойства катехолов. В частности, при взаимодействии диоксида германия с 3,4-дигидроксibenзальдегидом в водной среде в присутствии триэтиламина, образуется гексакоординированный комплекс (Схема 11), окисляющийся в нейтральном фосфатном буферном растворе на  $0.36$  В (или более  $8$  ккал·моль<sup>-1</sup>) тяжелее, чем исходное дигидроксипроизводное. Скорость модельной реакции со свободным радикалом дифенилпикрилгидразилом (DPPH) при этом снижается на порядок – с  $4.40 \cdot 10^3$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> до  $4.45 \cdot 10^2$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>.

В отличие от германия аналогичные производные кремния с катехолами могут быть получены как правило только в очень жестких условиях [131] [132] и являются относительно менее устойчивыми к гидролизу, что осложняет их практическое использование.

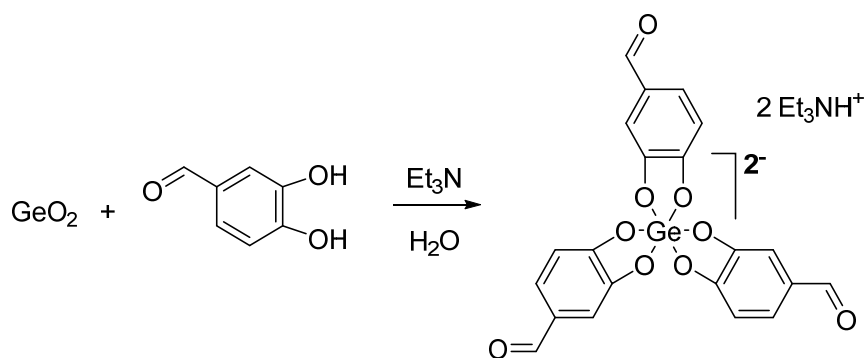


Схема 11. Получение гиперкоординированного производного германия с 3,4-дигидроксibenзальдегидом.

Наиболее распространенным на практике биологически активными производными германия являются препараты на основе 2-карбоксииэтилсесквиоксида германия (Ge-132). В водной среде он представляет собой гидролизованную форму в виде мономера, 3-(тригидроксигермил)-пропановой кислоты, а при упаривании воды дегидратируется с образованием различных 2D и 1D полимерных сесквиоксидных форм (Схема 12) [133]. Данные процессы можно сравнить с диоксидом германия при гидролизе в водной среде образующим германовую кислоту, однако, учитывая, что 3D полимер, который он образует при дегидратации намного устойчивее, растворимость  $\text{GeO}_2$  намного ниже, что и определяет позиции сесквиоксида Ge-132 как водорастворимой физиологически активной формы германия.

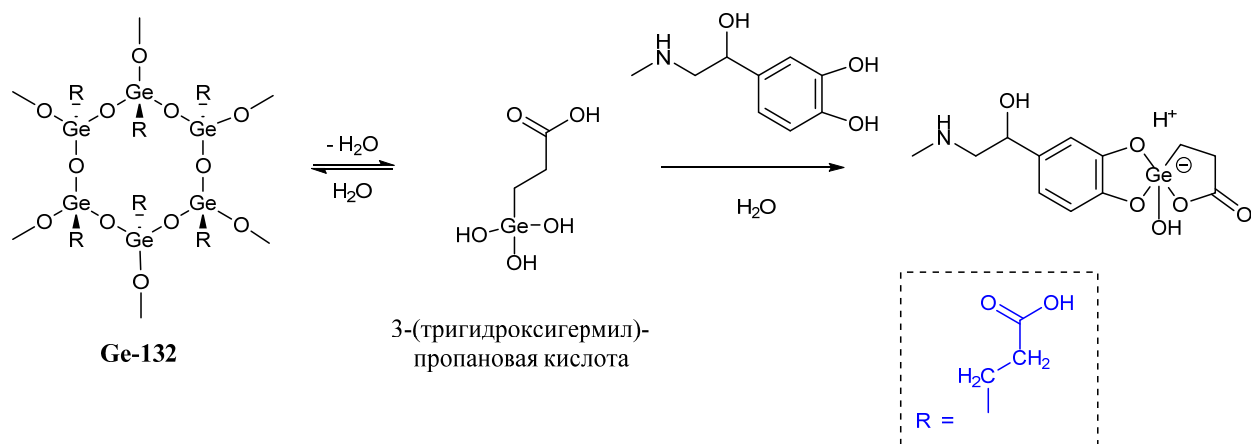


Схема 12. Ge-132 в гидролизованной и негидролизованной форме и его взаимодействие с адреналином.

Для Ge-132 в литературе заявляются различные аспекты физиологической активности, в частности антиоксидантная, однако, как было показано [134] антиоксидантную активность проявляет только негидролизованная форма, содержащая мотивы Ge-O-Ge, а в водной среде соединение теряет способность к электрохимическому окислению и не взаимодействует с DPPH.

В гидролизованной форме Ge-132 напротив не только не имеет антиоксидантной активности, но и подобно диоксиду германия способен снижать ее у природных антиоксидантов катехольной структуры, например, адреналина (Схема 12), образуя гиперкоординированные комплексы [135]. В случае адреналина такой комплекс окисляется на 0.40 В (более 8 ккал·моль<sup>-1</sup>) тяжелее, чем адреналин. Вместе с тем такой комплекс по сравнению с диоксидом германия существенно менее устойчив и на вольтамперной кривой даже в присутствии 1.5-кратного избытка Ge-132 видно отвечающее окислению адреналина, а не его комплекса, плечо. В шкале концентрации, используемой при записи УФ-спектров, которая на порядок ниже, чем в вольтамперометрии ( $10^{-4}$  vs  $10^{-3}$  М) комплекс полностью диссоциирован и DPPH-тест показывает идентичные данные по кинетике реакции с адреналином как в отсутствие, так и в присутствии Ge-132.

Интересной и перспективной для различных областей от медицины до новых материалов группой гиперкоординированных соединений германия являются металлатраны (Схема 13). Формально они являются производными триэтанолamina, с тремя атомами кислорода которого германий образует ковалентные связи, еще одну он образует с каким-либо заместителем, а азот участвует во внутримолекулярной гиперкоординации, формирующей трехцентровую четырехэлектронную (3с-4е) связь. Исследование редокс-свойств герматранов было предметом ряда исследований [136] [137] [138] [139].

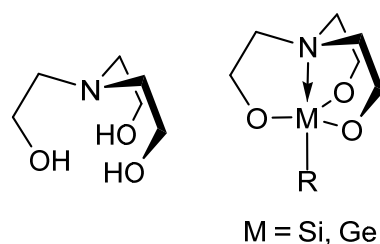


Схема 13. Триэтаноламин и металлатран.

Металлатраны, являясь одними из простейших представителей соединений с полицентральной полиэлектронной связью – центральным 3с,4е-мотивом – представляют потенциальный интерес к тому, чтобы стать родоначальниками семейства таких производных. Одним из подходов к наращиванию центральной цепочки является получение *бис*-металлатранов, в которых донорный азот образовывал бы донорной-акцепторные связи не с одним, а с двумя атомами кремния или германия, формируя основу для 5с,6е-мотива  $C-M \leftarrow N \rightarrow M-C$  (Схема 14) [140] [141] [142]. Это может быть сделано при использовании в синтезе не триэтаноламина, а *трис*-(1,3-дигидроксипропа-2-ил)амина [143].

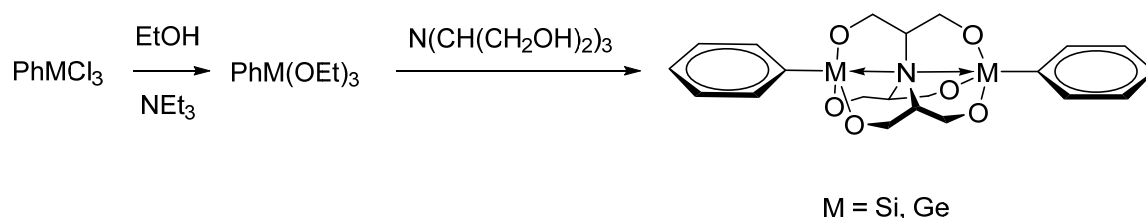


Схема 14. Синтез дифенил-бис-силатрана и герматрана.

Таким образом, гиперкоординация – это, во-первых, эффективный подход к драматической или напротив тонкой настройке свойств соединений кремния и германия классической валентности и их активированию, во-вторых и более того – это путь к соединениям и материалам с новыми и необычными свойствами.

### 1.3. Заключение по литературному обзору

В целом, исходя из представленного обзора литературы можно заключить, что способность производных кремния и германия к комплексообразованию, в первую очередь с основаниями Льюиса, является одним из важнейших их особенностей. Это позволяет стабилизировать лабильные низковалентные производные, делает возможным их участие в каталитических циклах, инициирующихся реакцией окислительного присоединения и пр. В случае четырехвалентных производных кремния и германия гиперкоординация позволяет как активировать производные при участии в химических превращениях, так и стабилизировать их, получая стабильные при хранении и использовании материалы.

Вместе с тем ряд направлений до настоящего момента остается неизученным. В частности, не вполне ясно до какой степени крайне высокая реакционная способность простейших силиленов, например,  $\text{SiCl}_2$ , позволяет им образовывать комплексы со слабыми основаниями Льюиса, например, с углекислым газом или ацетиленом (особенно имея в виду высокую практическую значимость и актуальность поиска путей конверсии этих молекул). Реакции окислительного присоединения стабилизированных гермиленов, в свою очередь, привлекают большое внимание, однако не вполне ясно как стабилизирующий лиганд влияет на кинетику этих реакций, хотя возможность этого влияния очевидна. В случае с гиперкоординацией, нет данных, насколько подход с использованием лиганда-основания Льюиса помогает снизить зазор ВЗМО/НСМО соединения вплоть до получения материала с полезными, в частности полупроводниковыми свойствами.

Все эти разнообразные направления имеют общую основу, связанную со взаимодействием производных германия и кремния с основаниями Льюиса, и этому посвящена данная диссертационная работа.

## 2. Обсуждение результатов

### 2.1. Комплексы соединений кремния пониженной валентности с малыми молекулами: получение, идентификация и характеристика методом матричной изоляции и ИК-спектроскопии

Силилены и гермилены, производные двухвалентного кремния и германия представляют важный класс элементоорганических соединений. Лабильные представители этого класса являются интермедиатами многих реакций, а химия стабильных представителей является одним из перспективных и бурно развивающихся в настоящее время направлений химии. [144] [145] [146] [147]

Электронная структура этих аналогов карбенов, практически все из которых имеют синглетное состояние в качестве основного, характеризуется наличием низколежащей свободной *p*-орбитали и неподеленной электронной пары. Это определяет амбифильный характер их реакционного центра, т.е. они могут выступать как в качестве нуклеофилов, так и в качестве электрофилов. [77]

Реакции силиленов и гермиленов с различными органическими субстратами протекают, как правило, в две стадии, заключающиеся в электрофильном и нуклеофильном взаимодействии с субстратом, причем первая стадия является предшествующей. Это приводит к образованию в качестве первичных интермедиатов этих реакций лабильных комплексов, в которых силилен или гермилен выступает в качестве кислоты Льюиса. Однако прямые спектроскопические доказательства существования таких комплексов со слабыми основаниями крайне немногочисленны. [51] [85] [93] Ряд таких комплексов был зарегистрирован ранее в нашей лаборатории.

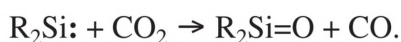
Активация малых молекул с использованием соединений *p*-элементов в низкой валентности, в частности, силиленов и гермиленов, является активно

развивающимся в настоящее время разделом элементоорганической химии, поскольку потенциальная возможность получения различных органических веществ из простых молекул с использованием малотоксичных и дешевых катализаторов весьма привлекательна.

### 2.1.1. Взаимодействие дихлорсилилена с диоксидом углерода

Углекислый газ – один из парниковых газов, его ресурсы практически неисчерпаемы, и проблема его превращения в органические вещества, с учетом его высокой термодинамической стабильности, представляет большой интерес. [148]

Диоксид углерода легко реагирует со многими стабильными силиленами с образованием различных продуктов [33] [149] [119] [150] [151] [152] [152] [153] [154]. Образование всех этих продуктов может быть объяснено в предположении, что реакция начинается с отщепления силиленом атома кислорода от CO<sub>2</sub> с образованием соответствующего силанона (Схема 15). Дальнейшие реакции силанонов в том числе с CO<sub>2</sub> определяют строение конечных продуктов.



*Схема 15. Первичная реакция силиленов с диоксидом углерода.*

В частности, стабильный 2,2,5,5-тетрасилил-1-силациклопентан-1-илиден (SCPY) способен реагировать с CO<sub>2</sub>. [119] Причем согласно проведенным квантово-химическим расчетам стадия образования силанона не является элементарной, а протекает через два промежуточных комплекса (А и В) и силоксиранон S (Схема 16). Та же самая схема была найдена в квантово-химических расчетах и для реакции наиболее реакционноспособного лабильного силилена – SiH<sub>2</sub> [155], а найденные в расчетах энергетические характеристики этой реакции хорошо согласуются с полученными в этой работе экспериментальными данными.

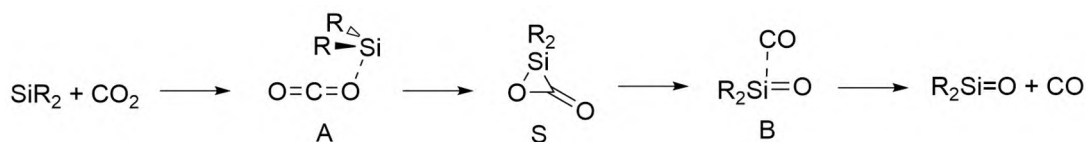


Схема 16. Возможные интермедиаты реакции силилена с  $\text{CO}_2$ .

Более того, энергетические профили, полученные в расчетах для этих двух реакций очень близки. Это свидетельствует об идентичности механизмов реакции стабильных и лабильных силиленов с  $\text{CO}_2$ . Перечисленными выше работами исчерпываются имеющиеся данные о реакциях силиленов с  $\text{CO}_2$ .

В связи с крайней ограниченностью имеющихся данных нами изучена реакция еще одного лабильного силилена –  $\text{SiCl}_2$  – с использованием ранее не применявшегося для этих целей метода матричной ИК-спектроскопии, а также с помощью квантово-химических расчетов.

В ИК-спектрах матриц, полученных совместной конденсацией продуктов пиролиза того или иного предшественника  $\text{SiCl}_2$  ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  или SCP),  $\text{CO}_2$  и избытка Ar наблюдались две новые несколько уширенные полосы, отличные от полос, наблюдавшихся в матрицах, содержащих только продукты пиролиза предшественников или только  $\text{CO}_2$  (Рисунок 2). Это были полосы при  $492.9$  и  $488.3 \text{ см}^{-1}$  с соотношением интегральных интенсивностей  $3 : 2$ . Они находились с низкочастотной стороны изотопно-расщепленной полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{SiCl})$  свободного  $\text{SiCl}_2$  и перекрывались с ее слабыми компонентами при  $492.7$  ( $^{29}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ ),  $491.3$  ( $^{30}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$ ) и  $487.7$  ( $^{30}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ )  $\text{см}^{-1}$ . Эти полосы были хорошо различимы в спектрах уже при соотношениях реагентов  $\text{SiCl}_2/\text{CO}_2/\text{Ar} = 2:5:1000$  и  $1:10:1000$ , и их интенсивности увеличивались при увеличении концентраций  $\text{CO}_2$  и  $\text{SiCl}_2$  в матрицах. Ни одна из этих полос не наблюдалась в спектрах матриц, полученных сонапылением  $\text{SiCl}_4$  (единственного продукта, образующегося наряду с  $\text{SiCl}_2$  при пиролизе  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ) и  $\text{CO}_2$  с избытком Ar.



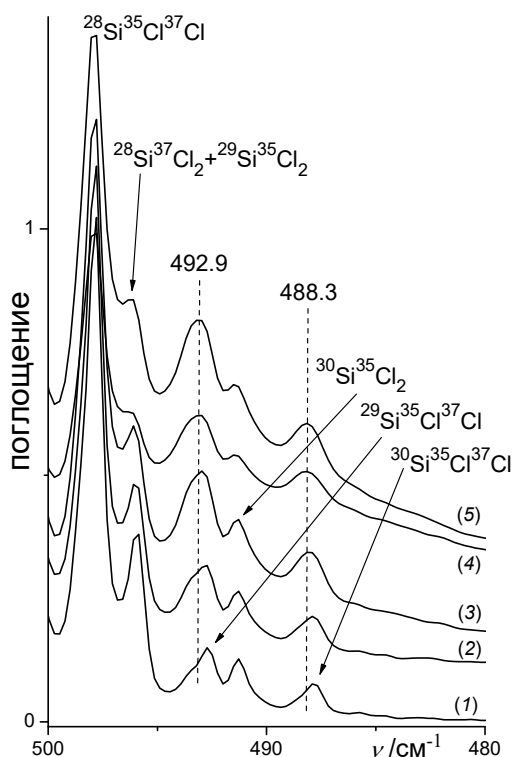


Рисунок 2. Полосы  $Cl_2Si \cdot CO_2$  в области  $\nu_{as}(Si-Cl)$  при различных мольных соотношениях  $SiCl_2/CO_2/Ar$ : (1) 2:2:1000, (2) 2:5:1000, (3) 2:10:1000, (4) 1.5:20:1000, (5) 2:20:1000.

Перечисленные наблюдения указывают на принадлежность указанных новых полос продукту, возникающему при взаимодействии  $SiCl_2$  с  $CO_2$ . Близость положения этих полос и изотопных компонент полосы свободного  $SiCl_2$  указывает на слабость взаимодействия исходных реагентов и позволяет идентифицировать данный продукт как комплекс между молекулами реагентов, а наблюдение полос при довольно низких концентрациях реагентов означает, что комплекс имеет простейший состав 1 : 1. Соотношение интенсивностей новых полос и разность значений их частот ( $4.6 \text{ см}^{-1}$ ), близкая к разности частот основных компонент изотопно-расщепленной полосы колебания  $\nu_{as}(SiCl)$  свободного  $SiCl_2$  ( $3.5 \text{ см}^{-1}$ ), позволяют идентифицировать их как наиболее интенсивные компоненты полосы колебания  $\nu_{as}(SiCl)$  фрагмента  $SiCl_2$  в комплексе, отвечающие изотопомерам  $^{28}Si^{35}Cl_2$  и  $^{28}Si^{35}Cl^{37}Cl$ .

Таким образом, теоретически предсказанная [119] [120] способность силиленов образовывать комплексы с  $\text{CO}_2$  нашла свое первое прямое спектроскопическое подтверждение.

Ожидаемая несколько менее интенсивная изотопно-расщепленная полоса колебаний  $\nu_s(\text{SiCl})$  комплекса, очевидно, не могла быть зарегистрирована вследствие ее перекрывания значительно более интенсивными полосами  $\nu_s(\text{SiCl})$  и  $\nu_{as}(\text{SiCl})$  свободного  $\text{SiCl}_2$ . Более неожиданным оказался тот факт, что в экспериментальных спектрах не обнаружено полос колебаний фрагмента  $\text{CO}_2$  в комплексе. Данный факт указывает на слабость смещения этих полос при комплексообразовании, недостаточного для их наблюдения на фоне полос свободного  $\text{CO}_2$ , всегда присутствовавшего в матрицах в заметном избытке.

Кратковременный отогрев матрицы приводил к увеличению интенсивности полос комплекса, однако, начиная приблизительно с 33 К этот рост прекращался, и возникала широкая полоса, занимавшая область от  $\sim 485 \text{ см}^{-1}$  (низкочастотный край полосы  $\text{SiCl}_2$ ) до  $\sim 466 \text{ см}^{-1}$ , с несколькими слабо выраженными максимумами, очевидно, принадлежащая комплексам, включающим более одной молекулы  $\text{CO}_2$ . Для исключения взаимодействия молекул  $\text{SiCl}_2$  между собой, во всех экспериментах использовалась относительно низкая концентрация этого реагента в матрицах, поэтому образование ассоциатов, содержащих более одной молекулы  $\text{SiCl}_2$  представляется крайне маловероятным. Образования других продуктов после отогрева матриц выявлено не было. Это означает, что более глубокие превращения в системе  $\text{SiCl}_2 + \text{CO}_2$  требуют преодоления довольно заметных активационных барьеров, исключающих протекание этих процессов при температуре матриц ( $\sim 10\text{-}12 \text{ К}$ ).

В попытке выявить эти более глубокие превращения, был проведен пиролиз  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  в присутствии  $\text{CO}_2$  (давление в реакторе при этом было

повышено с 0.01 до 0.1 Торр за счет пропускания  $\text{CO}_2$ , и его дальнейшее повышение не представлялось возможным, поскольку оно привело бы к существенному ухудшению оптических свойств матриц). Однако образования новых продуктов не было выявлено и в этом случае. Это показывает, что константа скорости реакции между  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{CO}_2$  при 1200 К и используемом давлении составляет менее  $10^{-17}$ – $10^{-15}$   $\text{см}^3$  молек $^{-1}$  с $^{-1}$ , что соответствует  $\Delta G \geq 50$ – $60$  ккал моль $^{-1}$  при условии, что эффект стабилизации продуктов за счет соударений не слишком критичен при этом давлении, а реакция не является обратимой.

Взаимодействие силиленов с различными субстратами часто останавливается на стадии комплексообразования в условиях матриц. Однако облучение стабилизированных комплексов УФ-светом может индуцировать их дальнейшие превращения, [13] [77] [85] **что позволяет реализовать фотохимическую версию реакции между реагентами.** Комплексообразование силиленов с основаниями Льюиса обычно приводит к сдвигу  $n$ – $p_\pi$  полос в коротковолновую область. [51] Таким образом, можно было ожидать, что максимум поглощения  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$  лежит в области 300 нм, т.к. максимум поглощения свободного  $\text{SiCl}_2$  в матрицах находится при 317 нм. [156] Поэтому неудивительно, что облучение УФ-светом с  $\lambda > 300$  нм не влияло на комплекс. Однако, в отличие от ранее изученных комплексов  $\text{SiCl}_2$  с аллилхлоридом, аллилбромидом, 1,3-бутадиеном и  $\text{HCl}$ , [13]  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$  оказался стабилен и к действию полного излучения Нг-лампы высокого давления ( $\lambda \sim 230 - 1000$  нм). Даже при продолжительном облучении (до 5 часов) было обнаружено лишь незначительное ослабление полос комплекса и появление набора очень слабых полос в разных областях спектра. Для двух из них наблюдалось характерное расщепление на изотопах  $\text{Cl}$  (Рисунок 3), и эти полосы были единственными, исчезающими при отогреве, что свидетельствует о высокой лабильности соединения, к которому они относятся. На основании известных значений частот этих полос, это

соединение было идентифицировано как лабильный дихлорсиланон (силафосген),  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}$  [157] [158]. Полоса поглощения  $\text{CO}$  при  $2138\text{ см}^{-1}$  с интенсивностью, сопоставимой с интенсивностью полос  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}$ , также появилась в ИК-спектрах после фотолиза. Однако полос, которые можно было бы отнести к комплексу  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$ , образования которого следовало было ожидать при фотоиндуцированной перегруппировке  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ , не наблюдалось ни в областях поглощения  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}$ , ни в области поглощения  $\text{CO}$ . Выход продуктов фотолиза из клетки матрицы, является известным, но крайне малоэффективным процессом [85]. Следовательно, можно заключить, что превращение  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$  в  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$  является одним из основных путей превращений  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$  при облучении. В то же время отсутствие детектируемых количеств  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$  при практически неизменной концентрации  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$  после фотолиза указывает, что эти комплексы находятся в фотохимическом равновесии, которое сильно смещено в сторону исходного  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ . Таким образом, как и термическая реакция силиленов с  $\text{CO}_2$ , фотохимическая реакция  $\text{SiCl}_2$  с  $\text{CO}_2$  ведет к образованию соответствующего силанона, хотя и осложнена образованием неидентифицированных минорных продуктов.

Фотолиз отогретых матриц, содержащих как  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ , так и более сложные ассоциаты не увеличивал выходы фотопродуктов по сравнению с фотолизом неотогретых матриц и не привел к образованию никаких новых продуктов, хотя ослабление полос ассоциатов было заметно сильнее ослабления полос комплекса состава 1 : 1. Довольно высокая эффективность разложения ассоциатов при облучении свидетельствует об их нестабильности и легкости разрушения. Полосы ассоциатов вновь восстанавливали свою интенсивность при повторном отогреве.

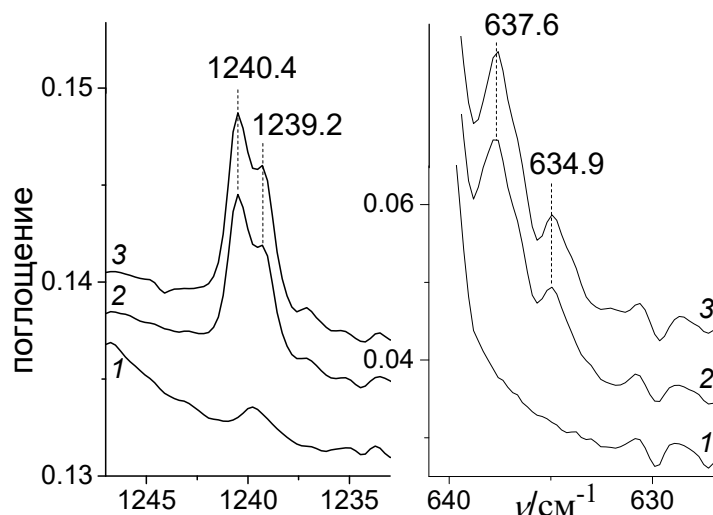


Рисунок 3. Фрагменты ИК-спектров матрицы: 1 -  $\text{SiCl}_2 + \text{CO}_2$  после напыления, 2 - после 80 мин фотолиза светом с  $\lambda > 230$  нм, 3 - после повторного фотолиза в течение 90 мин светом с  $\lambda > 230$  нм. Приведены частоты колебательных полос дихлорсиланона.

Для расширения представлений о экспериментально изученной реакции между  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{CO}_2$ , нами были проведены квантово-химические расчеты этой реакции методом G4(MP2) (включающие оптимизацию геометрии и расчеты колебательных частот методом B3LYP/6-31G(2df)). [159] Эти расчеты выявили существование комплекса  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$  с симметрией  $C_s$  и син-ориентацией реагентов (Рисунок 4), который стабилизирован относительно свободных  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{CO}_2$  всего на 2 ккал моль<sup>-1</sup> ( $\Delta E_0 = \Delta E + \text{ZPE} = -2.0$  ккал моль<sup>-1</sup>,  $\Delta H^0_{298} = -1.4$  ккал моль<sup>-1</sup>). Его энергия стабилизации лишь немногим меньше, чем для син- ( $\Delta H^0_{298} = -3.7$  ккал моль<sup>-1</sup>) и анти-комплексов ( $\Delta H^0_{298} = -2.9$  ккал моль<sup>-1</sup>)  $\text{SiH}_2$  с  $\text{CO}_2$  согласно результатам расчетов методом G2, [120] что связано с пониженной способностью  $\text{SiCl}_2$  координировать основания Льюиса по сравнению с  $\text{SiH}_2$  вследствие того, что его свободная p-орбиталь, ответственная за кислотные свойства, взаимодействует с неподеленными электронными парами атомов хлора. Пониженная кислотность  $\text{SiCl}_2$  может быть причиной того, что в расчетах не удалось найти анти-комплекс  $\text{SiCl}_2$  с  $\text{CO}_2$ . В то время как син-комплекс дополнительно стабилизирован диполь-

дипольным взаимодействием между  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}=\text{O}$ -связями, анти-комплекс дестабилизируется данным взаимодействием, и его энергия стабилизации должна быть еще меньше, чем у син-комплекса как в случае син-комплекса  $\text{H}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ . [120] В то же время, некоторое уширение полос комплекса  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$  свидетельствует о заметном влиянии матричного окружение на структуру комплекса, которая вследствие его слабости является довольно подвижной. Согласно расчетам, структурные параметры  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{CO}_2$  практически не меняются при образовании ими комплекса: [ $\Delta\delta(\text{Si}-\text{Cl}) = 0.008 \text{ \AA}$ ,  $\Delta(\text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl}) = -0.5^\circ$ ,  $\Delta\delta(\text{C}=\text{O})_{\text{coordinated}} = 0.003 \text{ \AA}$ ,  $\Delta\delta(\text{C}=\text{O})_{\text{free}} = -0.004 \text{ \AA}$ ], что демонстрирует слабость взаимодействия между компонентами комплекса.

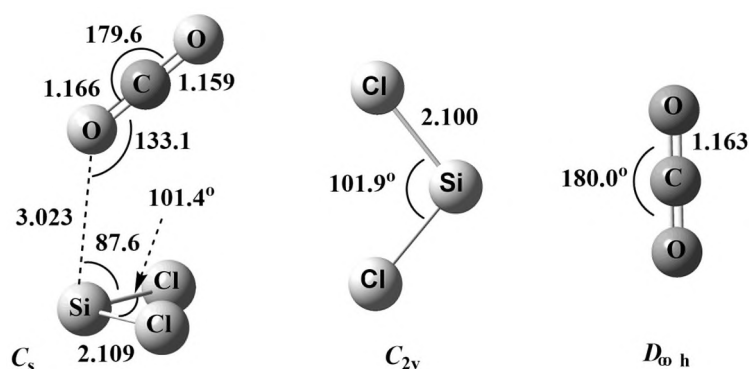


Рисунок 4. Найденные методом  $\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}(2\text{df})$  структуры комплекса  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$  и исходных реагентов.

Согласно расчетам (Рисунок 5), образование комплекса не приводит к значительному изменению интенсивностей полос  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{CO}_2$  в ИК-спектре. Связи  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$  и  $\delta(\text{O}=\text{C}=\text{O})$  лишь незначительно изменили свою частоту в меньшую сторону (на  $-4$  для  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$  и  $-2$  и  $-5 \text{ см}^{-1}$  для  $\delta(\text{O}=\text{C}=\text{O})$ ) при комплексообразовании, что недостаточно для их наблюдения в эксперименте на фоне интенсивных полос самого  $\text{CO}_2$ , который всегда брался в избытке. Рассчитанные сдвиги  $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{Cl})$  и  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$  связей  $\text{SiCl}_2$  равны  $-5$  и  $-11 \text{ см}^{-1}$ . Первое число демонстрирует, что  $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{Cl})$  связи комплекса попадает в область интенсивных полос  $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{Cl})$  и  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$  самого  $\text{SiCl}_2$ . Второе число сопоставимо с экспериментально наблюдавшимся сдвигом полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$

при комплексообразовании (порядка  $9 \text{ см}^{-1}$ ), слегка превышая ее, что уже наблюдалось для комплексов  $\text{SiCl}_2$ , изучавшихся методом матричной изоляции и рассчитанных методом G4(MP2).

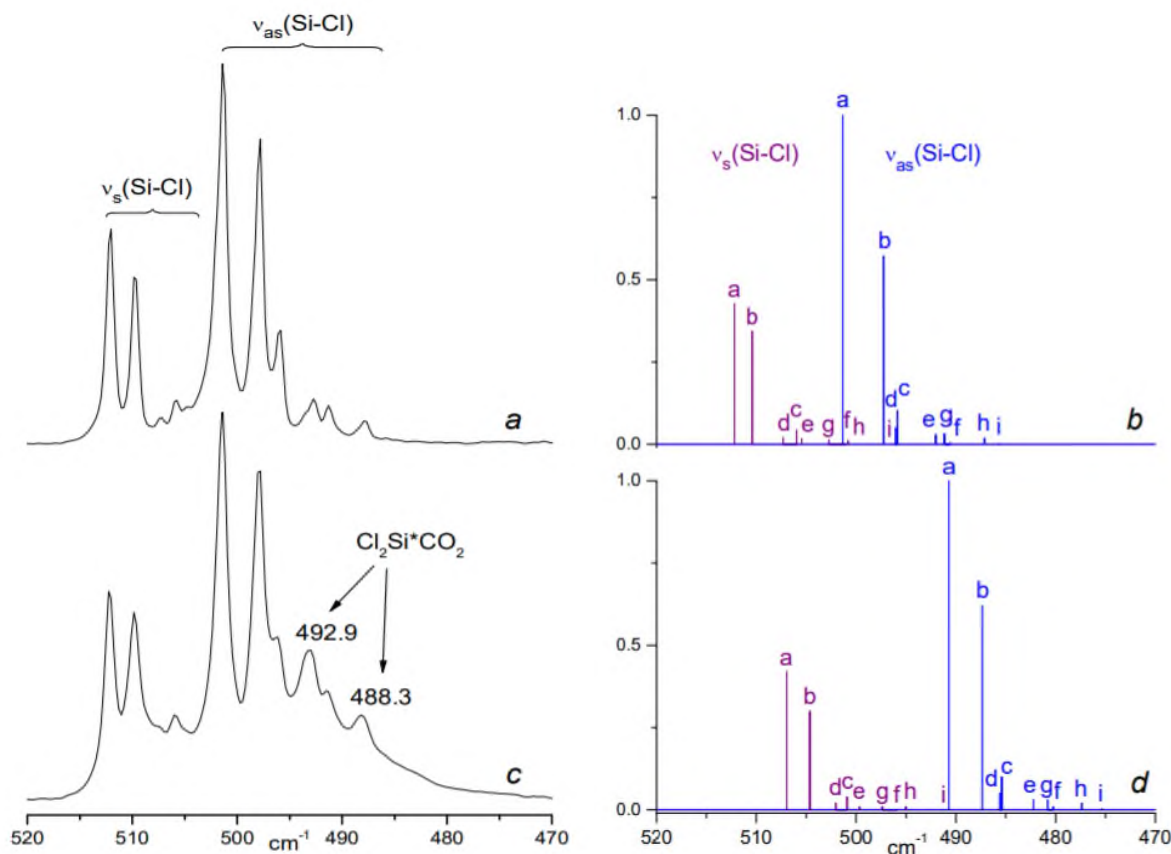


Рисунок 5. Экспериментально зарегистрированные и рассчитанные спектры изотопного расщепления полос валентных колебаний связей Si-Cl в  $\text{SiCl}_2$  и его комплексе с  $\text{CO}_2$ . а) ИК-спектр  $\text{SiCl}_2$  в матрице аргона, 10K,  $\text{SiCl}_2/\text{Ar} \sim 1:500$ ; б) рассчитанное методом B3LYP/6-31G(2df) изотопное расщепление полос  $\nu_s(\text{SiCl})$  и  $\nu_{as}(\text{SiCl})$ ; полосы различных изотопомеров обозначены буквами: а - 28-35-35, б - 28-35-37, с - 28-37-37, д - 29-35-35, е - 29-35-37, ф - 29-37-37, г - 30-35-35, г - 30-35-37, и - 30-37-37; рассчитанные значения частот колебаний  $\nu_s(\text{SiCl})$  и  $\nu_{as}(\text{SiCl})$  были домножены на коэффициенты 1.0188 и 1.0075 соответственно для лучшего их согласия с экспериментально наблюдаемыми частотами; в) ИК-полосы  $\text{Cl}_2\text{Si}^*\text{CO}_2$  на фоне полос  $\text{SiCl}_2$ , аргоновая матрица, 10K,  $\text{SiCl}_2/\text{CO}_2/\text{Ar} \sim 1 : 10 : 500$ ; д) рассчитанное методом B3LYP/6-31G(2df) изотопное расщепление полос  $\nu_s(\text{SiCl})$  и  $\nu_{as}(\text{SiCl})$  комплекса  $\text{Cl}_2\text{Si}^*\text{CO}_2$ ; обозначения полос различных изотопомеров такое же, как на рис. б; рассчитанные значения частот колебаний  $\nu_s(\text{SiCl})$  и  $\nu_{as}(\text{SiCl})$  были домножены на коэффициенты 1.0188 и 1.0075 соответственно по аналогии с частотами  $\text{SiCl}_2$ .

Ряд комплексов, содержащих одну молекулу  $\text{SiCl}_2$  и две молекулы  $\text{CO}_2$  (т.е. 1:2 комплекс) также были рассчитаны. Среди этих комплексов были те, в которых  $\text{SiCl}_2$  координирован с каждой из молекул  $\text{CO}_2$ , и те, в которых  $\text{SiCl}_2$  координирован с одной из молекул димера  $(\text{CO}_2)_2$ . Все найденные комплексы 1:2 стабилизированы относительно исходных реагентов на порядка 4 ккал моль<sup>-1</sup>, т.е. вдвое стабильнее комплекса 1:1. Как и в случае 1:1 комплекса, единственными наблюдавшимися полосами в них должны были быть полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$ , сильно смещенные в сторону меньших частот (на 13 и 23 см<sup>-1</sup>) по сравнению с  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$  комплекса 1:1. Это качественно подтверждается наблюдением широкой полосы в окрестностях  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$   $\text{SiCl}_2$  и комплекса 1:1 в низкочастотной части спектра в отогретых матрицах и ее соответствием совокупности ассоциатов  $\text{SiCl}_2$  с более чем одной молекулой  $\text{CO}_2$ , которые легко должны были образовываться при отогреве за счет значительной подвижности молекул  $\text{CO}_2$  в этих условиях. Тем не менее, дальнейшее теоретическое изучение возможных комплексов состава 1:2 и больших не проводилось.

В процессе поиска молекул-продуктов с минимальной энергией на поверхности потенциальной энергии было предсказано большое количество структур, однако большинство из них имело энергии значительно выше, чем у исходных реагентов ( $\Delta E_0 \gg 20$  ккал моль<sup>-1</sup>), что исключало возможность их образования в термической реакции  $\text{SiCl}_2$  с  $\text{CO}_2$  (Схема 17). Только 1,1-дихлор-1-силоксиранон **1.1**, 3,3-дихлор-3-сила-2,4-диоксетан-1-илиден **1.2**,  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O} + \text{CO}$  и комплекс между последними двумя имели энергии меньшие или сопоставимые с исходными  $\text{SiCl}_2 + \text{CO}_2$ . Поиск переходных состояний, связывающих эти структуры с исходными  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{CO}_2$  выявил лишь одну стационарную точку – **1.TS1**, соответствующую превращению комплекса исходных реагентов в **1.1**, который легко изомеризуется через **1.TS2** в комплекс  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$ . Данный результат согласуется с теоретическими сведениями по другим силенам. Никакого прямого пути превращения



исходных  $\text{SiCl}_2+\text{CO}_2$ , их комплекса и **1.1** в **1.2** найдено не было. Однако, в случае  $\text{SiH}_2+\text{CO}_2$  по данным литературы существовало еще одно переходное состояние **1.TS3** с энергией, сопоставимой с **1.TS1**, соединявшее комплекс  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$  с высокоэнергичным силиленом **1.3**.

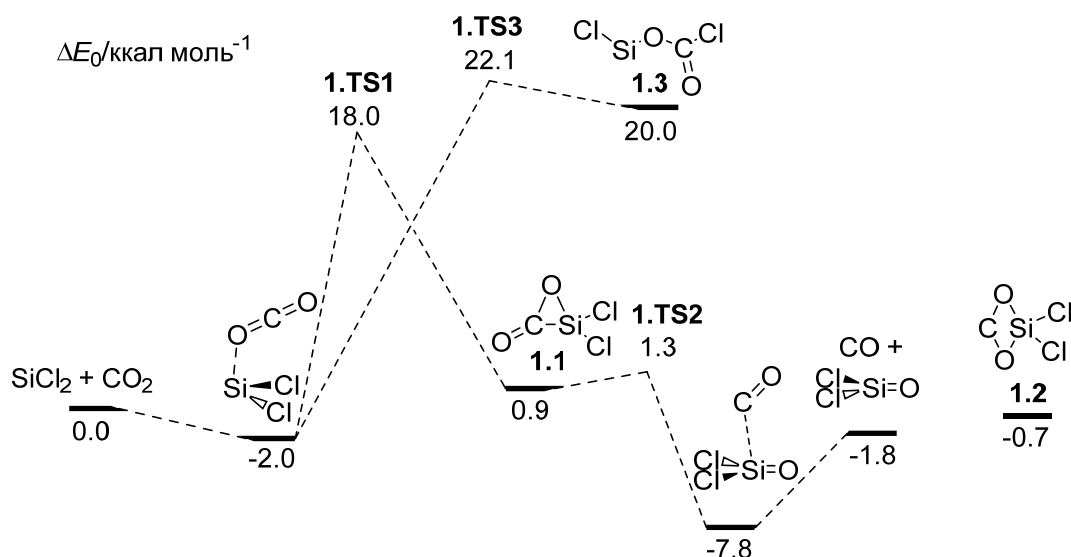


Схема 17. Продукты, характеризующиеся низкой энергией, и связывающие их переходные состояния, найденные при теоретическом анализе ППЭ системы  $\text{SiCl}_2+\text{CO}_2$  методом  $G4(\text{MP2})$ .

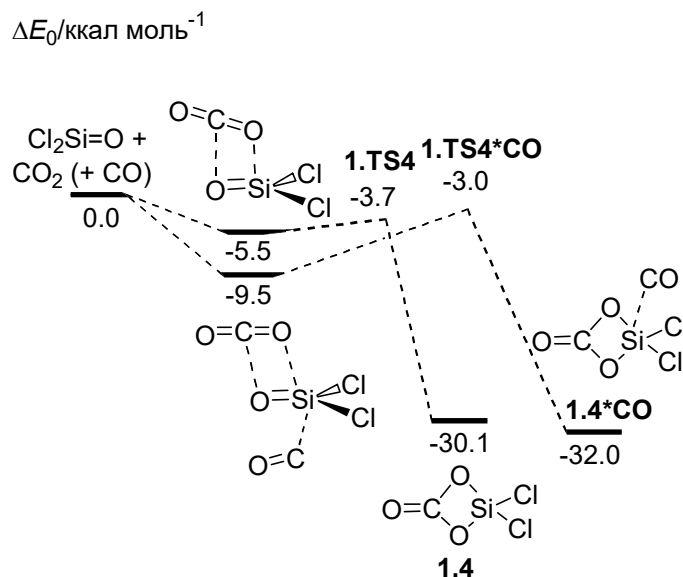


Схема 18. Термическое взаимодействие  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}$  с  $\text{CO}_2$  согласно расчетам методом  $G4(\text{MP2})$ .

Переходное состояние **1.TS1** имеет большую энергию ( $\Delta E_0 = 18.0$ ,  $\Delta H_0^{298} = 17.5$ ,  $\Delta G_0^{298} = 27.4$  ккал моль<sup>-1</sup> относительно исходных  $\text{SiCl}_2 + \text{CO}_2$ ), чем соответствующее переходное состояние, наблюдавшееся для  $\text{SiH}_2 + \text{CO}_2$  ( $\Delta H_0^{298} = 2.8$  ккал моль<sup>-1</sup>) и для  $\text{SCPY} + \text{CO}_2$  ( $\Delta E_0 = 7.2$ ,  $\Delta H_0^{298} = 6.5$ ,  $\Delta G_0^{298} = 18.8$  ккал моль<sup>-1</sup>) по данным расчетов по методам G2 и BMK/6-31G(d,p) соответственно. Образование финального силанона и CO является менее предпочтительным в случае  $\text{SiCl}_2 + \text{CO}_2$  системы ( $\Delta E_0 = -1.8$ ,  $\Delta H_0^{298} = -1.4$ ,  $\Delta G_0^{298} = -1.7$  ккал моль<sup>-1</sup>) по сравнению с  $\text{SiH}_2 + \text{CO}_2$  системой ( $\Delta H_0^{298} = -17.7$  ккал моль<sup>-1</sup>) и  $\text{SCPY} + \text{CO}_2$  системы ( $\Delta E_0^{298} = -11.3$ ,  $\Delta H_0^{298} = -10.5$ ,  $\Delta G_0^{298} = -12.7$  ккал моль<sup>-1</sup>). Это демонстрирует мощный стабилизирующий эффект атомов хлора в качестве заместителей на силилены и их дестабилизирующий эффект на силаноны в дополнение к дополнительной поляризации Si=O связи.  $\Delta G^\ddagger$  реакции присоединения  $\text{SiCl}_2$  к  $\text{CO}_2$  с образованием **1** увеличивается с ростом температуры и достигает 56,5 ккал моль<sup>-1</sup> при 1200 К, что согласуется с грубым предсказанием, сделанным на основе экспериментов со пиролиза. Значения  $\Delta G^\ddagger$  реакций через **1.TS2** и **1.TS3** также увеличивается с ростом температуры. Однако при всех температурах  $\Delta G^0$  **1.TS2** меньше, в то время как  $\Delta G^0$  больше по сравнению с **1.TS1**, достигая 43,4 и 63,6 ккал моль<sup>-1</sup> при 1200 К, соответственно. Таким образом, образование  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}^*\text{CO}$  кинетически предпочтительно при любых температурах, а скорость-определяющей стадией реакции является образование **1.1**.

Рассчитанная по методу B3LYP/6-31G(2df) длина волны n-p перехода  $\text{SiCl}_2$  равен 327 нм (3,79 эВ,  $f=0,029$ ), что близко к экспериментально наблюдавшимся значением 317 нм. Энергия и сила осциллятора данного перехода увеличивается в  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$  комплексе (3,94 эВ, 315 нм,  $f=0,040$ ), комплексе  $\text{SiCl}_2$  с димером  $\text{CO}_2$  (3,91-3,95 эВ, 314-317 нм,  $f=0,039-0,042$ ) и комплексов  $\text{SiCl}_2$  с двумя молекулами  $\text{CO}_2$  (4,07 эВ, 304 нм,  $f=0.052-0.053$ ). По результатам расчетов по методу B3LYP  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}$  имеет два электронных

перехода с УФ области спектра со значительным осциллятором  $n-\pi^*$  (5.03 эВ, 247 нм,  $f=0.022$ ) и  $\pi-\pi^*$  (5.46 эВ, 227 нм,  $f=0.012$ ), в то время как его комплекс  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}^*\text{CO}$  имеет только один значимый осциллятор  $\pi-\pi^*$  (4.99 эВ, 249 нм,  $f=0.079$ ). Это свидетельствует о возможности фотохимического равновесия между  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$  и  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$  при облучении широкополосным УФ. Расчеты также показали, что 1 и 2, находящиеся на нижней части поверхности потенциальной энергии  $\text{SiCl}_2+\text{CO}_2$  системы, также имеют полосы поглощения в УФ части спектра. А так как почти все высокоэнергичные структуры на поверхности потенциальной энергии данной системы имеют двойные связи у атомов кремния либо являются силиленами они должны также иметь полосы поглощения в УФ области. Это позволяет предположить, что нежелание комплекса  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$  претерпевать фотопревращения связано скорее с фотолабильностью самих продуктов, нежели с отсутствием путей для данного фотопревращения.

Подобно другим силанонам,  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}$  очень реакционноспособен по отношению с  $\text{CO}_2$ , образуя 1,1-дихлор-1-сила-2,4-диоксетан-3-он **1.4**, который, по данным расчетов по методу B3LYP не имеет полос поглощения в УФ области и, следовательно, должен быть стабилен. Однако, первичное образование комплекса  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}_2$  в условиях матрицы затруднительно, так как рассчитанный барьер реакции перегруппировки комплекса составляет 1,8 ккал моль<sup>-1</sup>, а в условиях 10 К это очень много. Образование тройного комплекса  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CO}$  увеличивает барьер соответствующей перегруппировки до запредельных 6,5 ккал моль<sup>-1</sup>. Столь значительные барьеры образования смешанных ассоциатов объясняют отсутствие силадиоксетанона **1.4** либо его ассоциатов с  $\text{CO}_2$  и/или  $\text{CO}$  при фотолизе отогретых, содержащих комплексы  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot(\text{CO}_2)_n$   $n>1$ , матриц несмотря на то, что такие ассоциаты могли бы образовываться в возбужденных состояниях.

Таким образом, комплекс между  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{CO}_2$  простейшего состава 1 : 1,  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ , стабилизирован в низкотемпературных матрицах Ar и охарактеризован методом ИК-спектроскопии. Это – первое прямое экспериментальное наблюдение комплексов силиленов с  $\text{CO}_2$ , существование которых было ранее предсказано теоретически. Проведенные квантово-химические расчеты показали, что более глубокие термические превращения в системе  $\text{SiCl}_2 + \text{CO}_2$  требуют преодоления довольно высоких активационных барьеров и не могут наблюдаться в использованных экспериментальных условиях. В отличие от ряда уже описанных комплексов  $\text{SiCl}_2$ , данный комплекс оказался фотостабильным. В соответствии с экспериментальными и расчетными данными, фотостабильность комплекса объясняется фотолабильностью продукта его фотоиндуцированного превращения – комплекса  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$ , с которым он находится в фотохимическом равновесии, сильно смещенном в сторону  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ .

### 2.1.2. Взаимодействие дихлорсилилена с ацетиленом

Еще одной системой, изученной нами методом матричной ИК-спектроскопии, является система  $\text{SiCl}_2 +$  ацетилен. Реакция силиленов с алкинами является одной из самых важных реакций лабильных силиленов. Различные кремнийсодержащие продукты, включая продукты, которые сложно получить другими методами, были получены с хорошими выходами при проведении этой реакции в различных условиях и при введении в нее различных силиленов и алкинов (Схема 19). Факторы, отвечающие за такое разнообразие продуктов, до сих пор остаются не вполне выясненными, а механизмы наблюдаемых превращений остаются дискуссионными. [147] Вместе с тем, на сегодняшний день представляется несомненным, что первой стадией реакции является циклоприсоединение силилена к тройной связи алкина с образованием соответствующего 1-силациклопроп-2-ена (силирена), дальнейшие реакции которого и определяют весь спектр продуктов. [147]

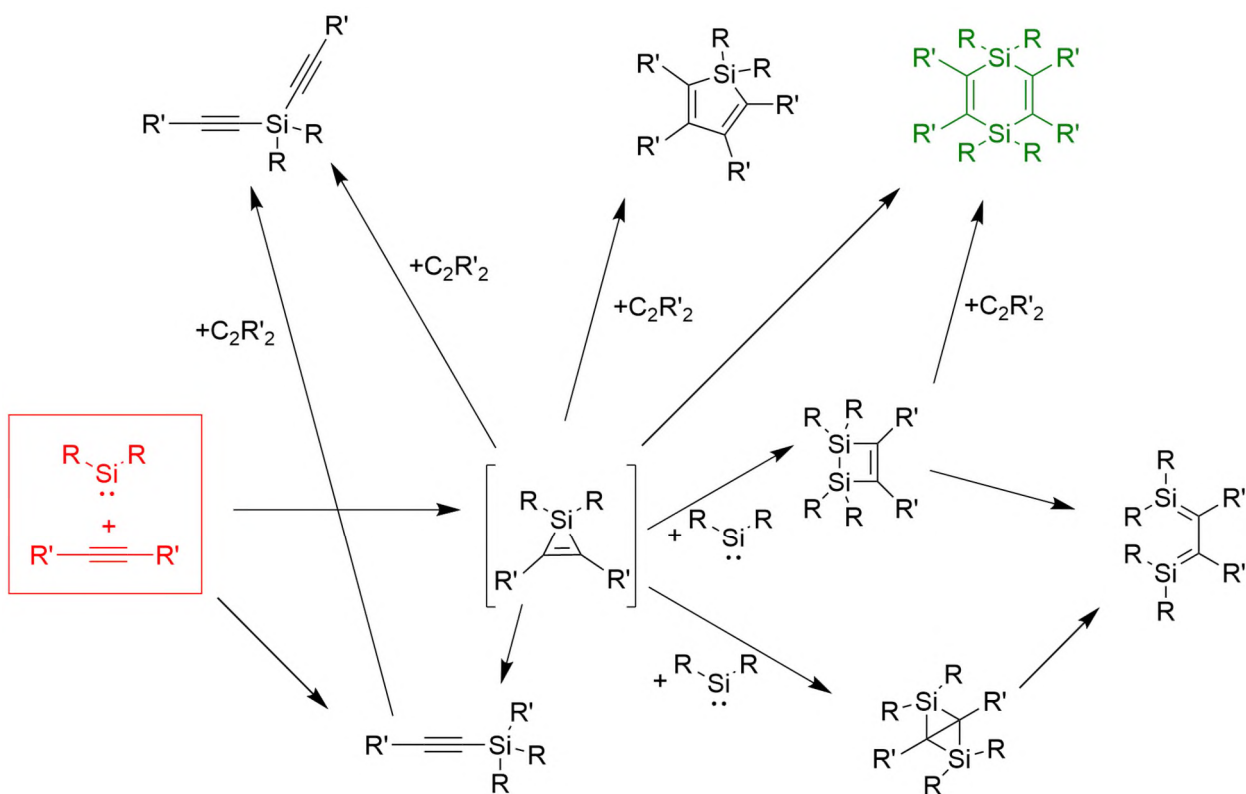


Схема 19. Основные продукты, образование которых зафиксировано в реакции силиленов с алкинами.

Как уже отмечалось выше, подавляющее число реакций лабильных силиленов с органическими субстратами протекает через промежуточное образование лабильных комплексов. Метод матричной изоляции позволяет стабилизировать эти комплексы, и их дальнейшие превращения могут быть инициированы фотолизом, что позволяет изучить фотохимические версии тех же самых реакций. Химия силиленов в силу высокой реакционной способности этих интермедиатов развивалась как химия их термических реакций. Данные о реакциях фотовозбужденных силиленов при обычных условиях крайне немногочисленны. [77] Применение метода матричной изоляции позволяет отчасти восполнить этот пробел.

В связи с важностью реакции с алкинами в химии силиленов представлялось чрезвычайно интересным рассмотреть ее фотохимический вариант с использованием метода матричной ИК-спектроскопии. Результаты, полученные для системы  $\text{SiCl}_2 + \text{ацетилен}$ , рассмотрены в данной части.

Как и в предыдущей части работы, для генерирования  $\text{SiCl}_2$  использовались два предшественника -  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  (преимущественно) и SCP (для контроля независимости наблюдаемых превращений от типа предшественника).

#### 2.1.2.1. Комплексы $\text{SiCl}_2$ с ацетиленом

При соконденсации продуктов пиролиза каждого из предшественников с ацетиленом,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , и избытком Ar, в спектрах полученных матриц наблюдались новые полосы, отличные от полос, присутствующих в ИК-спектрах матриц, содержащих только продукты пиролиза или только ацетилен (Рисунок 6, полосы, отмеченные номерами 1 - 3). Это были: широкая полоса с максимумом при  $480.7 \text{ см}^{-1}$  и плечами при  $482.9$ ,  $478.6$ ,  $477.4$  и  $475.4 \text{ см}^{-1}$  с низкочастотной стороны полосы колебания  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-Cl})$  свободного  $\text{SiCl}_2$ , широкая полоса при  $487.3 \text{ см}^{-1}$  (значение получено на основе разностного спектра), которая частично перекрывалась с полосой колебания  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-Cl})$  изотопомера  $^{30}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  при  $487.7 \text{ см}^{-1}$ , широкая полоса при  $759 \text{ см}^{-1}$ , дающая вклад в полосу ассоциатов ацетилена в области колебаний  $\delta(\text{C-H})$  при  $760 \text{ см}^{-1}$  [160], очень слабые полосы при  $1965.4$  и  $1961.2 \text{ см}^{-1}$  в области колебаний  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  ацетилена [160] и едва заметные плечи при  $3178$  и  $3172 \text{ см}^{-1}$  на широкой полосе колебаний  $\nu(\text{C-H})$  ассоциатов ацетилена при  $3275 \text{ см}^{-1}$ . Продукты, отвечающие за эти полосы, оказались чувствительны к УФ-свету, и перечисленные полосы исчезали при облучении матриц полным (без применения светофильтров) светом Hg-лампы высокого давления ( $\lambda \sim 230 - 1000 \text{ нм}$ ) или светом в диапазоне  $\lambda = 250 - 400 \text{ нм}$  в течение 30 мин, а также светом с  $\lambda > 280 \text{ нм}$  в течение 1 часа. Данный факт существенно облегчал выявление этих полос в спектрах, и их появление было надежно установлено уже при весьма низких концентрациях реагентов в матрицах, а именно, при соотношениях  $\text{SiCl}_2/\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$  равных  $1 : 10 : 1000$ ,  $1.5 : 5 : 1000$  и  $2.5 : 2.5 : 1000$  (Рисунок 6). Интенсивности перечисленных полос пропорционально

увеличивались с увеличением концентраций  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Причем эффект от увеличения концентрации  $\text{SiCl}_2$  был выражен несколько сильнее, по-видимому, вследствие большей подвижности молекул  $\text{SiCl}_2$  на поверхности формирующихся матриц из-за их более высокой изначальной температуры. С увеличением концентрации  $\text{C}_2\text{H}_2$  происходило быстрое увеличение концентрации ассоциатов  $(\text{C}_2\text{H}_2)_x$  в матрицах, что не оказывало влияния на относительную интенсивность перечисленных новых полос, т.е., ни одна из этих полос не связана с присутствием ассоциатов  $\text{C}_2\text{H}_2$  в матрицах. Кроме того, в отдельных экспериментах по соконденсации в матрицы ацетилен и  $\text{SiCl}_4$  (являющегося единственным продуктом, образующимся наряду с  $\text{SiCl}_2$  при пиролизе  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ) или ацетилен и  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  (обычно присутствовавшим в матрицах в небольших концентрациях из-за неполноты конверсии) было непосредственно проверено, что эти полосы не могут принадлежать продуктам взаимодействия  $\text{C}_2\text{H}_2$  с данными хлорсиланами. Приведенные выше наблюдения однозначно свидетельствуют, что обнаруженные полосы принадлежат комплексам, образуемым  $\text{SiCl}_2$  с  $\text{C}_2\text{H}_2$ , причем эти комплексы имеют простейший состав 1 : 1.

Отогрев приводил к сужению и увеличению интенсивности полос комплексов, за исключением полосы при  $487.3 \text{ см}^{-1}$ , которая исчезала (Рисунок 6, *c-e*). При этом наблюдалось появление ряда дополнительных новых полос в областях поглощения реагентов и, в частности, слабой широкой полосы, охватывающей область от полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-Cl})$  свободного  $\text{SiCl}_2$  до полосы остаточного  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . Ослабление полос свободного  $\text{SiCl}_2$  позволило также выявить полосу, наложенную на полосу  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-Cl})$ -колебаний изотопомера  $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  свободного  $\text{SiCl}_2$  при  $497.8 \text{ см}^{-1}$ . Ее максимум, измеренный в разностных спектрах, оказался равен  $497.5 \text{ см}^{-1}$ . Все перечисленные выше эффекты были заметны уже при отогреве матриц при 33 К, но наиболее ярко проявлялись при отогреве при 35 К. Предварительное разложение комплексов фотолизом не оказывало влияния на вид полос 2 – 4, возникающих после

отогрева. Ни одна из полос 4 не наблюдалась при обогреве матриц, содержащих только  $\text{SiCl}_4$  или  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Таким образом, полосы 4 тоже принадлежат комплексам между  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ , но, очевидно, более сложного состава.

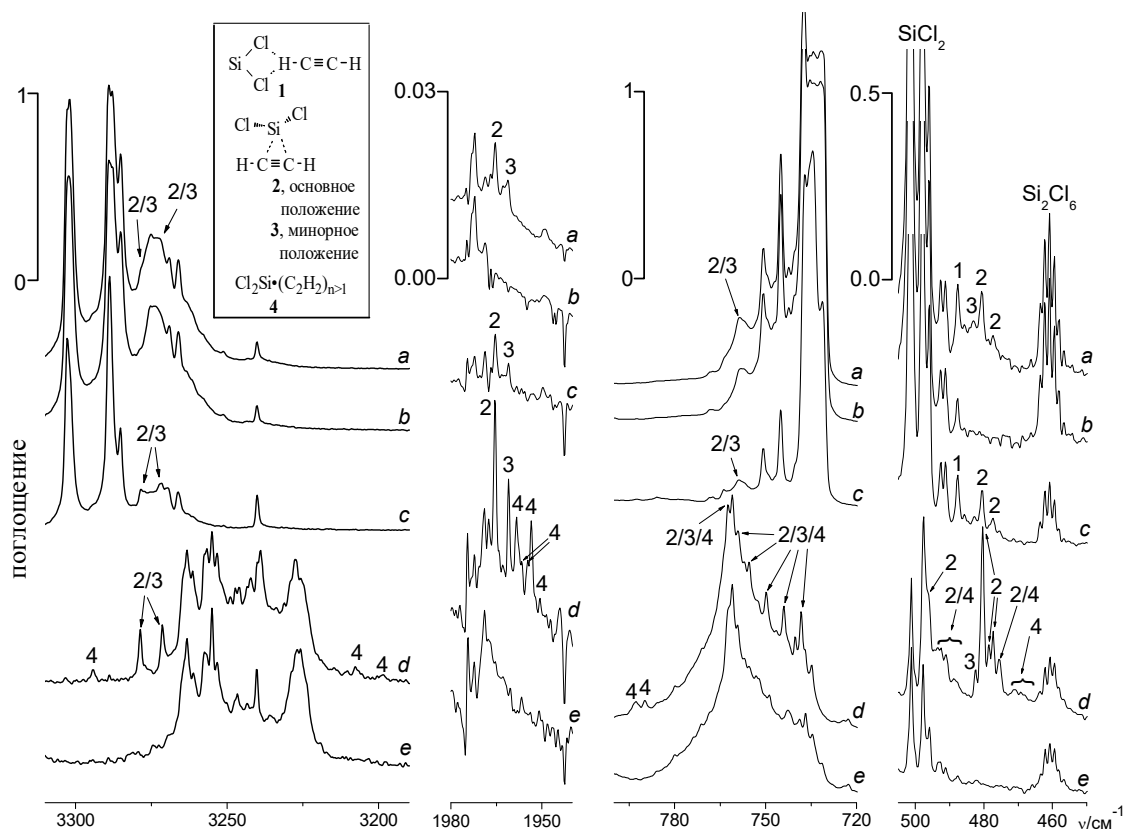


Рисунок 6. ИК-спектры матриц с соотношением  $\text{SiCl}_2/\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar} = 2.3 : 5 : 1000$  (a, b) и  $1.2 : 2.4 : 1000$  (c - e), зарегистрированные непосредственно после напыления (a, c), отогрева при 40,5 K (d) и фотолиза светом с  $\lambda = 230 - 1000$  нм в течение 30 мин (b) или 250 - 400 нм в течение 50 мин (e). Предшественник силлена –  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ .

На основе набора полос комплексов, наблюдавшихся в области валентных колебаний  $\nu(\text{Si-Cl})$  (полос 1 – 3), можно заключить, что при формировании матриц преимущественно образовывались два комплекса между  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  состава 1 : 1. Комплекс **2.1** характеризуется единственной полосой при  $487.3 \text{ см}^{-1}$ . Он менее стабилен и, очевидно, перегруппировывается



в другие комплексы при отогреве. Поскольку более интенсивных полос этого комплекса в области более низких частот не выявлено, полоса при  $487.3 \text{ см}^{-1}$  должна быть отнесена к наиболее интенсивной компоненте полос  $\nu(\text{Si-Cl})$ -колебаний этого комплекса, а именно, к компоненте полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-Cl})$ , соответствующей колебаниям фрагмента  $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$ .

Комплекс **2.2** дает основной вклад в систему полос между  $485$  и  $474 \text{ см}^{-1}$ . Полосы при  $480.7$ ,  $478.6$ ,  $477.4$  и  $475.4 \text{ см}^{-1}$  с приблизительным соотношением интенсивностей  $6 : 3 : 3 : 1$  (см. экспериментальную часть, Рисунок 26) соответствуют компонентам его полосы, расщепленной на изотопах Cl (присутствующих в естественном соотношении) и отвечающей колебаниям двух неэквивалентных Si-Cl связей. По аналогии с типами колебаний свободного  $\text{SiCl}_2$  и значениями их частот ( $\nu_{\text{s}}(\text{Si-Cl}) > \nu_{\text{as}}(\text{Si-Cl})$ ), эта полоса соответствует колебаниям связей Si-Cl, происходящим в противофазе, и будет далее обозначаться как  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-Cl})$ -полоса. Вместе с тем, система полос, расположенная между  $485$  и  $474 \text{ см}^{-1}$ , должна содержать вклады от других комплексов, о чем свидетельствует присутствие слабой полосы при  $482.9 \text{ см}^{-1}$  (см. экспериментальную часть, Рисунок 26, полоса 3) и некоторая неэквивалентность интенсивностей полос при  $478.6$  и  $477.4 \text{ см}^{-1}$  в спектрах матриц, полученных сразу после напыления, а также непропорциональное увеличение полосы при  $475.4 \text{ см}^{-1}$  в спектрах матриц после отогреве. В то же время, близость значений частот полос в этой системе, независимость их относительных интенсивностей от концентраций реагентов в матрицах (см. экспериментальную часть, Рисунок 26), а также тот факт, что при использованных концентрациях ацетилена его молекулы в матрицах были почти равномерно распределены по нескольким матричным положениям (наблюдалось матричное расщепление полос мономерного ацетилена [161]), позволяет заключить, что другие комплексы, дающие вклад в рассматриваемую систему полос, представляют собой тот же комплекс **2.2**, расположенный в минорных матричных положениях, т.е., данная система

полос, наблюдаемая в матрицах сразу после их напыления, отвечает единственной изотопно- и матрично-расщепленной полосе комплекса **2.2**.

Из этого следует, что полосы, которые наблюдаются в других частях спектра матриц как после их напыления, так и после их отогреве, также отвечают матрично-расщепленным полосам комплекса **2.2**. Это – полосы при 3178 и 3172  $\text{см}^{-1}$  в области колебаний  $\nu(\text{C-H})$ , при 1965.4 и 1961.2  $\text{см}^{-1}$  в области колебаний  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  и при 759  $\text{см}^{-1}$  в области колебаний  $\delta(\text{C-H})$ , которая при отогреве расщепляется на две узкие полосы при 763 и 759  $\text{см}^{-1}$ . Полоса при 497.5  $\text{см}^{-1}$ , регистрируемая только после отогрева матриц, и являющаяся второй по интенсивности после полосы при 480.7  $\text{см}^{-1}$  в области колебаний  $\nu(\text{Si-Cl})$  также, несомненно, принадлежит комплексу **2.2**, и отвечает основной компоненте (изотопмеру с фрагментом  $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$ ) изотопно-расщепленной полосы колебаний  $\nu_s(\text{Si-Cl})$ .

Полосы 4, наблюдаемые только после отогрева матриц, как можно ожидать, в основном принадлежат более сложным ассоциатам – комплексам состава 1 : n ( $\text{SiCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_2)_n$ ,  $n > 1$ , преимущественно,  $n = 2$ ). Образование комплексов состава m : 1 ( $(\text{SiCl}_2)_m \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ ,  $m > 1$ ) представляется маловероятным, поскольку концентрация  $\text{SiCl}_2$  во всех экспериментах поддерживалась довольно низкой, чтобы исключить взаимодействия этих активных молекул между собой. В то же время, некоторые из полос, наблюдавшихся после отогрева матриц в области колебаний  $\delta(\text{C-H})$ , могут быть дополнительными компонентами полос колебаний  $\delta(\text{C-H})$  комплекса **2.2**, возникающими в результате матричного расщепления и снятия вырождения этого типа колебания ацетиленового фрагмента вследствие понижения симметрии при образовании комплекса. Как и полоса при 497.5  $\text{см}^{-1}$  в области колебаний  $\nu(\text{Si-Cl})$ , эти компоненты могли быть не видны в ИК-спектрах на фоне интенсивных полос свободного  $\text{C}_2\text{H}_2$  до отогрева. Появление после отогрева широкой слабо структурированной полосы сложных ассоциатов в

области колебаний  $\nu(\text{Si-Cl})$  свидетельствует о формировании нескольких близких по энергии ассоциатов (как это наблюдалось при взаимодействии  $\text{SiCl}_2$  с  $\text{HCl}$  [162] и  $\text{CO}_2$  – см. предыдущий раздел). Изотопно- и матрично-расщепленные полосы этих ассоциатов сливаются в одну широкую полосу.

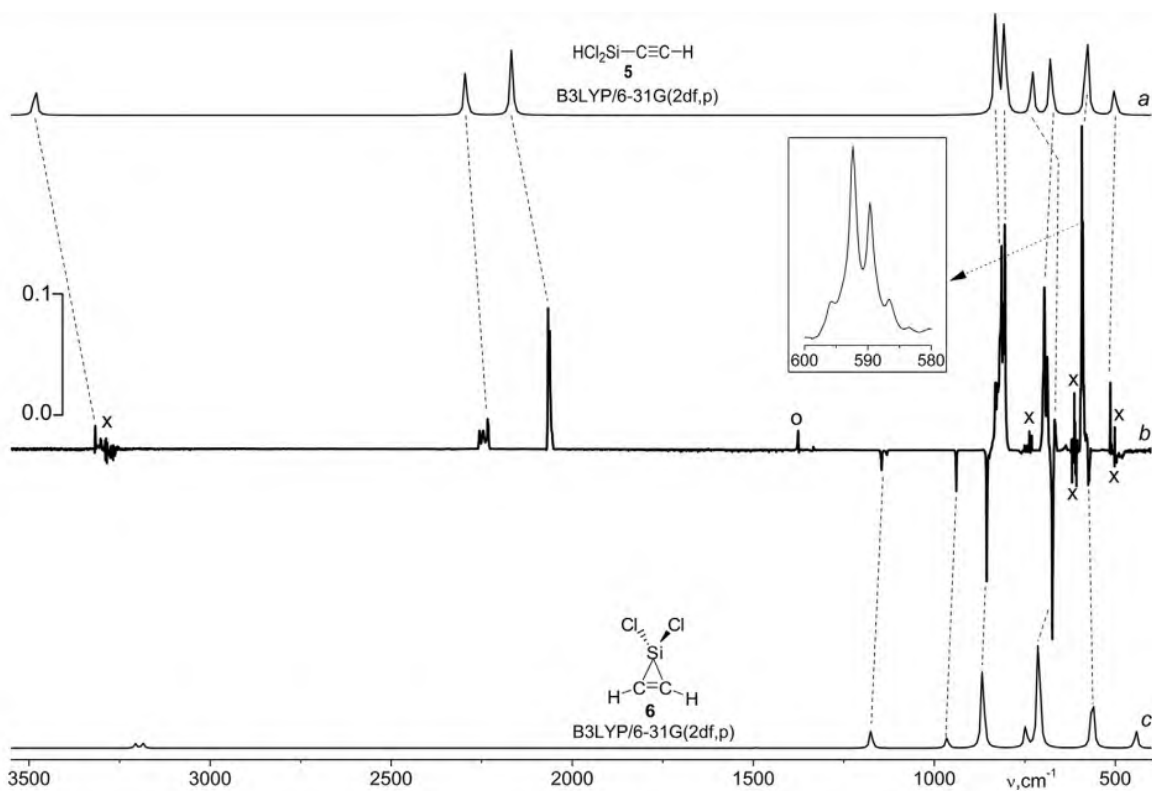


Рисунок 7. Теоретические ИК-спектры продуктов 2.5 и 2.6.

Рассчитанный методом B3LYP/6-31G(2df,p) ИК-спектр дихлорсилаацетилена **2.5** (a). Разностный спектр, полученный вычитанием ИК-спектра матрицы с соотношением  $\text{SiCl}_2/\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar} = 2.4 : 11 : 1000$  ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  - предшественник  $\text{SiCl}_2$ ) после фотолиза светом с  $\lambda > 280$  нм 65 мин из спектра, полученного после дополнительного фотолиза светом с  $\lambda > 230$ –1000 нм 180 мин (b). Рассчитанный методом B3LYP/6-31G(2df,p) ИК-спектр 1,1-дихлор-1-силациклопроп-2-ена **2.6** (c). Полосы, отмеченные символом “x”, связаны с погрешностями вычитания интенсивных полос ацетилена и  $\text{SiCl}_2$ ; полосы, отмеченные символом “o”, - обертоны соединения **2.5** (см. текст).

Аналогичные наблюдения были сделаны при соконденсации в матрицы  $\text{SiCl}_2$  с образцами ацетилена, обогащенными дейтерием ( $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{C}_2\text{HD} : \text{C}_2\text{D}_2 = 1 : 18 : 81$  и  $20 : 50 : 30$ ). Полосы, зарегистрированные для комплексов состава 1 : 1 между молекулами  $\text{SiCl}_2$  и ацетилена различного изотопного состава, и их

отнесения приведены ниже (Таблица 1). Полосы более сложных ассоциатов, а также полосы, которые не могли быть однозначно отнесены к комплексам определенного состава, приведены ниже в (Таблица 2). ИК-спектры, зарегистрированные при использовании образцов ацетилен, обогащенных дейтерием, показаны ниже, (Рисунок 7, Рисунок 8). Как можно было ожидать, фрагменты спектров комплексов с  $C_2HD$  и  $C_2D_2$  в областях колебаний этих изотопомеров весьма схожи с соответствующими фрагментами спектров комплексов с  $C_2H_2$  в соответствующих областях. Полосы колебаний  $\nu(Si-Cl)$  комплексов претерпевают слабое смещение в низкие частоты при переходе от  $C_2H_2$  к  $C_2HD$  и, затем, к  $C_2D_2$ , что, очевидно, связано с увеличением массы ацетиленового фрагмента.

Квантово-химические расчеты методами G4(MP2) и M06-2X/cc-pVTZ показали, что при взаимодействии  $SiCl_2$  с ацетиленом могут образовываться три комплекса состава 1 : 1 (Рисунок 9). Один из них (**2.C1**) формируется за счет водородных связей, а два других (**2.C2** и **2.C3**) – за счет координации силиленового центра по тройной связи, т.е., являются донорно-акцепторными комплексами, в которых силилен выступает в качестве кислоты Льюиса. Геометрические параметры реагентов при образовании комплексов меняются незначительно (Рисунок 9). Все комплексы являются слабыми ( $\Delta E_0 = \Delta E + ZPE = -1.2, -2.8$  и  $-2.9$  ккал моль<sup>-1</sup> согласно расчетам методом G4(MP2),  $-0.9, -4.2$  и  $-4.1$  ккал моль<sup>-1</sup> и  $-0.7, -4.0$  и  $-4.0$  ккал моль<sup>-1</sup> согласно расчетам методом M06-2X/cc-pVTZ без и с включенной поправкой на ошибку суперпозиции базисов). Комплексы **2.C2** и **2.C3** практически совпадают по энергии и более стабильны, чем **2.C1**. Более того, они способны изомеризоваться друг в друга за счет вращения фрагмента  $SiCl_2$  над тройной связью практически без барьера: переходное состояние **2.TS1** этого превращения имеет фактически ту же энергию ( $\Delta E_0(TS1) = -2.8, -4.1$  и  $-3.9$  ккал моль<sup>-1</sup> согласно расчетам теми же методами), что и сами комплексы. Это позволяет охарактеризовать комплексы **2.C2** и **2.C3** как весьма подвижные структуры, склонные к деформации. На

основании полученных теоретических данных комплекс **2.1** может быть идентифицирован как найденный в расчетах менее стабильный комплекс **2.C1**, а комплекс **2.2** - как структуру, имеющую строение, промежуточное между строением комплексов **2.C2** и **2.C3** вследствие деформации этих комплексов матричным окружением, и к тому же склонную к дальнейшим деформациям, приводящим к матричному расщеплению экспериментально зарегистрированных полос комплекса **2.2**.

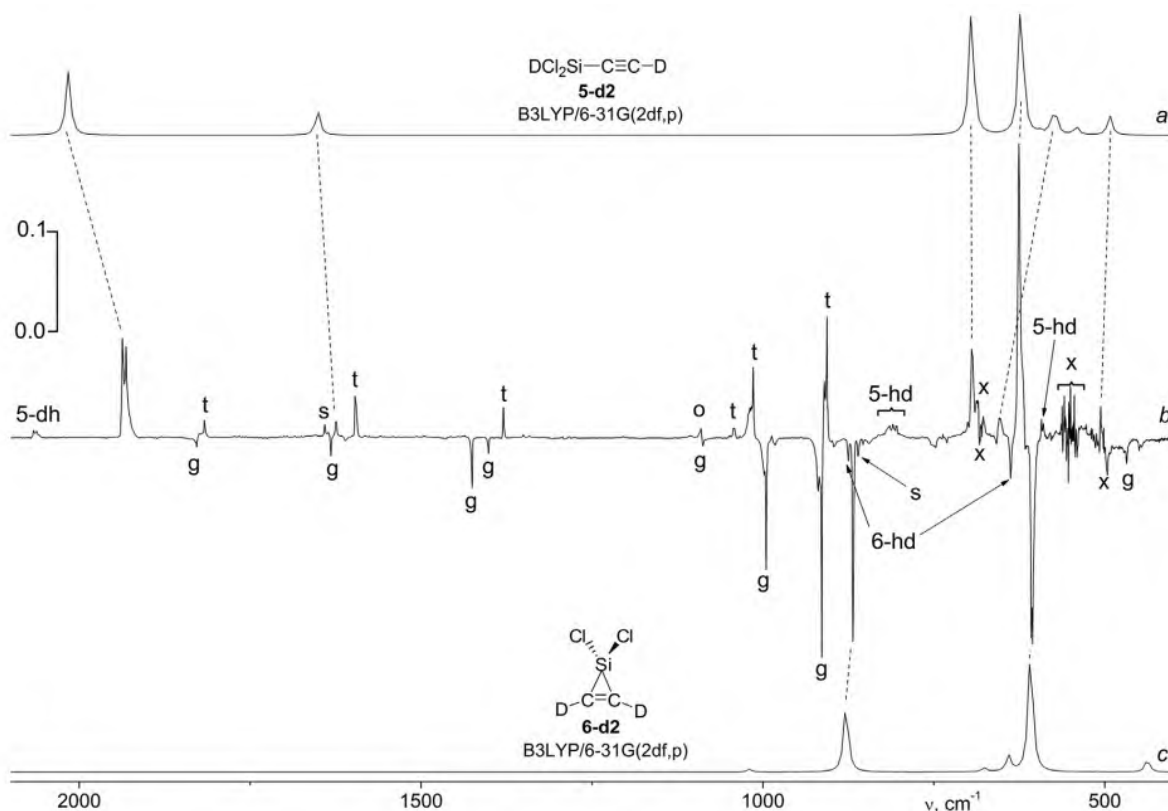


Рисунок 8. Теоретический ИК-спектр дидейтеро-дихлордисилилацетилена.

Рассчитанный методом B3LYP/6-31G(2df,p) ИК-спектр дидейтерированного дихлорсилацетилена **2.5-d<sub>2</sub>** (a). Разностный спектр, полученный вычитанием ИК-спектра матрицы с соотношением  $\text{SiCl}_2/(\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_2\text{HD}+\text{C}_2\text{D}_2)/\text{Ar} = 2 : 14 : 1000$  ( $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{HD}/\text{C}_2\text{D}_2 \sim 1 : 18 : 81$ , SCP - предшественник  $\text{SiCl}_2$ ) после фотолиза светом с  $\lambda > 280$  нм 55 мин из спектра, полученного после дополнительного фотолиза светом с  $\lambda > 230-1000$  нм 40 мин (b). Рассчитанный методом B3LYP/6-31G(2df,p) ИК-спектр дидейтерированного 1,1-дихлор-1-силациклопроп-2-ена **2.6-d<sub>2</sub>** (c). Полосы, отмеченные символом “x”, связаны с погрешностями вычитания интенсивных полос ацетилена и  $\text{SiCl}_2$ ; полосы, отмеченные символом “o”, - обертоны соединения **2.5-d<sub>2</sub>** (см. текст), полосы гош- и транс-1,3-бутадиена отмечены символами “g” и “t”, полосы монодейтерированных дихлорсилацетиленов ( $\text{Cl}_2\text{DSiC}\equiv\text{CH}$ , **2.5-dh**, и  $\text{Cl}_2\text{HSiC}\equiv\text{CD}$ , **2.5-hd**) и дихлорсилирена **2.6-hd** отмечены символами 5-dh, 5-hd и 6-hd.

Таблица 1. Зарегистрированные в эксперименте колебательные частоты ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ) комплексов состава 1 : 1 между  $\text{SiCl}_2$  и ацетиленом и его дейтеропроизводными, сдвиги этих частот ( $\Delta\nu_{\text{exp}}/\text{см}^{-1}$ )<sup>a</sup> относительно соответствующих частот реагентов и соответствующие сдвиги ( $\Delta\nu_{\text{calc}}/\text{см}^{-1}$ )<sup>a</sup>, полученные в расчетах методами B3LYP/6-31G(2df,p) и M06-2X/cc-pVTZ (после коррекции ошибки суперпозиции базисов).<sup>b</sup>

|   | $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{H}_2$ |                                     |                                      | $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{HD}$ |                                     |                                      | $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{C}_2\text{D}_2$ |                                     |                                      |
|---|---|-------------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------------|---|-------------------------------------|--------------------------------------|
|   | $\nu_{\text{exp}}^{\text{c}}$                   | $\Delta\nu_{\text{exp}}^{\text{d}}$ | $\Delta\nu_{\text{calc}}^{\text{e}}$ | $\nu_{\text{exp}}^{\text{c}}$                  | $\Delta\nu_{\text{exp}}^{\text{d}}$ | $\Delta\nu_{\text{calc}}^{\text{e}}$ | $\nu_{\text{exp}}^{\text{c}}$                   | $\Delta\nu_{\text{exp}}^{\text{d}}$ | $\Delta\nu_{\text{calc}}^{\text{e}}$ |
| <b>Комплекс 2.1<sup>k</sup></b>                 |   |                                     |                                      |  |                                     |                                      |   |                                     |                                      |
| $\nu_{\text{as}}(\text{Si-Cl})$                 | 487.3   | -14.0                               | -5 (-3)                              | 487.1  | -14.2                               | +2, -7 <sup>f</sup>                  | 486.4   | -14.9                               | -6                                   |
| <b>Комплекс 2.2<sup>k</sup></b>                 |   |                                     |                                      |  |                                     |                                      |   |                                     |                                      |
| $\nu_{\text{as}}(\text{Si-Cl})$                 |   |                                     |                                      |  |                                     |                                      |   |                                     |                                      |
| $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$ – site         | 482.9 (482.4)                                   | -18.4                               | -                                    | 482.5 (482.1)                                  | -18.8                               | -                                    | 482.1 (482.1)                                   | -19.2                               | -                                    |
| $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$                | 480.7 (480.5)                                   | -20.6                               | -23 (-19)                            | 480.4 (480.2)                                  | -20.9                               | -23                                  | 480.2 (479.7)                                   | -21.1                               | -24                                  |
| $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$    | 478.6 (478.6)                                   | -19.2                               | -21                                  | 478 (478.2)                                    | -19.6                               | <sup>g</sup>                         | - (478)   | -19.8                               | <sup>g</sup>                         |
| $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$    | 477.4 (477.4)                                   | -20.4                               | -23                                  | 477 (477.0)                                    | -20.8                               | <sup>g</sup>                         | 476.9 (476.8)                                   | -20.9                               | <sup>g</sup>                         |
| $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$                | 475.4 (475.5)                                   | -20.5                               | -22                                  | 475.5 (475.3)                                  | -20.4                               | <sup>g</sup>                         | 475 (474.9)                                     | -20.9                               | <sup>g</sup>                         |
| $\nu_{\text{s}}(^{28}\text{Si}-^{35}\text{Cl})$ | - (497.5)                                       | -14.7                               | -14 (-8)                             | - (496)  | -16                                 | -14, -15 <sup>h</sup>                | - (496)   | -16                                 | -15                                  |
| $\delta_{\text{anti}}(\text{C-H/D})^{\text{i}}$ | -   | -                                   | +81 (+17)                            | -  | -                                   | +57                                  | -   | -                                   | +59                                  |
|   | -   | -                                   | +26 (-2)                             | 533 (533.2)                                    | +14                                 | +19, +22 <sup>h</sup>                | -   | -                                   | +21                                  |
| $\delta_{\text{syn}}(\text{C-H/D})^{\text{i}}$  | 759 (763, 759)                                  | +22                                 | +20 (+24)                            | 707 (707), 704 (704)                           | +23, +20                            | +28, +31 <sup>h</sup>                | 561, 559 (562, 558)                             | +19, +17                            | +15                                  |
|   | -   | -                                   | 0 (+2)                               | -  | -                                   | +1, +6 <sup>h</sup>                  | 545 (545)                                       | +3                                  | 0                                    |
| $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$                   | 1965.4 (1965.4)<br>1961.2 (1961.1)              | -                                   | -17 (-12)                            | -  | -                                   | -15                                  | 1757.6 (1757.7)<br>1753.3 (1753.3)              | -                                   | -14                                  |
| $\nu_{\text{as}}(\text{C-D})$                   | -   | -                                   | -                                    | 2576 (2576)<br>2571 (2571)                     | -11, -16                            | -9, -11 <sup>h</sup>                 | 2432 (2432.6)<br>2427 (2427.4)                  | -10, -15                            | -7                                   |
| $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$                   | 3278 (3278.6)<br>3272 (3271.4)                  | -25, -31 <sup>j</sup>               | -10 (-11)                            | 3328 (3328)<br>3319 (3319)                     | -13, -22                            | -9, -11 <sup>h</sup>                 |   | -                                   |                                      |

<sup>a</sup>  $\Delta\nu = \nu(\text{комплекс}) - \nu(\text{реагент})$ ; <sup>b</sup> приведены значения сдвигов частот, рассчитанных для комплекса **2.C1** и переходного состояния **2.TS1** (см. текст); <sup>c</sup> приведены частоты, измеренные в матрицах до отогрева и в скобках после отогрева; <sup>d</sup> приведены сдвиги частот, измеренные в матрицах до отогрева (если это было возможно); <sup>e</sup> сдвиги, рассчитанные методом M06-2X/cc-pVTZ, даны в скобках; <sup>f</sup> положительные и отрицательные сдвиги отвечают координации  $\text{SiCl}_2$  по D- и H-атому, соответственно; <sup>g</sup> значение не рассчитывалось; <sup>h</sup> в зависимости от положения атома D; <sup>i</sup> комплексы имеют две полосы этого типа из-за снятия вырождения; <sup>j</sup> сдвиг относительно высокочастотной компоненты Ферми-резонанса в  $\text{C}_2\text{H}_2$  [45]; <sup>k</sup> при обозначении колебательных мод использованы следующие символы: as – антисимметричное колебание, s – симметричное колебание, anti – антифазное колебание, syn – синфазное колебание, site – компонента матричного расщепления.

Таблица 2. Экспериментально зарегистрированные колебательные частоты ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ) комплексов состав  $1 : n$  ( $n > 1$ ) между  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HD}$  или  $\text{C}_2\text{D}_2$ ,<sup>a</sup> сдвиги частот комплексов ( $\Delta\nu_{\text{exp}}/\text{см}^{-1}$ ) относительно соответствующих частот исходных реагентов и соответствующие сдвиги ( $\Delta\nu_{\text{calc}}/\text{см}^{-1}$ ), полученные для комплексов состав  $1 : 2$  в расчетах методом  $\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}(2\text{df,p})$ .<sup>b</sup>

|  | $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot(\text{C}_2\text{H}_2)_n$    |  | $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot(\text{C}_2\text{HD})_n$     |                          | $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot(\text{C}_2\text{D}_2)_n$    |                          |
|--|--|--|--|--------------------------|--|--------------------------|
|  | $\nu$  | $\Delta\nu_{\text{exp}}/\Delta\nu_{\text{calc}}$ | $\nu$  | $\Delta\nu_{\text{exp}}$ | $\nu$  | $\Delta\nu_{\text{exp}}$ |
| $\nu_{\text{as}}(\text{Si-Cl})^{\text{e}}$ | } широкая полоса в области<br>490-465 $\text{см}^{-1}$ |  | } широкая полоса в области<br>490-465 $\text{см}^{-1}$ |                          | } широкая полоса в области<br>490-465 $\text{см}^{-1}$ |                          |
| $\nu_{\text{s}}(\text{Si-Cl})$             |  |  |  |                          |  |                          |
| $\delta_{\text{as}}(\text{C-H/D})$         |  |  |  |                          | 528.4  | -                        |
| $\delta(\text{C-H/D})$                     | 792, 790, 755*,<br>750*, 744*, 738*                    | +1 to +55 / -2 to +70                            | 708.7  | +25                      | 587, 584   | +45, +42                 |
| $\delta(\text{C-D})^{\text{c}}$            | -  | -  | -  | -                        | 1053, 1051, 1048* <sup>d</sup>                         | +10, +8, +5              |
| $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$              | 1958.5, 1956.5,<br>1954.8, 1953.7,<br>1950.6           | - / -14 to -34                                   | -  | -                        | 1747.1, 1743.2   | -                        |
| $\nu(\text{C-H/D})$                        | 3294, 3208, 3199                                       | -9, -95, -104 / -6 to -59                        | 2541, 2533   | -46, -54                 | 2408, 2403, 2386,<br>2380, 2374                        | -34 to -68               |

<sup>a</sup> В таблице приведены как частоты полос, несомненно возникающих только после отогрева матриц и, следовательно, принадлежащих комплексам состава  $1 : n$ ,  $n > 1$ , так и частоты полос (отмечены звездочками), которые наблюдались только после отогрева, но не могли быть зарегистрированы до отогрева из-за слабости и/или перекрывания с существенно более интенсивными полосами исходного ацетилена; <sup>b</sup> приведенные рассчитанные сдвиги включают только сдвиги для колебаний, имеющих заметные ИК-интенсивности (см. раздел 3.1.4); <sup>c</sup> комбинационная  $\nu_4+\nu_5$ -полоса ацетилена; <sup>d</sup> данная слабая полоса была видна в спектрах матриц уже до их отогрева, но только при очень высоких концентрациях реагентов; <sup>e</sup> при обозначении колебательных мод использованы следующие символы: as – антисимметричное колебание, s – симметричное колебание.

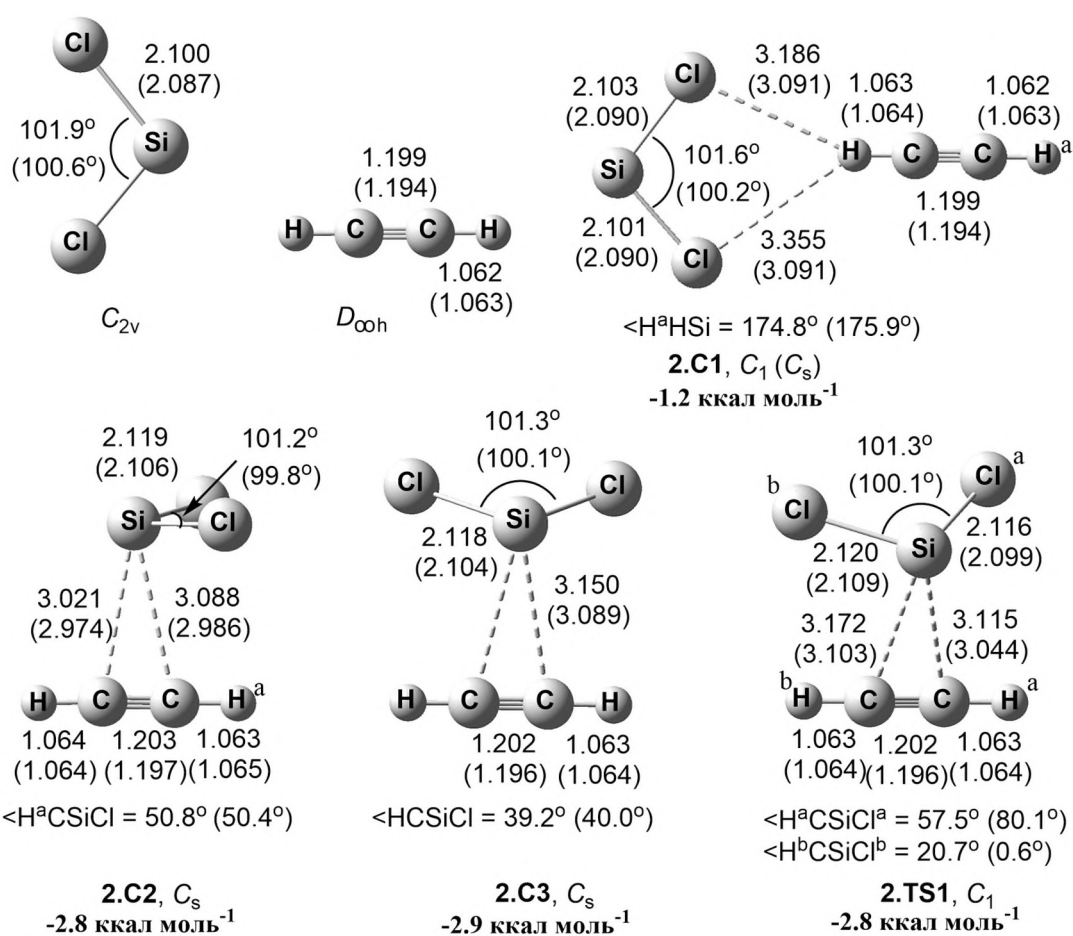


Рисунок 9. Геометрические параметры исходных  $SiCl_2$  и  $C_2H_2$ , комплексов  $C1$ ,  $C2$  и  $C3$  и переходного состояния  $TS1$  согласно расчетам методами  $B3LYP/6-31G(2df,p)$  и  $M06-2X/cc-pVTZ$  после коррекции ошибки суперпозиции базисов (значения в скобках). Длины связей - в  $\text{Å}$ .

Полученные в расчетах обоими методами ИК-спектры комплексов **2.C1** – **2.C3** весьма сходны. Образование комплексов приводит лишь к небольшим или весьма умеренным изменениям ИК-интенсивностей фундаментальных колебаний  $SiCl_2$  и  $C_2H_2$ . Колебания  $\nu(C\equiv C)$  становятся ИК-активными, хотя их интенсивности малы. При образовании комплексов снимается вырождение колебаний  $\delta(C-H)$  ацетиленового фрагмента. В (Таблица 1) приведены рассчитанные смещения фундаментальных частот исходных реагентов при образовании ими комплексов сравнены с полученными в эксперименте. Поскольку рассчитанные смещения частот комплексов **2.C1** и **2.C2** и переходного состояния **2.TS1** чрезвычайно близки, а структура комплекса **2.1**



должна больше напоминать структуру **2.TS1**, то в таблице приведены смещения, рассчитанные для переходного состояния. Как можно видеть, рассчитанные и экспериментально измеренные смещения частот находятся в хорошем согласии.

Несколько комплексов состава 1 : 2 были рассчитаны методом G4(MP2). Среди них (см. экспериментальную часть) - комплексы, в которых SiCl<sub>2</sub> координируется с каждой из молекул ацетилена за счет их тройных связей (**2.C4 – 2.C6**), и комплексы, в которых SiCl<sub>2</sub> координируется по тройной связи одной из молекул T-образного димерного ацетиленового комплекса (**2.C7 – 2.C12**). Некоторые из этих комплексов дополнительно стабилизированы за счет Cl—H водородных связей. Комплексов состава 1 : 2, образованных исключительно за счет водородных связей между молекулами силилена и ацетилена (как в случае комплекса **2.C1**) найти не удалось. Комплексы **2.C4 – 2.C6** характеризуются одинаковой стабильностью ( $\Delta E_0 = -5.7$  ккал моль<sup>-1</sup>), тогда как комплексы **2.C7 – 2.C12** оказались несколько слабее ( $\Delta E_0 = -3.8 - -5.6$  ккал моль<sup>-1</sup>). Образование комплексов **2.C4 – 2.C6** приводит к меньшим смещениям фундаментальных частот ацетиленовых фрагментов, чем в случае комплексов **2.C2** и **2.C3**, но к заметно большим (в ~ 1.5 раза) смещениям частот колебаний  $\nu(\text{Si-Cl})$ . Это отражает ослабление влияния SiCl<sub>2</sub>-фрагмента на каждый из двух C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-фрагментов, и усиление влияние со стороны двух C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-фрагментов на SiCl<sub>2</sub>-фрагмент по сравнению с комплексами состава 1 : 1. В случае комплексов **2.C7 – 2.C12**, смещения их  $\nu(\text{Si-Cl})$ -частот относительно исходных свободных реагентов варьируются от значений, найденных для комплексов **2.C2** и **2.C3**, до значений, найденных для комплексов **2.C4 – 2.C6**, увеличиваясь с повышением стабильности комплексов, тогда как смещения фундаментальных частот ацетиленовых фрагментов варьируются в широких пределах, не следуя каким-либо явным тенденциям. Эти данные согласуются со сделанным выше выводом, что экспериментально наблюдавшиеся дополнительные полосы в области колебаний  $\nu(\text{Si-Cl})$  с явно выраженными

максимумами не могут быть отнесены к ассоциатам более сложного состава, а являются результатом матричного расщепления полос комплекса **2.2**, тогда как образование таких ассоциатов ответственно за появление широкой неструктурированной полосы в этой области после отогрева матриц, а также за появление ряда дополнительных новых полос во всех областях поглощения ацетилена после отогрева (Таблица 2).

Методом TD B3LYP/6-31G(2df,p) были рассчитаны УФ-спектры исходных реагентов, комплексов состава 1 : 1 и некоторых комплексов состава 1 : 2. Они показали, что n-р переход в молекуле SiCl<sub>2</sub> (3.79 эВ, 327 нм, что близко к известному экспериментальному значению 317 нм [163],  $f = 0.029$ ) смещается в сторону низких длин волн при образовании **2.C2** (4.08 эВ, 304 нм,  $f = 0.077$ ), **2.C3** (4.03 эВ, 308 нм,  $f = 0.071$ ) и даже **2.C1** (3.81 эВ, 325 нм,  $f = 0.029$ ). Образование комплексов состава 1 : 2 приводит к несколько большим смещениям как показано для **2.C4** (4.25 эВ, 291 нм,  $f = 0.128$ ), **2.C5** (4.23 эВ, 293 нм,  $f = 0.123$ ) и **2.C7** (4.16 эВ, 298 нм,  $f = 0.085$ ). Это согласуется с наблюдавшейся в эксперименте чувствительностью комплексов к излучению с  $\lambda > 280$  нм. Эти данные также показывают, что фотоллабильность комплексов SiCl<sub>2</sub> с ацетиленом связана с возбуждением их силиленового фрагмента.

В целом, полученные экспериментальные и теоретические данные однозначно свидетельствуют о том, что SiCl<sub>2</sub> способен выступать в качестве кислоты Льюиса по отношению к такому слабому основанию Льюиса, как ацетилен. Зарегистрированные в данной работе комплексы SiCl<sub>2</sub> с ацетиленом являются первыми комплексами между силиленами и алкинами, существование которых доказано прямым экспериментальным методом. Образование подобных комплексов было предсказано ранее методами квантовой химии [164] [165] [166] и соответствует общим представлениям о механизмах реакций силиленов (см. предыдущую часть).

### 2.1.2.2. Фотоиндуцируемые превращения комплексов $\text{SiCl}_2$ с ацетиленом. Образование лабильного дихлорсилирена и дихлорсилилацетилена

Заметное разложение комплексов на 10% и 30% наблюдался при облучении матриц в течение 1 ч светом с  $\lambda > 320$  нм и  $> 300$  нм, соответственно. Более эффективное разложение (до 100%) происходило при облучении в течение 1 ч светом с  $\lambda > 295$  нм или с  $\lambda > 280$  нм или в течение 0.5 ч светом с  $\lambda = 250 - 400$  или  $230 - 1000$  нм. При этом в спектрах возникали два набора новых полос, отнесенные к двум продуктам **2.5** и **2.6**. Некоторые из возникающих полос имели матричное расщепление, которое частично устранялось отогревом матриц. Это указывает на образование продуктов фотолиза в состояниях с несколько искаженными структурами, что является довольно частым эффектом для фотопревращений в матрицах. Продукт **2.5** оказался устойчив к действию света, в отличие от продукта **2.6**, который перегруппировывался в продукт **2.5** под действием света с  $\lambda = 250 - 400$  нм, при этом превращение **2.6** в **2.5** на 85 - 95% достигалось за 3 ч фотолиза (Рисунок 7). В то же время облучение светом с  $\lambda > 280$  нм не влияло на продукт **2.6** как минимум в течение часа.

При облучении комплексов светом с  $\lambda > 320$ ,  $> 300$ ,  $> 295$  или  $> 280$  нм в течение 1 ч или более, а также при облучении светом с  $\lambda = 250 - 400$  или  $230 - 1000$  нм в течение 10 мин или менее продукты **2.5** и **2.6** образовывались в одном и том же молярном соотношении 3 : 2 (согласно определению интегральных интенсивностей их наиболее интенсивных полос при  $2067$  и  $855$   $\text{см}^{-1}$ ). Данное наблюдение показывает, что продукты образуются одновременно и независимо друг от друга под влиянием света с любыми длинами волн. Вследствие превращения **2.6** в **2.5** под действием коротковолнового излучения, при более длительном ( $> 10$  мин) облучении комплексов светом с  $\lambda = 250 - 400$  или  $230 - 1000$  нм, это соотношение, естественно, увеличивалось.

Таблица 3. Частоты ( $> 400 \text{ см}^{-1}$ ) и относительные интенсивности ( $\nu/\text{см}^{-1}$  (I, %)) ИК-полос дихлорсилилацетилена **2.5** и его дейтеропроизводных, наблюдавшиеся в матрицах Ar и полученные в расчетах методами B3LYP/6-31G(2df,p) и M06-2X/cc-pVTZ (в квадратных скобках).<sup>a</sup>

| Колебательная мода <sup>b</sup>  | 2.5                                     |   | 2.5-hd                             |  | 2.5-dh                |   | 2.5-d2                  |   |
|--|---|---|------------------------------------|--|-----------------------|---|-------------------------|---|
|  | эксп.                                   | расч.   | эксп.                              | расч.  | эксп.                 | расч.                                       | эксп.                   | расч.   |
| $\nu(\text{C-H}), A', \nu_1$   | 3315.2 (16)                             | 3483 (31) [3469 (31)]   | -                                  | -  | -                     | 3483 (20) [3469 (19)]                       | -                       | -   |
| $\nu(\text{C-D}), A', \nu_1$   | -                                       | -   | -                                  | 2712 (2) [2716 (2)]                            | -                     | -   | -                       | 2712 (1) [2716 (1)]   |
| $\nu(\text{Si-H}), A', \nu_2$  | 2233.6 (18)                             | 2294 (43) [2352 (39)]   | 2233,4 (14)                        | 2294 (45) [2352 (41)]                          | -                     | -   | -                       | -   |
| $\nu(\text{Si-D}), A', \nu_2$  | -                                       | -   | -                                  | -  | 1624.4 (13)           | 1651 (18) [1692 (15)]                       | 1624.7 (28)             | 1651 (18) [1692 (16)]                                       |
| $\nu(\text{C}\equiv\text{C}), A', \nu_3$   | 2066.6 (80)                             | 2168 (58) [2197 (52)]   | 1936.3 (71)                        | 2016 (72) [2032 (67)]                          | 2066.4 (55)           | 2168 (38) [2197 (31)]                       | 1936.8 (82)             | 2016 (45) [2032 (41)]                                       |
| $2\nu_{12}, {}^c A'$<br>$2\nu_5, {}^c A'$  | 1376.2 (10)                             | 1471 (8)<br>1463 (7)  | - <sup>d</sup>                     | 1155 (4)<br>1151 (4)                           | - <sup>d</sup>        | 1465 (5)<br>1455 (5)                        | 1090.6 (6)              | 1156 (3)<br>1135 (2)  |
| $\delta(\text{Si-H}), A', \nu_4$   | 814.4 (96)                              | 830 (120) [821 (117)]   | 814.6 (87)                         | 829 (122) [820 (122)]                          | -                     | -   | -                       | -   |
| $\delta(\text{Si-D}), A', \nu_4$   | -                                       | -   | -                                  | -  | -                     | 592 (10) [587 (10)]                         | -                       | 595 (2) [579 (12)]  |
| $\delta(\text{Si-H}), A'', \nu_{11}$   | 805.4 (100)                             | 806 (100) [813 (100)]   | 805.2 (100)                        | 806 (100) [813 (100)]                          | -                     | -   | -                       | -   |
| $\delta(\text{Si-D}), A'', \nu_{11}$   | -                                       | -   | -                                  | -  | 625.6 (100)           | 622 (100) [636 (100)]                       | 625.6 (100)             | 622 (100) [636 (100)]                                       |
| $\nu(\text{Si-C}), A', \nu_6$  | 695.9 (65)                              | 678 (60) [671 (72)]   | 695.8 (38)                         | 670 (63) [664 (76)]                            | 700.4 (33)            | 701 (91) [691 (91)]                         | 694.7 (52)              | 695 (92) [685 (96)]   |
| $\delta(\text{C-H}), A', \nu_5$  | 687.8 (43)                              | 731 (23) [774 (23)]   | -                                  | -  | - <sup>e</sup>        | 731 (16) [774 (13)]                         | -                       | -   |
| $\delta(\text{C-D}), A', \nu_5$  | -                                       | -   | -                                  | 578 (8) [613 (7)]                              | -                     | -   | -                       | 571 (12) [618 (1)]  |
| $\delta(\text{C-H}), A'', \nu_{12}$  | 667.6 (9)                               | 729 (21) [774 (18)]   | -                                  | -  | 667 (3)               | 729 (18) [774 (14)]                         | -                       | -   |
| $\delta(\text{C-D}), A'', \nu_{12}$  | -                                       | -   | 656 (6)                            | 577 (27) [615 (6)]                             | -                     | -   | 656.4 (4)               | 577 (9) [614 (12)]  |
| $\nu_{\text{as}}(\text{Si-Cl}), A'', \nu_{13}$<br>${}^{28}\text{Si}; {}^{35}\text{Cl}_2$<br>${}^{28}\text{Si}; {}^{35}\text{Cl}; {}^{37}\text{Cl}$<br>${}^{28}\text{Si}; {}^{37}\text{Cl}_2$ | 592.4 (124)<br>589.7 (87)<br>586.7 (18) | 579 (54) [602 (58)]<br>576 (35) [599 (37)]<br>573 (6) [596 (6)] | 592.6 (96)<br>589.7 пл<br>586.6 пл | 579 (48) [602 (63)]<br>[599 (40)]<br>[596 (6)] | -                     | 542 (4) [557 (1)]<br>[555 (1)]<br>[553 (0)] | -                       | 541 (3) [557 (1)]<br>539 (2) [555 (1)]<br>537 (0) [553 (0)] |
| $\nu_{\text{s}}(\text{Si-Cl}), A', \nu_7$<br>${}^{28}\text{Si}; {}^{35}\text{Cl}_2$<br>${}^{28}\text{Si}; {}^{35}\text{Cl}; {}^{37}\text{Cl}$<br>${}^{28}\text{Si}; {}^{37}\text{Cl}_2$      | 513.4 (58) <sup>f</sup>                 | 502 (16) [518 (17)]<br>498 (11) [515 (11)]<br>495 (2) [512 (2)] | - <sup>g</sup>                     | 500 (18) [517 (18)]<br>[513 (12)]<br>[510 (2)] | 506 (12) <sup>f</sup> | 493 (8) [511 (7)]<br>[507 (5)]<br>[504 (1)] | 505.7 (22) <sup>f</sup> | 493 (8) [510 (8)]<br>489 (5) [506 (5)]<br>486 (1) [503 (1)] |

<sup>a</sup> Приведены только основные компоненты матричного расщепления полос, полный список полос приведен в разделе 3.1.4; <sup>b</sup> приведенная нумерация мод и их типы симметрии показаны для соединения **2.5** с одинаковыми изотопами Cl; <sup>c</sup> согласно расчетам ангармонических колебаний, провиденным методом B3LYP/6-31G(2df,p); <sup>d</sup> очевидно, слишком слаба; <sup>e</sup> полоса закрыта полосой  $\delta(\text{C-H/D})$  ацетилена  $\text{C}_2\text{HD}$  при  $684 \text{ см}^{-1}$ ; <sup>f</sup> другие компоненты изотопного расщепления закрыты полосами  $\text{SiCl}_2$ ; <sup>g</sup> полоса закрыта полосой  $\delta(\text{C-H/D})$  ацетилена  $\text{C}_2\text{HD}$  при  $519 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 4. Частоты ( $> 400 \text{ см}^{-1}$ ) и относительные интенсивности ( $\nu/\text{см}^{-1}$  (I, %)) ИК-полос 2.6 и его дейтеропроизводных, наблюдавшиеся в матрицах Ar и полученные методами B3LYP/6-31G(2df,p) и M06-2X/cc-pVTZ (в квадратных скобках).

| Колебательная мода <sup>a,b</sup>   | 2.6   |   | 2.6-hd                             |   | 2.6-d2  |   |
|---|---|---|------------------------------------|---|---|---|
|   | эксп.   | расч.   | эксп.                              | расч.   | эксп.   | расч.   |
| $\nu_s(\text{C-H/D}), A_1$  |   | 3206 (5) [3229 (1)]   |                                    | 3196 (5) [3219 (1)] <sup>c</sup>                  |   | 2403 (1) [2422 (0)]   |
| $\nu_{as}(\text{C-H/D}), B_2$   |   | 3185 (5) [3208 (2)]   |                                    | 2376 (2) [2395 (0)] <sup>d</sup>                  |   | 2349 (2) [2367 (1)]   |
| $\nu(\text{C=C}), A_1$  |   | 1491 (1) [1516 (3)]   |                                    | 1463 (0) [1487 (2)]                               |   | 1435 (0) [1458 (1)]   |
| $\delta_{\text{rock}}(\text{C-H}), B_2$   | 1147.4 пл <sup>e</sup><br><b>1145.6 (16)</b> <sup>e</sup><br>1144.6 пл <sup>f,g</sup><br>1131 ш | 1175 (21) [1175 (21)]   |                                    | 1124 (15) [1124 (12)]                             |   | 1019 (4) [1026 (3)]   |
| $\delta_{\text{twist}}(\text{C-H}), A_2$  |   | 1022 (0) [1013 (0)]   | 896.2<br><b>893.9 (9)</b><br>892.8 | 943 (13) [934 (12)]                               |   | 814 (0) [808 (0)]   |
| $\delta_{\text{scis}}(\text{C-H}), A_1$   | <b>939.4 (28)</b> <sup>h</sup>  | 964 (12) [955 (29)]   |                                    | 818 (24) [819 (16)]                               |   | 676 (6) [666 (5)]   |
| $\nu_s(\text{Si-C}), A_1$   | <b>855.1 (100)</b><br>847 сл  | 866 (100) [880 (100)]   | <b>874.9 (100)</b>                 | 886 (100) [903 (100)]                             | <b>868.2 (100)</b><br>860.8                                 | 878 (100) [897 (100)]   |
| $\nu_{as}(\text{Si-C}), B_2$  |   | 747 (26) [759 (31)]   |                                    | 655 (23) [656 (20)]                               |   | 641 (23) [646 (23)]   |
| $\delta_{\text{wag}}(\text{C-H})+\nu_{as}(\text{Si-Cl}), B_1$<br>$^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$<br>$^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$<br>$^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$ | 678 пл <sup>f</sup><br><b>674.0 (123)</b> <sup>e</sup><br><br>672.6 <sup>g</sup>                | 711.6 (85) [695.6 (118)]<br>711.5 (55) [695.3 (76)]<br>711.4 (9) [695.0 (12)] | <b>637.7 (250)</b> <sup>i</sup>    | 630 (108) [632 (114)]<br>[631 (73)]<br>[629 (12)] | <b>607.5 (90)</b> <sup>j</sup><br><br>605.5 пл <sup>i</sup> | 608 (103) [620 (103)]<br>607 (67) [618 (66)]<br>605 (11) [616 (11)] |
| $\delta_{\text{wag}}(\text{C-H})+\nu_{as}(\text{Si-Cl}), B_1$<br>$^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$<br>$^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$<br>$^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$ | <b>574.8 (25)</b><br>572.3 <sup>k</sup>   | 563 (42) [582 (32)]<br>561 (27) [580 (21)]<br>558 (4) [577 (4)]               |                                    | 542 (7) [548 (0)]<br>[547 (0)]<br>[545 (0)]       |   | 512 (0) [509 (2)]<br>511 (0) [508 (1)]<br>509 (0) [507 (0)]         |
| $\nu_s(\text{Si-Cl}), A_1$<br>$^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$<br>$^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$<br>$^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$                                    |   | 443 (13) [461 (14)]<br>439 (8) [456 (9)]<br>435 (1) [452 (1)]                 |                                    | 440 (7) [458 (11)]<br>[454 (7)]<br>[450 (1)]      |   | 438 (11) [455 (10)]<br>434 (7) [451 (6)]<br>430 (1) [447 (1)]       |

<sup>a</sup> Обозначения колебательных мод: s – симметричное колебание, as - антисимметричное, rock - маятниковое, twist - крутильное, sciss - ножничное, wag - веерное; <sup>b</sup> приведенные симметрии типов колебания отвечают изотопомерам симметрии  $C_{2v}$ ; <sup>c</sup>  $\nu(\text{C-H})$ -колебание; <sup>d</sup>  $\nu(\text{C-D})$ -колебание; <sup>e</sup> полоса менее интенсивна, если матрица отогревалась перед фоторазложением комплексов, она также несколько ослабевает при отогреве; <sup>f</sup> полоса более интенсивна, если матрица отогревалась перед фоторазложением комплексов; <sup>g</sup> полоса немного усиливается при отогреве; <sup>h</sup> при отогреве полоса смещается до  $939.7 \text{ см}^{-1}$ ; <sup>i</sup> полоса превращается в две полосы при  $639.1$  (пл) и  $636.8 \text{ см}^{-1}$  при отогреве; <sup>j</sup> эти две полосы превращаются в три при  $608.8$  (пл),  $606.5$  и  $604.1$  (пл)  $\text{см}^{-1}$  при отогреве; <sup>k</sup> полоса может быть компонентной изотопного или матричного расщепления.

Продукт **2.5** имеет ряд характеристических полос: при  $3315\text{ см}^{-1}$  в области колебаний  $\nu(\equiv\text{C-H})$ , при  $2234\text{ см}^{-1}$  в области колебаний  $\nu(\text{Si-H})$ , при  $2067\text{ см}^{-1}$  в области колебаний  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ , а также изотопно-расщепленную полосу в области колебаний  $\nu(\text{Si-Cl})$  с компонентами при  $592.4$ ,  $589.7$  и  $586.7\text{ см}^{-1}$  и соотношением интенсивностей  $9 : 6 : 1$  (см. экспериментальную часть, Рисунок 30). Последний факт указывает на то, что  $\text{SiCl}_2$ -фрагмент с двумя эквивалентными эквивалентными атомами хлора присутствует в структуре соединения **2.5**. В экспериментах с  $\text{C}_2\text{D}_2$  (образец с 90% степенью обогащения дейтерием), полосы продукта **2.5** при  $2234$  и  $2067\text{ см}^{-1}$  претерпевали сдвиг в низкочастотную область до  $1624$  и  $1937\text{ см}^{-1}$ , соответственно (см. экспериментальную часть, Рисунок 32). При использовании смеси  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{HD}/\text{C}_2\text{D}_2$  ( $20 : 50 : 30$ ), только эти две пары полос присутствовали в спектрах (см. экспериментальную часть, Рисунок 31) в области колебаний  $\nu(\equiv\text{C-H/D})$  и  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ , что показывает, что только один из атомов водорода принимает заметное участие в каждой из этих колебательных мод продукта **2.5**. Перечисленные выше наблюдения позволяют однозначно идентифицировать **2.5** как дихлорсилилацетилен ( $3,3$ -дихлор-3-силапроп-1-ин),  $\text{Cl}_2\text{HSiC}\equiv\text{CH}$ . Экспериментально зарегистрированный ИК-спектр соединения **2.5** хорошо согласуется с расчетными спектрами, полученными методами  $\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}(2\text{df,p})$  и  $\text{M06-}2\text{X/cc-pVTZ}$  (Рисунок 7, Таблица 3, Таблица 4), так же как и спектры его дейтероаналогов **2.5-d2** ( $\text{Cl}_2\text{DSiC}\equiv\text{CD}$ ), **2.5-hd** ( $\text{Cl}_2\text{HSiC}\equiv\text{CD}$ ) и **2.5-dh** ( $\text{Cl}_2\text{DSiC}\equiv\text{CH}$ ) (Таблица 3).

Кроме полос фундаментальных колебаний в случае силиацетиленов **2.5** и **2.5-d2** наблюдались слабые полосы (Таблица 3) в области комбинационных полос колебаний  $\delta(\text{C-H/D})$  ацетилена и дидейтероацетилена, соответственно. Их интенсивности менялись пропорционально интенсивностям других полос этих соединений. Для их отнесения были проведены расчеты ангармонических колебаний соединений **2.5** и **2.5-d2** методом  $\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}(2\text{df,p})$ , показавшие,

что эти полосы являются обертонами колебаний  $\delta(\text{C-H/D})$  в этих силилацетиленовых (Таблица 3).

Как отмечалось выше, при облучении светом на всех длинах волн соотношение количеств продуктов **2.5** и **2.6** было одинаковым. Причем это соотношение не зависело от концентрации реагентов в матрице. Отогрев матриц также не оказывал влияния на это соотношение. Это, а также факт превращения **2.6** в **2.5** при фотолизе, предполагает, что состав соединений **2.5** и **2.6** одинаков, т.е., оба продукта образуются из одной молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2$  и одной молекулы  $\text{SiCl}_2$ . Наиболее подходящим кандидатом на роль **2.6** является 1,1-дихлор-1-силациклопроп-2-ен (1,1-дихлор-1*H*-силирен, далее дихлорсилирен для краткости), продукт присоединения по тройной связи, поскольку образование такого продукта требует минимальной перестройки структур исходных реагентов. Рассчитанные методами B3LYP/6-31G(2df,p) и M06-2X/cc-pVTZ ИК-спектры дихлорсилирена хорошо согласуются с экспериментально зарегистрированным спектром **2.6** (Рисунок 7, Таблица 4), также как и спектры его дейтероаналогов (Рисунок 8, Таблица 4). В частности, расчеты показывают, что колебания фрагмента  $\text{SiCl}_2$  в дихлорсилирене или слабы, или характеризуются лишь слабыми сдвигами при замещении изотопов хлора, что объясняет тот факт, что ни для одной из зарегистрированных полос продукта **2.6** не наблюдалось выраженного изотопного расщепления. Также, согласно расчетам, частоты наиболее интенсивного колебания  $\nu_s(\text{Si-Cl})$  меняются немонотонно при увеличении степени дейтерирования дихлорсилирена, а повышаются при переходе от недейтерированного к дидейтерированному и, далее, к монодейтерированному соединению: от 866 до 878 и до 886  $\text{cm}^{-1}$  согласно расчетам методом B3LYP/6-31G(2df,p) и от 880 до 897 и до 903  $\text{cm}^{-1}$  согласно расчетам методом M06-2X/cc-pVTZ. Это согласуется с экспериментально определенными частотами этого колебания для **2.6**, **2.6-d2** и **2.6-hd**, имеющими значения 855, 868 и 875  $\text{cm}^{-1}$ . При этом наблюдение только этих трех полос в данной области в экспериментах с

использованием ацетилена со степенью дейтерирования 55% ( $C_2H_2/C_2HD/C_2D_2 \sim 20 : 30 : 50$ ) однозначно свидетельствует об эквивалентности обоих атомов водорода в наблюдаемом соединении, а соотношение интегральных интенсивностей этих полос (25 : 30 : 45) хорошо соответствует составу используемой смеси  $C_2H_2/C_2HD/C_2D_2$ . Полоса смешанных колебаний  $\delta_{wag}(C-H) + \nu_{as}(Si-Cl)$  для **2.6** является самой интенсивной и была зарегистрирована при использовании обоих предшественников  $SiCl_2$ . Согласно расчетам, эта полоса испытывает заметное смещение в сторону низких частот для монодейтерированного и, особенно, для дидейтерированного дихлорсилрена (Рисунок 8). В соответствии с этим, данная полоса наблюдалась для **2.6-hd** и **2.6-d2** только при использовании SCP в качестве предшественника, поскольку указанная область спектра закрыта интенсивной полосой  $SiCl_4$  при генерировании  $SiCl_2$  из  $Si_2Cl_6$ . Рассчитанные ИК-спектры других возможных кандидатов на роль продукта **2.6** не согласуются с наблюдаемым для него спектром (см. эксп. часть, Таблица 23).

Несколько лабильных силренов,  $cyclo-R_2SiCH=CH$ ,  $R = H$  [167],  $Me$  [168] [169],  $Ph$  [168] и  $R_2 = (CH_2)_4$  [168], были ранее зарегистрированы в условиях низкотемпературных инертных матриц. Полосы следующих колебаний силациклопропенового кольца наблюдались для этих силренов:  $\delta_{rock}(C-H)$  (плоскостное  $\delta_{as}(C-C-H)$ ) в области  $1100 - 1140 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{scis}(C-H)$  (плоскостное  $\delta_s(C-C-H)$ ) в области  $920 - 930 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_s(Si-C)$  в области  $690 - 850 \text{ см}^{-1}$ . Полосы колебаний последнего типа являлись самыми сильными среди полос колебаний силациклопропенового кольца. Экспериментально зарегистрированный набор полос соединения **2.6** содержит те же самые полосы колебаний силациклопропенового кольца.

Фотохимическая изомеризация силренов в соответствующие силилацетилены является довольно общей реакцией, причем не только атом водорода, но и группы  $SiMe_3$  и  $C\equiv CR$  ( $R = -tBu, -SiMe_3$ ) склонны к такой миграции [170]. Как и в нашем случае, облучение коротковолновым УФ-



светом силиренов, ранее стабилизированных в матрицах, приводило к их изомеризации в соответствующие силилацетилены, хотя ни для одного из этих силиренов не наблюдалось полос поглощения в УФ-области. Проведенные нами расчеты методом TD B3LYP/6-31G(2df,p) показали, что дихлорсилирен **2.6** имеет два электронных перехода в УФ-области в ее коротковолновой части (Таблица 5). В соответствии с расчетами, дихлорсилилацетилен **2.5** также имеет переходы в этой области, которым соответствуют еще более короткие длины волн, что исключает наблюдение его фотопревращений в условиях нашего эксперимента.

Таблица 5. Энергии электронных переходов, силы осцилляторов, положения соответствующих УФ-полос и их отнесения согласно расчетам методом TD-B3LYP/6-31G(2df,p) для дихлорсилилацетилена **2.5** и дихлорсилирена **2.6**.

| Состояние                      | Орбитали                            | Описание   | $\Delta E/\text{эВ}$ | $\lambda/\text{нм}$ | Сила осциллятора $f$ |
|--------------------------------|-------------------------------------|--|----------------------|---------------------|----------------------|
| <b>Дихлорсилилацетилен 2.5</b> |                                     |  |                      |                     |                      |
| S1 (A'')                       | 30 -> 32 (0.55)<br>31 -> 33 (-0.42) | $\pi_{\text{C}\equiv\text{C}} - \pi^*_{\text{C}\equiv\text{C}}$  | 5.89                 | 211                 | 0.0005               |
| S2 (A')                        | 30 -> 33 (-0.48)<br>31 -> 32 (0.50) | $\pi_{\text{C}\equiv\text{C}} - \pi^*_{\text{C}\equiv\text{C}}$  | 6.05                 | 205                 | 0.0016               |
| S3 (A'')                       | 30 -> 32 (0.43)<br>31 -> 33 (0.55)  | $\pi_{\text{C}\equiv\text{C}} - \pi^*_{\text{C}\equiv\text{C}}$  | 6.06                 | 205                 | 0.0005               |
| <b>Дихлорсилирен 2.6</b>       |                                     |  |                      |                     |                      |
| S1 (B <sub>1</sub> )           | 31 -> 32 (0.70)                     | $(\sigma_{\text{Si-C}^2} - \sigma_{\text{Si-C}^3}) - \pi^*_{\text{C}\equiv\text{C}}$   | 5.48                 | 226                 | 0.0071               |
| S2 (B <sub>2</sub> )           | 30 -> 32 (-0.11)<br>31 -> 33 (0.70) | $\pi_{\text{C}\equiv\text{C}} - \pi^*_{\text{C}\equiv\text{C}}$<br>$(\sigma_{\text{Si-C}^2} - \sigma_{\text{Si-C}^3}) - (\sigma^*_{\text{Si-C}^2} + \sigma^*_{\text{Si-C}^3})$ | 5.86                 | 212                 | 0.0018               |

Таким образом, в отличие от термической реакции силиленов с алкинами, единственными первичными продуктами которой являются соответствующие силирены, фотохимическая реакция  $\text{SiCl}_2$  с ацетиленом приводит к образованию как дихлорсилирена, так и дихлорсилилацетилена, причем последний образуется немногим более активно (Схема 19). Так как возбуждение комплексов  $\text{SiCl}_2$  с ацетиленом фактически сводится к возбуждению фрагмента  $\text{SiCl}_2$  в них (см. выше), то наблюдаемые превращения можно рассматривать как реакцию  $\text{SiCl}_2$  в первом возбужденном синглетном состоянии. О реакциях силиленов в возбужденном синглетном состоянии с алкинами ранее не сообщалось.

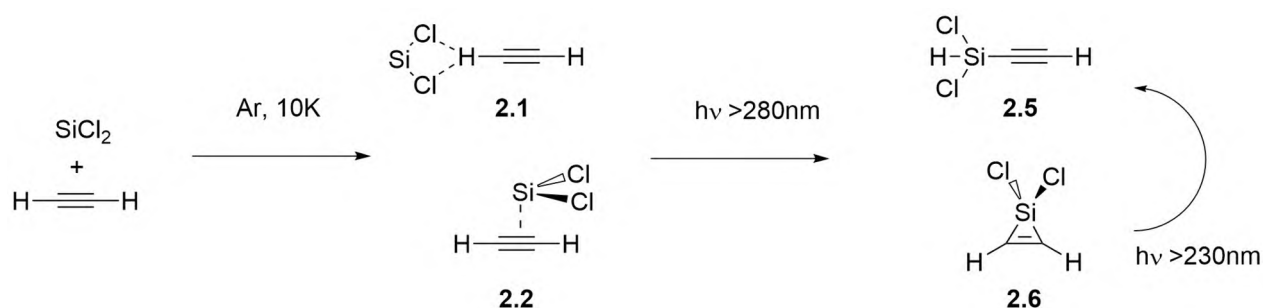


Схема 20. Реакции между  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ , наблюдавшиеся в низкотемпературных аргоновых матрицах.

### 2.1.2.3. Термическая реакция $\text{SiCl}_2$ с ацетиленом

Как отмечалось выше, к настоящему времени получены многочисленные доказательства того, что первой стадией реакции различных силиленов и алкинов является [2+1]-циклоприсоединение силилена по тройной связи с образованием соответствующего силирена [147] [170]. Поэтому данное направление взаимодействия считается общим в данной реакции. Вместе с тем попытки получения экспериментальных доказательств первичного образования дихлорсилирена **2.6** в реакции  $\text{SiCl}_2$  с ацетиленом не делалось.

При пиролизе  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  в газовой фазе при атмосферном давлении и 450-550 °C в избытке ацетилена, в качестве единственного продукта был получен 1,1,4,4-тетрахлоро-1,4-дисиладиклогекса-2,5-диен **2.7** с выходом 20-30% [171]

[172]. Данное направление характерно для реакций силиленов с дизамещенными алкинами в газовой фазе [147]. Вместе с тем, силилены  $\text{Si}(\text{OMe})\text{Me}$  и  $\text{Si}(\text{MeO})_2$  реагируют с ацетиленом аналогичным образом, давая соответствующие 1,4-дисилациклогекса-2,5-диены, что, очевидно, определяется сходством электронных эффектов  $\text{MeO}$ - и  $\text{Cl}$ -заместителей. Хотя механизм образования 1,4-дисилациклогекса-2,5-диенов в реакциях силиленов с алкинами до сих пор однозначно не установлен, наиболее вероятным путем, ведущим к этим продуктам, считается необычная реакция  $\sigma$ -димеризации первичных силиренов, протекающая за счет разрыва по одной связи  $\text{Si}-\text{C}$  в каждой молекуле силирена. Поэтому реакция, наблюдавшаяся в работах [151] [152], была представлена как показано на схеме 20. О других экспериментальных исследованиях реакции  $\text{SiCl}_2$  с ацетиленом не сообщалось.

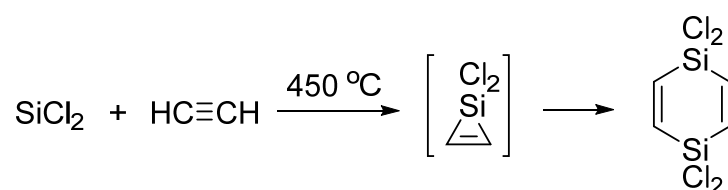


Схема 21. Термическая реакция  $\text{SiCl}_2$  с ацетиленом [151] [152]

В рамках данной работы при пиролизе  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  в присутствии  $\sim 10$ -кратного избытка ацетилена (общее давление в реакторе при этом составляло около 0.1 Торр и не могло быть заметно увеличено без существенного ухудшения оптических свойств формируемых матриц) наряду с полосами подуктов, наблюдавшихся при соконденсации продуктов пиролиза  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  со смесями ацетилена с  $\text{Ar}$ , включая комплексы  $\text{SiCl}_2$  с ацетиленом, наблюдалась лишь одна очень слабая полоса при  $2067\text{ см}^{-1}$ . Это предполагает возможное образование следовых количеств силилацетилена **2.5** в данных условиях.

Расчеты методом  $\text{MP2}/6-31+\text{G}(\text{d})$  с уточнением энергий стационарных точек методом  $\text{CCSD}(\text{T})/6-31+\text{G}(\text{d})$  предсказывают, что барьер для образования **2.6** из  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  равен  $8.2\text{ ккал моль}^{-1}$ , а экзотермичность

реакции составляет  $-36.7$  ккал/моль [173]. В соответствии с расчетами методом PBE/TZ2P [174] продукт **2.6** легко изомеризуется в **2.7** путем  $\sigma$ -димеризации, при комнатной температуре барьер составляет всего  $13.0$  ккал моль $^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 25.7$  ккал моль $^{-1}$ , а реакция в целом термодинамически выгодна,  $\Delta G_{298}^0 = -71.6$  ккал моль $^{-1}$ .

Поскольку сведения о термической реакции  $\text{SiCl}_2$  с  $\text{C}_2\text{H}_2$  довольно отрывочны, мы рассмотрели ее теоретически с использованием метода G4(MP2). Изученные превращения представлены на (Схема 21), найденные в расчетах геометрические параметры соединений **2.5** – **2.7** и переходных состояний, связывающих эти соединения, показаны на (Рисунок 10).

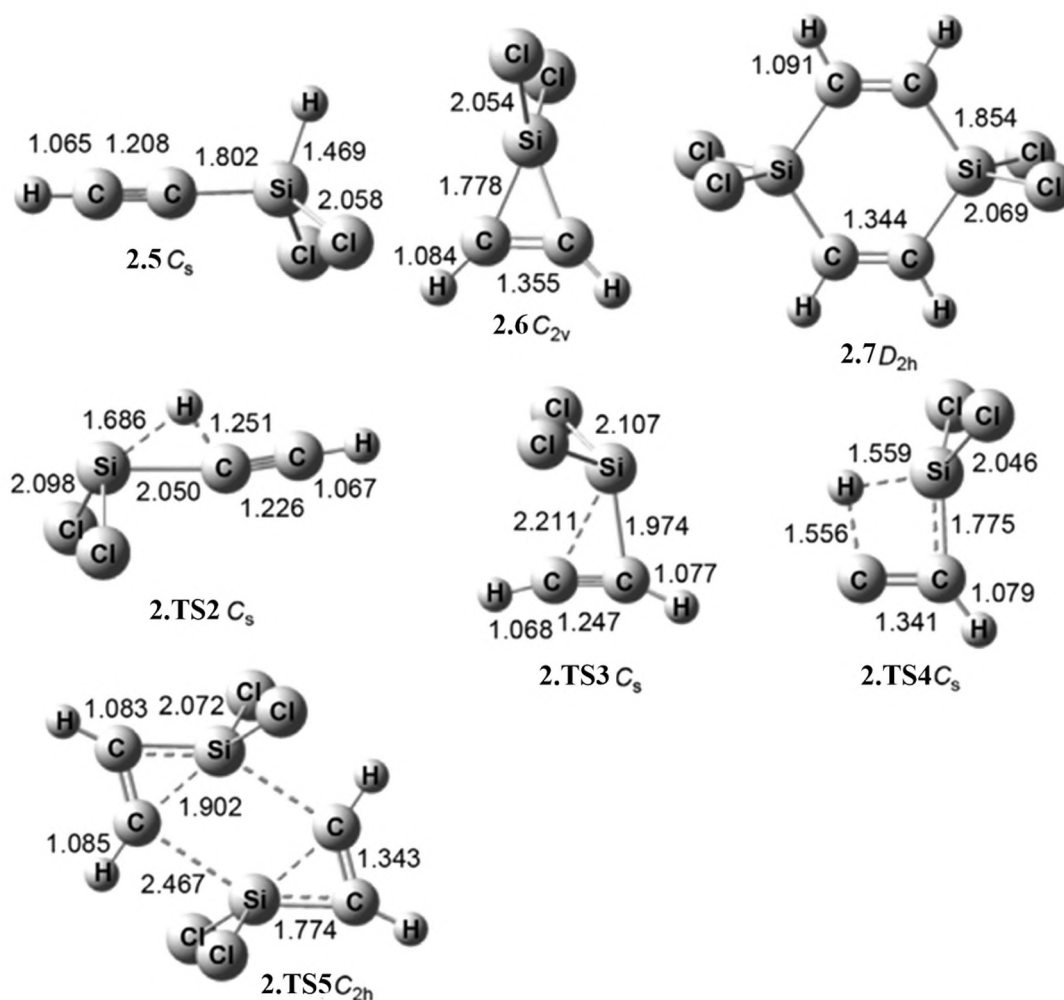


Рисунок 10. Геометрические параметры продуктов **2.5** – **2.7** и переходных состояний **2.TS2** – **2.TS5** согласно расчетам методом B3LYP/6-31G(2df,p). Межатомные расстояния - в Å.

Поиск различных путей реакции, ведущих от исходных  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  к возможным продуктам состава  $\text{SiCl}_2\text{C}_2\text{H}_2$  на ППЭ основного сингленого состояния системы привел к оптимизации двух переходных состояний **2.TS2** и **2.TS3**, которые соответствуют превращениям комплекса **2.C2** в дихлорсилилацетилен **2.5** и дихлорсилирен **2.6** соответственно. Переходное состояние **2.TS2** близко по структуре переходному состоянию реакции силилена  $\text{cyclo-SiNPhC(Me)=CHC(=CH}_2\text{)NPh}$  с  $\text{C}_2\text{H}_2$ , найденному в расчетах методом RI-BP86/TZVP [175]. Переходное состояние **2.TS3** сходно с переходными состояниями, найденными ранее для ряда систем алкин-силилен различными методами [175] [166] [176]. Единственное найденное нами переходное состояние между **2.5** и **2.6** – переходное состояние **2.TS4**. Аналогичное переходное состояние получено методом QCISD/6–311G++(2df, 2p)//MP2/6–31G(d, p) для системы  $\text{SiH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$  [155]. Пути превращения **2.6** в **2.5** через промежуточное образование 3,3-дихлоро-3-силапроп-1-енилидена **2.8**, аналогичного найденному для системы  $\text{SiH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$  [177], в наших расчетах найдено не было. Очевидной причиной отсутствия такого пути является тот факт, что переходное состояние, соответствующее переносу атома Н с атома углерода в **2.6** на атом кремния с образованием **2.8**, должно быть похоже на **2.TS4**, и для сохранения кратчайших расстояний С-Н и Si-Н, оно должно обладать симметрией  $C_s$  и, значит, вести к конформеру **2.8** с той же симметрией  $C_s$ . Однако единственный стабильный конформер **2.8** обладает симметрией  $C_1$  (см. эксп. часть, Таблица 23), тогда как попытки оптимизировать конформер конформер **2.8** с симметрией  $C_s$  неизменно приводили к продукту **2.5**, свидетельствуя о невозможности его существования.

Геометрические параметры переходного состояния **2.TS5**, соответствующего  $\sigma$ -димеризации **2.6** с образованием **2.7**, близки к найденным методом PBE/TZ2P для этой реакции [174]. Образование слабого комплекса **2.D6a** между двумя молекулами дихлорсилирена **2.6** предшествует **2.TS5** на

пути от **2.6** к **2.7**. Однако, расчеты вдоль внутренней координаты реакции (IRC-расчеты) показали, что **2.TS5** связывает соединение **2.7** с еще одним переходным состоянием **2.TS(D6a-D6a)**, соответствующим изомеризации энантиомеров **2.D6a** и, согласно G4(MP2) данным, лежащим по энергии даже чуть ниже, чем **2.D6a**. Поскольку образование **2.D6a** и **2.TS(D6a-D6a)** не имеет принципиального значения для рассмотрения превращения **2.6** в **2.7** в рамках данной работы, нами не проводилось дальнейшего изучения этого комплекса и взаимопревращений его энантиомеров.

Поверхность потенциальной энергии (энтальпии) системы для ряда температур (0, 298 и 1200 К) показана на (Схема 22). Относительные энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) для найденных стационарных точек при различных температурах приведены в (Таблица 6). Отметим, что рассчитанные методом G4(MP2) энергии (энтальпии и энергии Гиббса) стационарных точек **2.6**, **2.7**, **2.TS3** и **2.TS5**, полученные нами, очень близки к величинам, приводившимся ранее в литературе [173] [174]. Как видно из (Схема 22), ППЭ системы  $\text{SiH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$  практически не зависит от температуры. Переходное состояние **2.TS2** при всех температурах лежит значительно выше по энергии, чем **2.TS3** и даже **2.TS4**. Образование дихлорсилилацетилен **2.5** более экзотермично, чем дихлорсилирена **2.6**, димеризация которого в дисилагексадиен **2.7** через **2.TS5** имеет низкий барьер и является весьма экзотермичной реакцией.

Таблица 6. Относительные энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ , ккал/моль) продуктов **2.5** – **2.7** и переходных состояний **2.TS2** – **2.TS5** при различных температурах (К) согласно расчетам методом G4(MP2).

| T    | 2.5  | 2.6   | 2.7    | 2.TS2 | 2.TS3                                | 2.TS4 | 2.TS5   |
|------|--|-------|--------|-------|--------------------------------------|-------|---|
|      | $\Delta G^0$ относительно $\text{SiCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ |       |        |       | $\Delta G^0$ относительно <b>2.6</b> |       | $\Delta G^0$ относительно $2 \times \text{2.6}$ |
| 298  | -31,3  | -20,3 | -120,0 | 48,4  | 15,2                                 | 45,8  | 23,8  |
| 600  | -21,2  | -8,5  | -83,6  | 57,9  | 25,6                                 | 45,5  | 36,5  |
| 900  | -11,5  | 3,0   | -48,0  | 67,2  | 35,9                                 | 45,2  | 48,7  |
| 1200 | -2,0   | 14,3  | -13,2  | 76,4  | 46,1                                 | 45,0  | 60,8  |

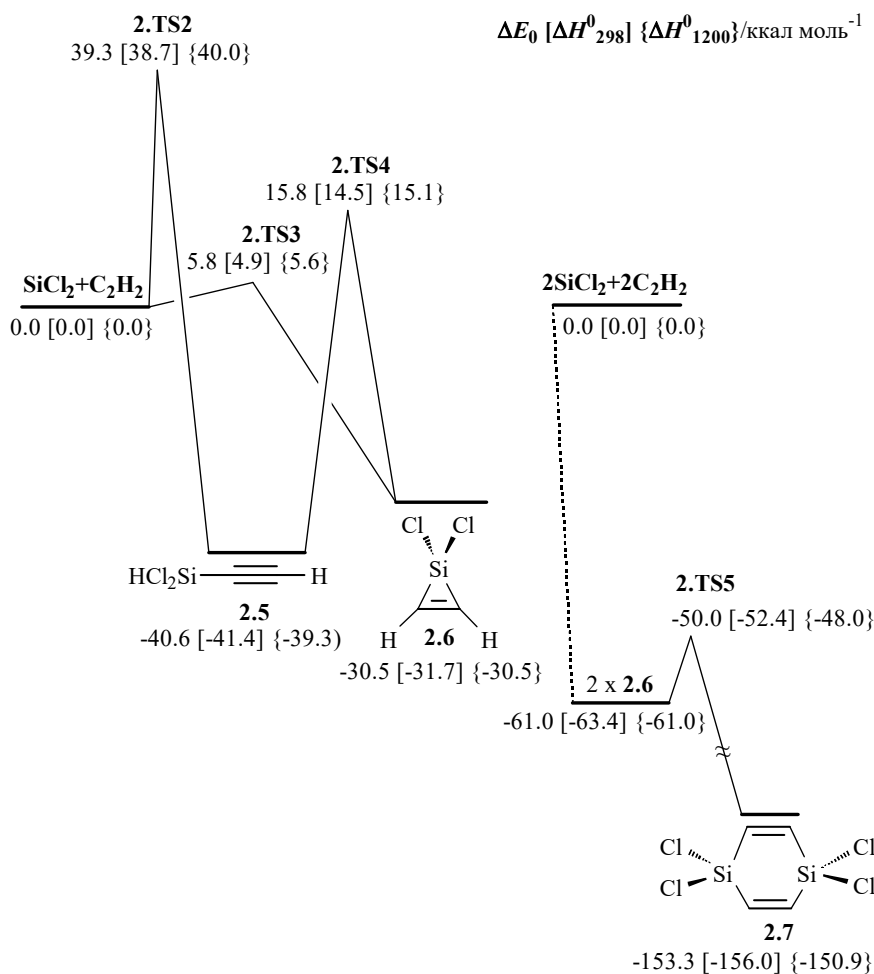


Схема 22. ППЭ системы  $\text{SiCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$  согласно расчетам методом  $G4(\text{MP2})$ .

Значения энергий Гиббса, приведенные в (Таблица 6), показывают, что термическая реакция образования дихлорсилрена **2.6** из исходных  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ , кинетически более предпочтительна, нежели образование дихлорсилилацетилена **2.5** при всех рассчитанных температурах (энергия **2.TS3** ниже чем энергия **2.TS2**). Более того, образование дихлорсилилацетилена **2.5** через **2.TS3** и **2.TS4** с промежуточным образованием дихлорсилрена **2.6** является более предпочтительным путем, нежели реакция, протекающая через **2.TS2**, т.е., прямое образование **2.5** из исходных реагентов невозможно. Термодинамическая стабильность всех продуктов уменьшается с ростом температуры в силу влияния энтропийного фактора, при этом дестабилизация дихлордисилагексадиена **2.7**, естественно,

наиболее значительна. Дихлорсилирен **2.6** становится нестабильным по отношению к распаду на исходные  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  при температуре порядка 900 К. Это объясняет его отсутствие среди продуктов реакции как в предыдущих исследованиях, проводившихся при 700 - 800 К [172] [178], так и в данной работе – при 1200 К. При комнатной температуре значение  $\Delta G^0(\mathbf{2.TS4})$  относительно **2.6** много выше, чем значение  $\Delta G^0(\mathbf{2.TS5})$  относительно 2 x **2.6**, и, как следствие, перегруппировка **2.6** в **2.5** не может конкурировать с его димеризацией в **2.7**. Абсолютное значение  $\Delta G^0(\mathbf{2.TS5})$  достаточно мало, чтобы дихлорсилирен **2.6** был нестабилен в отношении реакции димеризации при данной температуре (хотя, конечно, следует учитывать, что скорость этой реакции пропорциональна квадрату концентрации **2.6**). Таким образом, в силу нестабильность дихлорсилерена **2.6** к различным превращениям, его образование в заметных концентрациях невозможно как при высоких, там и при низких температурах.

Значение  $\Delta G^0(\mathbf{2.TS5})$  быстро растет с повышением температуры, в то время как значение  $\Delta G^0(\mathbf{2.TS4})$  остается почти постоянным, и при температуре около 900 К эти величины становятся равными. Следовательно, процесс  $\sigma$ -димеризации может конкурировать с процессом изомеризации при таких температурах только если парциальное давление **2.6** в газовой фазе сравнимо с атмосферным. Иными словами, реакция димеризация представляется малоэффективной при высоких температурах либо в силу малости константы скорости, либо в силу малости концентрации **2.6**. Это объясняет довольно невысокие выходы дихлордисилагексадена **2.7** в экспериментах по препаративному пиролизу при 700 – 800 К [178] [171]. Это также указывает на невозможность образования детектируемых количеств **2.7** в условиях нашего эксперимента по сопиролизу  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  с ацетиленом при 1200 К. В то же время, образование дихлорсилилацетилена **2.5** в этих условиях представляется вполне возможным.



Таким образом, в соответствии с проведенными квантово-химическими расчетами, термическая реакция  $\text{SiCl}_2$  с  $\text{C}_2\text{H}_2$  действительно должна приводить к образованию дихлорсилирена **2.6** в качестве единственного первичного продукта, несмотря на то, что этот продукт в данной реакции никогда не наблюдался экспериментально.

Таким образом, в данной части работы с использованием метода матричной ИК-спектроскопии была изучена реакция  $\text{SiCl}_2$  с  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Было показано, что при криогенных температурах реакция останавливается на стадии образования комплексов между реагентами, и осуществленная нами регистрация этих комплексов является первым примером прямого экспериментального доказательства существования таких комплексов между силиленами и алкинами. Остановка реакции на стадии комплексообразования дала возможность изучить фотохимическую версию данной реакции. Было установлено, что фотовозбуждение комплексов, заключающееся в возбуждении фрагмента  $\text{SiCl}_2$  в их составе, приводит к одновременному образованию 1,1-дихлоро-1-силациклопроп-2-ена и 3,3-дихлоро-3-силапроп-1-ина в сопоставимых количествах. Это отличает фотохимическую реакцию от соответствующей термической реакции, ведущей, по данным квантово-химических расчетов, к единственному первичному продукту - 1,1-дихлоро-1-силациклопроп-2-ену.

## 2.2. Влияние комплексообразования соединений германия пониженной валентности с донорами электронной пары на физико-химические параметры их окислительного присоединения на примере реакции гермилена Лапперта с дифенилдисульфидом

Гермилены представлены как лабильными высоко реакционноспособными, так и стабильными соединениями. Стабилизация гермиленов может достигаться введением объемных групп к атому германия (стерическая стабилизация), или за счет донирования пары электронов на атом германия соседней группой и/или вовлечения этого атома в сопряженную систему.  $(\text{TMS}_2\text{N})_2\text{Ge}$ :, традиционно называемый гермиленом Лапперта, стабилизирован четырьмя объемными триметилсилильными группами и донированием электронной пары с атомов азота. Однако данная молекула может быть дополнительно стабилизирована путем образования комплексов с основаниями Льюиса.

Нами было изучено влияние различных лигандов, донирующих электронную пару, на способность гермилена Лапперта вступать в реакции окислительного присоединения. Сопоставлялись два процесса: отрыв электрона (потенциал окисления) и кинетика процесса внедрения в связь S-S дифенилдисульфида. Представляло интерес установить, будет ли в присутствии лигандов окисление происходить при меньших потенциалах, а реакция внедрения в дифенилдисульфид протекать быстрее (Схема 23).

Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ЯМР  $^1\text{H}$  для раствора смеси гермилена, лиганда и дифенилдисульфида (1:2:1, мольн.) в сухом недегидрированном бензоле в течение получаса с интервалом 2 минуты и замером интегральной интенсивности сигнала гермилена (Рисунок 11), в качестве внутреннего стандарта использовался мезитилен. Гермилен и дифенилдисульфид были взяты в концентрации 0,05 М, лиганды – 0,1 М

(кроме бидентатных бипиридина и фенантролина, их концентрации составляли 0,05 М). В силу чувствительности гермилена Лапперта к действию кислорода и воды приготовление смеси производилось в заполненном аргоном перчаточном боксе, образец помещался в ЯМР-ампулу, которая герметично закрывалась. Время с момента приготовления смеси реагентов до съемки первого спектра составляло порядка 6 минут.

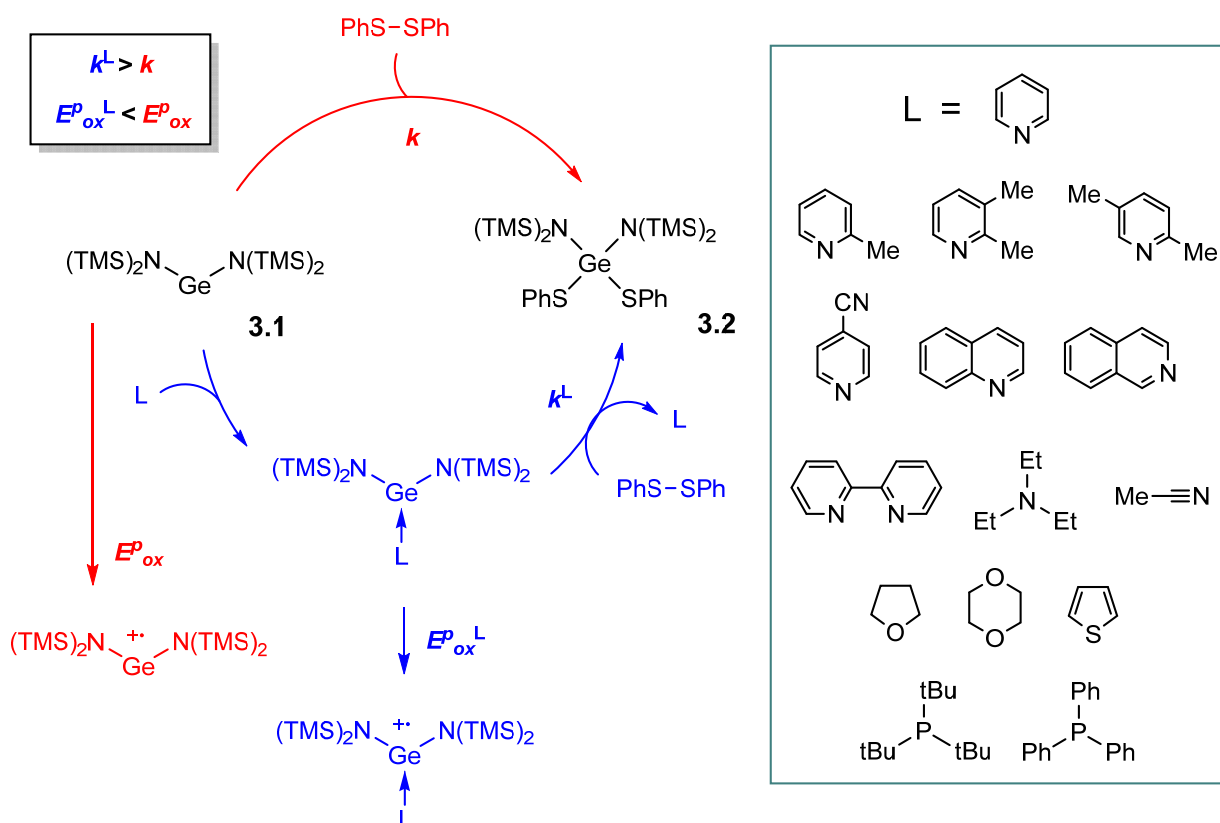


Схема 23. Реакции окислительного присоединения гермилена Лапперта к дифенилдисульфиду в отсутствие и присутствии лигандов и влияние лигандов на потенциал окисления гермилена.

По результатам измерения кинетики реакции было выявлено, что алифатические N-лиганды были менее эффективны, чем ароматические (Рисунок 13, Таблица 7). Так как далее предполагалось исследование системы методом циклической вольтамперометрии, в которой применение некоординирующегося с гермиленом бензола в качестве среды невозможно, был проведен контрольный опыт для типично использующегося в вольтамперометрии ацетонитрила, получен ЯМР-спектр гермилена с

ацетонитрилом 1:2 в бензоле. В течение получаса не зафиксировано никаких изменений в спектре, т.е. по нитрильному фрагменту присоединение гермилена не происходит или происходит с пренебрежимо малой в рамках данного исследования скоростью. Таким образом в качестве растворителя для съемки ЦВА-кривых был выбран ацетонитрил, так как среди возможных растворителей (ацетонитрил, ТГФ, дихлорметан, диоксан, ДМФА) он имел минимальную константу скорости в катализе.

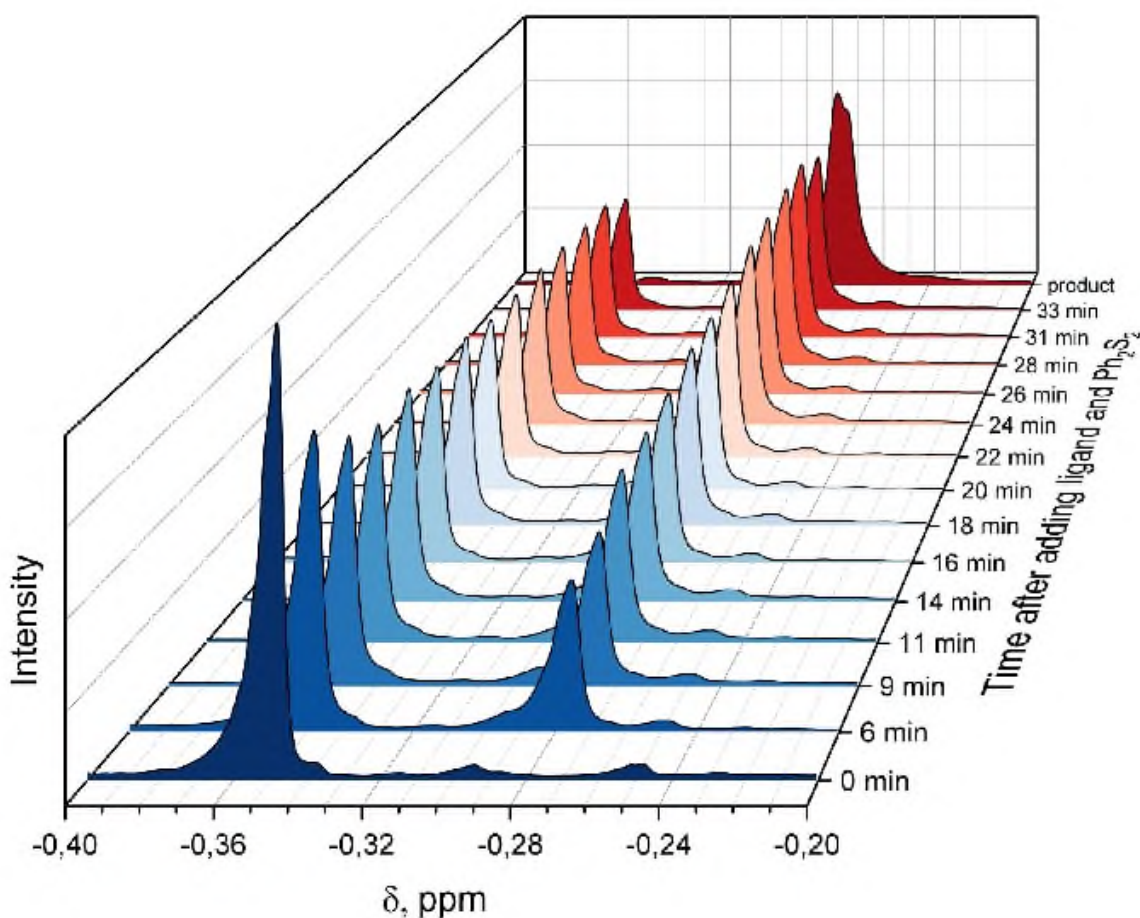
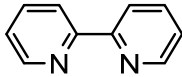

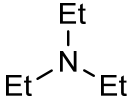
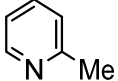
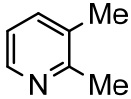

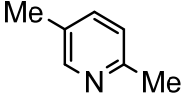
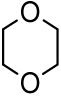
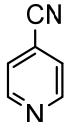

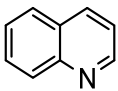
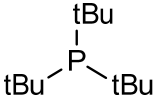
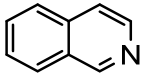
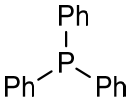


Рисунок 11. <sup>1</sup>H ЯМР мониторинг изменения концентрации гермилена Лапперта **3.1** и продукта присоединения **3.2** во времени. Показан пик -CH<sub>3</sub> протона: справа продукта, слева исходного соединения.

Необходимо отметить, что реакция превращения **3.1** в **3.2** была выбрана в качестве модельного процесса окислительного присоединения, поскольку протекала с приемлемой для кинетических измерений скоростью. Поскольку продукт присоединения, ди-(бис-ТМС-амино)-дитиофеноксигерман **3.2**, ранее

не был описан, он был выделен и охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 12). Видно, что соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с атомом германия в центре, имеющим тетраэдрическую конфигурацию – две связи на атомы азота и две связи на атомы серы. Все четыре связи имеют неодинаковую длину: Ge-S(1)=2.2497(3) Å, Ge-S(2)=2.2358(3) Å, Ge-N(1)=1.8547(8) Å, Ge-N(2)=1.8489(8) Å, возможной причиной такой ассиметрии может быть затрудненность пространственной упаковки объемных ТМС-групп.

Таблица 7. Константы скорости реакции гермилена Лапперта с дифенилдисульфидом в бензоле ( $k$ , л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) и потенциалы пиков вольтамперных кривых окисления лигандов и гермилена в присутствии лигандов ( $E^p_L$  и  $E^p_c$ , соответственно, мВ, отн. Ag/AgCl). Использовались двукратные молярные избытки лигандов за исключением бипиридина – 1 мольн.экв., опыт отмеченный «\*» - 20 мольн.%. Потенциал пика окисления PhSSPh в данных условиях 1374 мВ.

| <i>L</i>  | $E^p_L$ | $E^p_c$ | $k$                | <i>L</i>   | $E^p_L$ | $E^p_c$ | $k$                |
|---|---------|---------|--------------------|--|---------|---------|--------------------|
| –   | –       | –       | 0,0150<br>± 0,0006 |   | 2041    | 973     | 0,129<br>± 0,008   |
|  | 1777    | 1286    | 0,073<br>± 0,002   |  | 639     | 769     | 0,0480<br>± 0,0006 |
|  | 1998    | 925     | 0,061<br>± 0,001   | Me≡N   | >3000   | 1385    | 0,0302<br>± 0,0005 |
|  | 1905    | 903     | 0,064<br>± 0,001   |   | 1988    | 1237    | 0,058<br>± 0,002   |
|  | 1904    | 864     | 0,0215<br>± 0,0007 |   | 2136    | 1254    | 0,032<br>± 0,001   |
|  | >3000   | 960     | 0,0166<br>± 0,0005 |   | 795     | 923     | 0,0242<br>± 0,0008 |
|  | 1816    | 753     | 0,132<br>± 0,006   |  | 697     | 716     | 0,085<br>± 0,002   |
|  | 1628    | 743     | 0,305<br>± 0,009   |  | 946     | 977     | 0,050<br>± 0,002   |
|   |         |         | 0,070<br>± 0,001*  |  |         |         |                    |

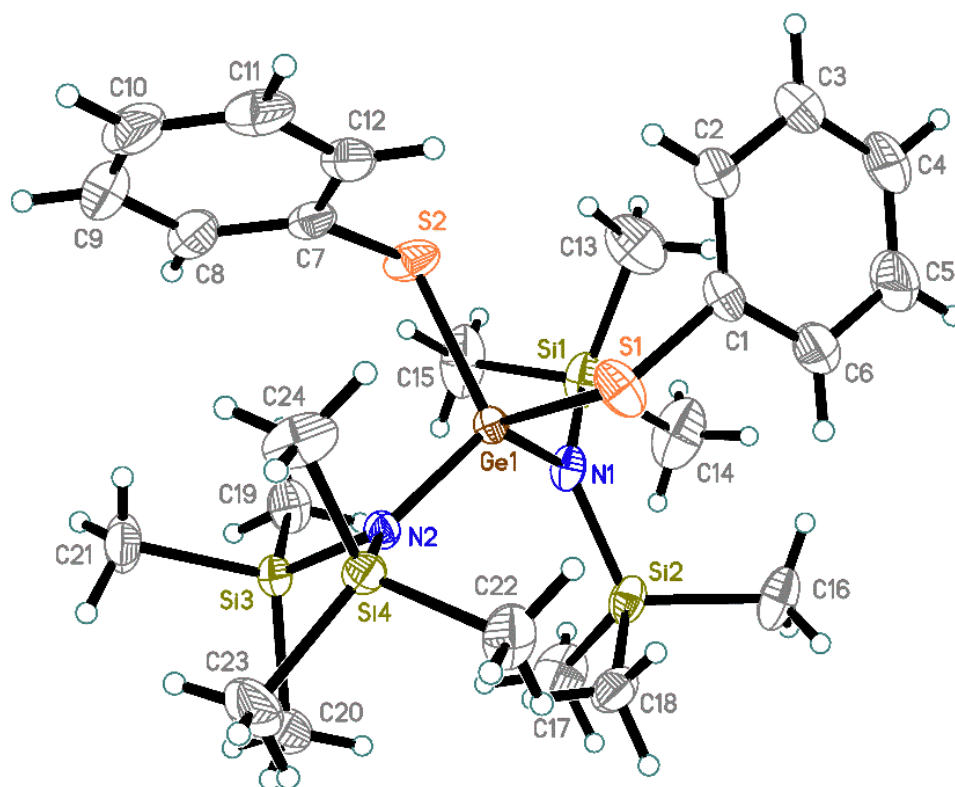


Рисунок 12. Структура 3.2. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%, температура съёмки 160 К.

Методом циклической вольтамперометрии были определены потенциалы окисления комплекса гермилена с лигандами, гермилена и лигандов (Таблица 7). В целом корреляция между потенциалом окисления и логарифмом константы скорости на качественном уровне наблюдается (Рисунок 13), однако с некоторыми ограничениями. 2,5-Лутидин и 4-цианопиридин в комплексе легко окисляются, в то время как константы скорости реакции с ними относительно невелики.

Также был выполнен эксперимент с получением монокристалла продукта присоединения, полученного без участия лиганда и в присутствии пиридина. В последнем случае происходило присоединение без вовлечения пиридина в кристаллическую решетку. Кроме того, был выполнен контрольный опыт по исследованию влияния каталитических количеств донора на кинетику окислительного присоединения (Таблица 7). При этом были использованы 20 мольн.% изохинолина, в присутствии которых скорость

присоединения увеличивалась в 5 раз по сравнению с холостым экспериментом.

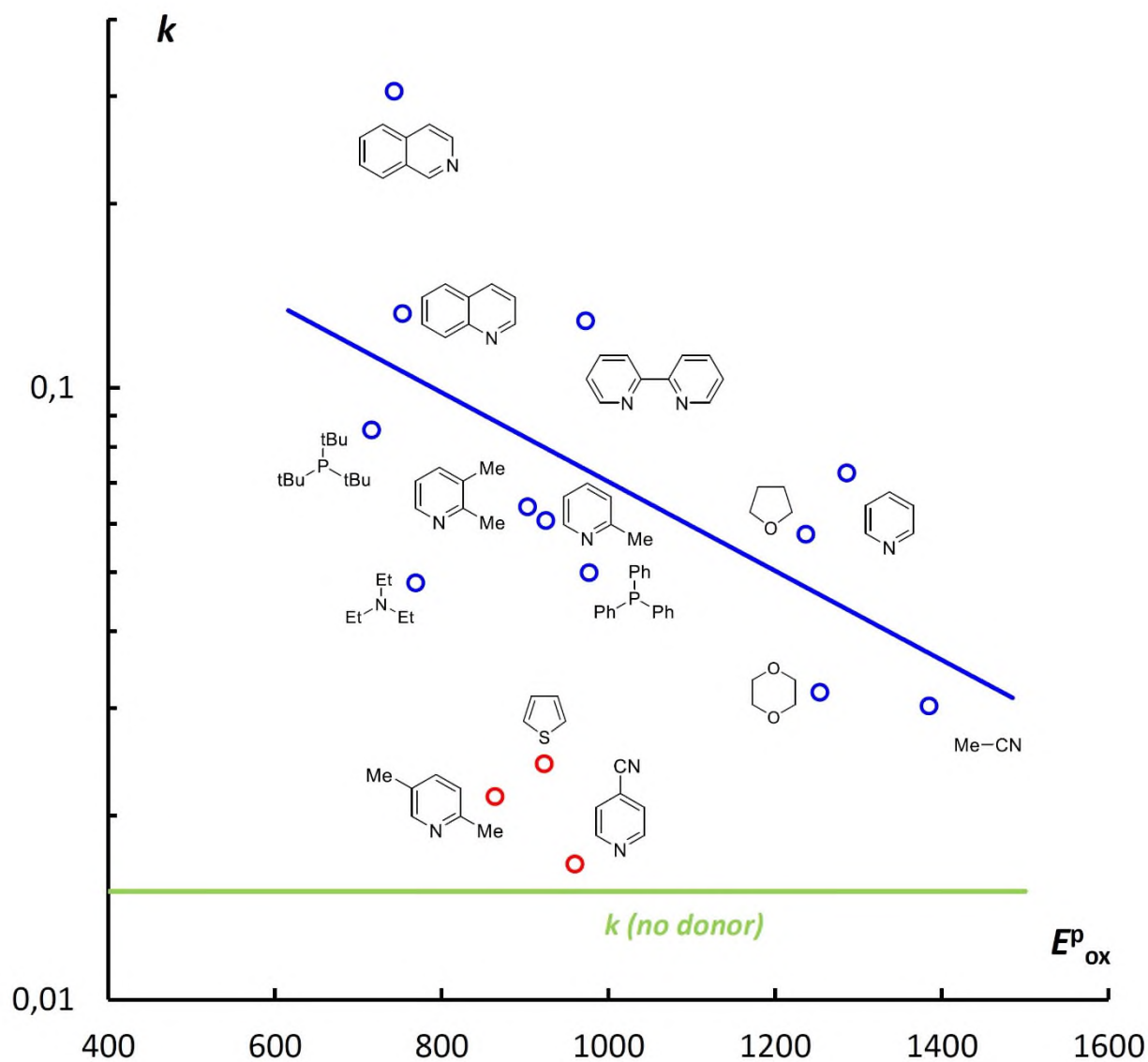


Рисунок 13. Сопоставление констант скорости реакции гермилена Лапперта с дифенилдисульфидом и потенциалов пиков

### 2.3. Новые комплексные соединения Ge(IV) и каталитическое влияние N-доноров на их редокс-поведение

Германий в ряду элементов 14-й группы занимает уникальное положение. Повторяя частично химию углерода, он проявляет типичные свойства полуметалла. По сравнению с диоксидом кремния диоксид германия очень реакционноспособен, что дает возможность осуществления прямого синтеза органических производных германия из него, причем в мягких условиях, в том числе близких к физиологическим. А в отличие от олова и тем более свинца германий и многие его производные очень малотоксичны. Причем данные синтезы возможны без использования тетрахлорида германия – соединения, являющегося в промышленности основным элементом переработки германия, но отличающимся высокой токсичностью, коррозионностью и гидролитической нестабильностью.

В ходе диссертационного исследования была получена серия комплексов германия с 3,5-дитретбутилкатехолом и рядом N-лигандов. Данные комплексы показали способность к электрохимическому восстановлению.

Соединения катехольного строения, представленные различными флавоноидами и рядом других биогенных веществ, и N-доноры, представленные различными гетероциклическими основаниями, широко распространены в природе и многие из них вполне безопасны для человека и окружающей среды, что открывает возможность получения биологически активных соединений на его основе, в первую очередь антиоксидантов. Также данные комплексы должны обладать значительной нуклеофильной и редокс-активностью, следовательно, могут быть удобными субстратами для получения германийорганических соединений.



Реакции велись из диоксида германия, 3,5-дитретбутилкатехола и различных N-донорных лигандов в соотношении 1:2:2 в смеси толуол/вода (Схема 24). Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 6 часов до исчезновения осадка диоксида германия в водном слое. Перед добавлением N-лиганда смесь в течение 5 минут барботировалась аргоном, чтобы подщелачивание среды не спровоцировало окисление катехолов. В случае использования толуола продукты реакции переходили в органическую фазу. Комплексы **4.1**, **4.2** и **4.3** были получены с выходами 76%, 86% и 89% соответственно, очистка от исходных веществ достигалась отделением водной фазы, возможно содержащей остатки диоксида германия, упариванием под вакуумом для отделения летучих (пиридин) N-лигандов либо перекристаллизацией для отделения нелетучих (остальные).

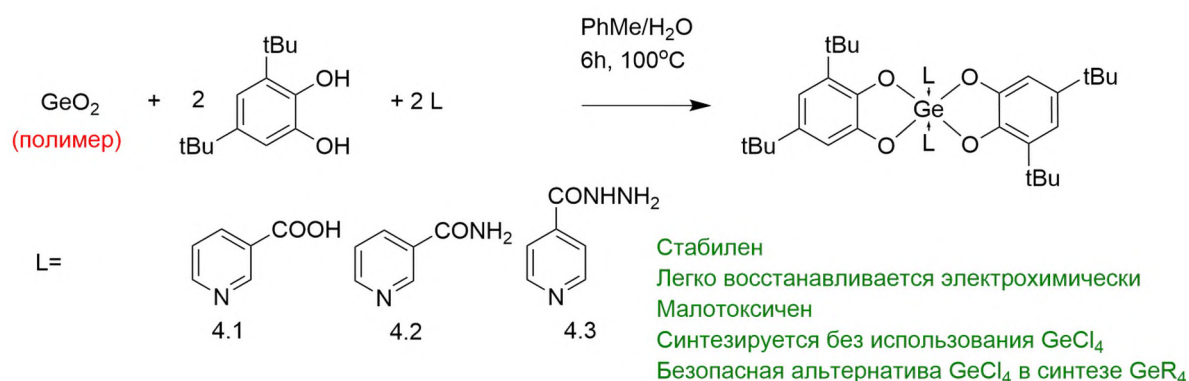


Схема 24. Синтез комплексов **4.1-4.3**.

Был выполнен синтез производных бискатехолата германия с пиридином (комплекс известен из литературы), никотиновой кислотой, никотинамидом и изониазидом. Строение комплексов было подтверждено методом ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. На спектрах ЯМР сигналы протонов и углеродов N-лиганда сдвинуты в слабое поле по сравнению с сигналами несвязанного лиганда, что свидетельствует о смещении электронной плотности с них на атом германия. Сигналы

катехольного фрагмента комплекса смещены относительно исходного *дигермет-бутил*катехола.

Цвет комплексов варьировался от желтого (комплекс с пиридином) до оранжевого (с изониазидом). Продукты нерастворимы в воде, плохо растворимы в гексане, но хорошо растворимы в толуоле и полярных растворителях (этанол, ацетонитрил, хлороформ). Связь N-лиганда с германием в данных комплексах оказалась достаточно лабильна, что привело к возможности синтеза комплексов замещением, в этом случае избыток лиганда в реакционной среде приводил к замене лиганда присутствовавшего в изначальном комплексе.

Также были определены потенциалы восстановления комплексов германия с соответствующими лигандами и потенциалы восстановления самих лигандов (Таблица 8, Рисунок 14). Во всех случаях происходило значительное снижение потенциала восстановления при комплексообразовании. Таким образом, введение лигандов в невосстанавливаемый электрохимически *бис*-катехолат германия приводит к его активации за счет повышения его способности легко принимать электроны. Это связано с двумя различными свойствами пиридинпроизводных: координационной способностью (донирование) и легкостью (высокое сродство к электрону) их восстановления. При этом электродефицитность  $\pi$ -системы пиридинпроизводных открывает возможность регулировки нуклеофильности данных комплексов. В первую очередь это представляет интерес для конверсии германия безгалогенными методами.

Изучение катехолатов германия и их редокс-активности показало целесообразность получения комплексов германия с малыми потенциалами восстановления/окисления и малым зазором ВЗМО/НСМО. Стратегией достижения данного результата было выбрано использование сопряженных

конденсированных ароматических систем в качестве лигандов. Ближайшим аналогом катехола при этом является 2,3-дигидроксинафталин. Ближайшими аналогами пиридина являются хинолин и акридин, однако их использование затруднено кинетически. Поэтому был сделан выбор в пользу бис-N-лигандных молекул: бипиридина и 1,10-фенантролина.

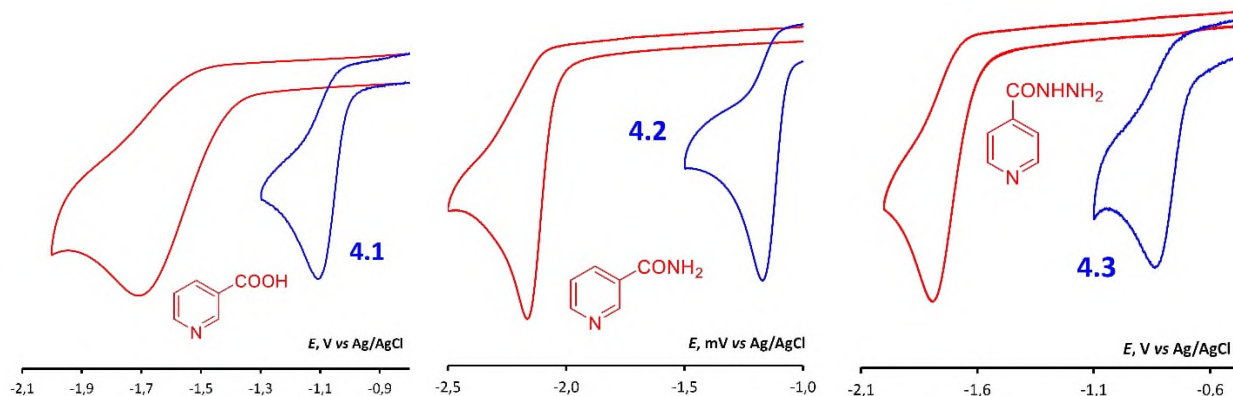


Рисунок 14. ЦВА-кривые ди-трет-бутилкатехолатных комплексов германия. Рабочий электрод - стеклоглерод, скорость сканирования 100 мВ/с,  $T = 313$  К, фоновый электролит – 0,1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ . Восстановление комплексов (слева направо): с никотиновой кислотой **4.1**, никотинамидом **4.2** и изониазидом **4.3**.

Таблица 8. Потенциалы восстановления и энергии стабилизации комплексообразования дитретибутилкатехолатов германия. DFT расчет по методу B3LYP/def2tzvp. Потенциал восстановления определен в  $\text{DMF}/0.1$  М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$   $T = 298$  К, 100 мВ/с.

|                                | Потенциал восстановления лиганда, В (отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) | Потенциал восстановления комплекса, В (отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) | Энергия стабилизации, ккал/моль <sup>-1</sup> (согласно ЦВА) | Энергия стабилизации, ккал/моль <sup>-1</sup> (согласно DFT) |
|--------------------------------|---|---|--|--|
| Никотиновая кислота <b>4.1</b> | 1,670   | 1,072   | -13,8  | -21,6  |
| Никотинамид <b>4.2</b>         | 2,144   | 1,135   | -23,2  | -25,3  |
| Изониазид <b>4.3</b>           | 1,764   | 0,786   | -22,5  | -21,8  |

В ходе диссертационного исследования были получены нафтадионат германия без лиганда, его комплекс с бипиридином и фенантролином. Синтез проводился из диоксида германия в водной среде при соотношении реагентов

1:2:1, раствор барботировался аргоном в течение 5 минут, затем кипятился с обратным холодильником в течение 5 часов (Схема 25). Продукт реакции выделялся в виде осадка, который отфильтровывали и перекристаллизовывали из полярных органических растворителей. Выход составил 93% и 75% для **4.5** и **4.6** соответственно. Продукты имели вид желто-оранжевых порошков, растворимых в полярных растворителях и нерастворимых в гексане и в воде.

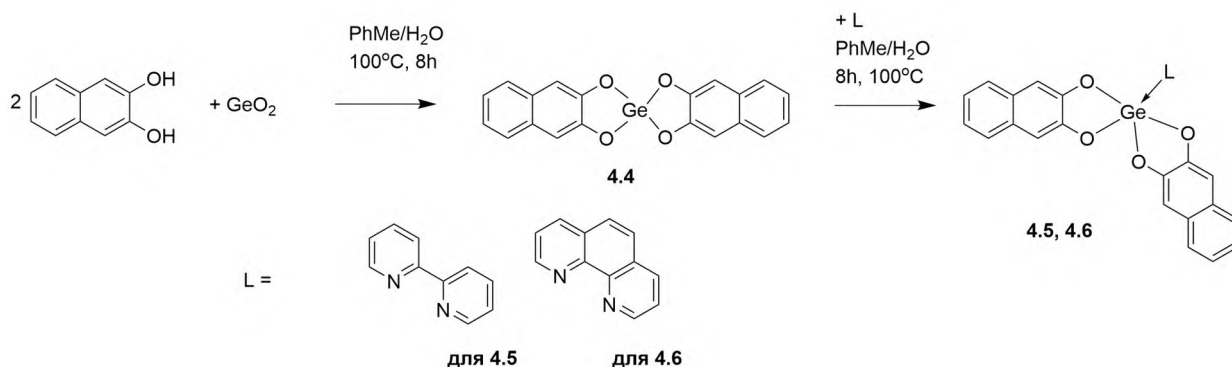


Схема 25. Схема получения нафтадиолатов германия с различными лигандами.

Продукты были охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (сигналы лиганда сдвинуты в слабое поле) и масс-спектрометрии. Для комплекса с фенантролином получены монокристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа (Рисунок 15). Их кристаллическая ячейка представляет вытянутый октаэдр. В качестве ближайших аналогов могут быть рассмотрены известные из литературы комплексы  $\text{Ge} \cdot 3\text{-карбоксит-2-оксипропаноат} \cdot \text{Phen}$  (JENHOC) [179] и  $\text{GeF}_4 \cdot \text{Phen}$  [180]. Связи Ge-O составляют 1.847–1.863 Å (по сравнению с 1.818–1.912 Å для JENHOC). Связи Ge-N несколько удлинены: 2.110(11) и 2.068(11) Å (по сравнению с 2.057 Å у JENHOC и 2.046 Å у  $\text{GeF}_4 \cdot \text{Phen}$ ). Интересно также наличие межмолекулярного стекинга при координации колец фенантролина соседних молекул друг с другом. Межплоскостной угол при этом составляет  $3,8^\circ$ , расстояния 3,66 и 1,22 Å соответственно.

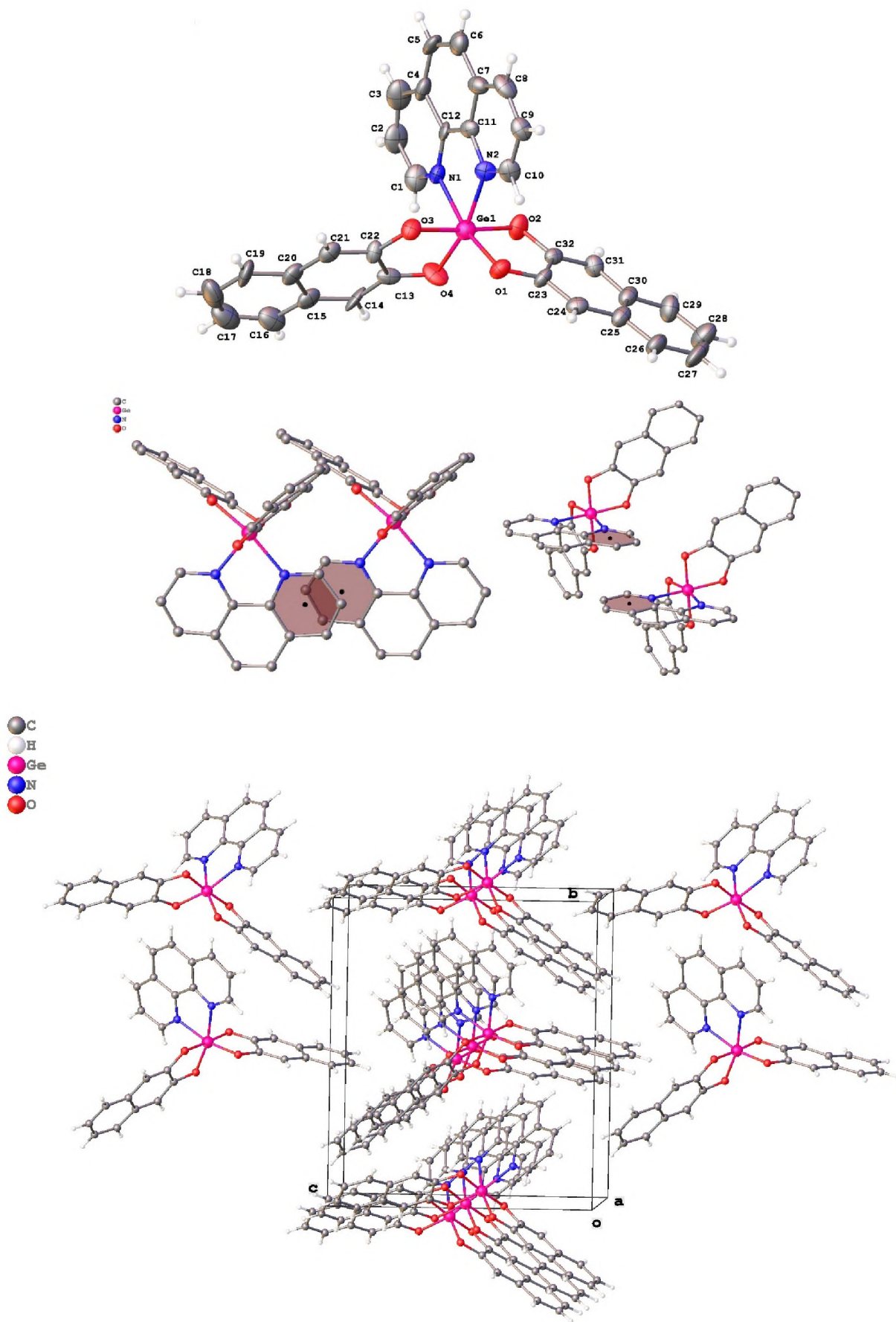


Рисунок 15. Структура комплекса 4.6 по данным РСА.

Дополнительно был выполнен термический анализ комплексов методами ТГА и ДТА. Было показано, что нафтадиолатные комплексы германия обладают очень большой термической стабильностью, в инертной среде их разложение начиналось при температуре свыше 450 °С (Рисунок 16).

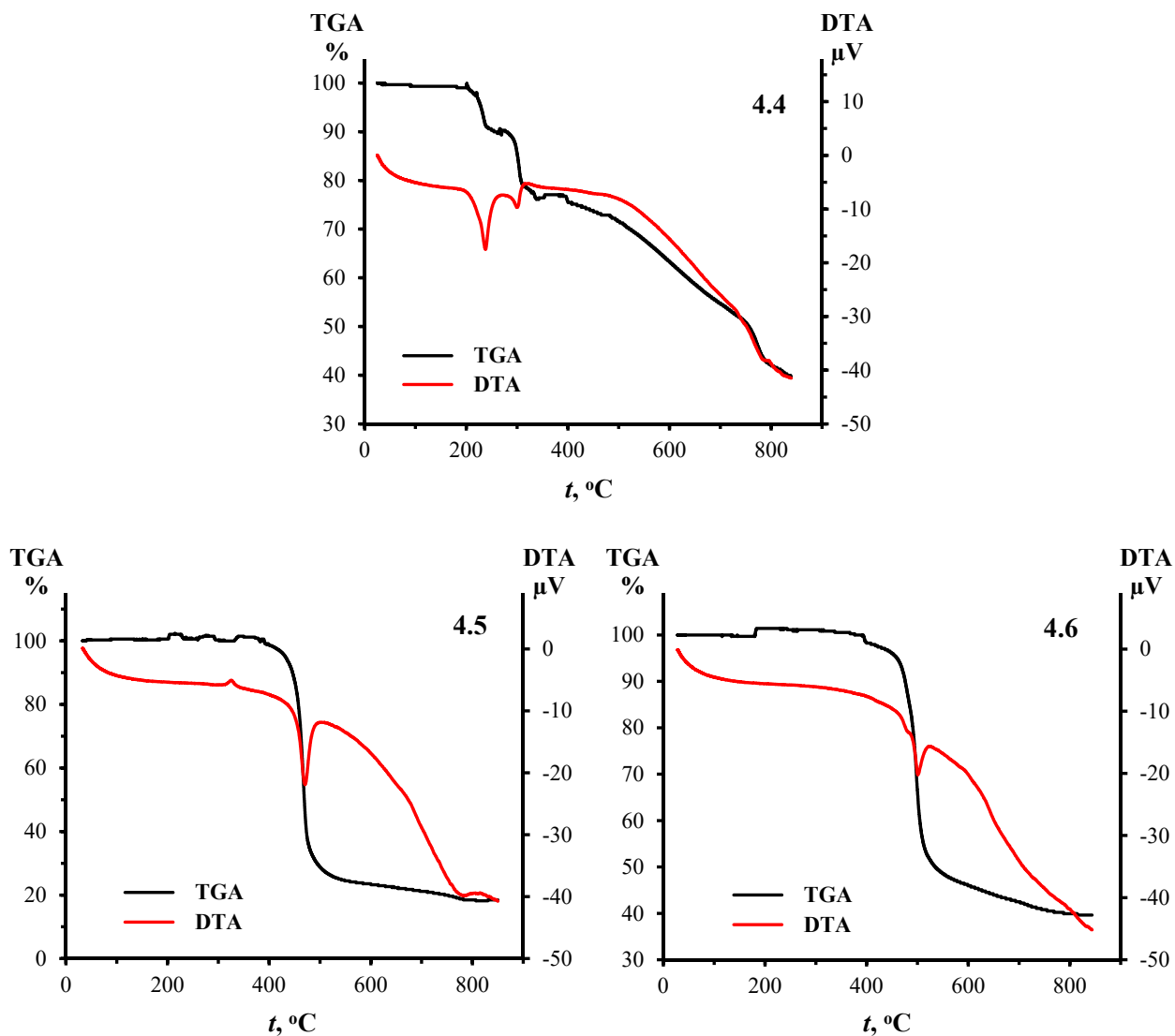


Рисунок 16. Данные ТГА и ДТА нафтадиолатов германия в токе аргона: безлигандный 4.4, с бипиридином 4.5, с фенантролином 4.6.

Результаты циклической вольтамперометрии комплексов (Рисунок 17, Таблица 9) показали, что нафтадиолаты, подобно описанным ранее катехолатам, восстанавливаются при гораздо более ранних потенциалах по сравнению с самими лигандами, а окисляются при более ранних потенциалах по сравнению со свободным дигидроксинафталином.

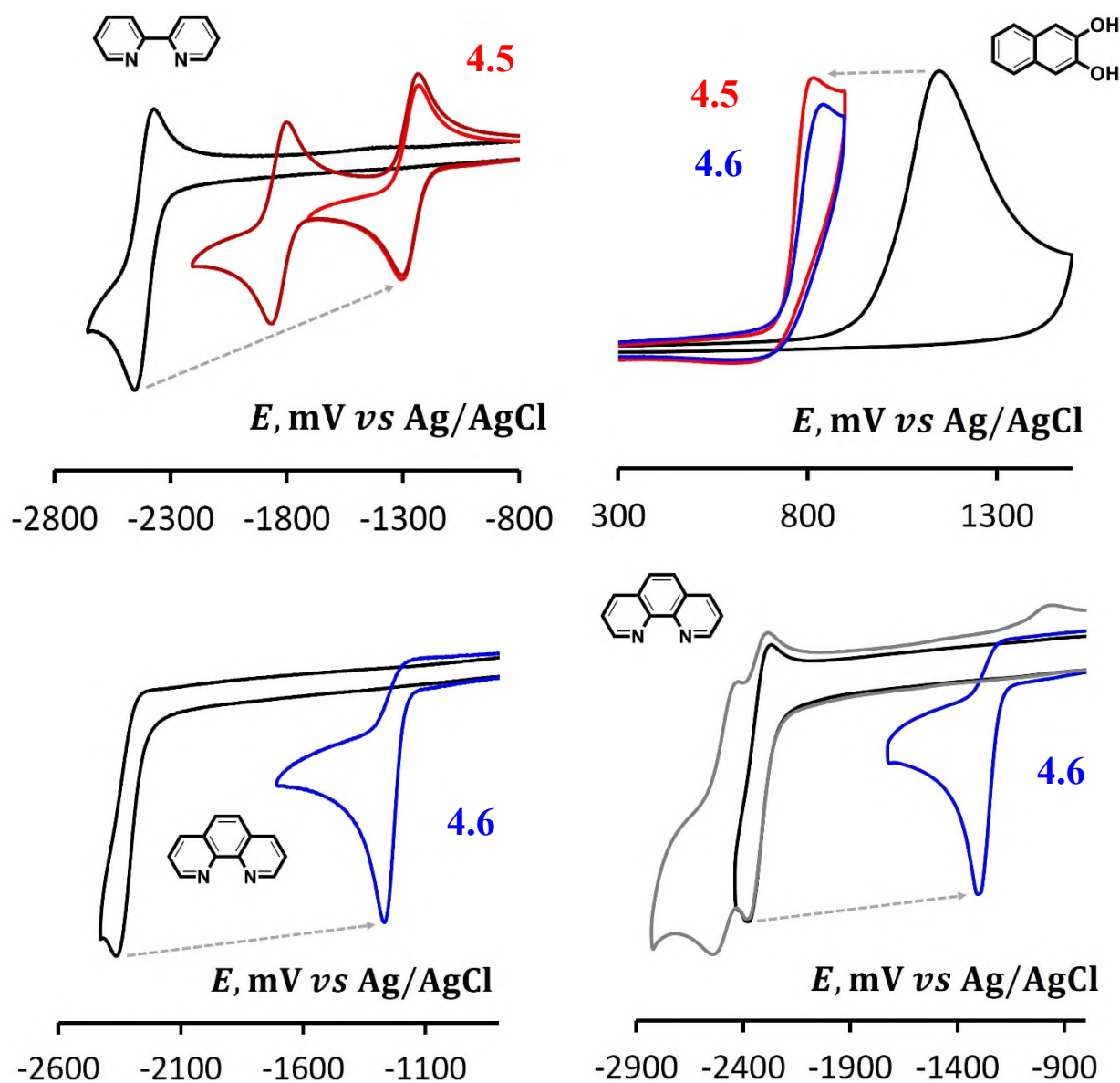


Рисунок 17. Данные ЦВА для дигидроксинафталина, бипиридина, фенантролина и комплексов германия на их основе (0,1M  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{MeCN}$ , 100 мВ/с, кривые внизу справа – 1000 мВ/с).

При длительном стоянии в присутствии ДМСО полученные комплексы способны претерпевать перекоординацию, высвобождая N-лиганды, что было обнаружено в ходе съемок одной и той же ампулы для анализа на ЯМР с интервалом в сутки. Также данные комплексы способны вступать в реакцию с реактивом Гриньяра, подобно катехолатным комплексам, [181] в качестве тестовой реакции был использован фенантролиновый комплекс нафтадиолата германия и этилмагнийбромид. В этом случае образовывался

тетраэтилгерман, причем скорость реакции оказалась сопоставима с реакцией с  $\text{GeCl}_4$ .

Таблица 9. Потенциалы окисления и восстановления нафтадиолоатов германия и их прекурсоров, данные УФ-спектроскопии и рассчитанная разница энергий ВЗМО/НСМО (по  $\text{B3LYP/Def2TZVP}$ ).

|   | $E_{red}, \text{В}$ | $E_{ox}, \text{В}$ | $\Delta E^p, \text{В}$ | $\lambda, \text{нм (эВ)}$ | $E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}, \text{В}$ |
|---|---------------------|--------------------|------------------------|---------------------------|---|
| 2,3-дигидроксиафталин (ДГН)                           | -2,015              | 1,148              | 3,163                  | 325 (3,82)                | 4,720   |
| 2,2-бипиридин (BiPy)                                  | -2,454              | 2036               | 4,490                  | 281 (4,42)                | 4,982   |
| 1,10-фенантролин (Phen)                               | -2,364              | 2,391              | 4,755                  | 263 (4,72)                | 4,800   |
| $\text{Ge} \cdot 2\text{ДГН}$ (4.4)                   | < -3                | 0,803              | >4                     | 328 (3,78)                | 4,739   |
| $\text{Ge} \cdot 2\text{ДГН} \cdot \text{BiPy}$ (4.5) | -1,302              | 0,810              | 2,112                  | 332 (3,74)                | 1,917   |
| $\text{Ge} \cdot 2\text{ДГН} \cdot \text{Phen}$ (4.6) | -1,282              | 0,841              | 2,123                  | 330 (3,76)                | 1,985   |

Таким образом, нами были получены соединения германия с небольшим зазором между ВЗМО и НСМО, сопоставимым с зазором у многих органических и неорганических полупроводников. Атом германия играет ключевую роль в данной молекуле, однако ни ВЗМО, ни НСМО с ним не связаны – ВЗМО находится лежит на катехолатном фрагменте, а НСМО – на лигандном (Рисунок 18).

В процессе изучения нафтадиолоатов германия было выявлено, что при отсутствии N-лиганда и нарушении стехиометрического соотношения возможно образование не только бис-диолоатов, но и трис-диолоатов. Во внешней сфере в этом случае оказываются катионы гидроксония или щелочного металла в зависимости от условий синтеза. Были получены трис-комплексы германия **4.7-4.8** на основе 2,3-дигидроксиафталина и дигидроксифеназина (Рисунок 19). В этом случае, соответственно, в качестве основания Льюиса выступает не  $-\text{N}:$ , а  $-\text{O}^-$ .



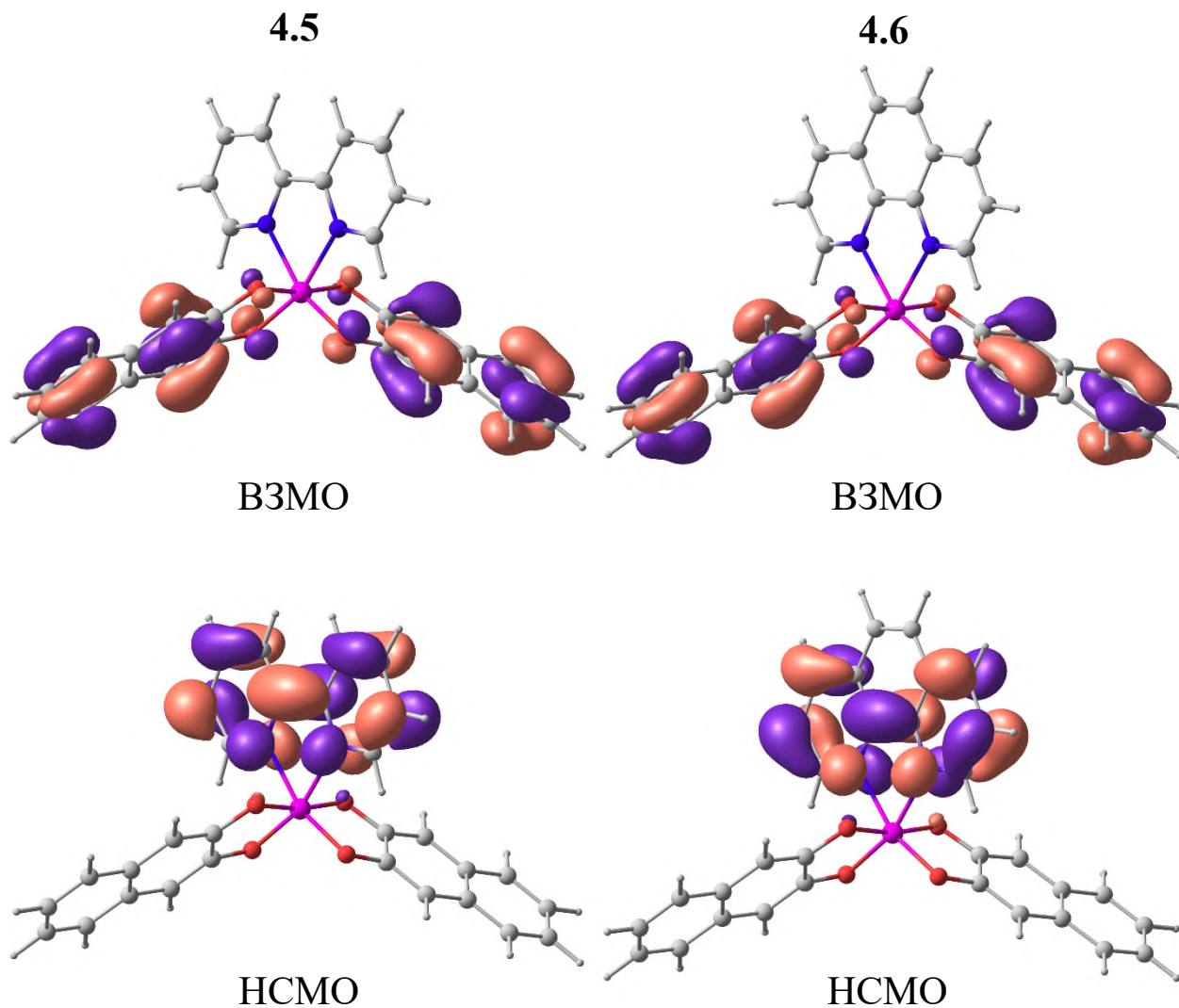


Рисунок 18. B3MO и HCMO 4.5 и 4.6 (согласно DFT B3LYP/def2tzvp расчетам).

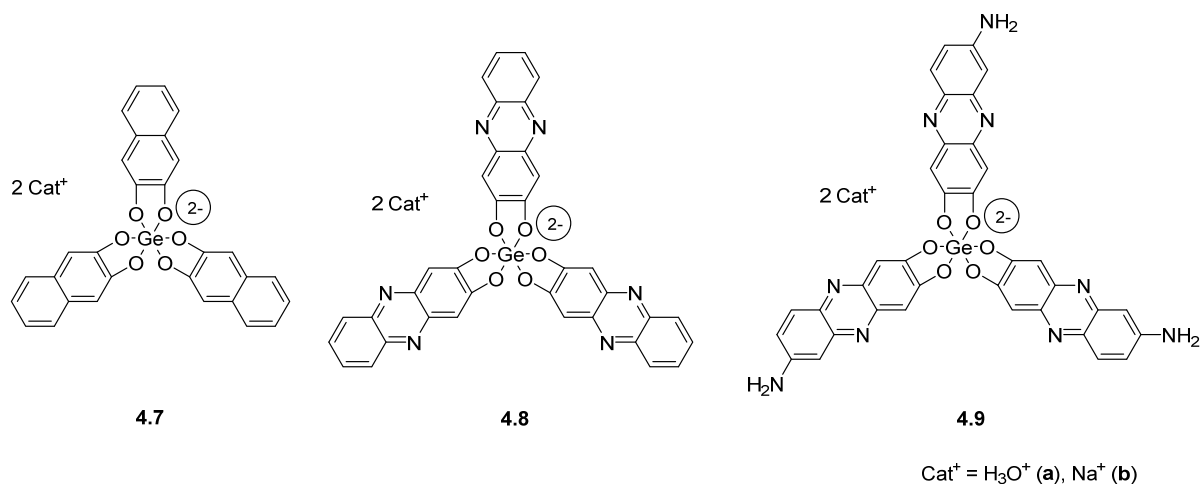


Рисунок 19. Трис-диолатные комплексы 4.7-4.9.

Характеристики трис-комплексов зависели от противоиона – натрия или гидроксония. Комплексы с  $\text{H}_3\text{O}^+$  были получены прямым синтезом из  $\text{GeO}_2$  кипячением в водной среде в течение 2 дней. Комплексы с натрием были

получены обработкой соответствующих диолов в сухом метаноле эквивалентным количеством натрия с последующим взаимодействием с  $\text{GeCl}_4$ . Использованный в синтезе дигидроксинафталин (ДГН) коммерчески доступен, дигидроксифеназин (ДФ) был получен двустадийным синтезом из доступных гидрохинона и *o*-диаминобензола [182]. Дигидроксиаминофеназин (ДГАФ) – аналогично ДФ, но в качестве исходного соединения был взят 1,2,4-триаминобензол (см. экспериментальную часть).

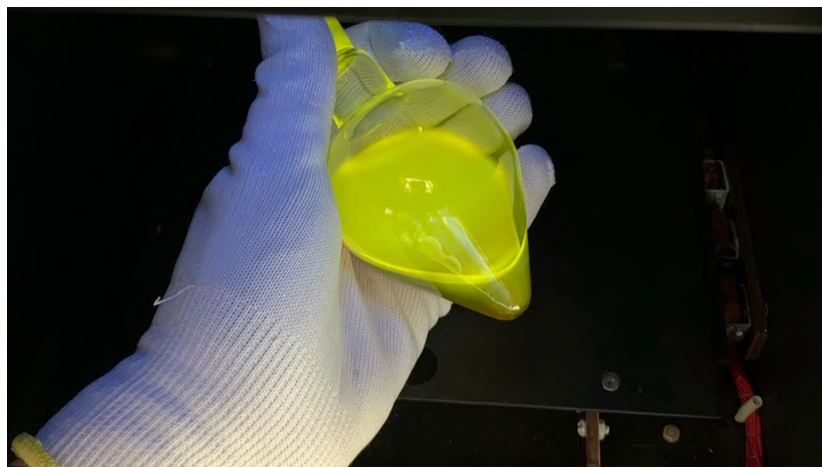
ЯМР спектры трис-комплексов с гидроксонием во внешней сфере показали наличие некоторого сдвига относительно исходных диолов. ЯМР-спектры трис-комплексов с натрием во внешней сфере показали значительные сдвиги в сильное поле относительно исходных катехолов, что можно объяснить формированием стойкого комплексного аниона.

УФ-спектры трис-комплексов показали батохромный сдвиг характеристических полос исходных катехолов после вовлечения их в образование комплексного аниона, что свидетельствует об уменьшении зазора между ВЗМО и НСМО данных молекул. Для  $\text{ДГН}_3\text{GeH}_2$  (**4.7a**) – 281 нм > 295 нм, 325 нм > 329 нм, для  $\text{ДГН}_3\text{GeNa}_2$  (**4.7b**) – 325 нм > 336 нм. Для  $\text{ДФ}_3\text{GeH}_2$  (**4.8a**) – 390 нм > 422 нм. Для  $\text{ДФ}_3\text{GeNa}_2$  (**4.8b**) – 390 нм > 437 нм.

На спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  отсутствуют добавочные пики с характерными сдвигами исходных катехолов или их натриевых солей, что показывает выгодность образования симметричного гексакоординированного аниона по сравнению с системой бис-катехолат германия/катехол. В случае же наличия N-донорного лиганда происходит конкуренция между реакциями образования трис-аниона и гексакоординированного незаряженного комплекса. При этом удалось получить комплексы с фенантролином и нафтадиолом, но не с дигидроксифеназином.

Натриевые трис-диолаты германия интенсивно флуоресцируют под ультрафиолетом (например, **4.8a** имеет полосу 478 нм и квантовый выход

флуоресценции 0,60), в то же время, в отличие от соответствующих диолатов натрия более стабильны к действию кислорода воздуха. В совокупности с высокой термической стабильностью по сравнению с органическими флуоресцентными материалами, доступностью и простотой получения это открывает путь к созданию практическому применению данных материалов. Исследования в данном направлении продолжаются.



*Рисунок 20. Флуоресценция раствора 4.9b в метаноле в УФ-камере (длина волны 365 нм).*

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. Техника эксперимента с использованием метода матричной ИК-спектроскопии (к разд. 2.1.)

##### 3.1.1. Техника эксперимента с использованием метода матричной ИК-спектроскопии

Метод матричной изоляции (Схема 26) используется для стабилизации высокореакционных интермедиатов химических реакций и их изучения спектроскопическими методами и заключается в изоляции интермедиатов в большом избытке инертного вещества при температуре не выше  $1/3$  температуры плавления этого вещества. В качестве инертного (матричного) вещества в работе использовался аргон.

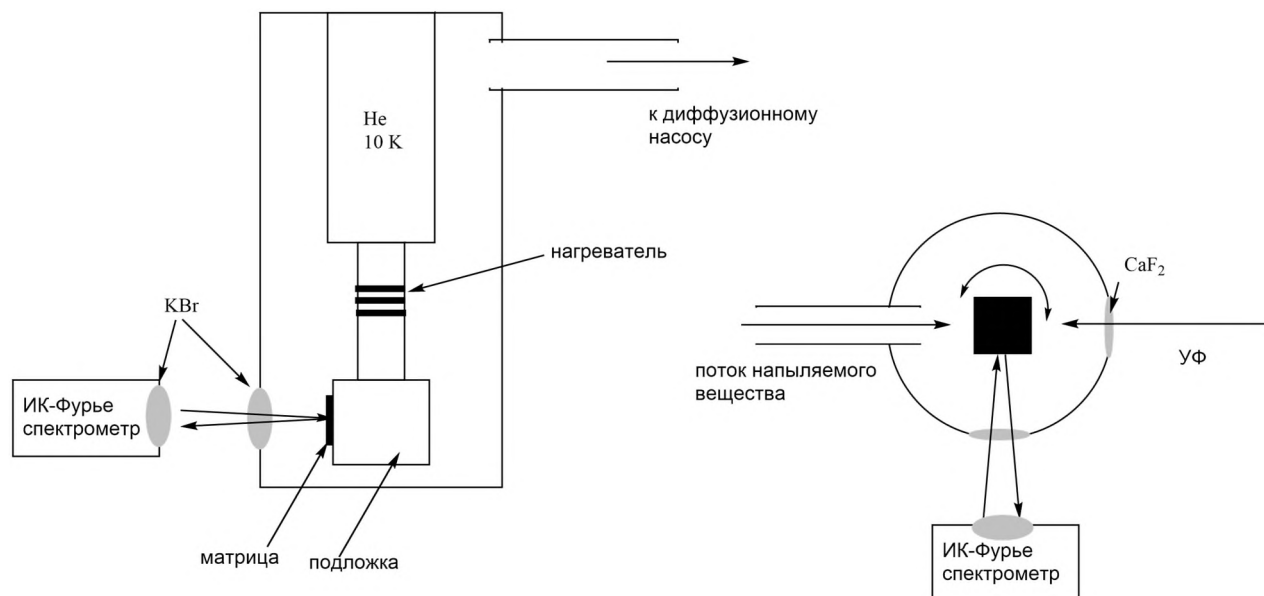


Схема 26. Схема установки для матричной изоляции.

Формирование матриц проводилось при 10-12 К на зеркальной медной подложке внутри вакуумного криостата (APD Cryogenics Inc.), имеющего окно из KBr для регистрации ИК-спектров и CaF<sub>2</sub> для облучения матриц видимым и УФ светом. Подложка охлаждалась с помощью криогенной системы замкнутого цикла CSW-208R Displex (APD Cryogenics Inc.). Температура

медной подложки в период напыления матрицы и записи спектра поддерживалась в диапазоне 10-12 К. Процесс отогрева матрицы заключался в повышении температуры до заданной в диапазоне 24-42 К со скоростью ~2-3 К/мин, поддержании целевой температуры в течение 2-3 минут и дальнейшем охлаждении путем прекращения нагрева. Измерение температуры осуществлялось с помощью контроллера Lake Shore Model 330-11 (Lake Shore Cryonics Inc.) и закрепленного на подложке кремниевого диода DT-470-SD12. Вакуумирование криостата осуществлялось с помощью двухступенчатого ротационного масляного насоса и диффузионного масляного насоса через азотную ловушку. Остаточное давление в криостате составляло около  $10^{-6}$  мм.р.ст. Измерение давления осуществлялось манометрическим преобразователем ПМИ-2.

Смеси аргона (99,998%, ПАО Мечел) и  $\text{CO}_2$  (99,995%, Linde Gas Rus) или аргона и ацетилена ( $\text{C}_2\text{H}_2$  - 99.5%, Криотехгаз; смеси  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{HD}/\text{C}_2\text{D}_2$  синтезированы из  $\text{CaC}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  – см. ниже) готовились с использованием стандартной манометрической процедуры в стеклянном сосуде объемом 1 л за ~ 1 час до эксперимента. Давления газов измерялись вакуумметром CAP 100 (Pmvac). Молярное соотношение  $\text{CO}_2:\text{Ar}$  или ацетилен: Ar варьировалось в пределах 1:20 - 1:1000 в разных экспериментах. Для дополнительной осушки смеси пропускались над порошком  $\text{P}_2\text{O}_5$  и подавались в криостат по капилляру диаметром 1,5/3 мм (внутр./внешн.) из нержавеющей стали со скоростью 7-9 ммоль/час.

Пиролиз предшественников  $\text{SiCl}_2$ , в качестве которых использовали  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  (98%, ООО Импульс) или 1,1-дихлор-1-силациклопент-3-ен, SCP (получен к.х.н. Крыловой И.В. по описанной методике [153]), осуществлялся пропусканием их паров через пиролизер, представляющий собой кварцевую трубку диаметром 4/6 мм (внутр./внешн.), длина нагреваемой зоны - 5 или 10 см (Рисунок 21). Пиролизер был присоединен к криостату, его выходной конец располагался непосредственно напротив медной подложки на расстоянии ~ 5

см от нее. Кварцевая трубка нагревалась нихромовой спиралью до  $\sim 900$  °С ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ) или  $\sim 1000$  °С (SCP). Измерение температуры нагревателя производилось хромель-алюмелевой термопарой. Давление предшественника в потоке, идущем в реактор, измеряли манометрическим преобразователем ПМТ-2 и поддерживали на уровне  $\sim 0,01$  мм р.ст.



*Рисунок 21. Установка для матричной изоляции. На переднем плане видны колба для подготовки газовой смеси, держатель с предшественником  $\text{SiCl}_2$  и пиролизер. На заднем - форвакуумный и диффузионный насосы и криостат, справа – ИК-спектрометр.*

Типичное время напыления составляло 1-2 ч. Концентрация  $\text{SiCl}_2$  в матрицах считалась равной концентрациям  $\text{SiCl}_4$  или бутадиена-1,3 при использовании  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  или SCP в качестве предшественников. Концентрации  $\text{SiCl}_4$  или бутадиена-1,3 определялись по интенсивности полос этих

соединений в регистрируемых ИК-спектрах с использованием данных контрольных экспериментов по напылению смесей  $\text{SiCl}_4$  (99%, ООО Импульс) или бутадиена (99.3%, АО ГК Титан) с Ar известного состава. Интенсивности полос  $\text{SiCl}_2$  в ИК-спектрах матриц, полученных при использовании обоих предшественников, хорошо коррелировали с его концентрацией, определенной таким образом. Мольное соотношение  $\text{SiCl}_2/\text{Ar}$  варьировалось от 1:400 до 1:1000 в мольном выражении в разных экспериментах.

Для фотолиза использовалась УФ-лампа высокого давления ДРШ-500, снабженная водяным фильтром для поглощения ИК-света и набором стеклянных фильтров (с 50% пропусканием на длинах волн, указанных в тексте). ИК-спектры регистрировались по схеме отражения с использованием фурье-ИК-спектрометра Bruker IFS 113v (с детектором DTGS/KBr) в диапазоне 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 0,5  $\text{cm}^{-1}$ .

Продажный ацетилен,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , подвергался дополнительной очистке последовательным барботированием через воду и раствор бихромата калия в концентрированной серной кислоте и сушился пропусканием через слой твердого гидроксида калия. Образцы дейтерированного ацетилена были получены реакцией [151] [152] карбида кальция (технического качества, Мерск) с тяжелой водой (доля дейтерия 99,9%, Кемстор, Россия), смешанной с дистиллированной (для получения 95% и 60% доли дейтерия), и дополнительно очищены по той же схеме, что и  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Степень дейтерирования в образцах определялась на основе интегральных интенсивностей полос  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HD}$ , и  $\text{C}_2\text{D}_2$ , измеренных в аргоновой матрице и составила ~ 90% и ~ 55%, что соответствует соотношениям  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{HD}/\text{C}_2\text{D}_2 \sim 1 : 18 : 81$  и  $\sim 20 : 50 : 30$  соответственно. Заметная концентрация  $\text{C}_2\text{HD}$  в образце с ~ 90% степенью дейтерирования и  $\text{C}_2\text{H}_2$  в образце с ~ 55% степенью дейтерирования позволила провести корреляцию полос продуктов реакции  $\text{SiCl}_2$  с различными изотопомерами ацетилена.

Все соединения кроме Ar дегазировались перед использованием путем замораживания при температуре жидкого азота и вакуумирования.

### 3.1.2. Квантово-химические расчеты, сопровождавшие эксперименты с использованием метода матричной ИК-спектроскопии

Все расчеты проведены н.с. ИОХ РАН В. М. Промысловым.

Квантово-химические расчеты выполнены преимущественно методом G4(MP2) [186], который включает оптимизацию геометрии и расчет колебательных частот методом B3LYP/GTBas3 (GTBas3 = 6-31G(2df,p) для атомов C, H, O, Si и Cl). В случае системы SiCl<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ряд ключевых стационарных точек дополнительно рассчитан с использованием несколько более эффективного функционала M06-2X [187] и базисного набора cc-pVTZ [188] [189], который заметно больше базиса GTBas3. Для расчетов использовался программный пакет Gaussian 09, Rev. D.01 [190]. Волновые функции комплексов и переходных состояний, полученных в расчетах методом B3LYP/GTBas3, проверены на RHF/UHF-стабильность и прошли T1-диагностику. Ошибка суперпозиции базисов (BSSE) в расчетах комплексов методом M06-2X/cc-pVTZ скорректирована с использованием метода компенсации суперпозиционной ошибки [191]. Тип всех найденных структур (минимум или седловая точка первого порядка) контролировался вычислением собственных значений матрицы вторых производных энергии. Соответствие ПС конкретным реакциям устанавливалось в расчетах вдоль внутренней координаты реакции (IRC) [192]. Энтальпии и свободные энергии Гиббса рассчитывали в приближениях гармонического осциллятора и жесткого ротатора. Частоты, полученные в расчетах методами B3LYP/GTBas3 и M06-2X/6-311++G(d,p), использовали при построении теоретических ИК-спектров без применения масштабирующих факторов.



### 3.1.3. Данные, полученные в ходе теоретического исследования системы $\text{SiCl}_2 + \text{CO}_2$

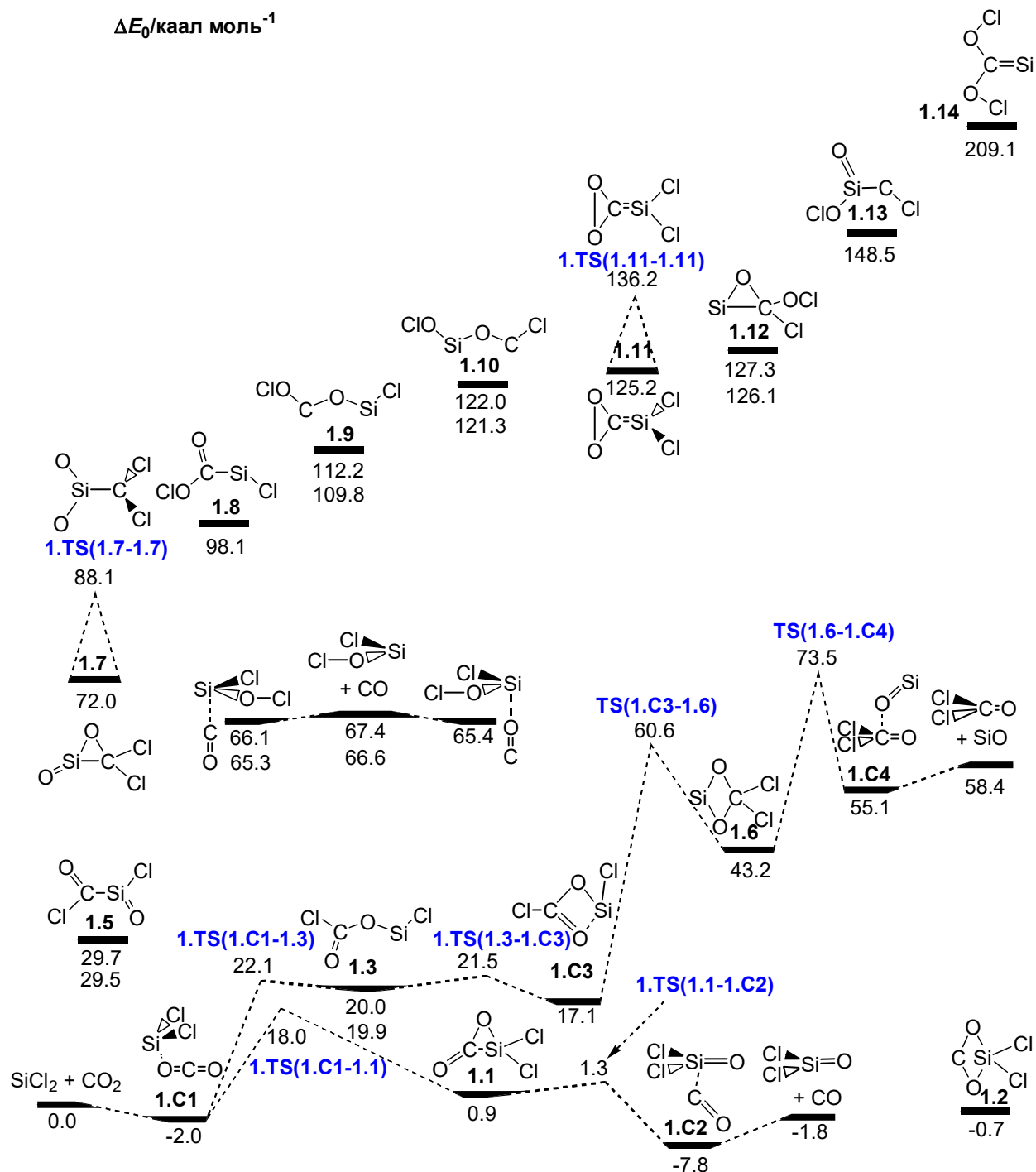
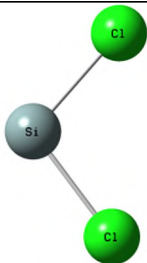
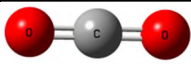
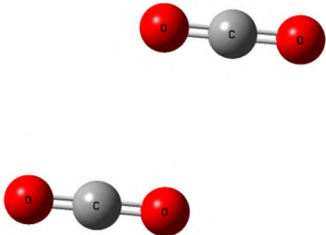
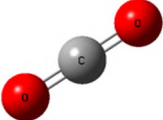
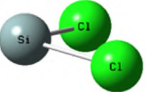


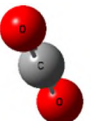
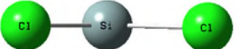
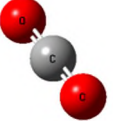
Рисунок 22. Энергии изомеров состава  $\text{SiCl}_2\text{CO}_2$  и отдельных переходных состояний между ними, полученные в расчетах методом  $G4(\text{MP}2)$ .

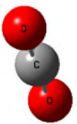
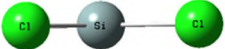
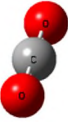
Таблица 10. Стационарные точки, найденные на ППЭ системы  $\text{SiCl}_2 + \text{CO}_2$ . Стационарные точки, найденные на ППЭ системы  $\text{SiCl}_2 + \text{CO}_2$  в расчетах методом  $G4(\text{MP2})$ , их энергии ( $G4(\text{MP2})$ ) и спектроскопические характеристики ( $\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G}(2\text{df})$ ).

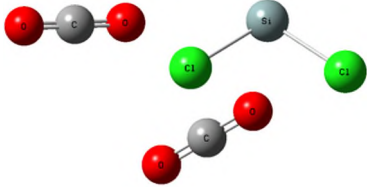
**A.1. Реагенты и комплексы между ними.**

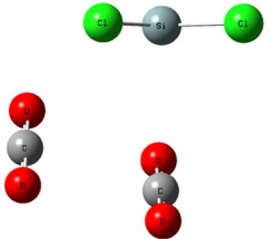
| Структура   | Энергии ( $\Delta E_0 = \Delta E + \text{ZPE}$ , $\Delta H^0$ и $\Delta G^0$ в ккал моль <sup>-1</sup> ) относительно свободных $\text{SiCl}_2 + 2\text{CO}_2$ и абсолютные энергии, включая ZPE ( $E/\text{a.e.}$ ) |                    |                    | Частоты ( $\nu$ ) и ИК-интенсивности ( $I$ ) фундаментальных колебаний |                         | Электронные переходы в УФ-области |   |
|---|--|--------------------|--------------------|--|-------------------------|-----------------------------------|---|
|   | $\frac{\Delta E_0}{E}$   | $\Delta H^0_{298}$ | $\Delta G^0_{298}$ | $\nu/\text{cm}^{-1}$   | $I/\text{км моль}^{-1}$ | $\lambda/\text{нм}$               | $f$                                       |
|  <p><math>C_{2v}</math><br/>Дихлорсилилен, <math>\text{SiCl}_2</math></p>          | -1208.683756   |                    |                    | 503<br>498<br>191  | 83<br>194<br>2          | 327<br>269<br>227<br>210<br>200   | 0.029<br>0.000<br>0.024<br>0.009<br>0.001 |
|  <p><math>D_{\infty h}</math><br/>Диоксид углерода, <math>\text{CO}_2</math></p> | -188.408754  |                    |                    | 2436<br>1379<br>688<br>688   | 550<br>0<br>31<br>31    | n/a                               |   |

|   |                      |   |   |   |   |                          |                                  |
|---|----------------------|---|---|---|---|--------------------------|----------------------------------|
|  <p style="text-align: center;"><math>C_{2h}</math><br/>Димер диоксида углерода, <math>(CO_2)_2</math></p>   | -1.1<br>-376.819274  | -0.8  | 3.3   | 2435<br>2435<br>1379<br>1379<br>690<br>687<br>686<br>686<br>103<br>36<br>23<br>22 | 1105<br>0<br>0<br>0<br>60<br>0<br>0<br>76<br>0<br>0<br>0<br>0   | n/a                      |                                  |
|   <p style="text-align: center;"><math>C_s</math><br/><math>Cl_2Si^*CO_2</math></p> | -2.0<br>-1397.095759 | -1.4<br><br>-0.5 (600 K)<br>0.4 (900 K)<br>1.3 (1200 K) | 2.8<br><br>6.6 (600 K)<br>10.0 (900 K)<br>13.1 (1200 K) | 2432<br>1379<br>686<br>683<br>498<br>487<br>191<br>77<br>70<br>54<br>22<br>3      | 667<br>2<br>31<br>29<br>78<br>185<br>1<br>4<br>5<br>0<br>0<br>0 | 315<br>260<br>223<br>205 | 0.040<br>0.000<br>0.018<br>0.013 |

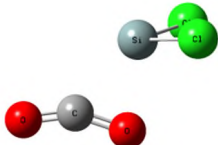
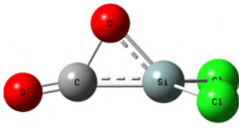
|  |                              |             |            |   |   |                            |                                  |
|--|------------------------------|-------------|------------|---|---|----------------------------|----------------------------------|
| <br><br><br>$C_2$<br>$CO_2*Cl_2Si*CO_2-1$ | <p>-4.2<br/>-1585.507987</p> | <p>-3.0</p> | <p>6.9</p> | <p>2434<br/>2429<br/>1378<br/>1378<br/>686<br/>685<br/>683<br/>683<br/>492<br/>477<br/>191<br/>100<br/>75<br/>74<br/>53<br/>44<br/>34<br/>22<br/>14<br/>6<br/>5</p> | <p>501<br/>820<br/>1<br/>3<br/>20<br/>49<br/>47<br/>7<br/>72<br/>175<br/>1<br/>17<br/>0<br/>6<br/>0<br/>0<br/>0<br/>0<br/>0<br/>0<br/>0<br/>0</p> | <p>304<br/>251<br/>218</p> | <p>0.053<br/>0.000<br/>0.012</p> |
|--|------------------------------|-------------|------------|---|---|----------------------------|----------------------------------|

|  |  |   |  |  |   |                            |                                  |
|--|--|---|--|--|---|----------------------------|----------------------------------|
| <br><br><br>$C_1$<br>$CO_2 * Cl_2Si * CO_2 - 2$ | <p style="text-align: center;">-4.2<br/>-1585.507973</p> | <p style="text-align: center;">-3.0</p> | <p style="text-align: center;">5.8</p> | <p>2434<br/>2430<br/>1378<br/>1378<br/>686<br/>685<br/>683<br/>683<br/>494<br/>475<br/>191<br/>99<br/>76<br/>71<br/>54<br/>45<br/>34<br/>22<br/>14<br/>4<br/>2</p> | <p>641<br/>677<br/>1<br/>3<br/>20<br/>45<br/>57<br/>2<br/>83<br/>164<br/>1<br/>16<br/>6<br/>0<br/>1<br/>0<br/>0<br/>0<br/>0<br/>0<br/>0<br/>0</p> | <p>304<br/>251<br/>218</p> | <p>0.052<br/>0.000<br/>0.013</p> |
|--|--|---|--|--|---|----------------------------|----------------------------------|

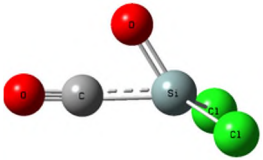
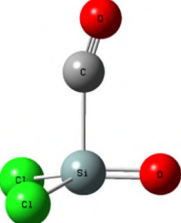
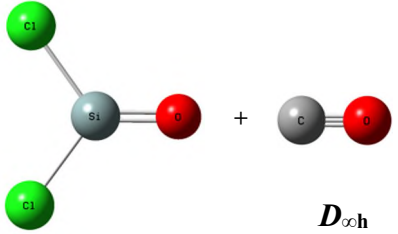
|  |                                 |             |            |  |   |   |   |
|--|---------------------------------|-------------|------------|--|---|---|---|
|  <p style="text-align: center;">C<sub>1</sub></p> <p style="text-align: center;"><b>Cl<sub>2</sub>Si*(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-1</b></p> | <p>-4.2</p> <p>-1585.507937</p> | <p>-3.0</p> | <p>8.3</p> | <p>2430</p> <p>2433</p> <p>1379</p> <p>1378</p> <p>688</p> <p>686</p> <p>683</p> <p>680</p> <p>499</p> <p>479</p> <p>191</p> <p>91</p> <p>86</p> <p>81</p> <p>59</p> <p>53</p> <p>36</p> <p>23</p> <p>20</p> <p>18</p> <p>13</p> | <p>795</p> <p>462</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>31</p> <p>47</p> <p>26</p> <p>32</p> <p>112</p> <p>161</p> <p>1</p> <p>8</p> <p>2</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>0</p> | <p>314</p> <p>258</p> <p>222</p> <p>204</p> | <p>0.042</p> <p>0.000</p> <p>0.016</p> <p>0.015</p> |
|--|---------------------------------|-------------|------------|--|---|---|---|

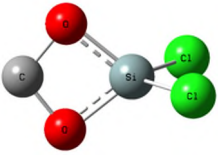
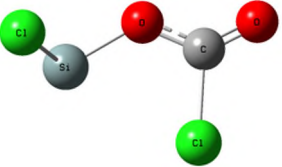
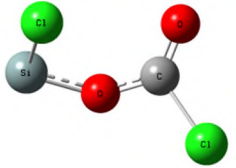
|  |                                 |             |            |  |   |   |   |
|--|---------------------------------|-------------|------------|--|---|---|---|
|  <p style="text-align: center;">C<sub>1</sub></p> <p style="text-align: center;"><b>Cl<sub>2</sub>Si*(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2</b></p> | <p>-4.1</p> <p>-1585.507834</p> | <p>-2.9</p> | <p>7.8</p> | <p>2433</p> <p>2430</p> <p>1378</p> <p>1378</p> <p>688</p> <p>687</p> <p>684</p> <p>682</p> <p>496</p> <p>484</p> <p>191</p> <p>98</p> <p>75</p> <p>67</p> <p>48</p> <p>41</p> <p>34</p> <p>23</p> <p>20</p> <p>15</p> <p>13</p> | <p>1137</p> <p>13</p> <p>2</p> <p>1</p> <p>41</p> <p>46</p> <p>3</p> <p>46</p> <p>83</p> <p>183</p> <p>1</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>6</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>0</p> | <p>317</p> <p>262</p> <p>223</p> <p>206</p> | <p>0.039</p> <p>0.000</p> <p>0.019</p> <p>0.012</p> |
|--|---------------------------------|-------------|------------|--|---|---|---|

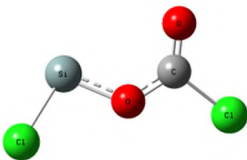
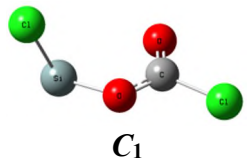
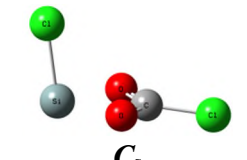
**А.2. Низкоэнергетические изомеры состава SiCl<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> и переходные состояния между ними.**

| Структура  | Энергии ( $\Delta E_0 = \Delta E + ZPE$ , $\Delta H^0$ и $\Delta G^0$ в ккал моль <sup>-1</sup> ) относительно свободных SiCl <sub>2</sub> + 2CO <sub>2</sub> и абсолютные энергии, включая ZPE (E/a.e.) |   |   | Частоты ( $\nu$ ) и ИК-интенсивности ( $I$ ) фундаментальных колебаний                |  | Электронные переходы в УФ-области |                         |
|--|--|---|---|---|--|-----------------------------------|-------------------------|
|  | $\Delta E_0$<br>$E$  | $\Delta H^0_{298}$                                    | $\Delta G^0_{298}$                                    | $\nu/\text{см}^{-1}$  | $I/\text{км моль}^{-1}$  | $\lambda/\text{нм}$               | $f$                     |
|  <p><b>1.TS (Cl<sub>2</sub>Si*CO<sub>2</sub> – 1.1)</b></p> <p><i>C<sub>s</sub></i></p> | 18.0<br>-1397.063903   | 17.5<br>17.9 (600 K)<br>18.3 (900 K)<br>18.6 (1200 K) | 27.4<br>37.3 (600 K)<br>47.0 (900 K)<br>56.5 (1200 K) | 2155<br>1201<br>609<br>591<br>540<br>526<br>260<br>174<br>154<br>154<br>75<br>360 (i) | 602<br>141<br>324<br>5<br>167<br>198<br>13<br>19<br>0<br>1<br>1<br>123 |                                   |                         |
|  <p><b>1,1-Дихлор-1-силоксиранон (1.1)</b></p> <p><i>C<sub>s</sub></i></p>             | 0.9<br>-1397.091035  | 0.4<br>1.1 (600 K)<br>2.1 (900 K)<br>3.1 (1200 K)     | 10.8<br>21.2 (600 K)<br>31.0 (900 K)<br>40.5 (1200 K) | 1975<br>1025<br>773<br>625<br>614<br>495<br>447<br>397<br>214<br>181<br>169<br>107    | 426<br>153<br>42<br>187<br>174<br>11<br>10<br>5<br>8<br>1<br>3<br>4    | 264<br>225<br>210                 | 0.011<br>0.150<br>0.009 |

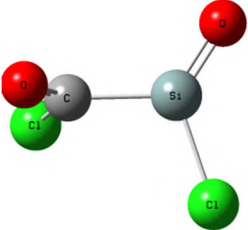
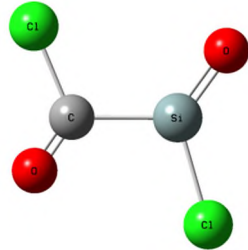


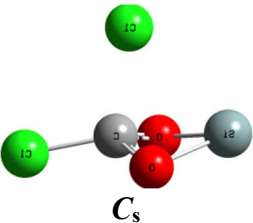
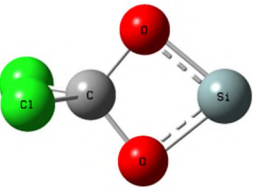
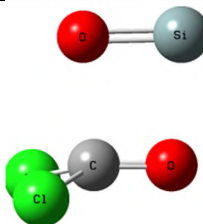
|  |  |   |   |  |   |  |  |
|--|--|---|---|--|---|--|--|
|  <p style="text-align: center;"><math>C_s</math></p> <p style="text-align: center;"><b>1.TS (1.1 - Cl<sub>2</sub>Si=O*CO)</b></p>                         | <p style="text-align: center;">1.3<br/>-1397.090460</p>  | <p style="text-align: center;">0.6<br/>0.9 (600 K)<br/>1.3 (900 K)<br/>1.7 (1200 K)</p>     | <p style="text-align: center;">11.4<br/>22.3 (600 K)<br/>32.9 (900 K)<br/>43.4 (1200 K)</p> | <p>2079<br/>1075<br/>713<br/>621<br/>463<br/>436<br/>416<br/>274<br/>232<br/>180<br/>103<br/>251 (i)</p> | <p>278<br/>141<br/>100<br/>202<br/>43<br/>6<br/>3<br/>62<br/>15<br/>4<br/>2<br/>118</p> |  |  |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_s</math></p> <p style="text-align: center;"><b>Cl<sub>2</sub>Si=O*CO</b></p>                                      | <p style="text-align: center;">-7.8<br/>-1397.105009</p>   | <p style="text-align: center;">-7.8<br/>-6.8 (600 K)<br/>-5.8 (900 K)<br/>-4.8 (1200 K)</p> | <p style="text-align: center;">1.3<br/>10.2 (600 K)<br/>18.5 (900 K)<br/>26.4 (1200 K)</p>  | <p>2244<br/>1227<br/>594<br/>495<br/>396<br/>362<br/>339<br/>251<br/>236<br/>187<br/>85<br/>78</p>       | <p>220<br/>105<br/>208<br/>57<br/>13<br/>0<br/>42<br/>25<br/>13<br/>4<br/>7<br/>0</p>   | <p>306<br/>304<br/>249<br/>226<br/>224<br/>214<br/>212<br/>207<br/>203<br/>202</p> | <p>0.000<br/>0.002<br/>0.079<br/>0.000<br/>0.008<br/>0.000<br/>0.024<br/>0.067<br/>0.001<br/>0.001</p> |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_{2v}</math>      <math>D_{\infty h}</math></p> <p style="text-align: center;"><b>Cl<sub>2</sub>Si=O + CO</b></p> | <p style="text-align: center;">-1.8<br/><b>CO</b><br/>-113.207664<br/><b>Cl<sub>2</sub>Si=O</b><br/>-1283.887733</p> | <p style="text-align: center;">-1.4<br/>-1.1 (600 K)<br/>-1.0 (900 K)<br/>-0.8 (1200 K)</p> | <p style="text-align: center;">-1.7<br/>-2.1 (600 K)<br/>-2.7 (900 K)<br/>-3.3 (1200 K)</p> | <p><b>CO</b><br/>2205<br/><b>Cl<sub>2</sub>Si=O</b><br/>1278<br/>622<br/>489<br/>285<br/>267<br/>198</p> | <p>63<br/>91<br/>227<br/>20<br/>34<br/>27<br/>2</p>                                     | <p>n/a<br/>246<br/>236<br/>226</p>   | <p>0.025<br/>0.000<br/>0.016</p>   |

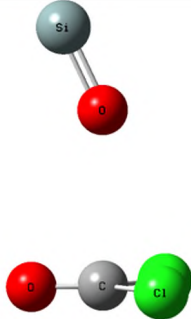
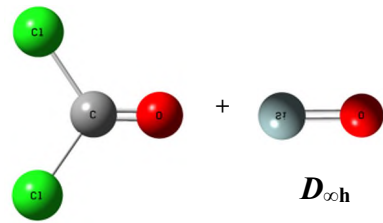
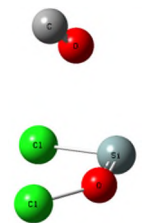
|   |  |   |   |   |   |                            |                                  |
|---|--|---|---|---|---|----------------------------|----------------------------------|
|  <p style="text-align: center;"><math>C_{2v}</math></p> <p><b>3,3-Дихлор-3-сила-2,4-диоксетан-1-илиден (1.2)</b></p> | <p style="text-align: center;">-0.7<br/>-1397.093638</p> | <p style="text-align: center;">-1.4</p>   | <p style="text-align: center;">10.0</p>   | <p>1135<br/>1052<br/>996<br/>731<br/>648<br/>611<br/>434<br/>411<br/>232<br/>177<br/>175<br/>165</p>  | <p>14<br/>194<br/>45<br/>200<br/>244<br/>6<br/>0<br/>2<br/>7<br/>2<br/>0<br/>16</p>     | <p>262<br/>217<br/>209</p> | <p>0.008<br/>0.007<br/>0.138</p> |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_1</math></p> <p><b>1.TS (<math>Cl_2Si^*CO_2 - 1.3c</math>)</b></p>           | <p style="text-align: center;">22.1<br/>-1397.057258</p> | <p style="text-align: center;">21.3<br/>21.5 (600 K)<br/>21.8 (900 K)<br/>22.2 (1200 K)</p> | <p style="text-align: center;">31.9<br/>42.7 (600 K)<br/>53.2 (900 K)<br/>63.6 (1200 K)</p> | <p>1948<br/>1151<br/>837<br/>670<br/>515<br/>500<br/>439<br/>408<br/>228<br/>94<br/>73<br/>47 (i)</p> | <p>621<br/>420<br/>214<br/>18<br/>103<br/>192<br/>6<br/>19<br/>1<br/>4<br/>1<br/>1</p>  |                            |                                  |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_1</math></p> <p><b>гош-Хлороформокси(хлоро)силилен (1.3g)</b></p>          | <p style="text-align: center;">19.9<br/>-1397.060756</p> | <p style="text-align: center;">19.6<br/>20.3 (600 K)<br/>21.2 (900 K)<br/>22.1 (1200 K)</p> | <p style="text-align: center;">28.6<br/>37.5 (600 K)<br/>45.9 (900 K)<br/>54.0 (1200 K)</p> | <p>1887<br/>1115<br/>847<br/>641<br/>708<br/>505<br/>474<br/>349<br/>273<br/>93<br/>85<br/>26</p>     | <p>322<br/>1014<br/>76<br/>120<br/>64<br/>120<br/>24<br/>28<br/>9<br/>1<br/>0<br/>0</p> |                            |                                  |

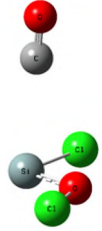
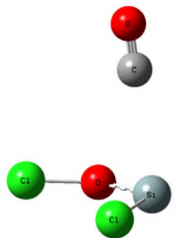
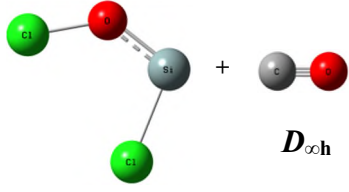
|   |  |  |  |   |   |  |  |
|---|--|--|--|---|---|--|--|
|  <p style="text-align: center;"><math>C_1</math></p> <p style="text-align: center;"><b>цис-Хлороформокси(хлоро)силилен (1.3с)</b></p>                                | <p style="text-align: center;">20.0<br/>-1397.060582</p> | <p style="text-align: center;">19.7</p> <p style="text-align: center;">20.4 (600 K)<br/>21.3 (900 K)<br/>22.3 (1200 K)</p> | <p style="text-align: center;">28.7</p> <p style="text-align: center;">37.6 (600 K)<br/>46.1 (900 K)<br/>54.2 (1200 K)</p> | <p style="text-align: center;">1855<br/>1137<br/>816<br/>735<br/>683<br/>517<br/>472<br/>348<br/>201<br/>100<br/>85<br/>34</p>    | <p style="text-align: center;">318<br/>1018<br/>60<br/>137<br/>66<br/>181<br/>12<br/>35<br/>1<br/>2<br/>0<br/>2</p> |  |  |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_1</math></p> <p style="text-align: center;"><b>1.TS (1.3с – 1.3C)</b></p>  | <p style="text-align: center;">21.5<br/>-1397.058194</p> | <p style="text-align: center;">20.7</p> <p style="text-align: center;">20.8 (600 K)<br/>21.1 (900 K)<br/>21.5 (1200 K)</p> | <p style="text-align: center;">31.2</p> <p style="text-align: center;">41.7 (600 K)<br/>52.1 (900 K)<br/>62.4 (1200 K)</p> | <p style="text-align: center;">1770<br/>1210<br/>824<br/>706<br/>684<br/>515<br/>468<br/>354<br/>221<br/>77<br/>57<br/>75 (i)</p> | <p style="text-align: center;">247<br/>763<br/>132<br/>59<br/>104<br/>163<br/>19<br/>50<br/>1<br/>3<br/>4<br/>6</p> |  |  |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_s</math></p> <p style="text-align: center;"><b>Хлороформокси(хлоро)силилен,<br/>внутримолекулярный комплекс (1.3C)</b></p> | <p style="text-align: center;">17.1<br/>-1397.065205</p> | <p style="text-align: center;">16.6</p> <p style="text-align: center;">17.2 (600 K)<br/>18.1 (900 K)<br/>19.1 (1200 K)</p> | <p style="text-align: center;">27.0</p> <p style="text-align: center;">37.4 (600 K)<br/>47.4 (900 K)<br/>57.0 (1200 K)</p> | <p style="text-align: center;">1578<br/>1399<br/>909<br/>722<br/>564<br/>502<br/>446<br/>394<br/>226<br/>204<br/>155<br/>77</p>   | <p style="text-align: center;">135<br/>618<br/>151<br/>25<br/>56<br/>119<br/>5<br/>181<br/>1<br/>8<br/>1<br/>0</p>  |  |  |

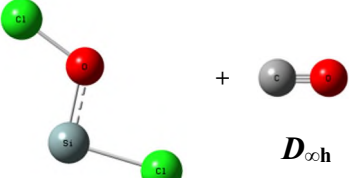
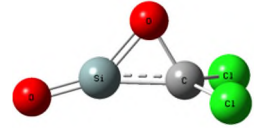
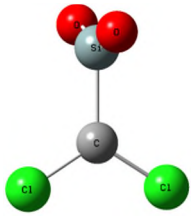
**А.3. Высокоэнергетические изомеры состава SiCl<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> и переходные состояния между ними.**

| Структура   | Энергии ( $\Delta E_0 = \Delta E + \text{ZPE}$ , $\Delta H^0$ и $\Delta G^0$ в ккал моль <sup>-1</sup> ) относительно свободных SiCl <sub>2</sub> + 2CO <sub>2</sub> и абсолютные энергии, включая ZPE (E/a.e.) |                    |                    | Частоты ( $\nu$ ) и ИК-интенсивности ( $I$ ) фундаментальных колебаний            |  |
|---|---|--------------------|--------------------|---|--|
|   | $\Delta E_0$<br>E   | $\Delta H^0_{298}$ | $\Delta G^0_{298}$ | $\nu/\text{см}^{-1}$  | I/км моль <sup>-1</sup>  |
|  <p><b>C<sub>1</sub></b><br/>гош-Дихлорсилаглиоксаль (1.5g)</p>    | 29.5<br>-1397.045569  | 29.3               | 38.1               | 1893<br>1279<br>791<br>575<br>514<br>438<br>374<br>289<br>229<br>123<br>79<br>32  | 248<br>77<br>123<br>151<br>52<br>76<br>15<br>29<br>21<br>6<br>6<br>1 |
|  <p><b>C<sub>s</sub></b><br/>транс-Дихлорсилаглиоксаль (1.5t)</p> | 29.7<br>-1397.045244  | 29.5               | 38.1               | 1849<br>1277<br>838<br>570<br>497<br>478<br>385<br>276<br>216<br>195<br>116<br>11 | 199<br>69<br>113<br>295<br>0<br>12<br>22<br>27<br>38<br>2<br>4<br>1  |

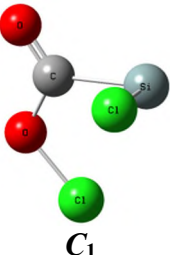
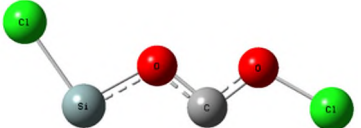
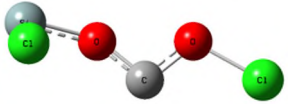
|  |                      |      |      |  |   |
|--|----------------------|------|------|--|---|
|  <p style="text-align: center;"><math>C_s</math></p> <p style="text-align: center;"><b>1.TS (1.3C – 1.6)</b></p>                                | 60.6<br>-1396.995952 | 59.4 | 71.5 | 1207<br>1168<br>898<br>699<br>620<br>493<br>432<br>386<br>285<br>265<br>198<br>292 (i) | 416<br>99<br>114<br>193<br>167<br>6<br>41<br>1<br>98<br>4<br>19<br>45 |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_{2v}</math></p> <p style="text-align: center;"><b>3,3-дихло-1-сила-2,4-диоксетан-1-илиден (1.6)</b></p> | 43.2<br>-1397.023626 | 42.2 | 54.4 | 1053<br>1023<br>904<br>837<br>751<br>663<br>432<br>420<br>376<br>301<br>250<br>140     | 430<br>73<br>165<br>311<br>101<br>11<br>5<br>44<br>3<br>0<br>2<br>1   |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_s</math></p> <p style="text-align: center;"><b>1.TS (1.6 – Cl<sub>2</sub>C=O*SiO)</b></p>              | 73.5<br>-1396.975441 | 72.8 | 83.6 | 1524<br>1088<br>859<br>594<br>552<br>421<br>328<br>264<br>215<br>197<br>89<br>469 (i)  | 505<br>41<br>391<br>76<br>107<br>1<br>47<br>206<br>17<br>2<br>2<br>89 |

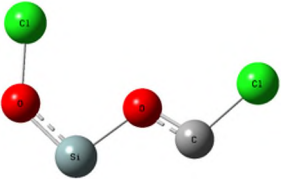
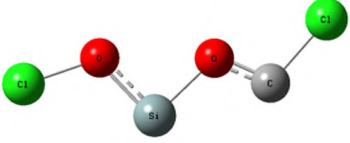
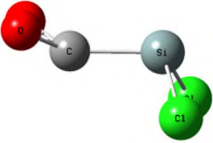
|  |   |      |      |   |   |
|--|---|------|------|---|---|
|  <p style="text-align: center;"><math>C_1</math><br/><b>Si=O*O=CCl<sub>2</sub></b></p>                                    | 55.1<br>-1397.004781  | 55.5 | 61.3 | 1904<br>1265<br>817<br>576<br>561<br>434<br>297<br>91<br>64<br>62<br>27<br>20             | 308<br>54<br>467<br>21<br>16<br>2<br>0<br>2<br>3<br>1<br>6<br>9 |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_{2v}</math>      <math>D_{\infty h}</math><br/><b>Cl<sub>2</sub>C=O + SiO</b></p> | 58.4<br><b>SiO</b><br>-364.254254<br><b>Cl<sub>2</sub>C=O</b><br>-1032.745194 | 58.3 | 58.4 | <b>SiO</b><br>1268<br><b>Cl<sub>2</sub>C=O</b><br>1902<br>817<br>588<br>562<br>435<br>297 | 30<br><br>318<br>490<br>7<br>16<br>2<br>0                       |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_1</math><br/><b>цис-Cl(CIO)Si*OC</b></p>  | 65.4<br>-1396.988268  | 66.6 | 70.5 | 2199<br>855<br>554<br>504<br>325<br>183<br>118<br>71<br>52<br>48<br>22<br>21              | 88<br>37<br>62<br>115<br>4<br>10<br>0<br>1<br>0<br>0<br>0<br>0  |

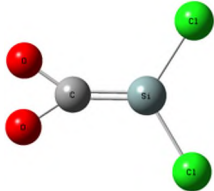
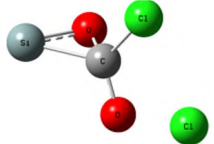
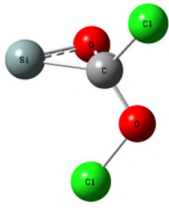
|   |   |   |   |   |  |
|---|---|---|---|---|--|
|  <p style="text-align: center;"><math>C_1</math></p> <p style="text-align: center;"><b>транс-Cl(ClO)Si*CO</b></p>  | <p style="text-align: center;">66.1<br/>-1396.987126</p>                        | <p style="text-align: center;">67.2</p> | <p style="text-align: center;">71.9</p> | <p style="text-align: center;">2231<br/>843<br/>636<br/>502<br/>232<br/>169<br/>140<br/>129<br/>88<br/>58<br/>33<br/>19</p> | <p style="text-align: center;">74<br/>119<br/>43<br/>140<br/>1<br/>4<br/>2<br/>3<br/>1<br/>4<br/>1<br/>0</p> |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_1</math></p> <p style="text-align: center;"><b>цис-Cl(ClO)Si*CO</b></p>    | <p style="text-align: center;">65.3<br/>-1396.988498</p>                        | <p style="text-align: center;">66.3</p> | <p style="text-align: center;">71.2</p> | <p style="text-align: center;">2231<br/>847<br/>553<br/>499<br/>325<br/>196<br/>138<br/>116<br/>92<br/>56<br/>29<br/>21</p> | <p style="text-align: center;">74<br/>35<br/>58<br/>115<br/>4<br/>16<br/>2<br/>0<br/>1<br/>4<br/>0<br/>0</p> |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_s</math></p> <p style="text-align: center;"><b>цис-Cl(ClO)Si + CO</b></p> | <p style="text-align: center;">66.6<br/><b>c-Cl(ClO)Si</b><br/>-1283.778740</p> | <p style="text-align: center;">67.1</p> | <p style="text-align: center;">65.9</p> | <p style="text-align: center;"><b>c-Cl(ClO)Si</b><br/>860<br/>554<br/>505<br/>324<br/>178<br/>117</p>                       | <p style="text-align: center;">40<br/>64<br/>117<br/>4<br/>6<br/>0</p>                                       |

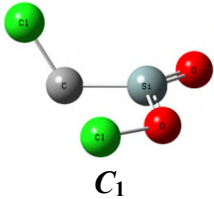
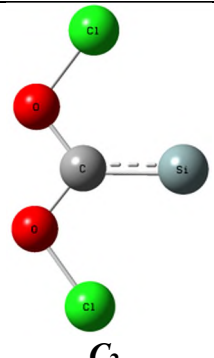
|  |  |   |   |   |   |
|--|--|---|---|---|---|
|  <p style="text-align: center;"><math>C_s</math><br/>транс-Cl(ClO)Si + CO</p>                   | <p style="text-align: center;">67.4</p> <p style="text-align: center;"><b>t-Cl(ClO)Si</b><br/>-1283.777404</p> | <p style="text-align: center;">68.1</p> | <p style="text-align: center;">66.8</p> | <p style="text-align: center;"><b>t-Cl(ClO)Si</b></p>   | <p style="text-align: center;">127</p> <p style="text-align: center;">44</p> <p style="text-align: center;">146</p> <p style="text-align: center;">1</p> <p style="text-align: center;">0</p> <p style="text-align: center;">1</p>  |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_s</math><br/><b>3,3-дихлор-1-силоксиранон (1.7)</b></p> | <p style="text-align: center;">72.0</p> <p style="text-align: center;">-1396.977706</p>                        | <p style="text-align: center;">71.4</p> | <p style="text-align: center;">82.2</p> | <p style="text-align: center;">1373</p> <p style="text-align: center;">957</p> <p style="text-align: center;">944</p> <p style="text-align: center;">785</p> <p style="text-align: center;">603</p> <p style="text-align: center;">449</p> <p style="text-align: center;">402</p> <p style="text-align: center;">331</p> <p style="text-align: center;">299</p> <p style="text-align: center;">262</p> <p style="text-align: center;">192</p> <p style="text-align: center;">104</p>    | <p style="text-align: center;">68</p> <p style="text-align: center;">68</p> <p style="text-align: center;">108</p> <p style="text-align: center;">164</p> <p style="text-align: center;">104</p> <p style="text-align: center;">4</p> <p style="text-align: center;">40</p> <p style="text-align: center;">4</p> <p style="text-align: center;">25</p> <p style="text-align: center;">6</p> <p style="text-align: center;">7</p> <p style="text-align: center;">7</p> |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_{2v}</math><br/><b>1.TS (1.7-1.7)</b></p>              | <p style="text-align: center;">88.1</p> <p style="text-align: center;">-1396.952097</p>                        | <p style="text-align: center;">87.4</p> | <p style="text-align: center;">98.2</p> | <p style="text-align: center;">1358</p> <p style="text-align: center;">1010</p> <p style="text-align: center;">933</p> <p style="text-align: center;">889</p> <p style="text-align: center;">473</p> <p style="text-align: center;">450</p> <p style="text-align: center;">361</p> <p style="text-align: center;">340</p> <p style="text-align: center;">219</p> <p style="text-align: center;">130</p> <p style="text-align: center;">53</p> <p style="text-align: center;">92 (i)</p> | <p style="text-align: center;">23</p> <p style="text-align: center;">1</p> <p style="text-align: center;">150</p> <p style="text-align: center;">258</p> <p style="text-align: center;">1</p> <p style="text-align: center;">32</p> <p style="text-align: center;">36</p> <p style="text-align: center;">33</p> <p style="text-align: center;">10</p> <p style="text-align: center;">10</p> <p style="text-align: center;">0</p> <p style="text-align: center;">2</p> |



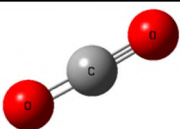
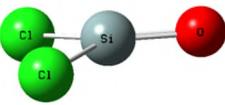
|  |                       |       |       |  |  |
|--|-----------------------|-------|-------|--|--|
|  <p style="text-align: center;"><math>C_1</math></p> <p style="text-align: center;"><b>Хлоро(хлороксикарбонил)силилен (1.8)</b></p>               | 98.1<br>-1396.936141  | 98.0  | 107.2 | 1840<br>1017<br>738<br>595<br>546<br>493<br>390<br>315<br>153<br>117<br>94<br>69 | 181<br>215<br>1<br>27<br>13<br>100<br>6<br>30<br>1<br>3<br>4<br>0  |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_s</math></p> <p style="text-align: center;"><b>транс-Хлорокси(хлоросилилиденилокси)карбен (1.9t)</b></p>  | 109.8<br>-1396.917612 | 109.7 | 118.6 | 1245<br>1103<br>905<br>677<br>508<br>408<br>359<br>239<br>191<br>139<br>80<br>48 | 139<br>452<br>249<br>95<br>205<br>7<br>34<br>1<br>2<br>2<br>1<br>0 |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_1</math></p> <p style="text-align: center;"><b>гош- Хлорокси(хлоросилилиденилокси)карбен (1.9g)</b></p> | 112.2<br>-1396.913690 | 112.2 | 120.4 | 1244<br>1067<br>892<br>683<br>498<br>391<br>326<br>295<br>189<br>109<br>60<br>30 | 268<br>615<br>156<br>82<br>146<br>9<br>1<br>10<br>2<br>2<br>1<br>0 |

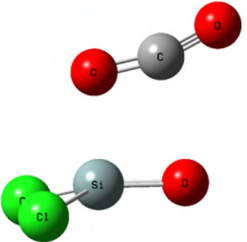
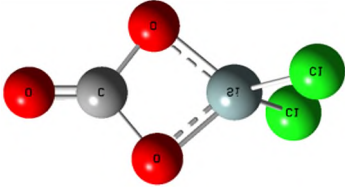
|  |                       |       |       |  |  |
|--|-----------------------|-------|-------|--|--|
|  <p style="text-align: center;"><math>C_s</math></p> <p style="text-align: center;"><b>цис-Хлорокси(хлорометилиденилокси)силилен<br/>(1.10c)</b></p>    | 121.3<br>-1396.899263 | 121.4 | 129.5 | 1281<br>889<br>766<br>719<br>563<br>387<br>289<br>194<br>164<br>96<br>59<br>57   | 530<br>63<br>397<br>5<br>76<br>72<br>47<br>6<br>8<br>0<br>2<br>4   |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_s</math></p> <p style="text-align: center;"><b>транс- Хлорокси(хлорометилиденилокси)силилен<br/>(1.10t)</b></p> | 122.0<br>-1396.898053 | 122.2 | 130.3 | 1286<br>890<br>762<br>722<br>655<br>361<br>222<br>190<br>147<br>103<br>72<br>42  | 616<br>148<br>486<br>6<br>70<br>110<br>22<br>1<br>0<br>3<br>3<br>2 |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_s</math></p> <p style="text-align: center;"><b>3-(Дихлорсилилиден)диоксиран (1.11)</b></p>                    | 125.2<br>-1396.892953 | 125.1 | 134.4 | 1487<br>867<br>815<br>542<br>525<br>428<br>339<br>323<br>172<br>125<br>120<br>77 | 454<br>19<br>59<br>151<br>74<br>13<br>19<br>0<br>14<br>0<br>5<br>1 |

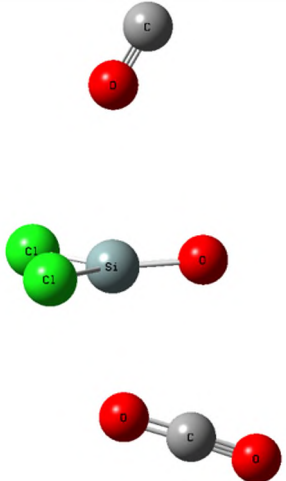
|  |                       |       |       |  |   |
|--|-----------------------|-------|-------|--|---|
|  <p style="text-align: center;"><math>C_{2v}</math><br/><b>1.TS (1.11-1.11)</b></p>   | 136.2<br>-1396.875449 | 135.5 | 146.5 | 1570<br>950<br>891<br>672<br>658<br>406<br>362<br>281<br>172<br>159<br>95<br>241 (i) | 252<br>1<br>1<br>100<br>159<br>4<br>2<br>2<br>0<br>1<br>4<br>1        |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_1</math><br/><b>цис-3-Хлоро-3-хлорокси-2-силаоксиран-2-илиден</b><br/><b>(1.12)</b></p>   | 126.1<br>-1396.891505 | 125.6 | 135.9 | 1184<br>1003<br>837<br>687<br>659<br>455<br>420<br>374<br>262<br>143<br>135<br>105   | 108<br>110<br>89<br>96<br>29<br>2<br>121<br>1<br>144<br>14<br>15<br>1 |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_1</math><br/><b>транс-3-Хлоро-3-хлорокси-2-силаксиран-2-илиден</b><br/><b>(1.12)</b></p> | 127.3<br>-1396.889615 | 126.7 | 137.3 | 1105<br>995<br>881<br>698<br>668<br>589<br>416<br>398<br>305<br>213<br>120<br>93     | 70<br>52<br>112<br>30<br>41<br>25<br>10<br>8<br>1<br>4<br>5<br>0      |

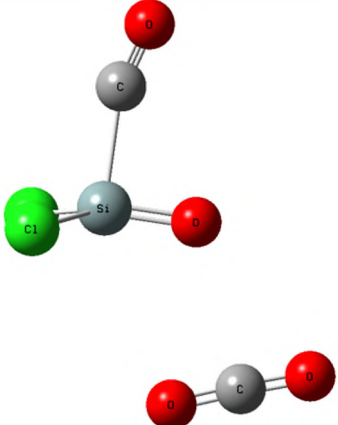
|  |                       |       |       |  |   |
|--|-----------------------|-------|-------|--|---|
|  <p style="text-align: center;"><math>C_1</math></p> <p><b>Хлорокси(хлорометилиденил)силанон (1.13)</b></p>     | 148.5<br>-1396.855824 | 148.6 | 157.3 | 1265<br>978<br>862<br>664<br>502<br>348<br>286<br>238<br>137<br>128<br>96<br>65  | 76<br>39<br>114<br>60<br>20<br>32<br>5<br>23<br>8<br>12<br>0<br>0 |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_{2v}</math></p> <p><b>цис-2,2-Дихлорокси-1-силавинилиден (1.14)</b></p> | 209.1<br>-1396.759228 | 208.8 | 218.7 | 1260<br>1146<br>838<br>716<br>623<br>492<br>475<br>326<br>158<br>142<br>82<br>62 | 180<br>237<br>0<br>0<br>22<br>1<br>5<br>0<br>0<br>0<br>5<br>2     |

**А.4. Низкоэнергетические изомеры состава SiCl<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и переходные состояния между ними.**

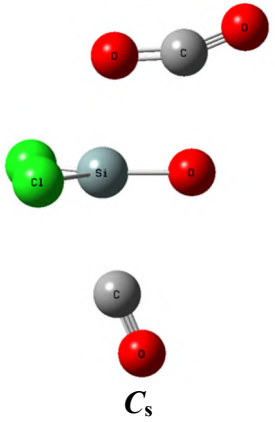
| Структура  | Энергии ( $\Delta E_0 = \Delta E + ZPE$ , $\Delta H^0$ и $\Delta G^0$ в ккал моль <sup>-1</sup> ) относительно свободных SiCl <sub>2</sub> + 2CO <sub>2</sub> и абсолютные энергии, включая ZPE (E/a.e.) |                    |                    | Частоты ( $\nu$ ) и ИК-интенсивности ( $I$ ) фундаментальных колебаний                                |   | Электронные переходы в УФ-области |     |
|--|--|--------------------|--------------------|---|---|-----------------------------------|-----|
|  | $\Delta E_0$<br>E  | $\Delta H^0_{298}$ | $\Delta G^0_{298}$ | $\nu/\text{см}^{-1}$  | $I/\text{км моль}^{-1}$   | $\lambda/\text{нм}$               | $f$ |
| Cl <sub>2</sub> Si=O + CO <sub>2</sub> (+ CO)  | 0.0  | 0.0                | 0.0                |   |   |                                   |     |
| <br><br>C <sub>s</sub><br>Cl <sub>2</sub> Si=O*CO <sub>2</sub> | -5.5<br>-1472.305214   | -5.1               | 2.4                | 2426<br>1369<br>679<br>672<br>1266<br>615<br>485<br>289<br>273<br>207<br>152<br>101<br>76<br>59<br>35 | 745<br>15<br>41<br>42<br>104<br>208<br>29<br>92<br>23<br>2<br>19<br>0<br>28<br>1<br>0 |                                   |     |

|  |                       |       |       |   |   |     |  |
|--|-----------------------|-------|-------|---|---|-----|--|
|  <p style="text-align: center;"><math>C_s</math></p> <p style="text-align: center;"><b>1.TS (Cl<sub>2</sub>Si=O*CO<sub>2</sub> - 1.4)</b></p> | -3.7<br>-1472.302330  | -4.2  | 6.2   | 2343<br>1274<br>1191<br>658<br>627<br>610<br>497<br>362<br>287<br>276<br>206<br>163<br>160<br>63<br>256 (i) | 676<br>76<br>83<br>73<br>186<br>182<br>136<br>139<br>16<br>11<br>8<br>0<br>2<br>0<br>46 |     |  |
|  <p style="text-align: center;"><math>C_{2v}</math></p> <p style="text-align: center;"><b>1,1-Дихлор-1-сила-2,4-диоксетан-3-он (1.4)</b></p>  | -30.1<br>-1472.344460 | -31.0 | -19.2 | 1984<br>1101<br>985<br>898<br>781<br>707<br>687<br>646<br>524<br>414<br>306<br>219<br>177<br>173<br>99      | 595<br>244<br>60<br>274<br>62<br>135<br>5<br>195<br>0<br>0<br>6<br>6<br>2<br>0<br>5     | n/a |  |

|  |                                 |             |            |   |  |  |  |
|--|---------------------------------|-------------|------------|---|--|--|--|
|  <p style="text-align: center;"><math>C_s</math></p> <p style="text-align: center;"><chem>Cl2Si=O*CO2*OC</chem></p> | <p>-7.1</p> <p>-1585.515445</p> | <p>-6.2</p> | <p>7.0</p> | <p>2427</p> <p>2198</p> <p>1371</p> <p>1267</p> <p>681</p> <p>673</p> <p>618</p> <p>485</p> <p>282</p> <p>272</p> <p>204</p> <p>146</p> <p>91</p> <p>87</p> <p>65</p> <p>64</p> <p>57</p> <p>52</p> <p>34</p> <p>24</p> <p>21</p> | <p>718</p> <p>109</p> <p>10</p> <p>103</p> <p>40</p> <p>44</p> <p>202</p> <p>25</p> <p>114</p> <p>23</p> <p>2</p> <p>17</p> <p>0</p> <p>3</p> <p>15</p> <p>1</p> <p>4</p> <p>8</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>0</p> |  |  |
|--|---------------------------------|-------------|------------|---|--|--|--|

|  |                                 |             |            |  |   |  |  |
|--|---------------------------------|-------------|------------|--|---|--|--|
|  <p style="text-align: center;"><math>C_s</math></p> <p style="text-align: center;"><b>Cl<sub>2</sub>Si=O*CO<sub>2</sub>*CO</b></p> | <p>-9.9</p> <p>-1585.519883</p> | <p>-9.7</p> | <p>5.7</p> | <p>2432</p> <p>2247</p> <p>1378</p> <p>1217</p> <p>691</p> <p>671</p> <p>599</p> <p>497</p> <p>398</p> <p>363</p> <p>337</p> <p>253</p> <p>240</p> <p>187</p> <p>129</p> <p>89</p> <p>78</p> <p>57</p> <p>29</p> <p>21</p> <p>14</p> | <p>530</p> <p>228</p> <p>0</p> <p>114</p> <p>32</p> <p>70</p> <p>197</p> <p>54</p> <p>18</p> <p>0</p> <p>55</p> <p>23</p> <p>17</p> <p>4</p> <p>2</p> <p>6</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>0</p> <p>1</p> <p>1</p> |  |  |
|--|---------------------------------|-------------|------------|--|---|--|--|



|  |                              |             |             |   |  |  |  |
|--|------------------------------|-------------|-------------|---|--|--|--|
|  <p><b>1.TS (Cl<sub>2</sub>Si=O*CO<sub>2</sub>*CO - 1.4*CO)</b></p> | <p>-3.1<br/>-1585.509027</p> | <p>-3.8</p> | <p>16.2</p> | <p>2290<br/>2241<br/>1270<br/>1124<br/>674<br/>640<br/>596<br/>475<br/>430<br/>359<br/>341<br/>277<br/>266<br/>200<br/>163<br/>162<br/>143<br/>76<br/>67<br/>65<br/>318 (i)</p> | <p>702<br/>203<br/>67<br/>108<br/>53<br/>185<br/>176<br/>22<br/>276<br/>0<br/>108<br/>112<br/>12<br/>15<br/>3<br/>7<br/>4<br/>0<br/>1<br/>0<br/>67</p> |  |  |
|--|------------------------------|-------------|-------------|---|--|--|--|

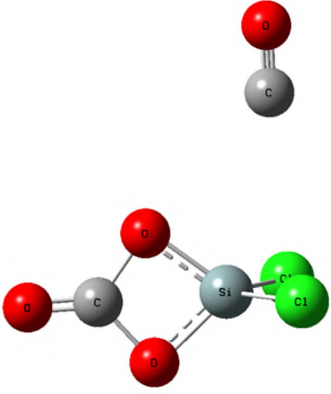
|   |                               |              |              |   |  |  |  |
|---|-------------------------------|--------------|--------------|---|--|--|--|
|  <p style="text-align: center;"><math>C_s</math><br/><b>1.4*CO</b></p> | <p>-32.0<br/>-1585.555135</p> | <p>-32.4</p> | <p>-14.6</p> | <p>2224<br/>1980<br/>1105<br/>984<br/>901<br/>783<br/>706<br/>688<br/>645<br/>522<br/>412<br/>307<br/>214<br/>178<br/>173<br/>124<br/>110<br/>97<br/>52<br/>30<br/>25</p> | <p>78<br/>611<br/>277<br/>48<br/>282<br/>60<br/>131<br/>6<br/>185<br/>1<br/>0<br/>5<br/>11<br/>2<br/>0<br/>0<br/>0<br/>4<br/>1<br/>0<br/>1</p> |  |  |
|---|-------------------------------|--------------|--------------|---|--|--|--|

Таблица 11. Рассчитанные методом B3LYP/6-31G(2df) частоты, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(2df) частоты ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ) и ИК-интенсивности ( $I/\text{км моль}^{-1}$ ) изотопомеров  $\text{SiCl}_2$  и комплекса  $\text{Cl}_2\text{Si}^*\text{CO}_2$

### $\text{SiCl}_2$

| 28-35-35 <sup>a</sup> |     | 28-35-37 |     | 28-37-37 |     | 29-35-35 |     | 29-35-37 |     | 29-37-37 |     | 30-35-35 |     | 30-35-37 |     | 30-37-37 |     |
|-----------------------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|
| $\nu$                 | $I$ | $\nu$    | $I$ | $\nu$    | $I$ | $\nu$    | $I$ | $\nu$    | $I$ | $\nu$    | $I$ | $\nu$    | $I$ | $\nu$    | $I$ | $\nu$    | $I$ |
| 503                   | 83  | 501      | 103 | 497      | 82  | 498      | 81  | 496      | 100 | 492      | 80  | 493      | 80  | 492      | 96  | 487      | 78  |
| 498                   | 194 | 494      | 172 | 492      | 190 | 492      | 190 | 488      | 169 | 487      | 186 | 488      | 186 | 484      | 167 | 482      | 182 |
| 191                   | 2   | 189      | 1   | 187      | 1   | 190      | 2   | 188      | 2   | 186      | 1   | 190      | 2   | 188      | 2   | 186      | 1   |

<sup>a</sup> В этой строке указаны округленные массы изотопов Si и Cl, входящих в состав соответствующего изотопомера.

### $\text{Cl}_2\text{Si}^*\text{CO}_2$

| 28-35-35 <sup>a</sup> |     | 28-35-37 |     | 28-37-37 |     | 29-35-35 |     | 29-35-37 |     | 29-37-37 |     | 30-35-35 |     | 30-35-37 |     | 30-37-37 |     |
|-----------------------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|
| $\nu$                 | $I$ | $\nu$    | $I$ | $\nu$    | $I$ | $\nu$    | $I$ | $\nu$    | $I$ | $\nu$    | $I$ | $\nu$    | $I$ | $\nu$    | $I$ | $\nu$    | $I$ |
| 2432                  | 667 | 2432     | 667 | 2432     | 667 | 2432     | 667 | 2432     | 667 | 2432     | 667 | 2432     | 667 | 2432     | 667 | 2432     | 667 |
| 1379                  | 2   | 1379     | 2   | 1379     | 2   | 1379     | 2   | 1379     | 2   | 1379     | 2   | 1379     | 2   | 1379     | 2   | 1379     | 2   |
| 686                   | 31  | 686      | 31  | 686      | 31  | 686      | 31  | 686      | 31  | 686      | 31  | 686      | 31  | 686      | 31  | 686      | 31  |
| 683                   | 29  | 683      | 29  | 683      | 29  | 683      | 29  | 683      | 29  | 683      | 29  | 683      | 29  | 683      | 29  | 683      | 29  |
| 498                   | 78  | 495      | 84  | 492      | 77  | 493      | 76  | 490      | 82  | 487      | 75  | 488      | 75  | 486      | 81  | 482      | 73  |
| 487                   | 185 | 484      | 176 | 482      | 181 | 482      | 181 | 479      | 172 | 477      | 177 | 477      | 177 | 474      | 169 | 472      | 174 |
| 191                   | 1   | 189      | 1   | 187      | 1   | 191      | 1   | 189      | 1   | 187      | 1   | 190      | 1   | 188      | 1   | 186      | 1   |
| 77                    | 4   | 77       | 4   | 77       | 4   | 77       | 4   | 76       | 4   | 76       | 4   | 76       | 3   | 76       | 3   | 76       | 3   |
| 70                    | 5   | 70       | 5   | 70       | 5   | 69       | 6   | 69       | 6   | 69       | 5   | 69       | 6   | 69       | 6   | 69       | 6   |
| 54                    | 0   | 54       | 0   | 54       | 0   | 54       | 0   | 54       | 0   | 54       | 0   | 54       | 0   | 54       | 0   | 54       | 0   |
| 22                    | 0   | 21       | 0   | 21       | 0   | 22       | 0   | 21       | 0   | 21       | 0   | 22       | 0   | 21       | 0   | 21       | 0   |
| 3                     | 0   | 3        | 0   | 3        | 0   | 3        | 0   | 3        | 0   | 3        | 0   | 3        | 0   | 3        | 0   | 3        | 0   |

<sup>a</sup> В этой строке указаны округленные массы изотопов Si и Cl, входящих в состав соответствующего изотопомера.

## 5. Декартовы координаты стационарных точек, найденных в расчетах методом G4(MP2)

|   |             |   |             |
|---|-------------|---|-------------|
| <b>SiCl<sub>2</sub></b>                                 |             | <b>CO<sub>2</sub></b>                                   |             |
| Si  | 0.00000000  | 0.00000000  | 0.93694600  |
| Cl  | 0.00000000  | 1.63137500  | -0.38580100 |
| Cl  | 0.00000000  | -1.63137500   | -0.38580100 |
| <b>(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>                     |             | <b>Cl<sub>2</sub>Si*CO<sub>2</sub></b>                  |             |
| C   | 0.56138900  | 1.74766400  | 0.00000000  |
| O   | -0.56138900 | 1.43998100  | 0.00000000  |
| O   | 1.67922100  | 2.06329600  | 0.00000000  |
| C   | -0.56138900 | -1.74766400   | 0.00000000  |
| O   | -1.67922100 | -2.06329600   | 0.00000000  |
| O   | 0.56138900  | -1.43998100   | 0.00000000  |
| <b>CO<sub>2</sub>*Cl<sub>2</sub>Si*CO<sub>2</sub>-1</b> |             | <b>CO<sub>2</sub>*Cl<sub>2</sub>Si*CO<sub>2</sub>-2</b> |             |
| Si  | 0.00000000  | 0.00000000  | 1.01880400  |
| Cl  | -1.61464500 | -0.24448700   | -0.32812700 |
| Cl  | 1.61464500  | 0.24448700  | -0.32812700 |
| O   | -0.34330500 | 3.01496500  | 0.77775200  |
| C   | 0.00000000  | 3.73312700  | -0.07409500 |
| O   | 0.33846100  | 4.45474400  | -0.91636500 |
| O   | 0.34330500  | -3.01496500   | 0.77775200  |
| C   | 0.00000000  | -3.73312700   | -0.07409500 |
| O   | -0.33846100 | -4.45474400   | -0.91636500 |
| Si  | -0.00000100 | 0.43840500  | 0.96415000  |
| Cl  | -0.00000700 | -1.44067900   | -0.02237700 |
| Cl  | 0.00000900  | 1.75744400  | -0.68459600 |
| O   | -3.03329900 | 0.28744500  | 0.74234600  |
| C   | -3.70264900 | -0.26389600   | -0.03685300 |
| O   | -4.37605200 | -0.80968000   | -0.80718300 |
| O   | 3.03329700  | 0.28742300  | 0.74235800  |
| C   | 3.70264700  | -0.26390300   | -0.03685000 |
| O   | 4.37605200  | -0.80967300   | -0.80718900 |

|   |   |
|---|---|
| <b>Cl<sub>2</sub>Si*(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-1</b><br>C        -2.96809500    0.86310200    -0.45165500<br>O        -2.26154600    0.14876500    -1.04167600<br>O        -3.67669200    1.57451500    0.12991000<br>C        -0.89530700    -2.19000500    0.23337000<br>O        -1.88459400    -2.38900600    0.80527000<br>O        0.10278000    -2.00127200    -0.33826100<br>Si       1.45809400    0.62304400    -0.79504300<br>Cl       0.52084700    1.32130100    0.97310300<br>Cl       3.27489000    -0.11102000    -0.03202200 | <b>Cl<sub>2</sub>Si*(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-2</b><br>C        -1.08054300    2.12879200    0.05130300<br>O        -0.72895500    1.27897400    0.76953300<br>O        -1.42918800    2.97880400    -0.65447400<br>C        -2.69861900    -1.12017600    0.33120200<br>O        -3.25010800    -0.28013800    -0.25547800<br>O        -2.15106000    -1.95978700    0.91959000<br>Si       1.46756500    -0.90490900    0.61813500<br>Cl       2.89935800    0.61778700    0.35133800<br>Cl       0.78320400    -1.17812800    -1.36206000 |
| <b>1.TS (Cl<sub>2</sub>Si*CO<sub>2</sub> – 1.1)</b><br>C        0.30250900    -1.91377700    0.00000000<br>O        -0.10439900    -3.00532200    0.00000000<br>O        1.20136500    -1.06694600    0.00000000<br>Si       -0.50294500    0.08088800    0.00000000<br>Cl       -0.10439900    1.26259900    -1.65942500<br>Cl       -0.10439900    1.26259900    1.65942500   |   |
| <b>1.1</b><br>C        -0.13908200    -1.74552700    0.00000000<br>O        1.15367800    -1.13473600    0.00000000<br>Si       -0.01798800    0.06435400    0.00000000<br>Cl       -0.13908200    1.22754900    1.66073600<br>Cl       -0.13908200    1.22754900    -1.66073600<br>O        -0.42678900    -2.88582200    0.00000000   | <b>1.TS (1.1 - Cl<sub>2</sub>Si=O*CO)</b><br>O        1.37581400    -0.95775500    0.00000000<br>Cl       -0.29084700    1.17167800    1.65067600<br>Cl       -0.29084700    1.17167800    -1.65067600<br>O        -0.29084700    -2.86406000    0.00000000<br>C        -0.14962600    -1.71658100    0.00000000<br>Si       0.15048700    0.07406800    0.00000000   |

|   |   |
|---|---|
| <b>Cl<sub>2</sub>Si=O*CO</b><br><br>O            0.61121800   1.80886500   0.00000000<br>Si            0.37873600   0.30246200   0.00000000<br>Cl            0.61121800   -0.89339800   1.64387400<br>Cl            0.61121800   -0.89339800   -1.64387400<br>C            -1.62797800   0.56479800   0.00000000<br>O            -2.65069700   1.03517000   0.00000000                              | <b>Cl<sub>2</sub>Si=O</b><br><br>O            0.00000000   0.00000000   2.01524800<br>Si            0.00000000   0.00000000   0.50506200<br>Cl            0.00000000   1.64025100   -0.68214200<br>Cl            0.00000000   -1.64025100   -0.68214200   |
| <b>CO</b><br><br>C            0.00000000   0.00000000   -0.64623500<br>O            0.00000000   0.00000000   0.48467600  | <b>1.2</b><br><br>C            0.00000000   0.00000000   2.23488500<br>O            0.00000000   1.06682400   1.38358300<br>O            0.00000000   -1.06682400   1.38358300<br>Cl            -1.66397300   0.00000000   -1.07624000<br>Cl            1.66397300   0.00000000   -1.07624000<br>Si            0.00000000   0.00000000   0.07468100         |
| <b>1.TS (Cl<sub>2</sub>Si*CO<sub>2</sub> – 1.3c)</b><br><br>Si            0.01657500   -0.07821600   0.01909300<br>Cl            -0.06461900   0.11532200   2.10224600<br>O            1.74301200   -0.05464000   -0.14077100<br>Cl            1.48451500   -2.50070000   -0.96872200<br>C            2.47692100   -0.96217900   -0.73439100<br>O            3.59980000   -0.90842300   -1.08523700 | <b>1.3g</b><br><br>C            -1.03935100   -0.16551700   -0.48785300<br>Cl            2.10768300   -0.79300500   0.45747200<br>O            -0.94423700   -1.07974800   -1.23096200<br>Cl            -2.40941400   0.04663000   0.62201400<br>O            -0.19440900   0.86807500   -0.36972800<br>Si            1.46248000   1.09820500   -0.18704300 |

|   |  |
|---|--|
| <b>1.3c</b><br><br>C            -1.31219000    0.40982700    -0.13252800<br>Cl            2.71394700    -0.62495600    -0.17313700<br>O            -1.59738600    1.54228900    -0.34843400<br>Cl            -2.52579100    -0.86111800    0.09859300<br>O            -0.08600800    -0.11145700    -0.03987100<br>Si            1.29583200    0.81125900    0.36920300 | <b>1.TS (1.3c – 1.3C)</b><br><br>C            -1.10041200    0.26430400    -0.15113600<br>O            -0.90652600    1.18348300    -0.90102000<br>O            -0.18346300    -0.27572400    0.62252500<br>Si            1.26936000    0.70366900    0.65794900<br>Cl            -2.67415400    -0.50557600    0.03319400<br>Cl            2.53011400    -0.59438100    -0.39063600 |
| <b>1.3C</b><br><br>C            -0.26142500    0.91997800    0.00000000<br>Si            1.36587400    -0.68625200    0.00000000<br>Cl            0.16628500    -2.42051400    0.00000000<br>Cl            -1.35535800    2.25664600    0.00000000<br>O            0.16628500    0.42958900    1.08032000<br>O            0.16628500    0.42958900    -1.08032000       | <b>1.5g</b><br><br>C            -1.00322900    0.31905300    0.56489700<br>O            -1.50826000    0.66526600    1.56978400<br>Cl            -1.92649600    -0.61826200    -0.72621600<br>Si            0.75969100    0.56879800    -0.11178700<br>Cl            1.78196700    -1.14087300    0.24552100<br>O            1.23834700    1.83820900    -0.77635400                 |
| <b>1.5t</b><br><br>C            -0.09479800    -1.06408000    0.00000000<br>O            0.84699700    -1.78036000    0.00000000<br>Cl            -1.77942000    -1.67968800    0.00000000<br>Si            0.00000000    0.86357500    0.00000000<br>Cl            1.97013100    1.33205300    0.00000000<br>O            -1.18116100    1.80588900    0.00000000      | <b>1.TS (1.3C – 1.6)</b><br><br>C            0.35851800    0.24730900    0.00000000<br>O            0.68043500    -0.48152300    1.07954100<br>Si            0.34012900    -1.84982100    0.00000000<br>Cl            0.68043500    1.95258800    0.00000000<br>Cl            -1.72748700    -0.06329400    0.00000000<br>O            0.68043500    -0.48152300    -1.07954100      |

|   |  |
|---|--|
| <b>1.6</b><br><br>O            0.00000000   1.08198900   0.74339500<br>O            0.00000000   -1.08198900   0.74339500<br>Cl          -1.46307900   0.00000000   -1.17844700<br>Cl          1.46307900   0.00000000   -1.17844700<br>C            0.00000000   0.00000000   -0.13278800<br>Si          0.00000000   0.00000000   2.06925700                      | <b>1.TS (1.6 – Cl<sub>2</sub>C=O*SiO)</b><br><br>O            -0.58553500   1.46507800   0.00000000<br>O            1.36091900   -0.08461100   0.00000000<br>Cl          -0.58553500   -1.04969500   1.45256500<br>Cl          -0.58553500   -1.04969500   -1.45256500<br>C            0.17728100   -0.43763100   0.00000000<br>Si          0.90296000   1.94797700   0.00000000 |
| <b>Si=O*O=CCl<sub>2</sub></b><br><br>C            -1.17617000   0.22124800   0.00000000<br>O            1.72776600   0.21419600   0.00000000<br>O            -1.19457900   1.39562100   0.00000000<br>Si          3.10051500   0.85282700   0.00000000<br>Cl          -1.19457900   -0.76898800   1.45567700<br>Cl          -1.19457900   -0.76898800   -1.45567700 | <b>Cl<sub>2</sub>C=O</b><br><br>C            0.00000000   0.00000000   0.50518900<br>Cl          0.00000000   1.45631000   -0.48447000<br>Cl          0.00000000   -1.45631000   -0.48447000<br>O            0.00000000   0.00000000   1.68010500  |
| <b>SiO</b><br><br>O            0.00000000   0.00000000   -0.96270800<br>Si          0.00000000   0.00000000   0.55011900  | <b>цис-Cl(ClO)Si*OC</b><br><br>C            3.18042000   -0.74383300   -0.39653600<br>O            2.24213400   -1.06222800   0.15033900<br>Si          -0.82435300   -0.55874800   1.10524100<br>Cl          -1.40263600   -1.18409000   -0.81209400<br>O            -0.22416500   0.97369700   0.92799400<br>Cl          0.00938100   1.94842700   -0.46560100                 |



|                           |             |                         |             |
|---------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| <b>транс-Cl(ClO)Si*CO</b> |             | <b>цис-Cl(ClO)Si*CO</b> |             |
| C                         | 0.00000000  | 0.00000000              | 0.00000000  |
| O                         | 0.00000000  | 0.00000000              | 1.12815300  |
| Cl                        | 2.14297600  | 0.00000000              | -3.10261700 |
| O                         | -0.10610300 | -1.66242400             | -2.95024300 |
| Si                        | 0.03374700  | 0.02025300              | -3.09353900 |
| Cl                        | -1.71945100 | -2.22276700             | -2.85388700 |
| <b>цис-Cl(ClO)Si</b>      |             | <b>транс-Cl(ClO)Si</b>  |             |
| Si                        | 1.32553900  | 0.25942200              | 0.00000000  |
| O                         | 0.00000000  | 1.24910800              | 0.00000000  |
| Cl                        | 0.58925400  | -1.70307300             | 0.00000000  |
| Cl                        | -1.68087500 | 0.90161600              | 0.00000000  |
| <b>1.7</b>                |             | <b>1.TS (1.7-1.7)</b>   |             |
| O                         | 1.29072500  | -0.35821500             | 0.00000000  |
| Cl                        | -0.27047400 | 1.30904400              | 1.45737300  |
| Cl                        | -0.27047400 | 1.30904400              | -1.45737300 |
| O                         | -0.27047400 | -2.92032700             | 0.00000000  |
| C                         | -0.03466200 | 0.35384600              | 0.00000000  |
| Si                        | 0.08871900  | -1.45730300             | 0.00000000  |
| Cl                        | 0.00000000  | 1.42727300              | -1.36082700 |
| Cl                        | 0.00000000  | -1.42727300             | -1.36082700 |
| O                         | -1.47777300 | 0.00000100              | 1.81201600  |
| O                         | 1.47777300  | -0.00000100             | 1.81201600  |
| C                         | 0.00000000  | 0.00000000              | -0.46028600 |
| Si                        | 0.00000000  | 0.00000000              | 1.43125600  |

|   |   |
|---|---|
| <p><b>1.8</b></p> <p>C      -0.47494100    1.09360900    -0.02019900<br/> O      -0.39559900    2.26587500    0.18521500<br/> Si      0.79026100    -0.01118100    -1.06351000<br/> Cl      2.06152900    -0.45541300    0.54769300<br/> O      -1.64544800    0.46454800    0.44415000<br/> Cl      -1.58421400    -1.20626300    0.03909600</p> | <p><b>1.9t</b></p> <p>O      0.00000000    0.33447100    0.00000000<br/> C      0.13534100    -0.99265500    0.00000000<br/> O      1.45371700    -1.15319400    0.00000000<br/> Cl      1.92904600    -2.80929700    0.00000000<br/> Si      -1.64764400    0.80966000    0.00000000<br/> Cl      -1.30403200    2.87814800    0.00000000</p>      |
| <p><b>1.9g</b></p> <p>O      -0.29234100    0.92714500    -0.06319500<br/> C      0.77211900    0.34789800    -0.60309500<br/> O      1.62098100    0.27397100    0.42400500<br/> Cl      3.14212800    -0.39904500    -0.01565500<br/> Si      -1.95665100    0.96712300    0.06179100<br/> Cl      -2.42852300    -1.08542800    0.00783300</p> | <p><b>1.10c</b></p> <p>O      0.00000000    0.58658800    0.00000000<br/> O      -1.30771600    -1.65416700    0.00000000<br/> Cl      0.18060600    -2.50310800    0.00000000<br/> Cl      1.76104600    2.37035500    0.00000000<br/> C      0.03988000    1.88547900    0.00000000<br/> Si      -1.62754500    -0.03681800    0.00000000</p>     |
| <p><b>1.10t</b></p> <p>O      0.00000000    0.85951800    0.00000000<br/> O      -0.62304600    -1.48336000    0.00000000<br/> Cl      -0.49871400    -3.18082800    0.00000000<br/> Cl      -0.19153800    3.35979000    0.00000000<br/> C      0.80811600    1.87545400    0.00000000<br/> Si      0.84785300    -0.66459600    0.00000000</p>  | <p><b>1.11</b></p> <p>C      -0.18805900    1.36710300    0.00000000<br/> Si      0.65241500    -0.32844500    0.00000000<br/> O      -0.16010900    2.44547400    0.77191100<br/> O      -0.16010900    2.44547400    -0.77191100<br/> Cl      -0.16010900    -1.25682300    1.68842100<br/> Cl      -0.16010900    -1.25682300    -1.68842100</p> |

|  |  |
|--|--|
| <b>1.TS (1.11-1.11)</b><br><br>C            0.00000000   0.00000000   -1.42249300<br>Si           0.00000000   0.00000000   0.27469800<br>O            0.00000000   0.76133300   -2.54241100<br>O            0.00000000   -0.76133300   -2.54241100<br>Cl           0.00000000   1.72730100   1.33434600<br>Cl           0.00000000   -1.72730100   1.33434600 | <b>1.12c</b><br><br>O            0.87954100   -0.60983100   0.98493600<br>Cl           0.34019300   1.79807400   -0.00036500<br>O            -0.63417800   -0.53625800   -0.80527100<br>Cl           -2.24701500   -0.47705100   0.13865600<br>C            0.37628500   0.02937700   -0.19461200<br>Si           2.01395500   -0.96178200   -0.18718500 |
| <b>1.12t</b><br><br>O            -0.40864700   0.96591300   1.04282500<br>Cl           -2.00383400   -0.78558900   -0.19267400<br>O            0.46424200   -1.07842000   0.25230300<br>Cl           2.07878500   -0.59486000   -0.10514500<br>C            -0.41963200   -0.01160800   0.02561000<br>Si           0.05706200   1.74552400   -0.38941200       | <b>1.13</b><br><br>O            0.09891000   2.55411200   0.06671700<br>O            1.70754500   0.27527400   0.13890400<br>Cl           1.56293600   -1.42704400   0.00345700<br>Cl           -2.26368500   -0.72228000   0.16787800<br>C            -0.99319400   -0.12702500   -0.74501700<br>Si           0.24430400   1.04754200   -0.00625400     |
| <b>1.14</b><br><br>C            0.00000000   0.00000000   -0.24149600<br>Si           0.00000000   0.00000000   1.54300400<br>O            0.00000000   1.09322600   -1.08467700<br>O            0.00000000   -1.09322600   -1.08467700<br>Cl           0.00000000   2.47005800   -0.08230100<br>Cl           0.00000000   -2.47005800   -0.08230100           |  |

| <b>Cl<sub>2</sub>Si=O*CO<sub>2</sub></b> |             |             |             | <b>1.TS (Cl<sub>2</sub>Si=O*CO<sub>2</sub> – 1.4)</b> |             |             |             |
|--|-------------|-------------|-------------|---|-------------|-------------|-------------|
| O  | -1.76207300 | 0.07246100  | 0.00000000  | Si  | -0.22802500 | 0.42618200  | 0.00000000  |
| Si                                       | -0.36685900 | 0.65898500  | 0.00000000  | Cl  | 0.63419400  | 1.25699200  | 1.64638300  |
| Cl                                       | 0.64735300  | 1.28615700  | 1.64295200  | Cl  | 0.63419400  | 1.25699200  | -1.64638300 |
| Cl                                       | 0.64735300  | 1.28615700  | -1.64295200 | O   | 0.63419400  | -1.35474900 | 0.00000000  |
| C  | -0.14232600 | -2.43014200 | 0.00000000  | C   | -0.34222700 | -2.07161600 | 0.00000000  |
| O  | -0.88778500 | -3.30874300 | 0.00000000  | O   | -1.04862200 | -2.97303000 | 0.00000000  |
| O  | 0.64735300  | -1.56050300 | 0.00000000  | O   | -1.62518300 | -0.20654300 | 0.00000000  |
| <b>1.4</b>                               |             |             |             |   |             |             |             |
| O  | 0.00000000  | 1.08700300  | -1.00788900 |   |             |             |             |
| O  | 0.00000000  | -1.08700300 | -1.00788900 |   |             |             |             |
| Cl                                       | -1.65830100 | 0.00000000  | 1.41515200  |   |             |             |             |
| Cl                                       | 1.65830100  | 0.00000000  | 1.41515200  |   |             |             |             |
| C  | 0.00000000  | 0.00000000  | -1.87914700 |   |             |             |             |
| Si                                       | 0.00000000  | 0.00000000  | 0.26658700  |   |             |             |             |
| O  | 0.00000000  | 0.00000000  | -3.05578400 |   |             |             |             |

|   |             |             |             |   |             |             |             |
|---|-------------|-------------|-------------|---|-------------|-------------|-------------|
| <b>Cl<sub>2</sub>Si=O*CO<sub>2</sub>*OC</b>                 |             |             |             | <b>Cl<sub>2</sub>Si=O*CO<sub>2</sub>*CO</b> |             |             |             |
| O   | -1.27651200 | 0.76224700  | 0.00000000  | O   | -0.93261500 | 0.77966200  | 0.00000000  |
| Si  | 0.09229300  | 0.11741100  | 0.00000000  | Si  | 0.48227900  | 0.20586500  | 0.00000000  |
| Cl  | 1.20953800  | -0.28973400 | 1.64344200  | Cl  | 1.39317300  | -0.59154000 | 1.64632000  |
| Cl  | 1.20953800  | -0.28973400 | -1.64344200 | Cl  | 1.39317300  | -0.59154000 | -1.64632000 |
| C   | -2.19209200 | -2.07690600 | 0.00000000  | C   | -2.96382900 | -1.21282900 | 0.00000000  |
| O   | -3.34471600 | -2.02304100 | 0.00000000  | O   | -3.83843600 | -0.44992400 | 0.00000000  |
| O   | -1.02303400 | -2.16938900 | 0.00000000  | O   | -2.11862400 | -2.01540000 | 0.00000000  |
| C   | 1.03566000  | 4.07551600  | 0.00000000  | C   | 1.27253100  | 2.07442700  | 0.00000000  |
| O   | 1.20953800  | 2.95712400  | 0.00000000  | O   | 1.39317300  | 3.19324300  | 0.00000000  |
| <b>1.TS (Cl<sub>2</sub>Si=O*CO<sub>2</sub>*CO – 1.4*CO)</b> |             |             |             | <b>1.4*CO</b>                               |             |             |             |
| Si  | 0.14717300  | 0.04826500  | 0.00000000  | Si  | 0.56122100  | -0.14877500 | 0.00000000  |
| Cl  | 1.17196200  | -0.54531100 | 1.67930400  | Cl  | 1.06134100  | 0.87953400  | 1.66266400  |
| Cl  | 1.17196200  | -0.54531100 | -1.67930400 | Cl  | 1.06134100  | 0.87953400  | -1.66266400 |
| O   | -1.07957500 | -1.60512200 | 0.00000000  | O   | 1.06134100  | -1.75244000 | 0.00000000  |
| C   | -2.14680100 | -1.03078400 | 0.00000000  | C   | -0.27434000 | -2.12940000 | 0.00000000  |
| O   | -3.28800000 | -0.86772100 | 0.00000000  | O   | -0.73865300 | -3.21134700 | 0.00000000  |
| O   | -1.19300300 | 0.84350200  | 0.00000000  | O   | -0.93576500 | -0.90145600 | 0.00000000  |
| C   | 1.01376500  | 2.01194700  | 0.00000000  | C   | -2.08322000 | 2.01080000  | 0.00000000  |
| O   | 1.17196200  | 3.12657700  | 0.00000000  | O   | -3.11158900 | 2.47652900  | 0.00000000  |

### 3.1.4. Исходные данные, полученные в ходе экспериментального и теоретического исследования системы $\text{SiCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$

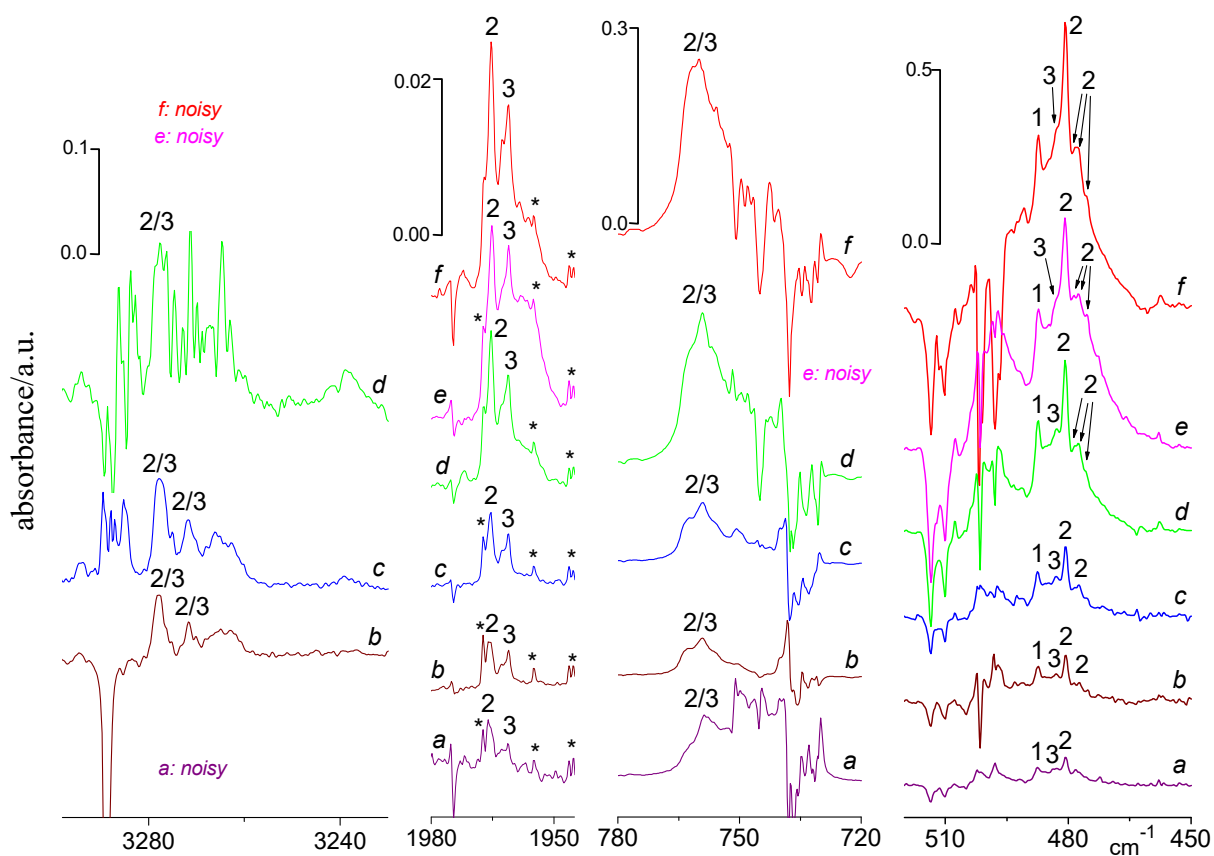


Рисунок 23. Зависимость интенсивности полос комплексов 1:1  $\text{SiCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$  от концентрации реагентов.

Зависимость интенсивностей полос комплексов состава 1 : 1 между  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  от концентрации реагентов в матрице. Приведены фрагменты разностных спектров, полученных вычитанием из спектров, зарегистрированных сразу после конденсации матриц, спектров, полученных после последующего фотолиза, полностью разрушившего комплексы. Соотношения  $\text{SiCl}_2/\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ : 1.2 : 10 : 1000 (a), 2.7 : 2.5 : 1000 (b), 2.3 : 5 : 1000 (c), 2.4 : 11 : 1000 (d), 2.2 : 26 : 1000 (e), 3.8 : 11 : 1000 (f).  $\text{SiCl}_2$  генерирован из  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . Полосы 1 и 2 соответствуют комплексам **2.1** и **2.2**, полосы 3 соответствуют комплексу **2.2** в минорном матричном положении; звездочкой отмечены полосы некомпенсированной атмосферной воды. Присутствие отрицательных полос исходных реагентов в этих разностных спектрах указывает на частичный распад комплексов при фотолизе.

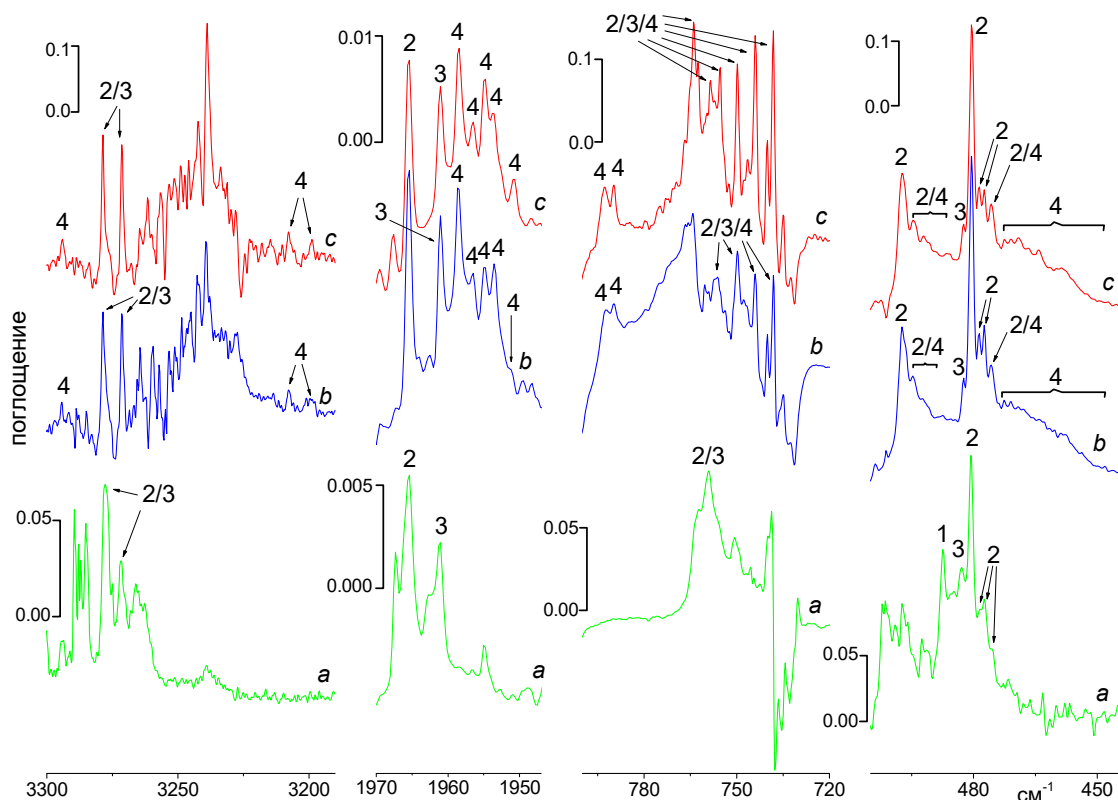


Рисунок 24. Сравнение полос комплексов между  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ , наблюдавшихся до и после отогрева матриц.

Показаны разностные спектры, полученные вычитанием спектров после отогрева матриц перед и после фотолиза (*b*, *c*), а также, для сравнения, непосредственно после напыления и после последующего фотолиза (*a*). Соотношения  $\text{SiCl}_2/\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ , условия отогрева и фотолиза: 2.3 : 5 : 1000, без отогрева, фотолиз светом с  $\lambda = 230 - 1000$  нм 20 мин (*a*); 2.3 : 5 : 1000, фотолиз светом с  $\lambda = 230 - 1000$  нм 20 мин, отогрев при 39.5 К и последующий фотолиз светом с  $\lambda = 230 - 1000$  нм 15 мин (*b*); 1.2 : 2.4 : 1000, отогрев при 40.5 К, фотолиз светом с  $\lambda = 250 - 400$  нм 50 мин (*c*).  $\text{SiCl}_2$  генерирован из  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . Полосы, отмеченные цифрами, относятся к комплексам **2.1** (1) и **2.2** (2), комплексу **2.2** в минорном мматричном положении (3) и к комплексам  $\text{Cl}_2\text{Si} \cdot (\text{C}_2\text{H}_2)_n$ ,  $n > 1$ , (4). Замечание: различие между спектрами *b* и *c* (после отогрева матриц, подвергшихся и не подвергнутых предварительному фотолизу) преимущественно связаны с погрешностями вычитания. Отличие полос комплексов состава 1:1 в спектре *a* от полос в спектрах *b* и *c* связаны как с погрешностями вычитания, так и с сужением полос комплексов при отогреве.

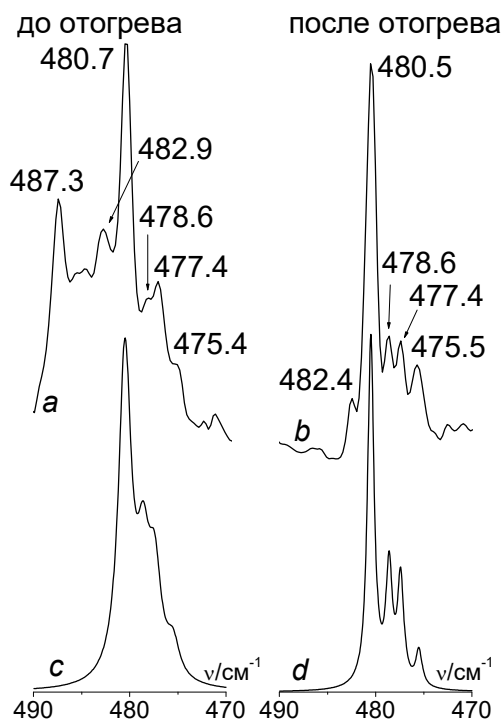


Рисунок 25. Моделирование изотопного расщепления полосы  $\nu_{as}(\text{Si-Cl})$  комплекса **2.2**.

Типичный вид набора полос комплексов в области колебаний  $\nu_{as}(\text{Si-Cl})$  до (a) и после (b) отогрева и представление части этих полос (при 480.7/480.5, 478.6, 477.4 и 475.5  $\text{cm}^{-1}$ ) в виде компонент изотопного расщепления на двух эквивалентных атомах Cl с полушириной 0.8 (c) и 0.4 (d)  $\text{cm}^{-1}$ .



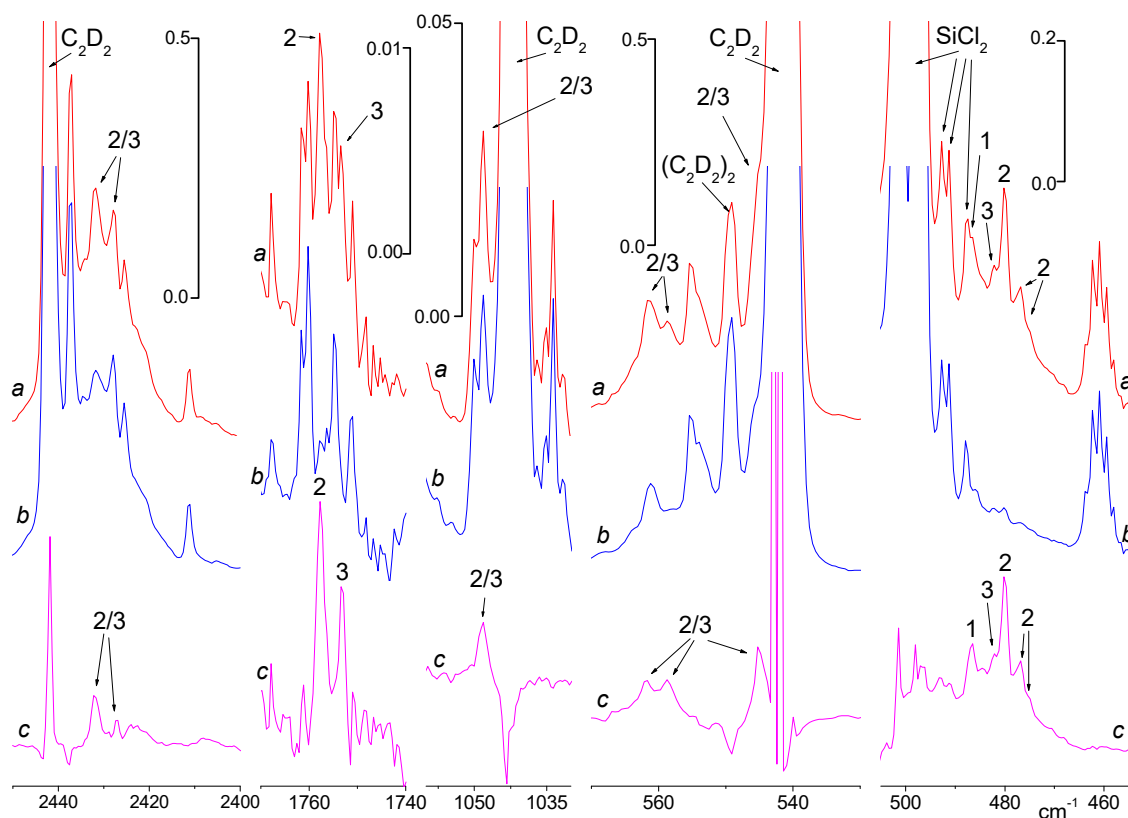


Рисунок 26. Экспериментально наблюдаемые полосы комплексов 1 : 1  $\text{SiCl}_2 + \text{C}_2\text{D}_2$ .

ИК-спектры матриц  $\text{SiCl}_2/\text{acetylene}/\text{Ar}$  соотношения 2.4 : 4.6 : 1000 и степенью дейтерирования ацетилена порядка 90 атомных % ( $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{HD}/\text{C}_2\text{D}_2 = 1 : 18 : 81$ ). Спектр после напыления (а), спектр той же матрицы после фотолиза  $\lambda = 230 - 1000$  20 мин (б), разностный спектр, полученный вычитанием б из а (с),  $\text{SiCl}_2$  получен из  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . Полосы, помеченные номерами, относятся к комплексам **2.1** (1) и **2.2** (2); полосы, которые можно отнести к нескольким комплексам, отмечены соответствующими номерами через слеш.

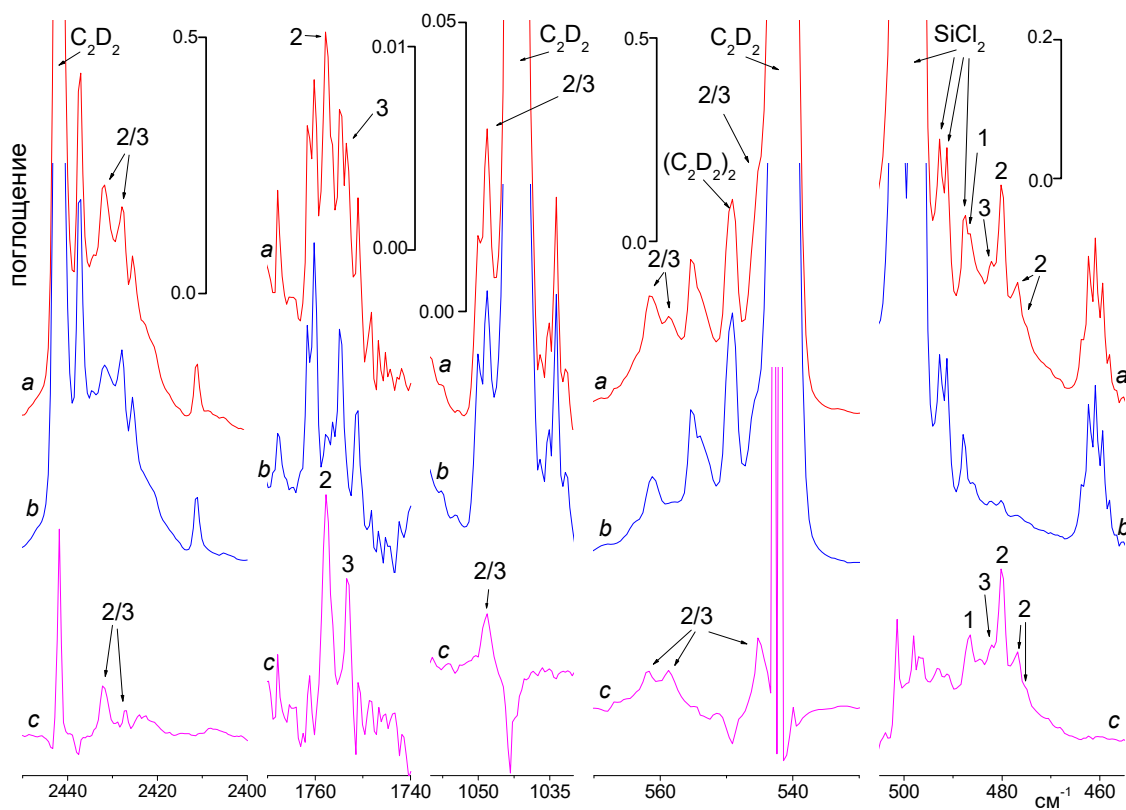


Рисунок 27. Полосы комплексов между  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{D}_2$  состава 1 : 1.

Показаны ИК-спектры матрицы с соотношением  $\text{SiCl}_2/\text{ацетилен}/\text{Ar} = 2.4 : 4.6 : 1000$  и степенью дейтерирования ацетилена 90 атом.% ( $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{HD}/\text{C}_2\text{D}_2 = 1 : 18 : 81$ ) после напыления (a) и последующего фотолиза светом с  $\lambda = 230 - 1000$  нм 20 мин (b), а также разностный спектр a - b (c).  $\text{SiCl}_2$  генерирован из  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . Полосы, отмеченные цифрами, относятся к комплексам **2.1** (1) и **2.2** (2), а также к комплексу **2.2** в минорном матричном положении (3).

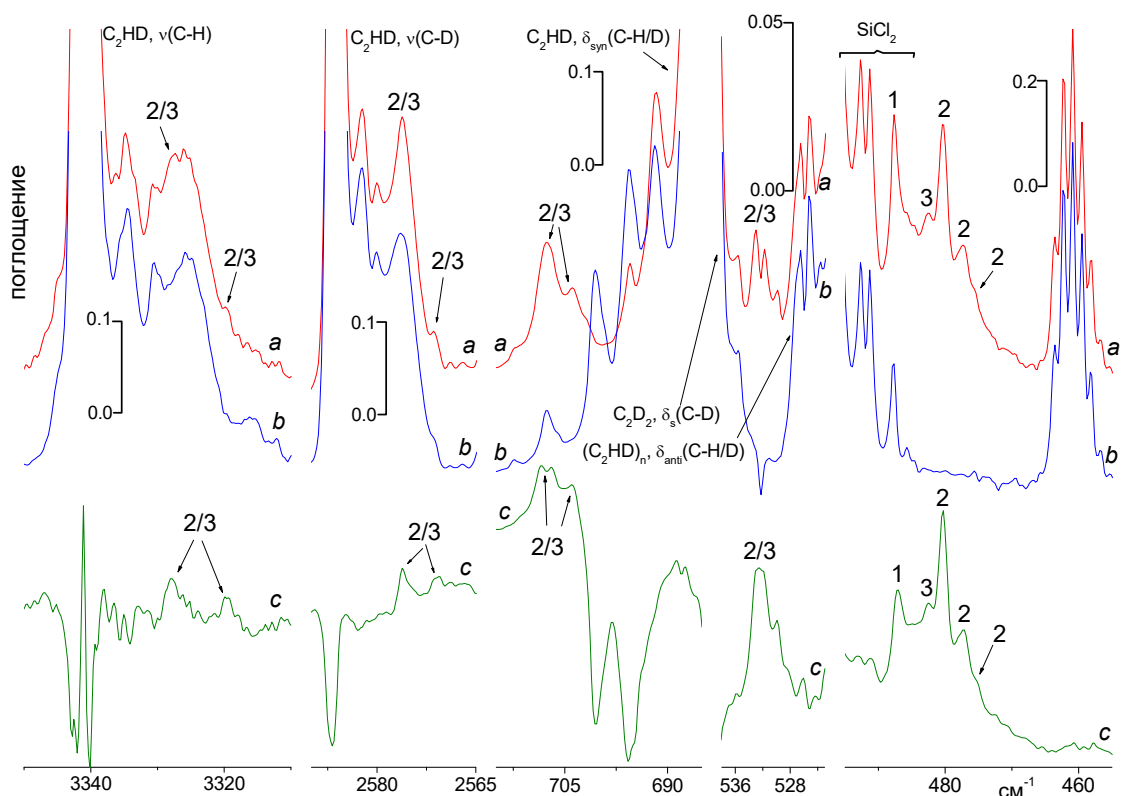


Рисунок 28. Полосы комплексов между  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{HD}$  состава 1 : 1.

Показаны ИК-спектры матрицы с соотношением  $\text{SiCl}_2/\text{ацетилен}/\text{Ar} = 1.5 : 5.0 : 1000$  и степенью дейтерирования ацетилена 55 атом.% ( $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{HD}/\text{C}_2\text{D}_2 = 2 : 5 : 3$ ) после напыления (a) и последующего фотолиза светом с  $\lambda = 230 - 1000$  нм 60 мин (b). а также разностный спектр a - b (c).  $\text{SiCl}_2$  генерирован из  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . Полосы, отмеченные цифрами, относятся к комплексам **2.1** (1) и **2.2** (2), а также к комплексу **2.2** в минорном матричном положении (3).

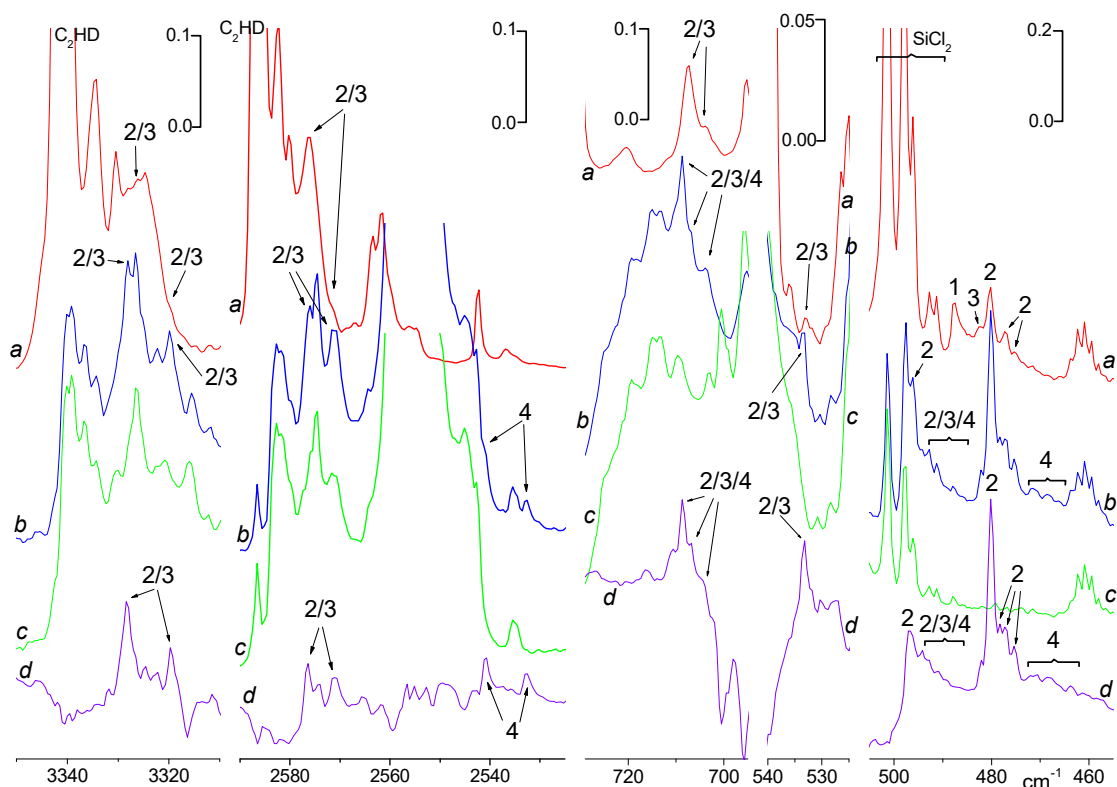


Рисунок 29. Экспериментально наблюдаемые полосы комплексов 1 : 1  $\text{SiCl}_2 + \text{C}_2\text{HD}$  после отогрева.

ИК-спектры матриц  $\text{SiCl}_2/\text{acetylene}/\text{Ar}$  соотношения 1.1 : 4.7 : 1000 и степень дейтерирования ацетилена порядка 55 атомных % ( $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{HD}/\text{C}_2\text{D}_2 = 2 : 5 : 3$ ). Спектр после напыления (a), спектр той же матрицы после фотолиза  $\lambda = 230 - 1000$  30 мин (b), разностный спектр, полученный вычитанием b из a (c), разностный спектр, полученный вычитанием c из b (d),  $\text{SiCl}_2$  получен из  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . Полосы, помеченные номерами, относятся к комплексам **2.1** (1) и **2.2** (2); полосы, которые можно отнести к нескольким комплексам, отмечены соответствующими номерами через слеш.

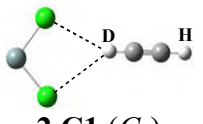
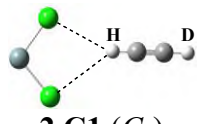
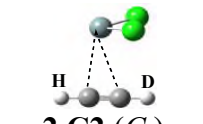
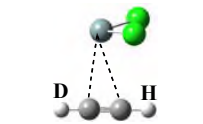
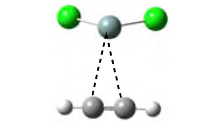
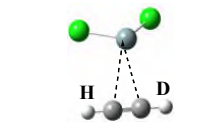
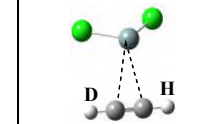
Таблица 12. Рассчитанные методом B3LYP/6-31G частоты ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ) и абсолютные ИК-интенсивности ( $I/\text{км моль}^{-1}$ ) фундаментальных колебаний  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  и соответствующие колебания комплексов между ними состава 1 : 1.

| Колебательная мода   | $\text{SiCl}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_2$ | <br>2.C1 ( $C_1$ )   | <br>2.C2 ( $C_s$ ) | <br>2.C3 ( $C_s$ )    | <br>2.TS1 ( $C_1$ ) |                       |               |                       |               |
|--|-----------------|------------------------|----------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|
|  | $\nu$ (I)       | $\nu$ (I)              | $\nu$ (I)            | $\Delta\nu^b$      | $\nu$ (I)             | $\Delta\nu^b$       | $\nu$ (I)             | $\Delta\nu^b$ | $\nu$ (I)             | $\Delta\nu^b$ |
| $\Delta E_0 = \Delta E + \text{ZPE}^a / \text{ккал моль}^{-1}$ |                 |                        | -1.17                |                    | -2.84                 |                     | -2.87                 |               | -2.84                 |               |
| $\nu_s(\text{C-H})$  |                 | 3557 (0)               | 3553 (1)             | -5                 | 3545 (0)              | -12                 | 3547 (0)              | -11           | 3547 (0)              | -10           |
| $\nu_{as}(\text{C-H})$   |                 | 3455 (91)              | 3449 (140)           | -6                 | 3444 (119)            | -11                 | 3445 (110)            | -10           | 3445 (111)            | -10           |
| $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$                                  |                 | 2079 (0)               | 2077 (1)             | -2                 | 2058 (20)             | -21                 | 2062 (19)             | -17           | 2062 (19)             | -17           |
| $\delta_s(\text{C-H})^c$                                       |                 | 796 (82)               | 805 (71)<br>799 (73) | 9<br>3             | 818 (120)<br>796 (73) | 22<br>0             | 816 (123)<br>795 (80) | 20<br>-1      | 815 (125)<br>795 (77) | 20<br>0       |
| $\delta_{as}(\text{C-H})^d$                                    |                 | 551 (0)                | 555 (1)<br>552 (1)   | 4<br>2             | 641 (0)<br>580 (0)    | 90<br>29            | 629 (0)<br>577 (0)    | 78<br>26      | 632 (0)<br>576 (0)    | 81<br>26      |
| $\nu_s(\text{Si-Cl})^e$  |                 |                        |                      |                    |                       |                     |                       |               |                       |               |
| $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$                               | 503 (83)        |                        | 502 (94)             | -1                 | 488 (76)              | -15                 | 488 (81)              | -15           | 489 (85)              | -14           |
| $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$                   | 501 (103)       |                        | 500 (104)            | -1                 | 485 (80)              | -16                 | 486 (84)              | -15           | 485 (80)              | -16           |
| $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$                   | -               |                        | 499 (95)             | -2                 | -                     | -                   | -                     | -             | 487 (92)              | -14           |
| $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$                               | 497 (82)        |                        | 496 (92)             | -1                 | 482 (74)              | -15                 | 482 (79)              | -14           | 483 (83)              | -14           |
| $\nu_{as}(\text{Si-Cl})^e$                                     |                 |                        |                      |                    |                       |                     |                       |               |                       |               |
| $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$                               | 498 (194)       |                        | 493 (175)            | -5                 | 476 (174)             | -22                 | 475 (169)             | -23           | 475 (165)             | -23           |
| $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$                   | 494 (172)       |                        | 489 (163)            | -5                 | 473 (167)             | -21                 | 472 (163)             | -22           | 473 (167)             | -21           |
| $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$                   | -               |                        | 490 (17)             | -3                 | -                     | -                   | -                     | -             | 471 (155)             | -23           |
| $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$                               | 492 (190)       |                        | 488 (172)            | -5                 | 471 (170)             | -21                 | 470 (165)             | -22           | 470 (162)             | -22           |
| $\delta(\text{Cl-Si-Cl})$                                      |                 |                        |                      |                    |                       |                     |                       |               |                       |               |
| $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$                               | 191 (2)         |                        | 194 (2)              | 2                  | 193 (1)               | 2                   | 188 (1)               | -3            | 188 (1)               | -3            |
| $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^b$                 | 189 (1)         |                        | 191 (2)              | 2                  | 191 (1)               | 2                   | 186 (1)               | -3            | 186 (1)               | -3            |
| $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^b$                 | -               |                        | 191 (2)              | 2                  | -                     | -                   | -                     | -             | 186 (1)               | -3            |
| $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$                               | 187 (1)         |                        | 189 (2)              | 2                  | 189 (1)               | 3                   | 183 (1)               | -3            | 184 (1)               | -3            |

<sup>a</sup> Рассчитанные методом G4(MP2) относительные энергии (относительно  $\text{SiCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ ); <sup>b</sup>  $\Delta\nu = \nu(\text{комплекс}) - \nu(\text{реагент})$ ; <sup>c</sup> высокочастотное колебание в комплексах и **2.TS1** – в плоскости, ортогональной плоскости  $\text{SiCl}_2$ -фрагмента, низкочастотное колебание – в плоскости, параллельной плоскости  $\text{SiCl}_2$ -

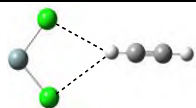
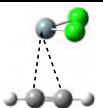
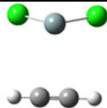
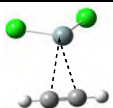
фрагмента; <sup>d</sup> для комплексов **2.C2** и **2.C3** и для **TS1**, высокочастотное колебание в плоскости, ортогональной плоскости SiCl<sub>2</sub>-фрагмента, низкочастотное колебание – в плоскости, параллельной плоскости SiCl<sub>2</sub>-фрагмента; для комплекса **2.C1** ситуация обратная; <sup>e</sup> для **2.C1** и **2.TS1** первый атом Cl в формуле изотопного состава соответствует атому Cl1 на изображенных структурах, второй атом Cl соответствует атому Cl2; связь Si-Cl1 в **2.C1** немного длиннее, чем связь Si-Cl2.

Таблица 13. Рассчитанные методом B3LYP/6-31G(2df,p) частоты ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ) и абсолютные ИК-интенсивности ( $I/\text{км моль}^{-1}$ ) фундаментальных колебаний SiCl<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>HD и соответствующие колебания комплексов между ними состава 1 : 1.

| Колебательная мода                                     | SiCl <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> HD | <br>2.C1 (C <sub>1</sub> ) |               | <br>2.C1 (C <sub>1</sub> ) |               | <br>2.C2 (C <sub>s</sub> ) |               | <br>2.C2 (C <sub>s</sub> ) |               | <br>2.C3 (C <sub>1</sub> ) |               | <br>2.TS1 (C <sub>1</sub> ) |               | <br>2.TS1 (C <sub>1</sub> ) |               |
|--|-------------------|-------------------|---|---------------|--|---------------|---|---------------|---|---------------|---|---------------|--|---------------|--|---------------|
|  | $\nu$ (I)         | $\nu$ (I)         | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^a$ | $\nu$ (I)  | $\Delta\nu^a$ | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^a$ | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^a$ | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^a$ | $\nu$ (I)  | $\Delta\nu^a$ | $\nu$ (I)  | $\Delta\nu^a$ |
| $\nu(\text{C-H})$                                      |                   | 3512 (39)         | 3513 (40)   | 0             | 3501 (80)  | -11           | 3500 (53)   | -12           | 3501 (49)   | -12           | 3502 (47)   | -10           | 3503 (46)  | -9            | 3501 (48)  | -11           |
| $\nu(\text{C-D})$                                      |                   | 2707 (30)         | 2700 (50)   | -6            | 2706 (40)  | -1            | 2696 (40)   | -11           | 2695 (40)   | -12           | 2697 (38)   | -10           | 2696 (39)  | -11           | 2698 (37)  | -9            |
| $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$                          |                   | 1938 (2)          | 1934 (7)  | -4            | 1936 (0)   | -1            | 1920 (17)   | -17           | 1921 (18)   | -17           | 1923 (17)   | -14           | 1923 (17)  | -15           | 1923 (17)  | -15           |
| $\delta_{\text{syn}}(\text{C-H/D})^b$                  |                   | 717 (60)          | 717 (56)<br>714 (58)  | 0<br>-3       | 732 (49)<br>725 (54)   | 15<br>8       | 750 (83)<br>716 (55)  | 34<br>-1      | 750 (86)<br>726 (52)  | 34<br>9       | 746 (90)<br>720 (56)  | 29<br>3       | 744 (92)<br>723 (54)   | 28<br>6       | 748 (89)<br>718 (55)   | 31<br>1       |
| $\delta_{\text{anti}}(\text{C-H/D})^b$                 |                   | 481 (3)           | 486 (1)<br>481 (39)   | 5<br>0        | 478 (37)<br>478 (4)  | -2<br>-3      | 544 (13)<br>507 (7)   | 64<br>27      | 541 (11)<br>500 (8)   | 60<br>20      | 536 (13)<br>501 (9)   | 55<br>21      | 537 (12)<br>500 (14)   | 57<br>19      | 537 (14)<br>502 (6)  | 57<br>22      |
| $\nu_s(^{28}\text{Si}-^{35}\text{Cl})$                 | 503 (83)          |                   | 503 (103)   | 0             | 501 (104)  | -2            | 487 (75)  | -15           | 486 (76)  | -16           | 488 (75)  | -15           | 487.8 (76)   | -15           | 488.3 (81)   | -14           |
| $\nu_{\text{as}}(^{28}\text{Si}-^{35}\text{Cl})$       | 498 (194)         |                   | 499 (130)   | 2             | 491 (127)  | -7            | 476 (170)   | -22           | 476 (170)   | -22           | 475 (166)   | -23           | 474.4 (162)  | -23           | 474.5 (164)  | -23           |
| $\delta(^{35}\text{Cl}-^{28}\text{Si}-^{35}\text{Cl})$ | 191 (2)           |                   | 194 (2)   | 2             | 191 (2)  | 0             | 193 (1)   | 2             | 193 (1)   | 2             | 188 (1)   | -3            | 188 (1)  | -3            | 188 (1)  | -3            |

<sup>a</sup>  $\Delta\nu = \nu(\text{комплекс}) - \nu(\text{реагент})$ ; <sup>b</sup> высокочастотное колебание в комплексах и **2.TS1** – в плоскости, ортогональной плоскости SiCl<sub>2</sub>-фрагмента, низкочастотное колебание – в плоскости, параллельной плоскости SiCl<sub>2</sub>-фрагмента за исключением комплекса **2.C1** с SiCl<sub>2</sub>, координированным по атому H, для которого высокочастотное колебание происходит в плоскости, параллельной плоскости SiCl<sub>2</sub>-фрагмента, а низкочастотное - в плоскости, ортогональной плоскости SiCl<sub>2</sub>-фрагмента.

Таблица 14. Рассчитанные методом B3LYP/6-31G(2df,p) частоты ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ) и абсолютные ИК-интенсивности ( $I/\text{км моль}^{-1}$ ) фундаментальных колебаний  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{D}_2$  и соответствующие колебания комплексов между ними состава 1 : 1.

| Колебательная мода                                     | $\text{SiCl}_2$ | $\text{C}_2\text{D}_2$ | <br>2.C1 ( $C_1$ ) |               | <br>2.C2 ( $C_s$ ) |               | <br>2.C3 ( $C_s$ ) |               | <br>2.TS1 ( $C_1$ ) |               |
|--|-----------------|------------------------|---|---------------|---|---------------|---|---------------|--|---------------|
|  | $\nu$ (I)       | $\nu$ (I)              | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^a$ | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^a$ | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^a$ | $\nu$ (I)  | $\Delta\nu^a$ |
| $\nu_s(\text{C-D})$                                    |                 | 2848 (0)               | 2845 (1)  | -3            | 2835 (2)  | -13           | 2837 (3)  | -11           | 2837 (3)   | -11           |
| $\nu_{as}(\text{C-D})$                                 |                 | 2537 (49)              | 2532 (74)   | -4            | 2529 (62)   | -8            | 2530 (57)   | -7            | 2530 (57)  | -7            |
| $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$                          |                 | 1837 (0)               | 1834 (2)  | -3            | 1821 (15)   | -16           | 1824 (14)   | -13           | 1823 (14)  | -14           |
| $\delta_s(\text{C-D})^b$                               |                 | 584 (44)               | 591 (38)  | 6             | 601 (70)  | 16            | 600 (73)  | 15            | 599 (73)   | 15            |
|  |                 |                        | 587 (51)  | 3             | 585 (45)  | 1             | 584 (47)  | 0             | 585 (45)   | 0             |
| $\delta_{as}(\text{C-D})^c$                            |                 | 459 (0)                | 460 (9)   | 1             | 524 (4)   | 64            | 516 (7)   | 57            | 518 (6)  | 59            |
|  |                 |                        | 460 (0)   | 0             | 484 (0)   | 24            | 481 (1)   | 22            | 481 (1)  | 21            |
| $\nu_s(^{28}\text{Si}-^{35}\text{Cl})$                 | 503 (83)        |                        | 499 (95)  | -4            | 486 (74)  | -16           | 488 (78)  | -15           | 488.1 (83)   | -15           |
| $\nu_{as}(^{28}\text{Si}-^{35}\text{Cl})$              | 498 (194)       |                        | 492 (154)   | -6            | 476 (170)   | -22           | 474 (161)   | -24           | 473.9 (159)  | -24           |
| $\delta(^{35}\text{Cl}-^{28}\text{Si}-^{35}\text{Cl})$ | 191 (2)         |                        | 191 (2)   | 0             | 193 (1)   | 2             | 188 (1)   | -3            | 188 (1)  | -3            |

<sup>a</sup>  $\Delta\nu = \nu(\text{комплекс}) - \nu(\text{реагент})$ ; <sup>b</sup> высокочастотное колебание в комплексах и **2.TS1** – в плоскости, ортогональной плоскости  $\text{SiCl}_2$ -фрагмента, низкочастотное колебание – в плоскости, параллельной плоскости  $\text{SiCl}_2$ -фрагмента; <sup>c</sup> для комплексов **2.C2** и **2.C3** и переходного состояния **2.TS1**, высокочастотное колебание в комплексах и **2.TS1** – в плоскости, ортогональной плоскости  $\text{SiCl}_2$ -фрагмента, низкочастотное колебание – в плоскости, параллельной плоскости  $\text{SiCl}_2$ -фрагмента; для комплекса **2.C1** ситуация обратная.

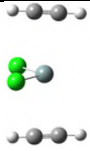
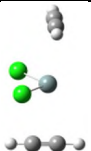
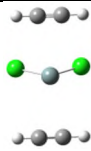
Таблица 15. Рассчитанные методом M06-2X/cc-pVTZ с учетом поправки ошибки суперпозиции базисов частоты ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ) и абсолютные ИК-интенсивности ( $I/\text{км моль}^{-1}$ ) фундаментальных колебаний  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{D}_2$  и соответствующие колебания комплексов между ними состава 1 : 1.<sup>a</sup>

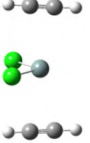
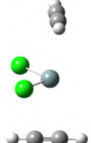
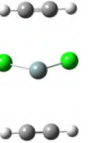
| Колебательная мода                                     | $\text{SiCl}_2$  | $\text{C}_2\text{H}_2$ | 2.C1 ( $\text{C}_s$ ) |               | 2.C2 ( $\text{C}_s$ ) |               | 2.C3 ( $\text{C}_s$ ) |               | 2.TS1 ( $\text{C}_i$ ) |               |
|--|--|------------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|------------------------|---------------|
|  | $\Delta E_0 = \Delta E + \text{ZPE}^b / \text{ккал моль}^{-1}$ |                        | -0.75                 |               | -4.03                 |               | -3.96                 |               | -3.87                  |               |
|  | $\nu$ (I)  | $\nu$ (I)              | $\nu$ (I)             | $\Delta\nu^c$ | $\nu$ (I)             | $\Delta\nu^c$ | $\nu$ (I)             | $\Delta\nu^c$ | $\nu$ (I)              | $\Delta\nu^c$ |
| $\nu_s(\text{C-H})$                                    |  | 3541 (0)               | 3534 (1)              | -7            | 3526 (1)              | -15           | 3528 (0)              | -13           | 3530 (0)               | -11           |
| $\nu_{as}(\text{C-H})$                                 |  | 3429 (92)              | 3419 (150)            | -10           | 3414 (118)            | -15           | 3416 (108)            | -13           | 3418 (111)             | -11           |
| $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$                          |  | 2105 (0)               | 2103 (2)              | -2            | 2089 (9)              | -16           | 2092 (8)              | -13           | 2093 (8)               | -12           |
| $\delta_s(\text{C-H})^d$                               |  | 790 (96)               | 798 (77)              | 8             | 816 (134)             | 26            | 811 (130)             | 21            | 813 (137)              | 24            |
|  |  | 790 (96)               | 794 (83)              | 4             | 794 (82)              | 5             | 792 (92)              | 2             | 791 (83)               | 2             |
| $\delta_{as}(\text{C-H})^d$                            |  | 705 (0)                | 710 (3)               | 5             | 723 (0)               | 18            | 721 (0)               | 16            | 723 (0)                | 17            |
|  |  | 705 (0)                | 708 (1)               | 3             | 704 (1)               | -1            | 703 (0)               | -2            | 703 (1)                | -2            |
| $\nu_s(^{28}\text{Si}-^{35}\text{Cl})$                 | 518 (94)   |                        | 519 (105)             | 1             | 506 (80)              | -12           | 509 (85)              | -9            | 510 (91)               | -8            |
| $\nu_{as}(^{28}\text{Si}-^{35}\text{Cl})$              | 508 (210)  |                        | 505 (188)             | -3            | 489 (182)             | -19           | 492 (177)             | -17           | 490 (174)              | -19           |
| $\delta(^{35}\text{Cl}-^{28}\text{Si}-^{35}\text{Cl})$ | 199 (2)  |                        | 202 (3)               | 3             | 204 (2)               | 5             | 195 (1)               | -3            | 198 (1)                | -1            |

<sup>a</sup> отличия от частот и ИК-интенсивностей, рассчитанных без учета поправки ошибки суперпозиции базисов, малы; <sup>b</sup> относительные энергии (относительно  $\text{SiCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ ), полученные методом M06-2X/cc-pVTZ с учетом поправки ошибки суперпозиции базисов; <sup>c</sup>  $\Delta\nu = \nu(\text{комплекс}) - \nu(\text{реагент})$ ; <sup>d</sup> высокочастотное колебание в комплексах и **2.TS1** – в плоскости, ортогональной плоскости  $\text{SiCl}_2$ -фрагмента, низкочастотное колебание – в плоскости, параллельной плоскости  $\text{SiCl}_2$ -фрагмента.



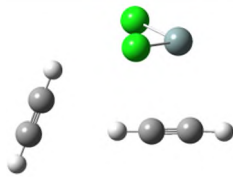
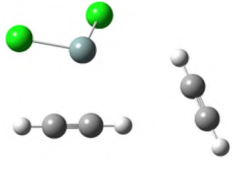
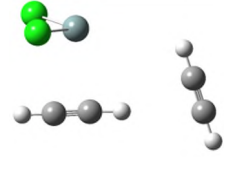
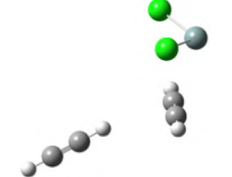
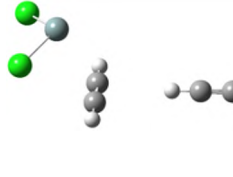
Таблица 16. Рассчитанные методом B3LYP/6-31G(2df,p) частоты ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ) и абсолютные ИК-интенсивности ( $I/\text{км моль}^{-1}$ ) фундаментальных колебаний  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  и соответствующие колебания комплексов между ними состава 1 : 2 с  $\text{SiCl}_2$ , координированным по тройным связям каждой из молекул  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

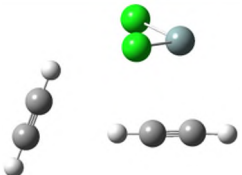
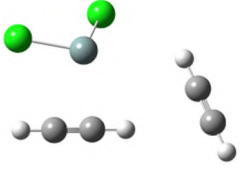
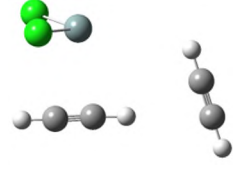
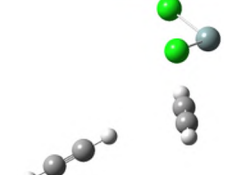
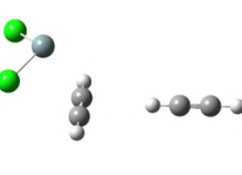
| Колебательная мода   | $\text{SiCl}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_2$ |  2.C4 ( $C_{2v}$ ) |               |  2.C5 ( $C_s$ ) |               |  2.C6 ( $C_{2v}$ ) |               |
|--|-----------------|------------------------|---|---------------|--|---------------|---|---------------|
|  |                 |                        | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^b$ | $\nu$ (I)  | $\Delta\nu^b$ | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^b$ |
| $\Delta E_0 = \Delta E + \text{ZPE}^a / \text{ккал моль}^{-1}$ |                 |                        | -5.73   |               | -5.73  |               | -5.70   |               |
| $\nu_s(\text{C-H})$  |                 | 3557 (0)               | 3550 (0)<br>3550 (1)  | -7<br>-8      | 3550 (0)<br>3549 (0)   | -7<br>-8      | 3550 (0)<br>3550 (0)  | -7<br>-7      |
| $\nu_{as}(\text{C-H})$   |                 | 3455 (91)              | 3449 (211)<br>3448 (0)  | -6<br>-7      | 3449 (101)<br>3448 (109)   | -6<br>-7      | 3449 (202)<br>3449 (0)  | -6<br>-6      |
| $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$                                  |                 | 2079 (0)               | 2065 (0)<br>2064 (32)   | -14<br>-15    | 2066 (10)<br>2063 (23)   | -13<br>-16    | 2066 (1)<br>2065 (31)   | -13<br>-14    |
| $\delta_s(\text{C-H})$   |                 | 796 (82)               | 812 (0)   | 16            | 812 (16)   | 16            | 811 (9)   | 16            |
|  |                 |                        | 808 (256)   | 12            | 808 (231)  | 12            | 808 (229)   | 12            |
|  |                 |                        | 795 (142)   | -1            | 795 (70)   | -1            | 794 (136)   | -1            |
|  |                 |                        | 794 (0)   | -2            | 794 (88)   | -2            | 793 (40)  | -3            |
| $\delta_{as}(\text{C-H})$                                      |                 | 551 (0)                | 623 (0)   | 72            | 624 (0)  | 74            | 615 (0)   | 64            |
|  |                 |                        | 621 (0)   | 70            | 612 (0)  | 62            | 613 (0)   | 62            |
|  |                 |                        | 571 (0)   | 21            | 573 (0)  | 22            | 571 (0)   | 20            |
|  |                 |                        | 571 (0)   | 20            | 571 (0)  | 20            | 571 (0)   | 20            |

| Колебательная мода                                 | SiCl <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | <br>2.C4 (C <sub>2v</sub> ) |           | <br>2.C5 (C <sub>s</sub> ) |               | <br>2.C6 (C <sub>2v</sub> ) |               |
|--|-------------------|-------------------------------|--|-----------|---|---------------|--|---------------|
|  |                   |                               | $\nu$ (I)  | $\nu$ (I) | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^b$ | $\nu$ (I)  | $\Delta\nu^b$ |
| <b><math>\nu_s(\text{Si-Cl})</math></b>            |                   |                               |  |           |   |               |  |               |
| <sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub>     | 503 (83)          |                               | 480 (66)   | -22       | 480 (70)  | -23           | 480 (74)   | -23           |
| <sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl | 501 (103)         |                               |  |           | 478 (71)  | -23           |  |               |
| <sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sup>35</sup> Cl | -                 |                               |  |           | -   | -             |  |               |
| <sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>     | 497 (82)          |                               |  |           | 474 (68)  | -22           |  |               |
| <b><math>\nu_{as}(\text{Si-Cl})</math></b>         |                   |                               |  |           |   |               |  |               |
| <sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub>     | 498 (194)         |                               | 464 (160)  | -33       | 463 (155)   | -35           | 462 (150)  | -36           |
| <sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl | 494 (172)         |                               |  |           | 460 (151)   | -33           |  |               |
| <sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sup>35</sup> Cl | -                 |                               |  |           | -   | -             |  |               |
| <sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>     | 492 (190)         |                               |  |           | 458 (151)   | -34           |  |               |
| <b><math>\delta(\text{Cl-Si-Cl})</math></b>        |                   |                               |  |           |   |               |  |               |
| <sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub>     | 191 (2)           |                               | 192 (0)  | 1         | 189 (1)   | -2            | 185 (0)  | -6            |
| <sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl | 189 (1)           |                               |  |           | 187 (1)   | -2            |  |               |
| <sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sup>35</sup> Cl | -                 |                               |  |           | -   | -             |  |               |
| <sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>     | 187 (1)           |                               |  |           | 184 (1)   | -2            |  |               |

<sup>a</sup> Рассчитанные методом G4(MP2) относительные энергии (относительно SiCl<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); <sup>b</sup>  $\Delta\nu = \nu(\text{комплекс}) - \nu(\text{регент})$ .

Таблица 17. Рассчитанные методом B3LYP/6-31G(2df,p) частоты ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ) и абсолютные ИК-интенсивности ( $I/\text{км моль}^{-1}$ ) фундаментальных колебаний  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  и соответствующие колебания комплексов между ними состава 1 : 2 с  $\text{SiCl}_2$ , координированным по тройной связи одной из молекул  $\text{C}_2\text{H}_2$  в димере.

| Колебательная мода   | $\text{SiCl}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_2$ |  |                       |  |                       |  |                       |  |                     |  |                      |
|--|-----------------|------------------------|---|-----------------------|---|-----------------------|---|-----------------------|---|---------------------|---|----------------------|
|  |                 |                        | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^b$         | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^b$         | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^b$         | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^b$       | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^b$        |
| $\Delta E_0 = \Delta E + \text{ZPE}^a / \text{ккал моль}^{-1}$ |                 |                        | -5.60   |                       | -5.18   |                       | -4.76   |                       | -3.84   |                     | -3.82   |                      |
| $\nu_s(\text{C-H})$  |                 | 3557 (0)               | 3546 (1)<br>3520 (1)  | -12<br>-37            | 3544 (1)<br>3526 (0)  | -14<br>-31            | 3548 (0)<br>3523 (1)  | -9<br>-35             | 3549 (2)<br>3543 (0)  | -8<br>-14           | 3547 (3)<br>3543 (0)  | -10<br>-14           |
| $\nu_{as}(\text{C-H})$   |                 | 3455 (91)              | 3442 (121)<br>3396 (277)  | -14<br>-59            | 3439 (125)<br>3404 (244)  | -16<br>-51            | 3445 (105)<br>3401 (278)  | -10<br>-54            | 3443 (169)<br>3442 (113)  | -12<br>-13          | 3442 (113)<br>3441 (184)  | -14<br>-14           |
| $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$                                  |                 | 2079 (0)               | 2070 (0)<br>2045 (27)   | -9<br>-34             | 2069 (1)<br>2049 (22)   | -10<br>-30            | 2071 (1)<br>2046 (26)   | -8<br>-33             | 2076 (2)<br>2060 (13)   | -3<br>-19           | 2076 (3)<br>2060 (12)   | -3<br>-19            |
| $\delta_s(\text{C-H})$   |                 | 796 (82)               | 866 (82)<br>820 (91)<br>815 (116)<br>798 (38)                                     | 70<br>24<br>19<br>2   | 855 (107)<br>824 (86)<br>813 (117)<br>805 (49)                                      | 59<br>28<br>17<br>9   | 864 (85)<br>815 (100)<br>804 (126)<br>798 (32)                                      | 68<br>19<br>8<br>2    | 817 (61)<br>816 (142)<br>805 (99)<br>797 (44)                                       | 21<br>20<br>9<br>1  | 818 (61)<br>815 (180)<br>805 (8)<br>801 (97)  | 22<br>19<br>9<br>5   |
| $\delta_{as}(\text{C-H})$                                      |                 | 551 (0)                | 682 (12)<br>598 (1)<br>586 (5)<br>579 (0)   | 131<br>48<br>35<br>28 | 668 (10)<br>603 (1)<br>595 (3)<br>579 (1)   | 117<br>52<br>44<br>29 | 678 (13)<br>591 (1)<br>588 (1)<br>571 (0)   | 127<br>40<br>37<br>20 | 628 (0)<br>586 (0)<br>565 (2)<br>551 (2)  | 78<br>36<br>14<br>1 | 628 (0)<br>587 (0)<br>563 (2)<br>547 (1)  | 77<br>36<br>13<br>-4 |

| Колебательная мода                           | SiCl <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> |  |                        |  |                         |  |               |  |               |  |               |
|--|-------------------|-------------------------------|---|------------------------|---|-------------------------|---|---------------|---|---------------|---|---------------|
|  |                   |                               | 2.C7 (C <sub>1</sub> )  | 2.C8 (C <sub>1</sub> ) | 2.C9 (C <sub>1</sub> )  | 2.C10 (C <sub>1</sub> ) | 2.C11 (C <sub>1</sub> )   |               |   |               |   |               |
|  | $\nu$ (I)         | $\nu$ (I)                     | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^b$          | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^b$           | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^b$ | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^b$ | $\nu$ (I)   | $\Delta\nu^b$ |
| <b><math>\nu_s(\text{Si-Cl})</math></b>      |                   |                               |   |                        |   |                         |   |               |   |               |   |               |
| $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$             | 503 (83)          |                               | 482 (81)  | -21                    | 481 (83)  | -21                     | 486 (86)  | -17           | 491 (77)  | -12           | 491 (83)  | -12           |
| $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ | 501 (103)         |                               | 480 (85)  | -21                    | 478 (77)  | -23                     |   |               |   |               |   |               |
| $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ | -                 |                               | 479 (79)  | -22                    | 480 (90)  | -21                     |   |               |   |               |   |               |
| $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$             | 497 (82)          |                               | 477 (79)  | -20                    | 476 (81)  | -21                     |   |               |   |               |   |               |
| <b><math>\nu_{as}(\text{Si-Cl})</math></b>   |                   |                               |   |                        |   |                         |   |               |   |               |   |               |
| $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$             | 498 (194)         |                               | 467 (157)   | -31                    | 465 (174)   | -33                     | 474 (169)   | -23           | 479 (167)   | -19           | 479 (169)   | -19           |
| $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ | 494 (172)         |                               | 463 (150)   | -30                    | 463 (177)   | -31                     |   |               |   |               |   |               |
| $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ | -                 |                               | 464 (156)   | -29                    | 461 (165)   | -33                     |   |               |   |               |   |               |
| $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$             | 492 (190)         |                               | 462 (154)   | -31                    | 460 (170)   | -33                     |   |               |   |               |   |               |
| <b><math>\delta(\text{Cl-Si-Cl})</math></b>  |                   |                               |   |                        |   |                         |   |               |   |               |   |               |
| $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$             | 191 (2)           |                               | 198 (3)   | 7                      | 189 (1)   | -2                      | 197 (2)   | 6             | 188 (1)   | -3            | 188 (1)   | -3            |
| $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ | 189 (1)           |                               | 196 (3)   | 7                      | 187 (1)   | -2                      |   |               |   |               |   |               |
| $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ | -                 |                               | 196 (3)   | 7                      | 187 (1)   | -2                      |   |               |   |               |   |               |
| $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$             | 187 (1)           |                               | 194 (3)   | 7                      | 185 (1)   | -1                      |   |               |   |               |   |               |

<sup>a</sup> Рассчитанные методом G4(MP2) относительные энергии (относительно SiCl<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); <sup>b</sup>  $\Delta\nu = \nu(\text{комплекс}) - \nu(\text{реагент})$ .

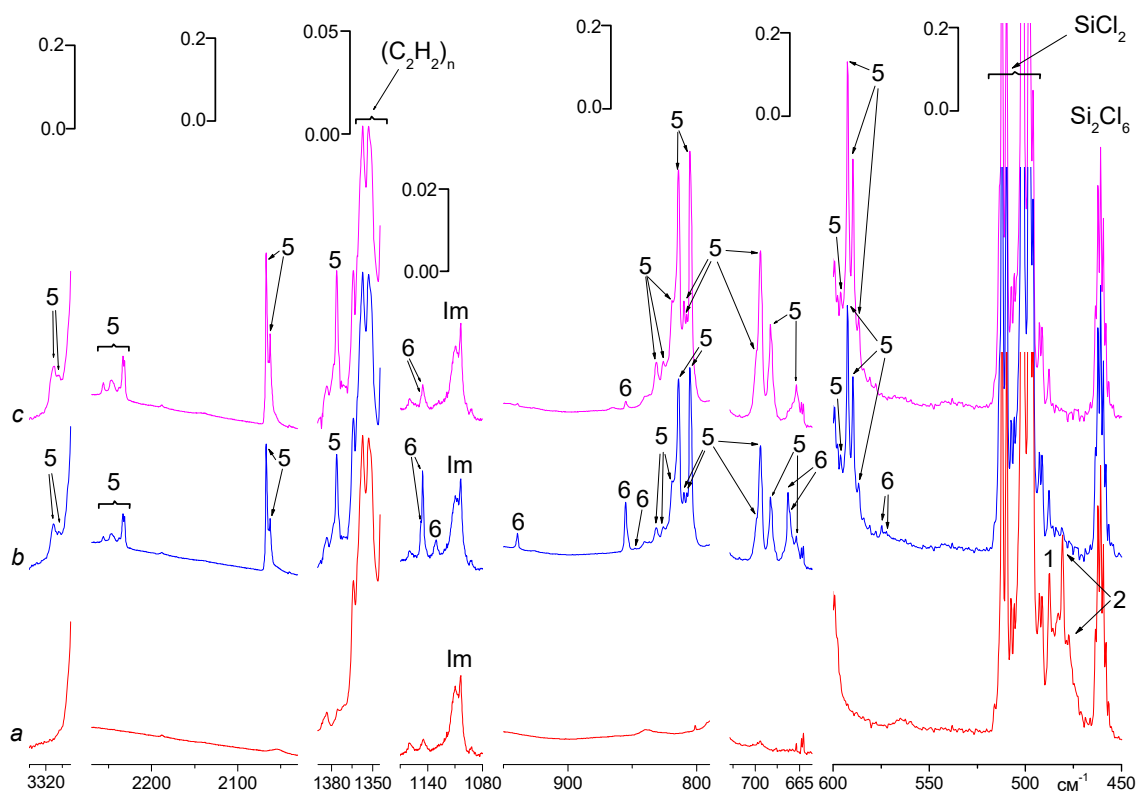


Рисунок 30. Появление и эволюция полос дихлорсилилацетилена **2.5** и дихлорсилирена **2.6** при фотолизе: ИК-спектр матрицы с соотношением  $\text{SiCl}_2/\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar} = 2.4 : 11 : 1000$  (a); ИК-спектр этой же матрицы после фотолиза светом с  $\lambda > 280$  нм 65 мин (b); ИК-спектр этой же матрицы после дополнительного фотолиза светом с  $\lambda > 230 - 1000$  нм 180 мин (c).  $\text{SiCl}_2$  генерирован из  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . Полосы, отмеченные цифрами 1, 2, 5, 6, относятся к комплексам **2.1** и **2.2**, дихлорсилилацетилену **2.5** и дихлорсилирену **2.6**. Полосы Im принадлежат примеси в предшественнике.

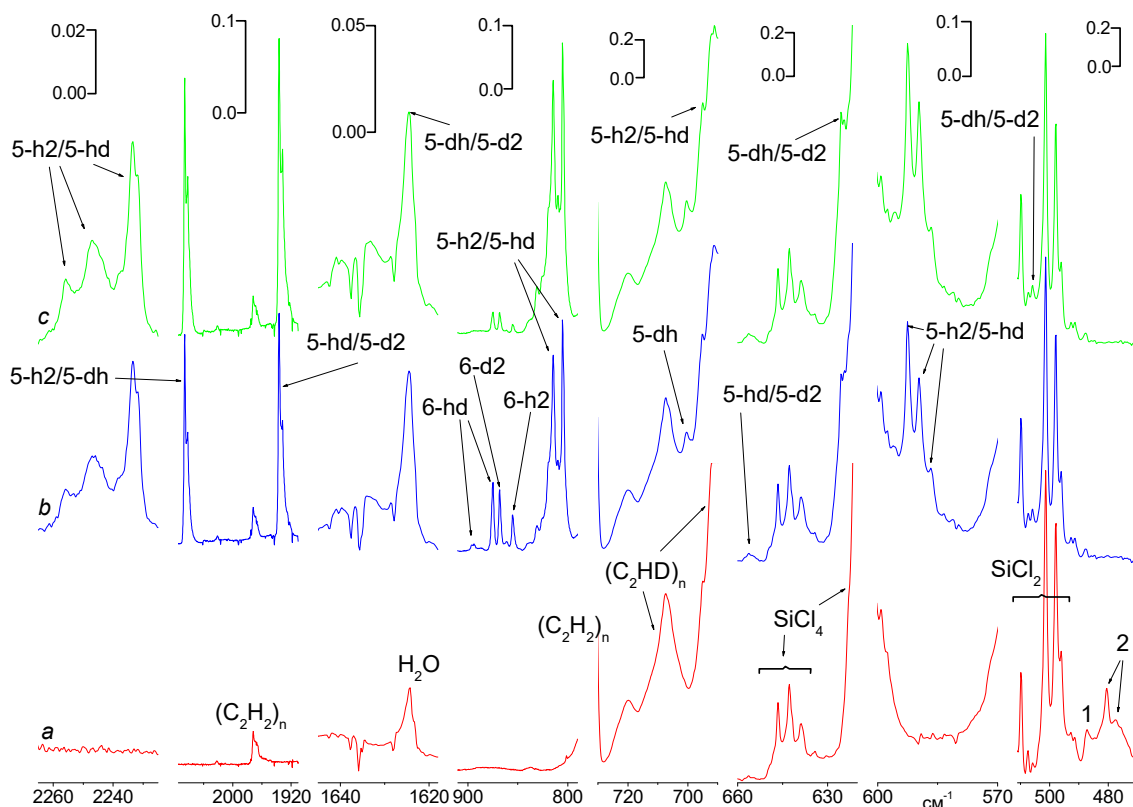


Рисунок 31. Появление и эволюция полос дихлорсилилацетилена **2.5** и дихлорсилирена **2.6** с различной степенью дейтерирования при фотолизе: ИК-спектр матрицы с соотношением  $\text{SiCl}_2/(\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_2\text{HD}+\text{C}_2\text{D}_2)/\text{Ar} = 2 : 25 : 1000$  ( $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{HD}/\text{C}_2\text{D}_2 \sim 20 : 50 : 30$ ) после напыления (a); ИК-спектр той же матрицы после фотолиза светом с  $\lambda > 280$  нм 90 мин (b); ИК-спектр той же матрицы после дополнительного фотолиза светом с  $\lambda > 230 - 1000$  нм 85 мин (c).  $\text{SiCl}_2$  генерирован из  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . Полосы, отмеченные цифрами 1 и 2, относятся к комплексам **2.1** и **2.2**. Основные компоненты матрично-расщепленных полос  $\text{Cl}_2\text{HSiC}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{Cl}_2\text{HSiC}\equiv\text{CD}$ ,  $\text{Cl}_2\text{DSiC}\equiv\text{CH}$  и  $\text{Cl}_2\text{DSiC}\equiv\text{CD}$  отмечены символами 5-h2, 5-hd, 5-dh и 5-d2. Полосы *cyclo*- $\text{SiCl}_2\text{CHCH}$ , *cyclo*- $\text{SiCl}_2\text{CHCD}$  и *cyclo*- $\text{SiCl}_2\text{CDCD}$  отмечены символами 6-h2, 6-hd и 6-d2. Полосы дихлорсилилацетиленов и дихлорсилиренов отмечены только на одном из спектров b или c чтобы не загромождать рисунок.

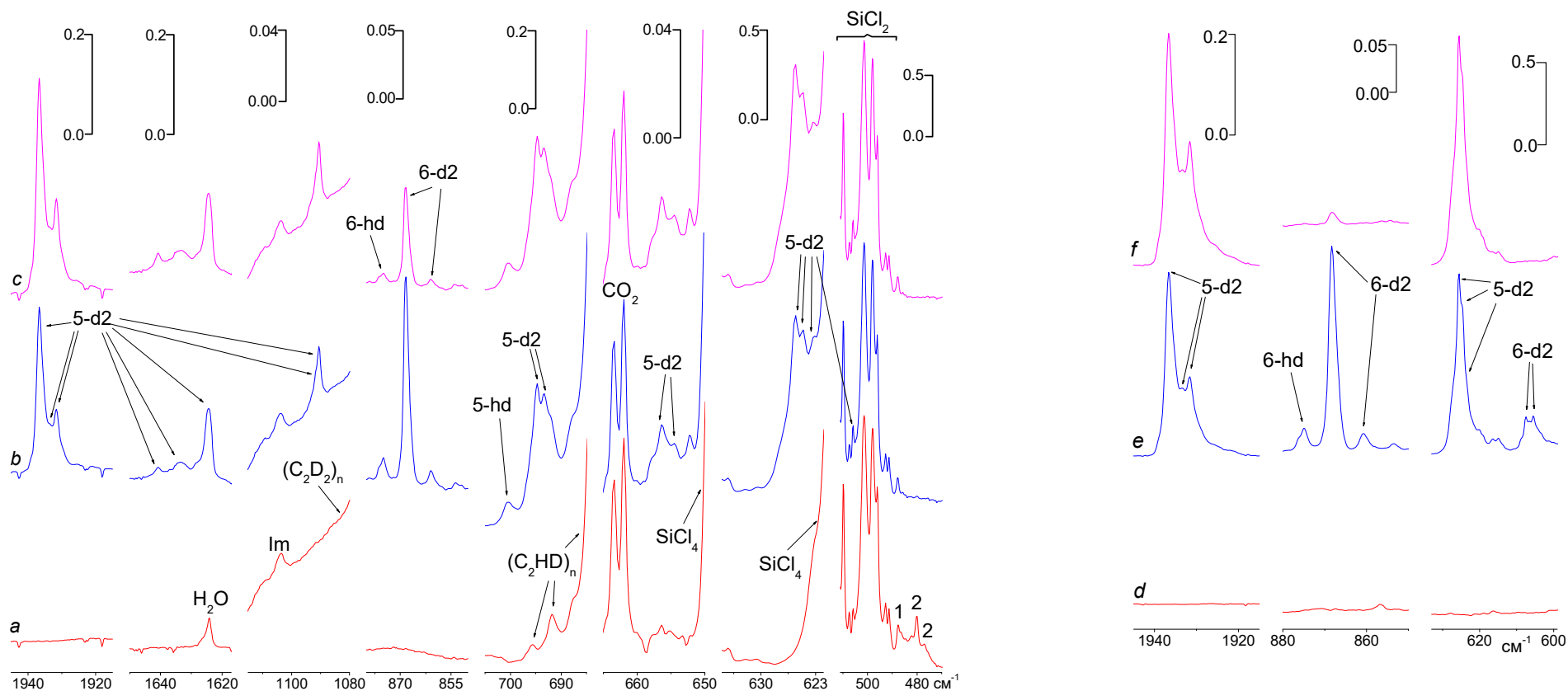


Рисунок 32. Появление и эволюция полос дейтерированных дихлорсилилацетилена **2.5-d2** и дихлорсилрена **2.6-d2** при фотолизе: ИК-спектры матрицы с соотношением  $\text{SiCl}_2/(\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_2\text{HD}+\text{C}_2\text{D}_2)/\text{Ar} = 2 : 5 : 1000$  ( $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{HD}/\text{C}_2\text{D}_2 \sim 1 : 18 : 81$ ,  $\text{SiCl}_2$  генерирован из  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ) после конденсации (a), после фотолиза светом с  $\lambda > 280$  нм 70 мин (b), после дополнительного фотолиза светом с  $\lambda > 230 - 1000$  нм 60 мин (c); ИК-спектры матрицы с соотношением  $\text{SiCl}_2/(\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_2\text{HD}+\text{C}_2\text{D}_2)/\text{Ar} = 1.7 : 13.7 : 1000$  ( $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{HD}/\text{C}_2\text{D}_2 \sim 1 : 18 : 81$ ,  $\text{SiCl}_2$  генерирован из SCP) после конденсации (d), после фотолиза светом с  $\lambda > 280$  нм 55 мин (e) и после дополнительного фотолиза светом с  $\lambda > 230 - 1000$  нм 70 мин (f). Полосы, отмеченные цифрами 1 и 2, относятся к комплексам **2.1** и **2.2**, полосы  $\text{Cl}_2\text{HSiC}\equiv\text{CD}$ ,  $\text{Cl}_2\text{DSiC}\equiv\text{CH}$  и  $\text{Cl}_2\text{DSiC}\equiv\text{CD}$  отмечены как 5-hd, 5-dh и 5-d2, полосы *cyclo*- $\text{SiCl}_2\text{CHCD}$  и *cyclo*- $\text{SiCl}_2\text{CDCD}$  отмечены как 6-hd и 6-d2.

Таблица 18. Экспериментально зарегистрированные полосы дихлорсилилацетилена 2.5 и его дейтеропроизводных 2.5-hd, 2.5-dh и 2.5-d2.

| Колебательная мода <sup>i</sup> | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SiC≡CH  |  | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SiC≡CD   |  | C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> SiC≡CH                                   |                                 | C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> SiC≡CD  |                                |
|---------------------------------|---|--|--|--|--|---------------------------------|---|--------------------------------|
|                                 | $\nu$ (J) <sup>a</sup>  | отогрев <sup>b</sup>                   | $\nu$ (J) <sup>a</sup>   | отогрев <sup>b</sup>                     | $\nu$ (J) <sup>a</sup>   | отогрев <sup>b</sup>            | $\nu$ (J) <sup>a</sup>  | отогрев <sup>b</sup>           |
| $\nu$ (C-H)                     | <u>3315.2</u> (16)<br>3312 пл   | dec                                    | -  |  |  |                                 | -   |                                |
| $\nu$ (Si-H)                    | 2256 ш <sup>c</sup><br>2247 ш <sup>c</sup><br>2237.7 пл<br><u>2233.6</u> (18)<br>2231.5 пл  | dec<br>dec<br>inc<br>inc<br>inc        | 2256 ш <sup>c</sup><br>2247 ш <sup>c</sup><br>2237.9 пл<br><u>2233.4</u> (14)<br>2231.6 пл   | dec<br>dec<br>inc<br>inc<br>inc          | -  |                                 | -   |                                |
| $\nu$ (Si-D)                    | -   |  | -  |  | <u>1624.4</u> (13)<br>1623.3 пл  | inc<br>inc                      | 1641 ш <sup>c</sup><br>1634 ш <sup>c</sup><br><u>1624.7</u> (28)<br>1623.3 пл | inc<br>inc                     |
| $\nu$ (C≡C)                     | <u>2066.6</u> (80)<br>2063.7 пл <sup>d</sup><br>2062.1 пл <sup>e</sup>  | dec<br>inc, 2060 ш пл                  | <u>1936.3</u> (71)<br>1933.3 пл <sup>d</sup><br>1931.6 пл <sup>c</sup>   | 1936.6<br>dec<br>inc<br>1928 пл, 1925 пл | <u>2066.4</u> (55)<br>2063.4 пл <sup>d</sup><br>2062.1 пл <sup>c</sup> | 2066.6<br>dec<br>inc, 2060 ш пл | <u>1936.8</u> (82)<br>1933.3 пл <sup>d</sup><br>1931.6 пл <sup>c</sup>        | dec<br>dec<br>1928 пл, 1924 пл |
| Комбинационная                  | <u>1376.2</u> (10)  |  | -  |  | -  |                                 | 1091.6 пл <sup>d</sup><br><u>1090.6</u> (6)                                   |                                |
| $\delta$ (Si-H) ip              | 831 ш <sup>c</sup><br>826 пл ш <sup>c</sup><br>819 пл <sup>c</sup><br>817.7 пл <sup>f</sup><br><u>814.4</u> (96)<br>809.9 пл <sup>c</sup> | dec<br>dec<br>dec<br>dec<br>inc<br>dec | 831 пл <sup>c</sup><br>826 пл <sup>c</sup><br>819 пл <sup>c</sup><br>817.5 пл <sup>f</sup><br><u>814.6</u> (87)<br>809.7 пл <sup>c</sup> | dec<br>dec<br>dec<br>dec<br>inc<br>dec   | -  |                                 | -   |                                |
| $\delta$ (Si-H) oop             | 807.7 пл <sup>c</sup><br><u>805.4</u> (100)   | dec<br>inc                             | 807.7 пл <sup>c</sup><br><u>805.2</u> (100)  | dec<br>inc                               | -  |                                 | -   |                                |
| $\delta$ (Si-D) oop             | -   |  | -  |  | <u>625.6</u> (100)<br>624.4 пл   |                                 | 628 пл <sup>f</sup><br><u>625.6</u> (100)<br>624.7 пл<br>623.4 пл             | dec<br>inc                     |



| Колебательная мода <sup>i</sup>  | Cl <sub>2</sub> HSiC≡CH   |  | Cl <sub>2</sub> HSiC≡CD                               |  | Cl <sub>2</sub> DSiC≡CH     |                      | Cl <sub>2</sub> DSiC≡CD                   |                      |
|--|---|--|---|--|-----------------------------|----------------------|---|----------------------|
|  | $\nu$ (I) <sup>a</sup>  | отогрев <sup>b</sup>                         | $\nu$ (I) <sup>a</sup>                                | отогрев <sup>b</sup>                     | $\nu$ (I) <sup>a</sup>      | отогрев <sup>b</sup> | $\nu$ (I) <sup>a</sup>                    | отогрев <sup>b</sup> |
| $\nu$ (Si-C)   | 703 пл <sup>f</sup><br>699.0 пл <sup>d</sup><br><b>695.9 (65)</b> | inc<br>dec                                   | 699 пл <sup>f</sup><br><b>695.8 (38)</b>              |  | <b>700.4 (33)</b>           |                      | <b>694.7 (52)</b><br>693.3 пл             |                      |
| $\delta$ (C-H) ip  | 691.6 пл <sup>f</sup><br><b>687.8 (43)</b>                        |  | -   |  | <i>скрыта</i>               |                      | -   |                      |
| $\delta$ (C-H) oop   | <b>667.6 (9)</b>  | 669  | -   |  | <b>667 (3)</b>              |                      | -   |                      |
| $\delta$ (C-D) oop <sup>g</sup>  | -   |  | <b>656 (6)</b>  |  | -                           |                      | <b>656.4 (4)</b><br>654.3 пл <sup>d</sup> |                      |
| $\nu_{as}$ (Si-Cl)<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> | 595.5 пл<br><b>592.4 (124)</b><br>589.7 (87)<br>586.7 (18)        | dec<br>dec, 591.1 пл<br>dec, 588.5 пл<br>dec | 595.5 пл<br><b>592.6 (96)</b><br>589.7 пл<br>586.6 пл | dec<br>dec, 591 пл<br>dec, 588 пл<br>dec |                             |                      |   |                      |
| $\nu_s$ (Si-Cl)<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub>  | <b>513.4 (58)<sup>h</sup></b>                                     |  | <i>скрыта</i>   |  | <b>506 (12)<sup>h</sup></b> |                      | <b>505.7 (22)<sup>h</sup></b>             |                      |

<sup>a</sup> Для основных компонент полос в скобках приведены относительные интенсивности, интенсивность одной из наиболее сильных полос, отвечающей колебанию  $\delta_{oop}$ (Si-H/D), взята за 100; <sup>b</sup> поведение при отогреве: dec = ослабление, inc = усиление; частоты, приведенные в этой колонке, отвечают полосам, возникающим при отогреве, или новым значениям максимумов полос после отогрева; <sup>c</sup> полоса не появляется, если матрица была отогрета перед фотолизом комплексов; <sup>d</sup> полоса более интенсивна, если матрица была отогрета перед фотолизом комплексов; <sup>e</sup> полоса менее интенсивна, если матрица была отогрета перед фотолизом комплексов; <sup>f</sup> полоса появляется только, если матрица была отогрета перед фотолизом комплексов; <sup>g</sup> предположительное отнесение; <sup>h</sup> данная полоса расщеплена на изотопах Cl, но другие компоненты изотопного расщепления закрыты полосами SiCl<sub>2</sub>; <sup>i</sup> ip – плоскостное колебание, oop – внеплоскостное колебание.

Таблица 19. Рассчитанные методом B3LYP/6-31G(2df,p) частоты и абсолютные ИК-интенсивности [ $\nu/\text{см}^{-1}$  ( $I/\text{км моль}^{-1}$ )] фундаментальных колебаний дихлорсилилацетилена 2.5 и его дейтеропроизводных.

| Колебательная мода <sup>a</sup>   | 2.5                     | 2.5-dh <sup>b</sup>     | 2.5-hd <sup>b</sup>     | 2.5-d2                  |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|   | Cl <sub>2</sub> HSiC≡CH | Cl <sub>2</sub> DSiC≡CH | Cl <sub>2</sub> HSiC≡CD | Cl <sub>2</sub> DSiC≡CD |
| $\nu(\text{C-H/D})$   | 3483 (49)               | 3483 (49)               | 2712 (3)                | 2712 (3)                |
| $\nu(\text{Si-H/D})$  | 2294 (67)               | 1651 (43)               | 2294 (66)               | 1651 (43)               |
| $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$   | 2168 (90)               | 2168 (91)               | 2016 (107)              | 2016 (108)              |
| $\delta(\text{Si-H/D})$ ip  | 830 (186)               | 592 (24)                | 829 (181)               | 595 (5)                 |
| $\delta(\text{Si-H/D})$ oop<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>     | 806 (155)               | 622 (239)               | 806 (148)               | 622 (240)               |
|   | 806 (155)               |                         |                         | 622 (237)               |
|   | 806 (156)               |                         |                         | 621 (234)               |
| $\delta(\text{C-H/D})$ ip   | 731 (36)                | 731 (38)                | 578 (12)                | 571 (28)                |
| $\delta(\text{C-H/D})$ oop  | 729 (33)                | 729 (43)                | 577 (40)                | 577 (21)                |
| $\nu(\text{Si-C})$  | 678 (93)                | 701 (218)               | 670 (94)                | 695 (220)               |
| $\nu_{\text{as}}(\text{Si-Cl})$<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> | 579 (148)               | 542 (15)                | 579 (125)               | 541 (14)                |
|   | 576 (147)               |                         |                         | 539 (15)                |
|   | 573 (146)               |                         |                         | 537 (17)                |
| $\nu_{\text{s}}(\text{Si-Cl})$<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>  | 502 (45)                | 493 (32)                | 500 (46)                | 493 (33)                |
|   | 498 (45)                |                         |                         | 489 (33)                |
|   | 495 (45)                |                         |                         | 486 (33)                |
| $\delta(\text{SiCC})$ ip<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>        | 348 (17)                | 344 (17)                | 339 (17)                | 336 (18)                |
|   | 347 (16)                |                         |                         | 335 (17)                |
|   | 346 (16)                |                         |                         | 335 (17)                |
| $\delta(\text{SiCC})$ oop   | 339 (8)                 | 337 (7)                 | 327 (9)                 | 325 (8)                 |
| $\delta(\text{ClSiCl})$<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>         | 184 (1)                 | 183 (1)                 | 182 (1)                 | 181 (1)                 |
|   | 182 (1)                 |                         |                         | 179 (1)                 |
|   | 180 (1)                 |                         |                         | 178 (1)                 |
| $\delta(\text{SiCC})$ ip  | 148 (3)                 | 147 (2)                 | 142 (2)                 | 140 (2)                 |
| $\delta(\text{SiCC})$ oop   | 111 (0)                 | 111 (0)                 | 105 (0)                 | 105 (0)                 |

<sup>a</sup> ip – плоскостное колебание, oop – внеплоскостное колебание; <sup>b</sup> частоты нормальных колебаний рассчитаны только для основных изотопов Si и Cl.

Таблица 20. Рассчитанные методом M06-2X/cc-pVTZ частоты и абсолютные ИК-интенсивности [ $\nu/\text{см}^{-1}$  ( $I/\text{км моль}^{-1}$ )] фундаментальных колебаний дихлорсилилацетилена 2.5 и его дейтеропроизводных.

| Колебательная мода <sup>a</sup> | 2.5  | 2.5-dh                                  | 2.5-hd                                  | 2.5-d2                                  |           |
|---------------------------------|--|---|---|---|-----------|
|                                 | $\text{Cl}_2\text{HSiC}\equiv\text{CH}$      | $\text{Cl}_2\text{DSiC}\equiv\text{CH}$ | $\text{Cl}_2\text{HSiC}\equiv\text{CD}$ | $\text{Cl}_2\text{DSiC}\equiv\text{CD}$ |           |
| $\nu(\text{C-H/D})$             | 3469 (49)                                    | 3469 (49)                               | 2716 (3)                                | 2716 (3)                                |           |
| $\nu(\text{Si-H/D})$            | 2352 (60)                                    | 1692 (40)                               | 2352 (60)                               | 1692 (40)                               |           |
| $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$   | 2197 (81)                                    | 2197 (82)                               | 2032 (100)                              | 2032 (101)                              |           |
| $\delta(\text{Si-H/D})$ ip      | 821 (184)                                    | 587 (26)                                | 820 (181)                               | 579 (29)                                |           |
| $\delta(\text{Si-H/D})$ oop     | $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$             | 813 (156)                               | 636 (264)                               | 813 (148)                               | 636 (248) |
|                                 | $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ | 813 (157)                               | 635 (261)                               | 813 (148)                               | 635 (244) |
|                                 | $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$             | 813 (157)                               | 633 (259)                               | 813 (148)                               | 634 (239) |
| $\delta(\text{C-H/D})$ ip       | 774 (36)                                     | 774 (34)                                | 613 (10)                                | 618 (4)                                 |           |
| $\delta(\text{C-H/D})$ oop      | 774 (28)                                     | 774 (37)                                | 615 (9)                                 | 614 (30)                                |           |
| $\nu(\text{Si-C})$              | 671 (112)                                    | 691 (239)                               | 664 (113)                               | 685 (238)                               |           |
| $\nu_{\text{as}}(\text{Si-Cl})$ | $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$             | 602 (158)                               | 557 (5)                                 | 602 (163)                               | 557 (4)   |
|                                 | $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ | 599 (157)                               | 555 (6)                                 | 599 (161)                               | 555 (6)   |
|                                 | $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$             | 596 (156)                               | 553 (8)                                 | 596 (160)                               | 553 (7)   |
| $\nu_{\text{s}}(\text{Si-Cl})$  | $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$             | 518 (47)                                | 511 (32)                                | 517 (47)                                | 510 (34)  |
|                                 | $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ | 515 (47)                                | 507 (33)                                | 513 (48)                                | 506 (34)  |
|                                 | $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$             | 512 (47)                                | 504 (33)                                | 510 (48)                                | 503 (34)  |
| $\delta(\text{SiCC})$ ip        | $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$             | 343 (24)                                | 340 (24)                                | 335 (24)                                | 332 (24)  |
|                                 | $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ | 342 (23)                                | 339 (23)                                | 334 (23)                                | 331 (23)  |
|                                 | $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$             | 341 (23)                                | 338 (23)                                | 333 (23)                                | 330 (23)  |
| $\delta(\text{SiCC})$ oop       | 333 (14)                                     | 331 (13)                                | 321 (15)                                | 319 (13)                                |           |
| $\delta(\text{ClSiCl})$         | $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$             | 184 (1)                                 | 183 (1)                                 | 182 (2)                                 | 182 (1)   |
|                                 | $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ | 182 (1)                                 | 181 (1)                                 | 180 (1)                                 | 180 (1)   |
|                                 | $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$             | 180 (1)                                 | 180 (1)                                 | 178 (1)                                 | 178 (1)   |
| $\delta(\text{SiCC})$ ip        | 140 (3)                                      | 138 (3)                                 | 134 (3)                                 | 132 (2)                                 |           |
| $\delta(\text{SiCC})$ oop       | 104 (1)                                      | 104 (1)                                 | 98 (1)                                  | 98 (1)                                  |           |

<sup>a</sup> ip – плоскостное колебание, oop – внеплоскостное колебание/

Таблица 21. Рассчитанные методом B3LYP/6-31G(2df,p) частоты и абсолютные ИК-интенсивности [ $\nu/\text{см}^{-1}$  ( $I/\text{км моль}^{-1}$ )] фундаментальных колебаний дихлорсилурена **2.6** и его дейтеропроизводных.

| Колебательная мода <sup>a</sup>  | 2.6                                       | 2.6-hd                    | 2.6-d2                              |
|--|---|---------------------------|-------------------------------------|
|  | c-Cl <sub>2</sub> SiCH=CH                 | c-Cl <sub>2</sub> SiCH=CD | c-Cl <sub>2</sub> SiCD=CD           |
| $\nu_s(\text{C-H/D})$  | 3206 (5)                                  | 3196 (6)                  | 2403 (1)                            |
| $\nu_{as}(\text{C-H/D})$   | 3185 (6)                                  | 2376 (2)                  | 2349 (2)                            |
| $\nu(\text{C=C})$  | 1491 (1)                                  | 1463 (0)                  | 1435 (0)                            |
| $\delta_{\text{rock}}(\text{C-H/D})$   | 1175 (24)                                 | 1124 (16)                 | 1019 (5)                            |
| $\delta_{\text{twist}}(\text{C-H/D})$  | 1022 (0)                                  | 943 (14)                  | 814 (0)                             |
| $\delta_{\text{scis}}(\text{C-H/D})^b$   | 964 (14)                                  | 818 (26)                  | 676 (8)                             |
| $\nu_s(\text{Si-C})$   | 866 (116)                                 | 886 (108)                 | 878 (125)                           |
| $\nu_{as}(\text{Si-C})^c$  | 747 (30)                                  | 655 (24)                  | 641 (28)                            |
| $\delta_{\text{wag}}(\text{C-H/D})+\nu_{as}(\text{Si-Cl})$<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> | 711.6 (172)<br>711.5 (171)<br>711.4 (169) | 630 (205)                 | 608 (226)<br>607 (225)<br>605 (223) |
| $\delta_{\text{wag}}(\text{C-H/D})+\nu_{as}(\text{Si-Cl})$<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> | 563 (85)<br>561 (85)<br>558 (85)          | 542 (23)                  | 512 (1)<br>511 (1)<br>509 (1)       |
| $\nu_s(\text{Si-Cl})$<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>                                      | 443 (25)<br>439 (25)<br>435 (25)          | 440 (24)                  | 438 (23)<br>434 (23)<br>430 (23)    |
| $\delta_{\text{wag}}(\text{SiCl}_2)$<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>                       | 247 (3)<br>247 (3)<br>246 (3)             | 243 (3)                   | 239 (3)<br>238 (3)<br>238 (3)       |
| $\delta_{\text{twist}}(\text{CSiC})$   | 230 (0)                                   | 223 (0)                   | 207 (0)                             |
| $\delta_{\text{rock}}(\text{Si-Cl})$<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>                       | 212 (2)<br>211 (1)<br>210 (1)             | 201 (1)                   | 199 (1)<br>197 (1)<br>196 (1)       |
| $\delta_{\text{scis}}(\text{Si-Cl})$<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>                       | 188 (3)<br>186 (3)<br>184 (3)             | 187 (3)                   | 187 (3)<br>185 (3)<br>183 (3)       |

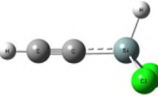
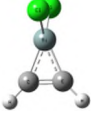
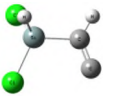
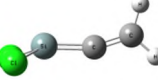
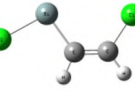
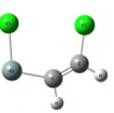
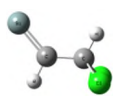
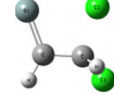
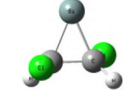
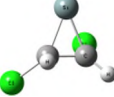
<sup>a</sup> Обозначения колебательных мод: s - симметричное, as - антисимметричное, rock - маятниковое, twist - крутильное, sciss - ножничное, wag - веерное; <sup>b</sup> В случае **6-hd** это колебание является смешанным и включает  $\nu_{as}(\text{Si-C})$  и  $\delta(\text{C-C-H})$ -ip колебания; <sup>c</sup> в случае **6-hd** это колебание является смешанным и включает  $\nu_{as}(\text{Si-C})$  и  $\delta(\text{C-C-D})$ -ip колебания.


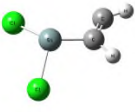
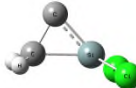
Таблица 22. Рассчитанные методом M06-2X/cc-pVTZ частоты и абсолютные ИК-интенсивности [ $\nu/\text{см}^{-1}$  ( $I/\text{км моль}^{-1}$ )] фундаментальных колебаний дихлорсилурена **2.6** и его дейтеропроизводных.

| Колебательная мода <sup>a</sup>  | 2.6                       | 2.6-hd                    | 2.6-d2                    |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
|  | c-Cl <sub>2</sub> SiCH=CH | c-Cl <sub>2</sub> SiCH=CD | c-Cl <sub>2</sub> SiCD=CD |
| $\nu_s(\text{C-H/D})$  | 3229 (1)                  | 3219 (2)                  | 2422 (0)                  |
| $\nu_{as}(\text{C-H/D})$   | 3208 (2)                  | 2395 (1)                  | 2367 (1)                  |
| $\nu(\text{C=C})$  | 1516 (3)                  | 1487 (2)                  | 1458 (2)                  |
| $\delta_{\text{rock}}(\text{C-H/D})$   | 1175 (23)                 | 1124 (15)                 | 1026 (4)                  |
| $\delta_{\text{twist}}(\text{C-H/D})$  | 1013 (0)                  | 934 (16)                  | 808 (0)                   |
| $\delta_{\text{scis}}(\text{C-H/D})^b$   | 955 (31)                  | 819 (21)                  | 666 (7)                   |
| $\nu_s(\text{Si-C})$   | 880 (109)                 | 903 (127)                 | 897 (136)                 |
| $\nu_{as}(\text{Si-C})^c$  | 759 (34)                  | 656 (26)                  | 646 (32)                  |
| $\delta_{\text{wag}}(\text{C-H/D})+\nu_{as}(\text{Si-Cl})$<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> | 695.6 (226)               | 632 (252)                 | 620 (245)                 |
|  | 695.3 (223)               | 631 (251)                 | 618 (245)                 |
|  | 695.0 (221)               | 629 (249)                 | 616 (244)                 |
| $\delta_{\text{wag}}(\text{C-H/D})+\nu_{as}(\text{Si-Cl})$<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> | 582 (62)                  | 548 (1)                   | 509 (6)                   |
|  | 580 (63)                  | 547 (1)                   | 508 (5)                   |
|  | 577 (64)                  | 545 (2)                   | 507 (4)                   |
| $\nu_s(\text{Si-Cl})$<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>                                      | 461 (26)                  | 458 (25)                  | 455 (24)                  |
|  | 456 (26)                  | 454 (25)                  | 451 (24)                  |
|  | 452 (26)                  | 450 (25)                  | 447 (24)                  |
| $\delta_{\text{wag}}(\text{SiCl}_2)$<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>                       | 246 (4)                   | 242 (4)                   | 238 (4)                   |
|  | 245 (4)                   | 241 (4)                   | 237 (4)                   |
|  | 245 (4)                   | 241 (4)                   | 237 (4)                   |
| $\delta_{\text{twist}}(\text{CSiC})$   | 231 (0)                   | 223 (0)                   | 207 (0)                   |
| $\delta_{\text{rock}}(\text{Si-Cl})$<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>                       | 208 (2)                   | 198 (1)                   | 195 (1)                   |
|  | 207 (2)                   | 197 (1)                   | 194 (1)                   |
|  | 206 (2)                   | 196 (1)                   | 193 (1)                   |
| $\delta_{\text{scis}}(\text{Si-Cl})$<br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub><br><sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl<br><sup>28</sup> Si <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>                       | 188 (4)                   | 188 (4)                   | 187 (4)                   |
|  | 186 (4)                   | 186 (4)                   | 185 (4)                   |
|  | 184 (4)                   | 184 (4)                   | 183 (4)                   |

<sup>a</sup> Обозначения колебательных мод: s - симметричное, as - антисимметричное, rock - маятниковое, twist - крутильное, sciss - ножничное, wag - веерное; <sup>b</sup> В случае **6-hd** это колебание является смешанным и включает  $\nu_{as}(\text{Si-C})$  и  $\delta(\text{C-C-H})$ -ip колебания; <sup>c</sup> в случае **6-hd** это колебание является смешанным и включает  $\nu_{as}(\text{Si-C})$  и  $\delta(\text{C-C-D})$ -ip колебания.

Таблица 23. Рассчитанные методом B3LYP/6-31G (2df,p) частоты и абсолютные ИК-интенсивности [ $\nu/\text{см}^{-1}$  (I/км моль $^{-1}$ )] фундаментальных колебаний найденных в расчетах изомеров состава  $\text{SiCl}_2\text{C}_2\text{H}_2$ .

| <br>2.5 ( $C_s$ ) | <br>2.6 ( $C_{2v}$ ) | <br>2.8 ( $C_1$ ) | <br>2.9 ( $C_s$ ) | <br>2.10-trans<br>( $C_s$ ) | <br>2.10-cis ( $C_s$ ) | <br>2.11a ( $C_s$ ) | <br>2.11b ( $C_1$ ) <sup>a</sup> | <br>2.12-trans<br>( $C_2$ ) | <br>2.12-cis ( $C_1$ ) |
|--|---|--|--|---|---|--|---|--|---|
| $\Delta E_0 = \Delta E + \text{ZPE}^b / \text{ккал моль}^{-1}$                                     |   |  |  |   |   |  |   |  |   |
| -40.6  | -30.5   | 2.3  | -10.2  | 0.8   | 5.0   | 48.2   | 43.4  | 42.6   | 45.0  |
| 3483 (49)  | 3206 (5)  | 3211 (48)  | 3142 (3)   | 3189 (4)  | 3174 (7)  | 3152 (1)   | 3182 (0)  | 3190 (0)   | 3194 (1)  |
| 2294 (67)  | 3185 (6)  | 2282 (63)  | 3080 (19)  | 3136 (0)  | 3066 (2)  | 3056 (1)   | 3122 (2)  | 3185 (0)   | 3076 (5)  |
| 2168 (90)  | 1491 (1)  | 1723 (171)   | 1790 (13)  | 1570 (247)  | 1579 (371)  | 1341 (116)   | 1250 (33)   | 1176 (0)   | 1250 (26)   |
| 830 (186)  | 1175 (24)   | 858 (105)  | 1442 (3)   | 1327 (13)   | 1352 (13)   | 1212 (24)  | 1222 (120)  | 1141 (14)  | 1162 (11)   |
| 806 (155)  | 1022 (0)  | 814 (177)  | 1006 (0)   | 1152 (4)  | 1215 (8)  | 1207 (45)  | 1167 (99)   | 1094 (7)   | 1076 (3)  |
| 731 (36)   | 964 (14)  | 755 (88)   | 981 (30)   | 986 (0)   | 992 (0)   | 1120 (53)  | 1054 (12)   | 960 (17)   | 950 (27)  |
| 729 (33)   | 866 (116)   | 685 (65)   | 815 (67)   | 797 (72)  | 798 (69)  | 783 (53)   | 859 (6)   | 920 (0)  | 850 (20)  |
| 678 (93)   | 747 (30)  | 584 (92)   | 613 (192)  | 743 (26)  | 737 (15)  | 707 (186)  | 702 (79)  | 682 (4)  | 748 (24)  |
| 579 (148)  | 712 (172)   | 569 (73)   | 529 (0)  | 642 (94)  | 579 (5)   | 637 (40)   | 650 (152)   | 666 (63)   | 651 (40)  |
| 502 (45)   | 563 (85)  | 495 (30)   | 438 (39)   | 515 (93)  | 564 (116)   | 615 (30)   | 581 (53)  | 660 (16)   | 590 (20)  |
| 348 (17)   | 443 (25)  | 254 (2)  | 331 (12)   | 470 (64)  | 486 (71)  | 347 (17)   | 441 (25)  | 631 (32)   | 531 (12)  |
| 339 (8)  | 247 (3)   | 175 (5)  | 221 (8)  | 261 (1)   | 243 (1)   | 294 (8)  | 320 (18)  | 307 (1)  | 431 (27)  |
| 184 (1)  | 230 (0)   | 166 (1)  | 177 (5)  | 193 (2)   | 213 (6)   | 246 (7)  | 225 (3)   | 227 (2)  | 239 (8)   |
| 149 (3)  | 212 (2)   | 140 (5)  | 125 (16)   | 115 (1)   | 120 (0)   | 122 (3)  | 166 (20)  | 134 (5)  | 161 (8)   |
| 111 (0)  | 188 (3)   | 78 (13)  | 112 (0)  | 38 (1)  | 7 (1)   | 86 (0)   | 121 (0)   | 66 (17)  | 146 (0)   |

| <br><b><sup>3</sup>2.13-cis</b><br>(C <sub>1</sub> ) <sup>c</sup> | <br><b><sup>3</sup>2.13-trans</b><br>(C <sub>1</sub> ) <sup>c</sup> | <br><b><sup>3</sup>2.14</b> (C <sub>s</sub> ) <sup>c</sup> |
|--|--|---|
| $\Delta E_0 = \Delta E + \text{ZPE}^b / \text{ккал моль}^{-1}$   |  |   |
| 19.2   | 19.7   | 36.0  |
| 3235 (3)   | 3228 (2)   | 3073 (2)  |
| 3087 (0)   | 3013 (1)   | 3012 (2)  |
| 1586 (21)  | 1597 (25)  | 1402 (2)  |
| 1160 (1)   | 1151 (23)  | 1056 (15)   |
| 895 (45)   | 846 (9)  | 973 (21)  |
| 855 (69)   | 833 (4)  | 897 (10)  |
| 698 (80)   | 676 (52)   | 830 (106)   |
| 611 (8)  | 577 (85)   | 717 (37)  |
| 567 (153)  | 566 (171)  | 591 (36)  |
| 457 (37)   | 453 (32)   | 577 (129)   |
| 319 (2)  | 323 (5)  | 423 (14)  |
| 225 (5)  | 225 (0)  | 219 (9)   |
| 162 (2)  | 163 (2)  | 213 (8)   |
| 129 (1)  | 121 (0)  | 179 (4)   |
| 77 (0)   | 80 (2)   | 165 (1)   |

<sup>a</sup> Внутримолекулярный комплекс; <sup>b</sup> Рассчитанные методом G4(MP2) относительные энергии (относительно SiCl<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); <sup>c</sup> поиск синглетных **2.13-cis**, **2.13-trans** и **2.14** привел к оптимизации **2.C2**, **2.6** и **2.8** соответственно.

Таблица 24. Абсолютные энергии ( $E(G4(MP2))$ )/а.е., включая ZPE, энергии относительно исходных  $SiCl_2$  и  $C_2H_2$  [ $\Delta E_0 = \Delta E + ZPE$ /ккал моль<sup>-1</sup>], энтальпии ( $\Delta H^0$ /ккал моль<sup>-1</sup>), свободные энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ /ккал моль<sup>-1</sup>) и декартовы координаты (Å) стационарных точек, найденных в расчетах методом  $G4(MP2)$ .

|  |  |             |             |            |             |            |            |             |             |            |             |             |  |   |            |             |             |   |            |            |            |   |            |            |             |   |            |            |             |   |            |            |            |
|--|--|-------------|-------------|------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|--|---|------------|-------------|-------------|---|------------|------------|------------|---|------------|------------|-------------|---|------------|------------|-------------|---|------------|------------|------------|
| <p><b>SiCl<sub>2</sub> (C<sub>2v</sub>)</b></p> <p><math>E = -1208.683756</math></p> <table border="0"> <tr> <td>Si</td> <td>0.00000000</td> <td>0.00000000</td> <td>0.93694600</td> </tr> <tr> <td>Cl</td> <td>0.00000000</td> <td>1.63137500</td> <td>-0.38580100</td> </tr> <tr> <td>Cl</td> <td>0.00000000</td> <td>-1.63137500</td> <td>-0.38580100</td> </tr> </table> | Si   | 0.00000000  | 0.00000000  | 0.93694600 | Cl          | 0.00000000 | 1.63137500 | -0.38580100 | Cl          | 0.00000000 | -1.63137500 | -0.38580100 | <p><b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (D<sub>∞h</sub>)</b></p> <p><math>E = -77.212299</math></p> <table border="0"> <tr> <td>C</td> <td>0.00000000</td> <td>0.00000000</td> <td>0.59945300</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>0.00000000</td> <td>0.00000000</td> <td>1.66162700</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>0.00000000</td> <td>0.00000000</td> <td>-0.59945300</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>0.00000000</td> <td>0.00000000</td> <td>-1.66162700</td> </tr> </table> | C | 0.00000000 | 0.00000000  | 0.59945300  | H | 0.00000000 | 0.00000000 | 1.66162700 | C | 0.00000000 | 0.00000000 | -0.59945300 | H | 0.00000000 | 0.00000000 | -1.66162700 |   |            |            |            |
| Si   | 0.00000000   | 0.00000000  | 0.93694600  |            |             |            |            |             |             |            |             |             |  |   |            |             |             |   |            |            |            |   |            |            |             |   |            |            |             |   |            |            |            |
| Cl   | 0.00000000   | 1.63137500  | -0.38580100 |            |             |            |            |             |             |            |             |             |  |   |            |             |             |   |            |            |            |   |            |            |             |   |            |            |             |   |            |            |            |
| Cl   | 0.00000000   | -1.63137500 | -0.38580100 |            |             |            |            |             |             |            |             |             |  |   |            |             |             |   |            |            |            |   |            |            |             |   |            |            |             |   |            |            |            |
| C  | 0.00000000   | 0.00000000  | 0.59945300  |            |             |            |            |             |             |            |             |             |  |   |            |             |             |   |            |            |            |   |            |            |             |   |            |            |             |   |            |            |            |
| H  | 0.00000000   | 0.00000000  | 1.66162700  |            |             |            |            |             |             |            |             |             |  |   |            |             |             |   |            |            |            |   |            |            |             |   |            |            |             |   |            |            |            |
| C  | 0.00000000   | 0.00000000  | -0.59945300 |            |             |            |            |             |             |            |             |             |  |   |            |             |             |   |            |            |            |   |            |            |             |   |            |            |             |   |            |            |            |
| H  | 0.00000000   | 0.00000000  | -1.66162700 |            |             |            |            |             |             |            |             |             |  |   |            |             |             |   |            |            |            |   |            |            |             |   |            |            |             |   |            |            |            |
|  | <p><b>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (C<sub>2v</sub>)</b></p> <p><math>E = -154.426298</math></p> <p><math>\Delta E_0 = -1.1</math></p> <p><math>\Delta H^0 = -0.9</math></p> <p><math>\Delta G^0 = 3.2</math></p> <table border="0"> <tr> <td>C</td> <td>0.00000000</td> <td>0.59984200</td> <td>-2.20102700</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>0.00000000</td> <td>1.66252900</td> <td>-2.20630900</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>0.00000000</td> <td>-0.59984200</td> <td>-2.20102700</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>0.00000000</td> <td>-1.66252900</td> <td>-2.20630900</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>0.00000000</td> <td>0.00000000</td> <td>1.60220900</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>0.00000000</td> <td>0.00000000</td> <td>0.53716000</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>0.00000000</td> <td>0.00000000</td> <td>2.80178000</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>0.00000000</td> <td>0.00000000</td> <td>3.86383900</td> </tr> </table> | C           | 0.00000000  | 0.59984200 | -2.20102700 | H          | 0.00000000 | 1.66252900  | -2.20630900 | C          | 0.00000000  | -0.59984200 | -2.20102700  | H | 0.00000000 | -1.66252900 | -2.20630900 | C | 0.00000000 | 0.00000000 | 1.60220900 | H | 0.00000000 | 0.00000000 | 0.53716000  | C | 0.00000000 | 0.00000000 | 2.80178000  | H | 0.00000000 | 0.00000000 | 3.86383900 |
| C  | 0.00000000   | 0.59984200  | -2.20102700 |            |             |            |            |             |             |            |             |             |  |   |            |             |             |   |            |            |            |   |            |            |             |   |            |            |             |   |            |            |            |
| H  | 0.00000000   | 1.66252900  | -2.20630900 |            |             |            |            |             |             |            |             |             |  |   |            |             |             |   |            |            |            |   |            |            |             |   |            |            |             |   |            |            |            |
| C  | 0.00000000   | -0.59984200 | -2.20102700 |            |             |            |            |             |             |            |             |             |  |   |            |             |             |   |            |            |            |   |            |            |             |   |            |            |             |   |            |            |            |
| H  | 0.00000000   | -1.66252900 | -2.20630900 |            |             |            |            |             |             |            |             |             |  |   |            |             |             |   |            |            |            |   |            |            |             |   |            |            |             |   |            |            |            |
| C  | 0.00000000   | 0.00000000  | 1.60220900  |            |             |            |            |             |             |            |             |             |  |   |            |             |             |   |            |            |            |   |            |            |             |   |            |            |             |   |            |            |            |
| H  | 0.00000000   | 0.00000000  | 0.53716000  |            |             |            |            |             |             |            |             |             |  |   |            |             |             |   |            |            |            |   |            |            |             |   |            |            |             |   |            |            |            |
| C  | 0.00000000   | 0.00000000  | 2.80178000  |            |             |            |            |             |             |            |             |             |  |   |            |             |             |   |            |            |            |   |            |            |             |   |            |            |             |   |            |            |            |
| H  | 0.00000000   | 0.00000000  | 3.86383900  |            |             |            |            |             |             |            |             |             |  |   |            |             |             |   |            |            |            |   |            |            |             |   |            |            |             |   |            |            |            |



|  |             |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|----|-------------|-------------|------------|----|-------------|-------------|-------------|----|------------|-------------|-------------|---|-------------|-------------|-------------|---|-------------|-------------|-------------|---|-------------|-------------|-------------|---|---|-------------|------------|-------------|----|-------------|-------------|-------------|----|-------------|------------|------------|----|-------------|-------------|-------------|----|------------|------------|------------|----|-------------|-------------|-------------|----|------------|------------|-------------|
| <p><b>2.C1 (C<sub>1</sub>)</b></p> <p><math>E = -1285.897922</math><br/> <math>\Delta E_0 = -1.2</math><br/> <math>\Delta H^0 = -0.5</math><br/> <math>\Delta G^0 = 1.8</math></p> <table border="0"> <tr><td>H</td><td>1.99650600</td><td>-0.72223800</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Si</td><td>-1.87605300</td><td>0.80979600</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-1.32177100</td><td>-1.21646100</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.00000000</td><td>1.76092800</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>C</td><td>2.94585700</td><td>-1.20078000</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>C</td><td>4.01639600</td><td>-1.74117700</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>H</td><td>4.96483400</td><td>-2.21910500</td><td>0.00000000</td></tr> </table>        | H           | 1.99650600  | -0.72223800 | 0.00000000  | Si | -1.87605300 | 0.80979600  | 0.00000000 | Cl | -1.32177100 | -1.21646100 | 0.00000000  | Cl | 0.00000000 | 1.76092800  | 0.00000000  | C | 2.94585700  | -1.20078000 | 0.00000000  | C | 4.01639600  | -1.74117700 | 0.00000000  | H | 4.96483400  | -2.21910500 | 0.00000000  | <p><b>2.C2 (C<sub>s</sub>)</b></p> <p><math>E = -1285.900585</math><br/> <math>\Delta E_0 = -2.8</math><br/> <math>\Delta H^0 = -2.5</math><br/> <math>\Delta G^0 = 3.8</math></p> <table border="0"> <tr><td>C</td><td>-2.67752000</td><td>0.00000200</td><td>0.33526200</td></tr> <tr><td>C</td><td>-2.28083300</td><td>-0.00000500</td><td>-0.80011900</td></tr> <tr><td>H</td><td>-3.06877000</td><td>0.00000900</td><td>1.32410500</td></tr> <tr><td>H</td><td>-1.91626900</td><td>-0.00001100</td><td>-1.79936800</td></tr> <tr><td>Si</td><td>0.28704600</td><td>0.00000100</td><td>0.91518500</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.90342700</td><td>-1.63680900</td><td>-0.28082800</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.90342600</td><td>1.63680900</td><td>-0.28083100</td></tr> </table> | C | -2.67752000 | 0.00000200 | 0.33526200  | C  | -2.28083300 | -0.00000500 | -0.80011900 | H  | -3.06877000 | 0.00000900 | 1.32410500 | H  | -1.91626900 | -0.00001100 | -1.79936800 | Si | 0.28704600 | 0.00000100 | 0.91518500 | Cl | 0.90342700  | -1.63680900 | -0.28082800 | Cl | 0.90342600 | 1.63680900 | -0.28083100 |
| H  | 1.99650600  | -0.72223800 | 0.00000000  |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| Si   | -1.87605300 | 0.80979600  | 0.00000000  |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| Cl   | -1.32177100 | -1.21646100 | 0.00000000  |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| Cl   | 0.00000000  | 1.76092800  | 0.00000000  |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| C  | 2.94585700  | -1.20078000 | 0.00000000  |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| C  | 4.01639600  | -1.74117700 | 0.00000000  |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| H  | 4.96483400  | -2.21910500 | 0.00000000  |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| C  | -2.67752000 | 0.00000200  | 0.33526200  |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| C  | -2.28083300 | -0.00000500 | -0.80011900 |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| H  | -3.06877000 | 0.00000900  | 1.32410500  |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| H  | -1.91626900 | -0.00001100 | -1.79936800 |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| Si   | 0.28704600  | 0.00000100  | 0.91518500  |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| Cl   | 0.90342700  | -1.63680900 | -0.28082800 |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| Cl   | 0.90342600  | 1.63680900  | -0.28083100 |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| <p><b>2.C3 (C<sub>s</sub>)</b></p> <p><math>E = -1285.900623</math><br/> <math>\Delta E_0 = -2.9</math><br/> <math>\Delta H^0 = -2.5</math><br/> <math>\Delta G^0 = 3.0</math></p> <table border="0"> <tr><td>C</td><td>-2.55418600</td><td>-0.60101900</td><td>-0.14416900</td></tr> <tr><td>Si</td><td>0.35319200</td><td>-0.00001300</td><td>0.90972000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.90669100</td><td>1.63740100</td><td>-0.31468200</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.90667800</td><td>-1.63740200</td><td>-0.31471900</td></tr> <tr><td>C</td><td>-2.55415700</td><td>0.60104900</td><td>-0.14427100</td></tr> <tr><td>H</td><td>-2.56099400</td><td>-1.66438000</td><td>-0.15267800</td></tr> <tr><td>H</td><td>-2.56090400</td><td>1.66440900</td><td>-0.15295700</td></tr> </table> | C           | -2.55418600 | -0.60101900 | -0.14416900 | Si | 0.35319200  | -0.00001300 | 0.90972000 | Cl | 0.90669100  | 1.63740100  | -0.31468200 | Cl | 0.90667800 | -1.63740200 | -0.31471900 | C | -2.55415700 | 0.60104900  | -0.14427100 | H | -2.56099400 | -1.66438000 | -0.15267800 | H | -2.56090400 | 1.66440900  | -0.15295700 | <p><b>2.TS1 (C<sub>1</sub>)</b></p> <p><math>E = -1285.900584</math><br/> <math>\Delta E_0 = -2.8</math><br/> <math>\Delta H^0 = -3.0</math><br/> <math>\Delta G^0 = 4.9</math></p> <table border="0"> <tr><td>C</td><td>-0.00009700</td><td>0.00018700</td><td>-0.00007100</td></tr> <tr><td>Si</td><td>-0.00013500</td><td>-0.00016900</td><td>3.11469600</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>2.06497900</td><td>0.00040100</td><td>3.59596100</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-0.40003400</td><td>-2.07533700</td><td>3.01394600</td></tr> <tr><td>C</td><td>1.10864400</td><td>0.43092300</td><td>0.17391900</td></tr> <tr><td>H</td><td>-0.97439500</td><td>-0.38598500</td><td>-0.18045300</td></tr> <tr><td>H</td><td>2.08955500</td><td>0.80923400</td><td>0.33358600</td></tr> </table>  | C | -0.00009700 | 0.00018700 | -0.00007100 | Si | -0.00013500 | -0.00016900 | 3.11469600  | Cl | 2.06497900  | 0.00040100 | 3.59596100 | Cl | -0.40003400 | -2.07533700 | 3.01394600  | C  | 1.10864400 | 0.43092300 | 0.17391900 | H  | -0.97439500 | -0.38598500 | -0.18045300 | H  | 2.08955500 | 0.80923400 | 0.33358600  |
| C  | -2.55418600 | -0.60101900 | -0.14416900 |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| Si   | 0.35319200  | -0.00001300 | 0.90972000  |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| Cl   | 0.90669100  | 1.63740100  | -0.31468200 |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| Cl   | 0.90667800  | -1.63740200 | -0.31471900 |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| C  | -2.55415700 | 0.60104900  | -0.14427100 |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| H  | -2.56099400 | -1.66438000 | -0.15267800 |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| H  | -2.56090400 | 1.66440900  | -0.15295700 |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| C  | -0.00009700 | 0.00018700  | -0.00007100 |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| Si   | -0.00013500 | -0.00016900 | 3.11469600  |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| Cl   | 2.06497900  | 0.00040100  | 3.59596100  |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| Cl   | -0.40003400 | -2.07533700 | 3.01394600  |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| C  | 1.10864400  | 0.43092300  | 0.17391900  |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| H  | -0.97439500 | -0.38598500 | -0.18045300 |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |
| H  | 2.08955500  | 0.80923400  | 0.33358600  |             |    |             |             |            |    |             |             |             |    |            |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |             |             |             |   |   |             |            |             |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |             |    |            |            |            |    |             |             |             |    |            |            |             |

**2.C4 (C<sub>2v</sub>)**

$E = -1363.117483$

$\Delta E_0 = -5.7$

$\Delta H^0 = -4.8$

$\Delta G^0 = 6.9$

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| C  | 0.00000000  | 3.13021000  | 1.27382600  |
| C  | 0.00000000  | 3.19576400  | 0.07404500  |
| H  | 0.00000000  | 3.09834300  | 2.33625100  |
| H  | 0.00000000  | 3.24295000  | -0.98812300 |
| Si | 0.00000000  | 0.00000000  | 0.56921600  |
| Cl | -1.63810700 | 0.00000000  | -0.78940400 |
| Cl | 1.63810700  | 0.00000000  | -0.78940400 |
| C  | 0.00000000  | -3.13021000 | 1.27382600  |
| C  | 0.00000000  | -3.19576400 | 0.07404500  |
| H  | 0.00000000  | -3.09834300 | 2.33625100  |
| H  | 0.00000000  | -3.24295000 | -0.98812300 |

**2.C6 (C<sub>2v</sub>)**

$E = -1363.117436$

$\Delta E_0 = -5.7$

$\Delta H^0 = -4.8$

$\Delta G^0 = 5.9$

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| Cl | 0.00000000  | 1.64250200  | -0.77857300 |
| Si | 0.00000000  | 0.00000000  | 0.57553300  |
| Cl | 0.00000000  | -1.64250200 | -0.77857300 |
| C  | 3.22394700  | 0.60066000  | 0.65858500  |
| C  | 3.22394700  | -0.60066000 | 0.65858500  |
| H  | 3.22892700  | 1.66366200  | 0.65199500  |
| H  | 3.22892700  | -1.66366200 | 0.65199500  |
| C  | -3.22394700 | 0.60066000  | 0.65858500  |
| C  | -3.22394700 | -0.60066000 | 0.65858500  |
| H  | -3.22892700 | 1.66366200  | 0.65199500  |
| H  | -3.22892700 | -1.66366200 | 0.65199500  |

**2.C5 (C<sub>s</sub>)**

$E = -1363.117486$

$\Delta E_0 = -5.7$

$\Delta H^0 = -4.8$

$\Delta G^0 = 6.8$

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| Cl | -0.71099900 | -0.33615400 | 1.64046600  |
| Si | 0.52835600  | 0.21523500  | 0.00000000  |
| Cl | -0.71099900 | -0.33615400 | -1.64046600 |
| C  | -0.71099900 | 3.20622000  | 0.60063700  |
| C  | -0.71099900 | 3.20622000  | -0.60063700 |
| H  | -0.71890900 | 3.20727400  | 1.66363700  |
| H  | -0.71890900 | 3.20727400  | -1.66363700 |
| C  | 2.44187600  | -2.32469000 | 0.00000000  |
| C  | 1.37808600  | -2.88368100 | 0.00000000  |
| H  | 3.39528800  | -1.85462700 | 0.00000000  |
| H  | 0.43171800  | -3.36839500 | 0.00000000  |

**2.C7 (C<sub>i</sub>)**

$E = -1363.117283$

$\Delta E_0 = -5.6$

$\Delta H^0 = -4.9$

$\Delta G^0 = 7.6$

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| Si | 1.69520800  | 0.14950200  | -0.01533400 |
| Cl | 0.77155800  | -0.74579900 | 1.67419800  |
| Cl | 0.73724200  | -0.90758900 | -1.59364600 |
| H  | 1.15231100  | 3.35615000  | -0.16895200 |
| C  | 0.31726200  | 2.69893900  | -0.12577500 |
| C  | -0.67331000 | 2.01524500  | -0.07951500 |
| H  | -1.53749500 | 1.38800800  | -0.03821100 |
| H  | -1.98495200 | -1.44856000 | -0.10732300 |
| C  | -2.85800700 | -0.84553100 | -0.02556800 |
| C  | -3.83605500 | -0.15563200 | 0.06621200  |
| H  | -4.71171400 | 0.44084700  | 0.14766100  |

|  |             |             |             |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|----|-------------|-------------|------------|----|-------------|------------|-------------|---|-------------|-------------|-------------|---|-------------|-------------|------------|---|-------------|-------------|-------------|---|-------------|-------------|------------|---|------------|-------------|-------------|---|------------|-------------|-------------|---|------------|-------------|------------|---|------------|-------------|-------------|--|----|-------------|-------------|-------------|----|-------------|-------------|------------|----|-------------|-------------|------------|---|-------------|-------------|------------|----|-------------|-------------|-------------|----|-------------|------------|-------------|----|-------------|-------------|-------------|---|-------------|------------|-------------|---|-------------|------------|-------------|---|-------------|-------------|-------------|---|-------------|-------------|-------------|
| <p><b>2.C8 (C<sub>1</sub>)</b></p> <p><math>E = -1363.116615</math><br/> <math>\Delta E_0 = -5.2</math><br/> <math>\Delta H^0 = -4.5</math><br/> <math>\Delta G^0 = 8.6</math></p> <table border="0"> <tr><td>Si</td><td>-0.69923800</td><td>-0.23274600</td><td>-0.81650400</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-0.18258800</td><td>-1.60974900</td><td>0.72383400</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-2.71049000</td><td>0.20623800</td><td>-0.29545900</td></tr> <tr><td>C</td><td>-0.16001500</td><td>2.35350600</td><td>0.78738900</td></tr> <tr><td>C</td><td>0.90261400</td><td>1.87828000</td><td>0.48068100</td></tr> <tr><td>H</td><td>-1.10665500</td><td>2.76197400</td><td>1.04795700</td></tr> <tr><td>H</td><td>1.86247200</td><td>1.47661500</td><td>0.24094300</td></tr> <tr><td>C</td><td>3.46318000</td><td>-0.59206600</td><td>-0.12050800</td></tr> <tr><td>C</td><td>4.21648800</td><td>0.23441700</td><td>-0.55711600</td></tr> <tr><td>H</td><td>2.78557500</td><td>-1.31804500</td><td>0.26259900</td></tr> <tr><td>H</td><td>4.89665600</td><td>0.95278000</td><td>-0.94549400</td></tr> </table> | Si          | -0.69923800 | -0.23274600 | -0.81650400 | Cl | -0.18258800 | -1.60974900 | 0.72383400 | Cl | -2.71049000 | 0.20623800 | -0.29545900 | C | -0.16001500 | 2.35350600  | 0.78738900  | C | 0.90261400  | 1.87828000  | 0.48068100 | H | -1.10665500 | 2.76197400  | 1.04795700  | H | 1.86247200  | 1.47661500  | 0.24094300 | C | 3.46318000 | -0.59206600 | -0.12050800 | C | 4.21648800 | 0.23441700  | -0.55711600 | H | 2.78557500 | -1.31804500 | 0.26259900 | H | 4.89665600 | 0.95278000  | -0.94549400 | <p><b>2.C9 (C<sub>1</sub>)</b></p> <p><math>E = -1363.115943</math><br/> <math>\Delta E_0 = -4.8</math><br/> <math>\Delta H^0 = -4.1</math><br/> <math>\Delta G^0 = 8.0</math></p> <table border="0"> <tr><td>C</td><td>-1.24549300</td><td>-0.00688500</td><td>1.57068000</td></tr> <tr><td>C</td><td>-0.21862100</td><td>-0.00754000</td><td>2.19999100</td></tr> <tr><td>H</td><td>-2.17995300</td><td>-0.00642800</td><td>1.05372200</td></tr> <tr><td>H</td><td>0.69813700</td><td>-0.00804600</td><td>2.73950300</td></tr> <tr><td>Si</td><td>0.53992000</td><td>0.00130500</td><td>-0.69746700</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>1.79483300</td><td>1.64123100</td><td>-0.21394500</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>1.79980800</td><td>-1.63725700</td><td>-0.22225700</td></tr> <tr><td>C</td><td>-4.59964700</td><td>0.00099800</td><td>-0.23922000</td></tr> <tr><td>H</td><td>-5.37007200</td><td>0.00090400</td><td>0.49297400</td></tr> <tr><td>C</td><td>-3.74203200</td><td>0.00115800</td><td>-1.07885000</td></tr> <tr><td>H</td><td>-2.98111300</td><td>0.00134500</td><td>-1.82182400</td></tr> </table> | C  | -1.24549300 | -0.00688500 | 1.57068000  | C  | -0.21862100 | -0.00754000 | 2.19999100 | H  | -2.17995300 | -0.00642800 | 1.05372200 | H | 0.69813700  | -0.00804600 | 2.73950300 | Si | 0.53992000  | 0.00130500  | -0.69746700 | Cl | 1.79483300  | 1.64123100 | -0.21394500 | Cl | 1.79980800  | -1.63725700 | -0.22225700 | C | -4.59964700 | 0.00099800 | -0.23922000 | H | -5.37007200 | 0.00090400 | 0.49297400  | C | -3.74203200 | 0.00115800  | -1.07885000 | H | -2.98111300 | 0.00134500  | -1.82182400 |
| Si   | -0.69923800 | -0.23274600 | -0.81650400 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| Cl   | -0.18258800 | -1.60974900 | 0.72383400  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| Cl   | -2.71049000 | 0.20623800  | -0.29545900 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| C  | -0.16001500 | 2.35350600  | 0.78738900  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| C  | 0.90261400  | 1.87828000  | 0.48068100  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| H  | -1.10665500 | 2.76197400  | 1.04795700  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| H  | 1.86247200  | 1.47661500  | 0.24094300  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| C  | 3.46318000  | -0.59206600 | -0.12050800 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| C  | 4.21648800  | 0.23441700  | -0.55711600 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| H  | 2.78557500  | -1.31804500 | 0.26259900  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| H  | 4.89665600  | 0.95278000  | -0.94549400 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| C  | -1.24549300 | -0.00688500 | 1.57068000  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| C  | -0.21862100 | -0.00754000 | 2.19999100  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| H  | -2.17995300 | -0.00642800 | 1.05372200  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| H  | 0.69813700  | -0.00804600 | 2.73950300  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| Si   | 0.53992000  | 0.00130500  | -0.69746700 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| Cl   | 1.79483300  | 1.64123100  | -0.21394500 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| Cl   | 1.79980800  | -1.63725700 | -0.22225700 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| C  | -4.59964700 | 0.00099800  | -0.23922000 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| H  | -5.37007200 | 0.00090400  | 0.49297400  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| C  | -3.74203200 | 0.00115800  | -1.07885000 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| H  | -2.98111300 | 0.00134500  | -1.82182400 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| <p><b>2.C10 (C<sub>1</sub>)</b></p> <p><math>E = -1363.114472</math><br/> <math>\Delta E_0 = -3.8</math><br/> <math>\Delta H^0 = -2.8</math><br/> <math>\Delta G^0 = 5.9</math></p> <table border="0"> <tr><td>Si</td><td>0.00000000</td><td>0.00000000</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.00000000</td><td>0.00000000</td><td>2.11477500</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>2.07316200</td><td>0.00000000</td><td>-0.41722400</td></tr> <tr><td>H</td><td>0.88768000</td><td>-3.16601300</td><td>-1.42443700</td></tr> <tr><td>H</td><td>-1.21822900</td><td>-3.16680500</td><td>1.15490900</td></tr> <tr><td>C</td><td>0.21521000</td><td>-3.15871100</td><td>-0.60022400</td></tr> <tr><td>C</td><td>-0.54521400</td><td>-3.15905800</td><td>0.33114300</td></tr> <tr><td>H</td><td>3.39064300</td><td>-7.23523300</td><td>2.75321600</td></tr> <tr><td>C</td><td>2.84393900</td><td>-6.43944700</td><td>2.31053600</td></tr> <tr><td>C</td><td>2.22623300</td><td>-5.54138900</td><td>1.81035200</td></tr> <tr><td>H</td><td>1.67836500</td><td>-4.74495000</td><td>1.36670000</td></tr> </table> | Si          | 0.00000000  | 0.00000000  | 0.00000000  | Cl | 0.00000000  | 0.00000000  | 2.11477500 | Cl | 2.07316200  | 0.00000000 | -0.41722400 | H | 0.88768000  | -3.16601300 | -1.42443700 | H | -1.21822900 | -3.16680500 | 1.15490900 | C | 0.21521000  | -3.15871100 | -0.60022400 | C | -0.54521400 | -3.15905800 | 0.33114300 | H | 3.39064300 | -7.23523300 | 2.75321600  | C | 2.84393900 | -6.43944700 | 2.31053600  | C | 2.22623300 | -5.54138900 | 1.81035200 | H | 1.67836500 | -4.74495000 | 1.36670000  | <p><b>2.C11 (C<sub>1</sub>)</b></p> <p><math>E = -1363.114446</math><br/> <math>\Delta E_0 = -3.8</math><br/> <math>\Delta H^0 = -2.8</math><br/> <math>\Delta G^0 = 6.2</math></p> <table border="0"> <tr><td>Si</td><td>1.16003200</td><td>0.00018400</td><td>-0.89714500</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>2.15045600</td><td>1.63651700</td><td>0.00555400</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>2.15166400</td><td>-1.63581500</td><td>0.00482000</td></tr> <tr><td>H</td><td>-1.12083900</td><td>1.66375800</td><td>1.32395300</td></tr> <tr><td>H</td><td>-1.12034400</td><td>-1.66604800</td><td>1.32231600</td></tr> <tr><td>C</td><td>-1.12304400</td><td>0.60005300</td><td>1.31108100</td></tr> <tr><td>C</td><td>-1.12286100</td><td>-0.60233100</td><td>1.31048100</td></tr> <tr><td>H</td><td>-6.81307100</td><td>0.00080600</td><td>-1.02334100</td></tr> <tr><td>C</td><td>-5.82133000</td><td>0.00035700</td><td>-0.64299100</td></tr> <tr><td>C</td><td>-4.70172600</td><td>-0.00015100</td><td>-0.21309100</td></tr> <tr><td>H</td><td>-3.70846800</td><td>-0.00059700</td><td>0.16784400</td></tr> </table> | Si | 1.16003200  | 0.00018400  | -0.89714500 | Cl | 2.15045600  | 1.63651700  | 0.00555400 | Cl | 2.15166400  | -1.63581500 | 0.00482000 | H | -1.12083900 | 1.66375800  | 1.32395300 | H  | -1.12034400 | -1.66604800 | 1.32231600  | C  | -1.12304400 | 0.60005300 | 1.31108100  | C  | -1.12286100 | -0.60233100 | 1.31048100  | H | -6.81307100 | 0.00080600 | -1.02334100 | C | -5.82133000 | 0.00035700 | -0.64299100 | C | -4.70172600 | -0.00015100 | -0.21309100 | H | -3.70846800 | -0.00059700 | 0.16784400  |
| Si   | 0.00000000  | 0.00000000  | 0.00000000  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| Cl   | 0.00000000  | 0.00000000  | 2.11477500  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| Cl   | 2.07316200  | 0.00000000  | -0.41722400 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| H  | 0.88768000  | -3.16601300 | -1.42443700 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| H  | -1.21822900 | -3.16680500 | 1.15490900  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| C  | 0.21521000  | -3.15871100 | -0.60022400 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| C  | -0.54521400 | -3.15905800 | 0.33114300  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| H  | 3.39064300  | -7.23523300 | 2.75321600  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| C  | 2.84393900  | -6.43944700 | 2.31053600  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| C  | 2.22623300  | -5.54138900 | 1.81035200  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| H  | 1.67836500  | -4.74495000 | 1.36670000  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| Si   | 1.16003200  | 0.00018400  | -0.89714500 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| Cl   | 2.15045600  | 1.63651700  | 0.00555400  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| Cl   | 2.15166400  | -1.63581500 | 0.00482000  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| H  | -1.12083900 | 1.66375800  | 1.32395300  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| H  | -1.12034400 | -1.66604800 | 1.32231600  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| C  | -1.12304400 | 0.60005300  | 1.31108100  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| C  | -1.12286100 | -0.60233100 | 1.31048100  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| H  | -6.81307100 | 0.00080600  | -1.02334100 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| C  | -5.82133000 | 0.00035700  | -0.64299100 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| C  | -4.70172600 | -0.00015100 | -0.21309100 |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |
| H  | -3.70846800 | -0.00059700 | 0.16784400  |             |    |             |             |            |    |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |            |   |             |             |             |   |             |             |            |   |            |             |             |   |            |             |             |   |            |             |            |   |            |             |             |  |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |   |             |             |             |   |             |             |             |

|   |             |             |             |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
|---|-------------|-------------|-------------|------------|---|-------------|------------|------------|----|-------------|------------|------------|----|-------------|------------|------------|---|-------------|------------|------------|----|------------|-------------|------------|----|------------|-------------|-------------|--|---|-------------|------------|------------|----|------------|-------------|------------|---|------------|------------|------------|----|------------|-------------|------------|----|------------|-------------|-------------|----|-------------|------------|-------------|----|-------------|------------|-------------|
| <p><b>2.TS2 (2.C1-2.5) (<math>C_s</math>)</b></p> <p><math>E = -1285.833389</math><br/> <math>\Delta E_0 = 39.3</math><br/> <math>\Delta H^0 = 38.7</math><br/> <math>\Delta G^0 = 48.3</math></p> <table border="0"> <tr><td>C</td><td>-2.56660600</td><td>1.36765900</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>H</td><td>-3.56472400</td><td>1.74367400</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>C</td><td>-1.42575100</td><td>0.91741200</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Si</td><td>0.58422300</td><td>0.51370400</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>H</td><td>-0.52385400</td><td>1.78415500</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.58422300</td><td>-0.71853300</td><td>1.69762900</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.58422300</td><td>-0.71853300</td><td>-1.69762900</td></tr> </table> | C           | -2.56660600 | 1.36765900  | 0.00000000 | H | -3.56472400 | 1.74367400 | 0.00000000 | C  | -1.42575100 | 0.91741200 | 0.00000000 | Si | 0.58422300  | 0.51370400 | 0.00000000 | H | -0.52385400 | 1.78415500 | 0.00000000 | Cl | 0.58422300 | -0.71853300 | 1.69762900 | Cl | 0.58422300 | -0.71853300 | -1.69762900 | <p><b>2.5 (<math>C_s</math>)</b></p> <p><math>E = -1285.960718</math><br/> <math>\Delta E_0 = -40.6</math><br/> <math>\Delta H^0 = -41.4</math><br/> <math>\Delta G^0 = -31.3</math></p> <table border="0"> <tr><td>C</td><td>-1.05548200</td><td>1.37684700</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Si</td><td>0.41026100</td><td>0.32824000</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>H</td><td>1.64560600</td><td>1.12347600</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.41026100</td><td>-0.86277800</td><td>1.67869300</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.41026100</td><td>-0.86277800</td><td>-1.67869300</td></tr> <tr><td>C</td><td>-2.02167100</td><td>2.10258900</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>H</td><td>-2.87519200</td><td>2.73901100</td><td>0.00000000</td></tr> </table>   | C | -1.05548200 | 1.37684700 | 0.00000000 | Si | 0.41026100 | 0.32824000  | 0.00000000 | H | 1.64560600 | 1.12347600 | 0.00000000 | Cl | 0.41026100 | -0.86277800 | 1.67869300 | Cl | 0.41026100 | -0.86277800 | -1.67869300 | C  | -2.02167100 | 2.10258900 | 0.00000000  | H  | -2.87519200 | 2.73901100 | 0.00000000  |
| C   | -2.56660600 | 1.36765900  | 0.00000000  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| H   | -3.56472400 | 1.74367400  | 0.00000000  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| C   | -1.42575100 | 0.91741200  | 0.00000000  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| Si  | 0.58422300  | 0.51370400  | 0.00000000  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| H   | -0.52385400 | 1.78415500  | 0.00000000  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| Cl  | 0.58422300  | -0.71853300 | 1.69762900  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| Cl  | 0.58422300  | -0.71853300 | -1.69762900 |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| C   | -1.05548200 | 1.37684700  | 0.00000000  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| Si  | 0.41026100  | 0.32824000  | 0.00000000  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| H   | 1.64560600  | 1.12347600  | 0.00000000  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| Cl  | 0.41026100  | -0.86277800 | 1.67869300  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| Cl  | 0.41026100  | -0.86277800 | -1.67869300 |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| C   | -2.02167100 | 2.10258900  | 0.00000000  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| H   | -2.87519200 | 2.73901100  | 0.00000000  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| <p><b>2.TS3 (2.C1-2.6) (<math>C_s</math>)</b></p> <p><math>E = -1285.886868</math><br/> <math>\Delta E_0 = 5.8</math><br/> <math>\Delta H^0 = 4.9</math><br/> <math>\Delta G^0 = 15.2</math></p> <table border="0"> <tr><td>C</td><td>-1.06113000</td><td>1.81377100</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>C</td><td>-1.76810300</td><td>0.78645600</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Si</td><td>0.42621200</td><td>0.51588700</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>H</td><td>-2.56122200</td><td>0.07079100</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>H</td><td>-0.92156700</td><td>2.88156100</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.42621200</td><td>-0.75812100</td><td>1.67761800</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.42621200</td><td>-0.75812100</td><td>-1.67761800</td></tr> </table>   | C           | -1.06113000 | 1.81377100  | 0.00000000 | C | -1.76810300 | 0.78645600 | 0.00000000 | Si | 0.42621200  | 0.51588700 | 0.00000000 | H  | -2.56122200 | 0.07079100 | 0.00000000 | H | -0.92156700 | 2.88156100 | 0.00000000 | Cl | 0.42621200 | -0.75812100 | 1.67761800 | Cl | 0.42621200 | -0.75812100 | -1.67761800 | <p><b>2.6 (<math>C_{2v}</math>)</b></p> <p><math>E = -1285.944678</math><br/> <math>\Delta E_0 = -30.5</math><br/> <math>\Delta H^0 = -31.7</math><br/> <math>\Delta G^0 = -20.3</math></p> <table border="0"> <tr><td>C</td><td>0.00000000</td><td>0.67762700</td><td>1.91911700</td></tr> <tr><td>C</td><td>0.00000000</td><td>-0.67762700</td><td>1.91911700</td></tr> <tr><td>H</td><td>0.00000000</td><td>1.43166400</td><td>2.69725400</td></tr> <tr><td>H</td><td>0.00000000</td><td>-1.43166400</td><td>2.69725400</td></tr> <tr><td>Si</td><td>0.00000000</td><td>0.00000000</td><td>0.27506500</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>1.64935100</td><td>0.00000000</td><td>-0.94926000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-1.64935100</td><td>0.00000000</td><td>-0.94926000</td></tr> </table> | C | 0.00000000  | 0.67762700 | 1.91911700 | C  | 0.00000000 | -0.67762700 | 1.91911700 | H | 0.00000000 | 1.43166400 | 2.69725400 | H  | 0.00000000 | -1.43166400 | 2.69725400 | Si | 0.00000000 | 0.00000000  | 0.27506500  | Cl | 1.64935100  | 0.00000000 | -0.94926000 | Cl | -1.64935100 | 0.00000000 | -0.94926000 |
| C   | -1.06113000 | 1.81377100  | 0.00000000  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| C   | -1.76810300 | 0.78645600  | 0.00000000  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| Si  | 0.42621200  | 0.51588700  | 0.00000000  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| H   | -2.56122200 | 0.07079100  | 0.00000000  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| H   | -0.92156700 | 2.88156100  | 0.00000000  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| Cl  | 0.42621200  | -0.75812100 | 1.67761800  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| Cl  | 0.42621200  | -0.75812100 | -1.67761800 |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| C   | 0.00000000  | 0.67762700  | 1.91911700  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| C   | 0.00000000  | -0.67762700 | 1.91911700  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| H   | 0.00000000  | 1.43166400  | 2.69725400  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| H   | 0.00000000  | -1.43166400 | 2.69725400  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| Si  | 0.00000000  | 0.00000000  | 0.27506500  |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| Cl  | 1.64935100  | 0.00000000  | -0.94926000 |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |
| Cl  | -1.64935100 | 0.00000000  | -0.94926000 |            |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |            |            |   |             |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |  |   |             |            |            |    |            |             |            |   |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |    |             |            |             |    |             |            |             |

**2.TS4 (2.5-2.6) (C<sub>s</sub>)**

$E = -1285.870950$

$\Delta E_0 = 15.8$

$\Delta H^0 = 14.5$

$\Delta G^0 = 25.6$

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| C  | 0.97958700  | 1.69573100  | 0.00000000  |
| C  | -0.14932900 | 2.42019500  | 0.00000000  |
| H  | 1.99157300  | 2.06896000  | 0.00000000  |
| H  | -1.21350500 | 1.28528400  | 0.00000000  |
| Si | -0.04874500 | 0.24899300  | 0.00000000  |
| Cl | -0.14932900 | -0.92752100 | 1.67128000  |
| Cl | -0.14932900 | -0.92752100 | -1.67128000 |

**2.8 (C<sub>1</sub>)**

$E = -1285.892370$

$\Delta E_0 = 2.3$

$\Delta H^0 = 1.8$

$\Delta G^0 = 11.1$

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| C  | 0.59432300  | 1.80290500  | 0.05147700  |
| H  | -0.01541200 | 2.65875300  | 0.32134900  |
| C  | 1.73479200  | 1.75043600  | -0.55301100 |
| Si | -0.04697400 | 0.11280200  | 0.53041100  |
| H  | -0.16644000 | 0.02096900  | 1.99371600  |
| Cl | 1.16060600  | -1.40660000 | -0.12844700 |
| Cl | -1.93326400 | -0.09804700 | -0.26753000 |

**2.9 (C<sub>s</sub>)**

$E = -1285.912357$

$\Delta E_0 = -10.2$

$\Delta H^0 = -11.0$

$\Delta G^0 = -1.2$

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| C  | 0.54228300  | 1.63270100  | 0.00000000  |
| C  | 0.68960000  | 2.93507100  | 0.00000000  |
| H  | 1.68246000  | 3.38964200  | 0.00000000  |
| H  | -0.14377900 | 3.63809200  | 0.00000000  |
| Si | -0.18604100 | 0.11139500  | 0.00000000  |
| Cl | -0.18604100 | -1.05864400 | 1.67734400  |
| Cl | -0.18604100 | -1.05864400 | -1.67734400 |

|  |             |             |             |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
|--|-------------|-------------|-------------|------------|---|-------------|-------------|------------|---|------------|------------|------------|---|-------------|------------|------------|----|-------------|-------------|------------|----|------------|------------|-------------|----|-------------|-------------|------------|---|---|------------|-------------|------------|---|------------|------------|------------|---|-------------|-------------|------------|----|-------------|-------------|-------------|----|-------------|------------|------------|----|-------------|-------------|------------|----|-------------|-------------|-------------|
| <p><b>2.10-trans (<math>C_s</math>)</b></p> <p><math>E = -1285.894807</math><br/> <math>\Delta E_0 = 0.8</math><br/> <math>\Delta H^0 = -0.1</math><br/> <math>\Delta G^0 = 9.5</math></p> <table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>1.28324500</td><td>1.28882000</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>H</td><td>1.62647800</td><td>2.31817200</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>C</td><td>0.00000000</td><td>0.90959700</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>H</td><td>-0.71619600</td><td>1.73054200</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Si</td><td>-0.58568700</td><td>-0.88528100</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>2.64232500</td><td>0.19212300</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-2.66645000</td><td>-0.47714000</td><td>0.00000000</td></tr> </tbody> </table> | C           | 1.28324500  | 1.28882000  | 0.00000000 | H | 1.62647800  | 2.31817200  | 0.00000000 | C | 0.00000000 | 0.90959700 | 0.00000000 | H | -0.71619600 | 1.73054200 | 0.00000000 | Si | -0.58568700 | -0.88528100 | 0.00000000 | Cl | 2.64232500 | 0.19212300 | 0.00000000  | Cl | -2.66645000 | -0.47714000 | 0.00000000 | <p><b>2.10-cis (<math>C_s</math>)</b></p> <p><math>E = -1285.888134</math><br/> <math>\Delta E_0 = 5.0</math><br/> <math>\Delta H^0 = 4.1</math><br/> <math>\Delta G^0 = 12.7</math></p> <table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>1.30838400</td><td>1.21748100</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>H</td><td>2.08275400</td><td>1.97881200</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>C</td><td>0.00000000</td><td>1.51266400</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>H</td><td>-0.16006200</td><td>2.59683000</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Si</td><td>-1.67545200</td><td>0.64882200</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>2.02238400</td><td>-0.35854200</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-1.21748200</td><td>-1.40851800</td><td>0.00000000</td></tr> </tbody> </table>                                    | C | 1.30838400 | 1.21748100  | 0.00000000 | H | 2.08275400 | 1.97881200 | 0.00000000 | C | 0.00000000  | 1.51266400  | 0.00000000 | H  | -0.16006200 | 2.59683000  | 0.00000000  | Si | -1.67545200 | 0.64882200 | 0.00000000 | Cl | 2.02238400  | -0.35854200 | 0.00000000 | Cl | -1.21748200 | -1.40851800 | 0.00000000  |
| C  | 1.28324500  | 1.28882000  | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| H  | 1.62647800  | 2.31817200  | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| C  | 0.00000000  | 0.90959700  | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| H  | -0.71619600 | 1.73054200  | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| Si   | -0.58568700 | -0.88528100 | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| Cl   | 2.64232500  | 0.19212300  | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| Cl   | -2.66645000 | -0.47714000 | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| C  | 1.30838400  | 1.21748100  | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| H  | 2.08275400  | 1.97881200  | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| C  | 0.00000000  | 1.51266400  | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| H  | -0.16006200 | 2.59683000  | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| Si   | -1.67545200 | 0.64882200  | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| Cl   | 2.02238400  | -0.35854200 | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| Cl   | -1.21748200 | -1.40851800 | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| <p><b>2.11a (<math>C_s</math>)</b></p> <p><math>E = -1285.819289</math><br/> <math>\Delta E_0 = 48.2</math><br/> <math>\Delta H^0 = 47.2</math><br/> <math>\Delta G^0 = 57.3</math></p> <table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>-0.42928400</td><td>-1.00481500</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>H</td><td>-1.51537100</td><td>-0.84658500</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>C</td><td>0.35262100</td><td>0.24583800</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>H</td><td>1.42914600</td><td>0.10106900</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.01137900</td><td>1.25401300</td><td>1.47931700</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.01137900</td><td>1.25401300</td><td>-1.47931700</td></tr> <tr><td>Si</td><td>0.01137900</td><td>-2.66693400</td><td>0.00000000</td></tr> </tbody> </table>   | C           | -0.42928400 | -1.00481500 | 0.00000000 | H | -1.51537100 | -0.84658500 | 0.00000000 | C | 0.35262100 | 0.24583800 | 0.00000000 | H | 1.42914600  | 0.10106900 | 0.00000000 | Cl | 0.01137900  | 1.25401300  | 1.47931700 | Cl | 0.01137900 | 1.25401300 | -1.47931700 | Si | 0.01137900  | -2.66693400 | 0.00000000 | <p><b>2.11b (<math>C_1</math>) – внутримолекулярный комплекс</b></p> <p><math>E = -1285.826900</math><br/> <math>\Delta E_0 = 43.4</math><br/> <math>\Delta H^0 = 42.3</math><br/> <math>\Delta G^0 = 53.0</math></p> <table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>0.46182800</td><td>-0.16722000</td><td>0.59514100</td></tr> <tr><td>H</td><td>0.72008000</td><td>0.06679900</td><td>1.62646300</td></tr> <tr><td>C</td><td>-0.51665600</td><td>-1.21590500</td><td>0.33052200</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>2.05650500</td><td>-0.31843100</td><td>-0.25881800</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-0.39385500</td><td>1.42095100</td><td>0.02203400</td></tr> <tr><td>H</td><td>-0.21633800</td><td>-2.23648800</td><td>0.54593200</td></tr> <tr><td>Si</td><td>-2.03141700</td><td>-0.59102800</td><td>-0.26436000</td></tr> </tbody> </table> | C | 0.46182800 | -0.16722000 | 0.59514100 | H | 0.72008000 | 0.06679900 | 1.62646300 | C | -0.51665600 | -1.21590500 | 0.33052200 | Cl | 2.05650500  | -0.31843100 | -0.25881800 | Cl | -0.39385500 | 1.42095100 | 0.02203400 | H  | -0.21633800 | -2.23648800 | 0.54593200 | Si | -2.03141700 | -0.59102800 | -0.26436000 |
| C  | -0.42928400 | -1.00481500 | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| H  | -1.51537100 | -0.84658500 | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| C  | 0.35262100  | 0.24583800  | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| H  | 1.42914600  | 0.10106900  | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| Cl   | 0.01137900  | 1.25401300  | 1.47931700  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| Cl   | 0.01137900  | 1.25401300  | -1.47931700 |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| Si   | 0.01137900  | -2.66693400 | 0.00000000  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| C  | 0.46182800  | -0.16722000 | 0.59514100  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| H  | 0.72008000  | 0.06679900  | 1.62646300  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| C  | -0.51665600 | -1.21590500 | 0.33052200  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| Cl   | 2.05650500  | -0.31843100 | -0.25881800 |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| Cl   | -0.39385500 | 1.42095100  | 0.02203400  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| H  | -0.21633800 | -2.23648800 | 0.54593200  |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |
| Si   | -2.03141700 | -0.59102800 | -0.26436000 |            |   |             |             |            |   |            |            |            |   |             |            |            |    |             |             |            |    |            |            |             |    |             |             |            |   |   |            |             |            |   |            |            |            |   |             |             |            |    |             |             |             |    |             |            |            |    |             |             |            |    |             |             |             |

|  |             |             |             |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
|--|-------------|-------------|-------------|------------|---|-------------|------------|------------|---|------------|-------------|-------------|---|-------------|------------|-------------|----|-------------|------------|-------------|----|-------------|-------------|-------------|----|-------------|-------------|-------------|--|----|-------------|-------------|------------|---|-------------|-------------|-------------|---|------------|-------------|-------------|----|------------|-------------|-------------|----|------------|-------------|-------------|----|-------------|-------------|-------------|----|-------------|-------------|-------------|
| <p><b>2.12-cis (<math>C_1</math>)</b></p> <p><math>E = -1285.824315</math><br/> <math>\Delta E_0 = 45.0</math><br/> <math>\Delta H^0 = 43.7</math><br/> <math>\Delta G^0 = 54.9</math></p> <table border="0"> <tr><td>C</td><td>0.57890800</td><td>0.10944700</td><td>1.00922300</td></tr> <tr><td>C</td><td>-0.63289300</td><td>0.69366800</td><td>0.40274000</td></tr> <tr><td>H</td><td>0.76877900</td><td>-0.18638800</td><td>2.03317300</td></tr> <tr><td>H</td><td>-1.02320800</td><td>1.48452600</td><td>1.05032200</td></tr> <tr><td>Si</td><td>0.99402800</td><td>1.32417800</td><td>-0.40634800</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>1.23024800</td><td>-1.16353400</td><td>-0.15642600</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-2.01484000</td><td>-0.28677900</td><td>-0.18865700</td></tr> </table>                  | C           | 0.57890800  | 0.10944700  | 1.00922300 | C | -0.63289300 | 0.69366800 | 0.40274000 | H | 0.76877900 | -0.18638800 | 2.03317300  | H | -1.02320800 | 1.48452600 | 1.05032200  | Si | 0.99402800  | 1.32417800 | -0.40634800 | Cl | 1.23024800  | -1.16353400 | -0.15642600 | Cl | -2.01484000 | -0.28677900 | -0.18865700 | <p><b>2.12-trans (<math>C_2</math>)</b></p> <p><math>E = -1285.828194</math><br/> <math>\Delta E_0 = 42.6</math><br/> <math>\Delta H^0 = 41.5</math><br/> <math>\Delta G^0 = 52.4</math></p> <table border="0"> <tr><td>C</td><td>0.45732100</td><td>-0.37631100</td><td>0.58855700</td></tr> <tr><td>C</td><td>-0.45732100</td><td>-0.37631100</td><td>-0.58855700</td></tr> <tr><td>H</td><td>0.35540700</td><td>-1.00891400</td><td>1.46179000</td></tr> <tr><td>Si</td><td>0.00000100</td><td>1.38165000</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>2.15588600</td><td>-0.37675100</td><td>-0.05824000</td></tr> <tr><td>H</td><td>-0.35540700</td><td>-1.00891400</td><td>-1.46178900</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-2.15588600</td><td>-0.37675100</td><td>0.05824000</td></tr> </table>               | C  | 0.45732100  | -0.37631100 | 0.58855700 | C | -0.45732100 | -0.37631100 | -0.58855700 | H | 0.35540700 | -1.00891400 | 1.46179000  | Si | 0.00000100 | 1.38165000  | 0.00000000  | Cl | 2.15588600 | -0.37675100 | -0.05824000 | H  | -0.35540700 | -1.00891400 | -1.46178900 | Cl | -2.15588600 | -0.37675100 | 0.05824000  |
| C  | 0.57890800  | 0.10944700  | 1.00922300  |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| C  | -0.63289300 | 0.69366800  | 0.40274000  |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| H  | 0.76877900  | -0.18638800 | 2.03317300  |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| H  | -1.02320800 | 1.48452600  | 1.05032200  |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| Si   | 0.99402800  | 1.32417800  | -0.40634800 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| Cl   | 1.23024800  | -1.16353400 | -0.15642600 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| Cl   | -2.01484000 | -0.28677900 | -0.18865700 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| C  | 0.45732100  | -0.37631100 | 0.58855700  |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| C  | -0.45732100 | -0.37631100 | -0.58855700 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| H  | 0.35540700  | -1.00891400 | 1.46179000  |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| Si   | 0.00000100  | 1.38165000  | 0.00000000  |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| Cl   | 2.15588600  | -0.37675100 | -0.05824000 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| H  | -0.35540700 | -1.00891400 | -1.46178900 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| Cl   | -2.15588600 | -0.37675100 | 0.05824000  |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| <p><b><sup>3</sup>2.13-cis (<math>C_1</math>)</b></p> <p><math>E = -1285.865479</math><br/> <math>\Delta E_0 = 19.2</math><br/> <math>\Delta H^0 = 18.6</math><br/> <math>\Delta G^0 = 27.4</math></p> <table border="0"> <tr><td>Si</td><td>-1.36030400</td><td>-0.38080200</td><td>0.52184200</td></tr> <tr><td>C</td><td>-0.54000000</td><td>1.20358700</td><td>0.01962300</td></tr> <tr><td>H</td><td>0.55062800</td><td>1.18521800</td><td>-0.04898700</td></tr> <tr><td>C</td><td>-1.19766400</td><td>2.34119800</td><td>-0.06011700</td></tr> <tr><td>H</td><td>-2.23174600</td><td>2.66082400</td><td>-0.06877700</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-3.32732100</td><td>-0.43703900</td><td>-0.13454800</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-0.29515700</td><td>-1.99628300</td><td>-0.22903500</td></tr> </table> | Si          | -1.36030400 | -0.38080200 | 0.52184200 | C | -0.54000000 | 1.20358700 | 0.01962300 | H | 0.55062800 | 1.18521800  | -0.04898700 | C | -1.19766400 | 2.34119800 | -0.06011700 | H  | -2.23174600 | 2.66082400 | -0.06877700 | Cl | -3.32732100 | -0.43703900 | -0.13454800 | Cl | -0.29515700 | -1.99628300 | -0.22903500 | <p><b><sup>3</sup>2.13-trans (<math>C_1</math>)</b></p> <p><math>E = -1285.864652</math><br/> <math>\Delta E_0 = 19.7</math><br/> <math>\Delta H^0 = 19.1</math><br/> <math>\Delta G^0 = 27.9</math></p> <table border="0"> <tr><td>Si</td><td>-0.06522800</td><td>-0.09407400</td><td>0.52845800</td></tr> <tr><td>C</td><td>1.11172400</td><td>-1.41722600</td><td>-0.00890600</td></tr> <tr><td>H</td><td>0.71279600</td><td>-2.44082600</td><td>-0.01528400</td></tr> <tr><td>C</td><td>2.38723300</td><td>-1.19708600</td><td>-0.23947400</td></tr> <tr><td>H</td><td>3.28940800</td><td>-1.75709900</td><td>-0.44878000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.54637800</td><td>1.77336200</td><td>-0.12254200</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-1.96301000</td><td>-0.52625400</td><td>-0.19769800</td></tr> </table> | Si | -0.06522800 | -0.09407400 | 0.52845800 | C | 1.11172400  | -1.41722600 | -0.00890600 | H | 0.71279600 | -2.44082600 | -0.01528400 | C  | 2.38723300 | -1.19708600 | -0.23947400 | H  | 3.28940800 | -1.75709900 | -0.44878000 | Cl | 0.54637800  | 1.77336200  | -0.12254200 | Cl | -1.96301000 | -0.52625400 | -0.19769800 |
| Si   | -1.36030400 | -0.38080200 | 0.52184200  |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| C  | -0.54000000 | 1.20358700  | 0.01962300  |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| H  | 0.55062800  | 1.18521800  | -0.04898700 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| C  | -1.19766400 | 2.34119800  | -0.06011700 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| H  | -2.23174600 | 2.66082400  | -0.06877700 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| Cl   | -3.32732100 | -0.43703900 | -0.13454800 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| Cl   | -0.29515700 | -1.99628300 | -0.22903500 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| Si   | -0.06522800 | -0.09407400 | 0.52845800  |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| C  | 1.11172400  | -1.41722600 | -0.00890600 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| H  | 0.71279600  | -2.44082600 | -0.01528400 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| C  | 2.38723300  | -1.19708600 | -0.23947400 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| H  | 3.28940800  | -1.75709900 | -0.44878000 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| Cl   | 0.54637800  | 1.77336200  | -0.12254200 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |
| Cl   | -1.96301000 | -0.52625400 | -0.19769800 |            |   |             |            |            |   |            |             |             |   |             |            |             |    |             |            |             |    |             |             |             |    |             |             |             |  |    |             |             |            |   |             |             |             |   |            |             |             |    |            |             |             |    |            |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |

**<sup>3</sup>2.14 (C<sub>s</sub>)**

$$E = -1285.838628$$

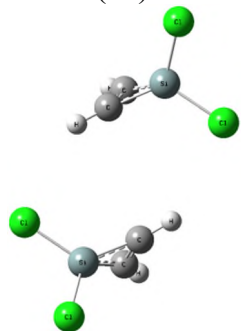
$$\Delta E_0 = 36.0$$

$$\Delta H^0 = 35.0$$

$$\Delta G^0 = 45.0$$

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| Si | 0.03113600  | 0.26977300  | 0.00000000  |
| C  | -1.19411700 | 1.74132400  | 0.00000000  |
| H  | -1.78001100 | 1.92631000  | 0.90793700  |
| H  | -1.78001100 | 1.92631000  | -0.90793700 |
| C  | 0.25722100  | 2.03907300  | 0.00000000  |
| Cl | 0.25722100  | -0.89152400 | 1.66761300  |
| Cl | 0.25722100  | -0.89152400 | -1.66761300 |



**2.D6a (C<sub>2</sub>)**

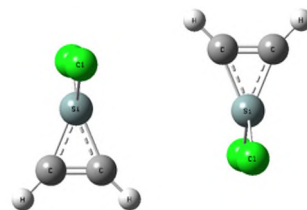
$$E = -2571.893135$$

$$\Delta E_0 = -63.4$$

$$\Delta H^0 = -64.7$$

$$\Delta G^0 = -37.7$$

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| Si | 0.12616000  | 2.86297700  | -0.12829600 |
| C  | -0.93904000 | 2.36217500  | -1.45958200 |
| C  | -1.13627200 | 1.62868000  | -0.33637300 |
| H  | -1.38181200 | 2.35909300  | -2.44849000 |
| H  | -1.79427700 | 0.80807400  | -0.07657200 |
| Si | -0.12616000 | -2.86297700 | -0.12829600 |
| C  | 1.13627200  | -1.62868000 | -0.33637300 |
| C  | 0.93904000  | -2.36217500 | -1.45958200 |
| H  | 1.38181200  | -2.35909300 | -2.44849000 |
| H  | 1.79427700  | -0.80807400 | -0.07657200 |
| Cl | -0.12616000 | 4.59070900  | 0.95095600  |
| Cl | 2.13615600  | 2.41740300  | -0.06290100 |
| Cl | 0.12616000  | -4.59070900 | 0.95095600  |
| Cl | -2.13615600 | -2.41740300 | -0.06290100 |

**2.TS(2.D6a-2.D6a) (C<sub>2h</sub>)**

$$E = -2571.894384$$

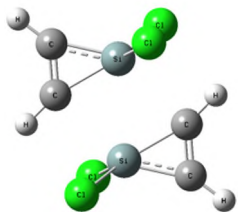
$$\Delta E_0 = -64.2$$

$$\Delta H^0 = -66.1$$

$$\Delta G^0 = -36.2$$

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| Si | 2.25139400  | 0.49692300  | 0.00000000  |
| C  | 2.53382500  | 2.25150700  | 0.00000000  |
| C  | 1.21427500  | 1.94096800  | 0.00000000  |
| H  | 3.08827300  | 3.18234700  | 0.00000000  |
| H  | 0.30056000  | 2.52308900  | 0.00000000  |
| Si | -2.25139400 | -0.49692300 | 0.00000000  |
| C  | -1.21427500 | -1.94096800 | 0.00000000  |
| C  | -2.53382500 | -2.25150700 | 0.00000000  |
| H  | -3.08827300 | -3.18234700 | 0.00000000  |
| H  | -0.30056000 | -2.52308900 | 0.00000000  |
| Cl | 2.53382500  | -0.69988000 | 1.64726400  |
| Cl | 2.53382500  | -0.69988000 | -1.64726400 |
| Cl | -2.53382500 | 0.69988000  | 1.64726400  |
| Cl | -2.53382500 | 0.69988000  | -1.64726400 |

2.TS5 (2.TS(2.D6a-2.D6a)-2.7) ( $C_{2h}$ )



$E = -2571.871762$

$\Delta E_0 = -50.0$

$\Delta H^0 = -52.4$

$\Delta G^0 = -16.7$

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| Si | 0.25259300  | 1.31325900  | 0.00000000  |
| C  | -1.33969900 | 2.09559300  | 0.00000000  |
| C  | -1.57043800 | 0.77249200  | 0.00000000  |
| H  | -2.02614700 | 2.93365500  | 0.00000000  |
| H  | -2.49614900 | 0.20627800  | 0.00000000  |
| Si | -0.25259300 | -1.31325900 | 0.00000000  |
| C  | 1.57043800  | -0.77249200 | 0.00000000  |
| C  | 1.33969900  | -2.09559300 | 0.00000000  |
| H  | 2.02614700  | -2.93365500 | 0.00000000  |
| H  | 2.49614900  | -0.20627800 | 0.00000000  |
| Cl | 1.33969900  | 1.72569100  | 1.71469100  |
| Cl | 1.33969900  | 1.72569100  | -1.71469100 |
| Cl | -1.33969900 | -1.72569100 | 1.71469100  |
| Cl | -1.33969900 | -1.72569100 | -1.71469100 |

2.7 ( $D_{2h}$ )

$E = -2572.036458$

$\Delta E_0 = -153.3$

$\Delta H^0 = -156.0$

$\Delta G^0 = -120.0$

|    |             |             |             |
|----|-------------|-------------|-------------|
| C  | 0.67222600  | 0.00000000  | 1.53900800  |
| C  | -0.67222600 | 0.00000000  | 1.53900800  |
| C  | -0.67222600 | 0.00000000  | -1.53900800 |
| C  | 0.67222600  | 0.00000000  | -1.53900800 |
| H  | 1.20235100  | 0.00000000  | 2.49251500  |
| H  | -1.20235100 | 0.00000000  | 2.49251500  |
| H  | -1.20235100 | 0.00000000  | -2.49251500 |
| H  | 1.20235100  | 0.00000000  | -2.49251500 |
| Si | -1.70682800 | 0.00000000  | 0.00000000  |
| Si | 1.70682800  | 0.00000000  | 0.00000000  |
| Cl | -2.93502800 | 1.66498800  | 0.00000000  |
| Cl | -2.93502800 | -1.66498800 | 0.00000000  |
| Cl | 2.93502800  | -1.66498800 | 0.00000000  |
| Cl | 2.93502800  | 1.66498800  | 0.00000000  |

Таблица 25. Абсолютные энергии ( $E/a.e.$ ), энергии относительно исходных  $SiCl_2$  и  $C_2H_2$  [ $\Delta E_0 = \Delta E + ZPE/\text{ккал моль}^{-1}$ ], энтальпии ( $\Delta H^0/\text{ккал моль}^{-1}$ ), свободные энергии Гиббса ( $\Delta G^0/\text{ккал моль}^{-1}$ ) и декартовы координаты ( $\text{Å}$ ) стационарных точек, найденных в расчетах методом M06-2X/cc-pVTZ.

|   |             |             |             |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|----|-------------|-------------|-------------|----|-------------|-------------|-------------|---|-------------|------------|-------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|--|---|-------------|------------|------------|---|-------------|------------|------------|---|-------------|------------|------------|---|-------------|-------------|------------|----|------------|------------|------------|----|------------|-------------|------------|----|------------|-------------|-------------|
| <p><b>SiCl<sub>2</sub> (<math>C_{2v}</math>)</b></p> <p><math>E = -1209.967865</math></p> <table border="0"> <tr> <td>Si</td> <td>0.00000000</td> <td>0.00000000</td> <td>0.94426800</td> </tr> <tr> <td>Cl</td> <td>0.00000000</td> <td>1.60631600</td> <td>-0.38881600</td> </tr> <tr> <td>Cl</td> <td>0.00000000</td> <td>-1.60631600</td> <td>-0.38881600</td> </tr> </table>   | Si          | 0.00000000  | 0.00000000  | 0.94426800  | Cl | 0.00000000  | 1.60631600  | -0.38881600 | Cl | 0.00000000  | -1.60631600 | -0.38881600 | <p><b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (<math>D_{\infty h}</math>)</b></p> <p><math>E = -77.324503</math></p> <table border="0"> <tr> <td>C</td> <td>0.00000000</td> <td>0.00000000</td> <td>0.59695800</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>0.00000000</td> <td>0.00000000</td> <td>1.65977300</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>0.00000000</td> <td>0.00000000</td> <td>-0.59695800</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>0.00000000</td> <td>0.00000000</td> <td>-1.65977300</td> </tr> </table> | C           | 0.00000000 | 0.00000000  | 0.59695800 | H          | 0.00000000 | 0.00000000  | 1.65977300 | C          | 0.00000000  | 0.00000000 | -0.59695800 | H          | 0.00000000  | 0.00000000 | -1.65977300  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| Si  | 0.00000000  | 0.00000000  | 0.94426800  |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| Cl  | 0.00000000  | 1.60631600  | -0.38881600 |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| Cl  | 0.00000000  | -1.60631600 | -0.38881600 |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| C   | 0.00000000  | 0.00000000  | 0.59695800  |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| H   | 0.00000000  | 0.00000000  | 1.65977300  |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| C   | 0.00000000  | 0.00000000  | -0.59695800 |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| H   | 0.00000000  | 0.00000000  | -1.65977300 |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| <p><b>2.C1 (<math>C_s</math>)</b></p> <p><math>E = -1287.294212</math></p> <p><math>\Delta E_0 = -0.9</math></p> <p><math>\Delta H^0 = -0.2</math></p> <p><math>\Delta G^0 = 3.3</math></p> <table border="0"> <tr> <td>H</td> <td>1.98116900</td> <td>0.00004600</td> <td>-0.04281300</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>-2.01029300</td> <td>-0.00001200</td> <td>0.04732000</td> </tr> <tr> <td>Cl</td> <td>-0.67167300</td> <td>-1.60338500</td> <td>-0.02342000</td> </tr> <tr> <td>Cl</td> <td>-0.67170000</td> <td>1.60338500</td> <td>-0.02341900</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>3.04478300</td> <td>0.00002400</td> <td>-0.00940300</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>4.23849200</td> <td>-0.00000100</td> <td>0.02850100</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>5.30062500</td> <td>-0.00002300</td> <td>0.06201600</td> </tr> </table> | H           | 1.98116900  | 0.00004600  | -0.04281300 | Si | -2.01029300 | -0.00001200 | 0.04732000  | Cl | -0.67167300 | -1.60338500 | -0.02342000 | Cl  | -0.67170000 | 1.60338500 | -0.02341900 | C          | 3.04478300 | 0.00002400 | -0.00940300 | C          | 4.23849200 | -0.00000100 | 0.02850100 | H           | 5.30062500 | -0.00002300 | 0.06201600 | <p><b>2.C2 (<math>C_s</math>)</b></p> <p><math>E = -1287.300134</math></p> <p><math>\Delta E_0 = -4.2</math></p> <p><math>\Delta H^0 = -4.0</math></p> <p><math>\Delta G^0 = 2.9</math></p> <table border="0"> <tr> <td>C</td> <td>-2.21528000</td> <td>1.37297300</td> <td>0.00000000</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>-2.25597800</td> <td>0.17642900</td> <td>0.00000000</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>-2.20927000</td> <td>2.43700900</td> <td>0.00000000</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>-2.27130400</td> <td>-0.88818200</td> <td>0.00000000</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>0.65225300</td> <td>0.73519000</td> <td>0.00000000</td> </tr> <tr> <td>Cl</td> <td>0.65225300</td> <td>-0.62170300</td> <td>1.61247300</td> </tr> <tr> <td>Cl</td> <td>0.65225300</td> <td>-0.62170300</td> <td>-1.61247300</td> </tr> </table> | C | -2.21528000 | 1.37297300 | 0.00000000 | C | -2.25597800 | 0.17642900 | 0.00000000 | H | -2.20927000 | 2.43700900 | 0.00000000 | H | -2.27130400 | -0.88818200 | 0.00000000 | Si | 0.65225300 | 0.73519000 | 0.00000000 | Cl | 0.65225300 | -0.62170300 | 1.61247300 | Cl | 0.65225300 | -0.62170300 | -1.61247300 |
| H   | 1.98116900  | 0.00004600  | -0.04281300 |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| Si  | -2.01029300 | -0.00001200 | 0.04732000  |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| Cl  | -0.67167300 | -1.60338500 | -0.02342000 |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| Cl  | -0.67170000 | 1.60338500  | -0.02341900 |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| C   | 3.04478300  | 0.00002400  | -0.00940300 |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| C   | 4.23849200  | -0.00000100 | 0.02850100  |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| H   | 5.30062500  | -0.00002300 | 0.06201600  |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| C   | -2.21528000 | 1.37297300  | 0.00000000  |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| C   | -2.25597800 | 0.17642900  | 0.00000000  |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| H   | -2.20927000 | 2.43700900  | 0.00000000  |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| H   | -2.27130400 | -0.88818200 | 0.00000000  |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| Si  | 0.65225300  | 0.73519000  | 0.00000000  |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| Cl  | 0.65225300  | -0.62170300 | 1.61247300  |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |
| Cl  | 0.65225300  | -0.62170300 | -1.61247300 |             |    |             |             |             |    |             |             |             |   |             |            |             |            |            |            |             |            |            |             |            |             |            |             |            |  |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |            |            |   |             |             |            |    |            |            |            |    |            |             |            |    |            |             |             |

|   |             |             |             |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
|---|-------------|-------------|-------------|------------|----|-------------|-------------|------------|----|-------------|-------------|-------------|----|-------------|-------------|------------|----|-------------|-------------|-------------|---|-------------|------------|-------------|---|-------------|------------|-------------|--|---|-------------|------------|------------|----|-------------|------------|------------|----|-------------|-------------|-------------|----|-------------|------------|-------------|----|------------|-------------|-------------|----|------------|------------|-------------|----|------------|-------------|-------------|
| <p><b>2.C3 (C<sub>s</sub>)</b></p> <p><math>E = -1287.299910</math><br/> <math>\Delta E_0 = -4.1</math><br/> <math>\Delta H^0 = -3.8</math><br/> <math>\Delta G^0 = 2.6</math></p> <table> <tr><td>C</td><td>-0.27925300</td><td>2.43081600</td><td>0.59823200</td></tr> <tr><td>Si</td><td>0.95875500</td><td>-0.32606800</td><td>0.00000000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-0.27925300</td><td>-0.86645600</td><td>-1.61383200</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-0.27925300</td><td>-0.86645600</td><td>1.61383200</td></tr> <tr><td>C</td><td>-0.27925300</td><td>2.43081600</td><td>-0.59823200</td></tr> <tr><td>H</td><td>-0.28846500</td><td>2.42734000</td><td>1.66235000</td></tr> <tr><td>H</td><td>-0.28846500</td><td>2.42734000</td><td>-1.66235000</td></tr> </table> | C           | -0.27925300 | 2.43081600  | 0.59823200 | Si | 0.95875500  | -0.32606800 | 0.00000000 | Cl | -0.27925300 | -0.86645600 | -1.61383200 | Cl | -0.27925300 | -0.86645600 | 1.61383200 | C  | -0.27925300 | 2.43081600  | -0.59823200 | H | -0.28846500 | 2.42734000 | 1.66235000  | H | -0.28846500 | 2.42734000 | -1.66235000 | <p><b>2.TS1 (C<sub>i</sub>)</b></p> <p><math>E = -1287.299757</math><br/> <math>\Delta E_0 = -4.1</math><br/> <math>\Delta H^0 = -4.3</math><br/> <math>\Delta G^0 = 3.9</math></p> <table> <tr><td>C</td><td>2.58742400</td><td>0.18074700</td><td>0.17117500</td></tr> <tr><td>Si</td><td>-0.34318400</td><td>0.10024900</td><td>0.93256100</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-1.04882100</td><td>-1.52176000</td><td>-0.21622500</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-0.66687300</td><td>1.67596000</td><td>-0.41608700</td></tr> <tr><td>C</td><td>2.26474600</td><td>-0.75653900</td><td>-0.49906800</td></tr> <tr><td>H</td><td>2.89293900</td><td>1.01733300</td><td>0.75355200</td></tr> <tr><td>H</td><td>1.96542300</td><td>-1.58746800</td><td>-1.09272600</td></tr> </table> | C | 2.58742400  | 0.18074700 | 0.17117500 | Si | -0.34318400 | 0.10024900 | 0.93256100 | Cl | -1.04882100 | -1.52176000 | -0.21622500 | Cl | -0.66687300 | 1.67596000 | -0.41608700 | C  | 2.26474600 | -0.75653900 | -0.49906800 | H  | 2.89293900 | 1.01733300 | 0.75355200  | H  | 1.96542300 | -1.58746800 | -1.09272600 |
| C   | -0.27925300 | 2.43081600  | 0.59823200  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| Si  | 0.95875500  | -0.32606800 | 0.00000000  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| Cl  | -0.27925300 | -0.86645600 | -1.61383200 |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| Cl  | -0.27925300 | -0.86645600 | 1.61383200  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| C   | -0.27925300 | 2.43081600  | -0.59823200 |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| H   | -0.28846500 | 2.42734000  | 1.66235000  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| H   | -0.28846500 | 2.42734000  | -1.66235000 |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| C   | 2.58742400  | 0.18074700  | 0.17117500  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| Si  | -0.34318400 | 0.10024900  | 0.93256100  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| Cl  | -1.04882100 | -1.52176000 | -0.21622500 |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| Cl  | -0.66687300 | 1.67596000  | -0.41608700 |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| C   | 2.26474600  | -0.75653900 | -0.49906800 |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| H   | 2.89293900  | 1.01733300  | 0.75355200  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| H   | 1.96542300  | -1.58746800 | -1.09272600 |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| <p><b>2.5 (C<sub>s</sub>)</b></p> <p><math>E = -1287.354245</math><br/> <math>\Delta E_0 = -37.7</math><br/> <math>\Delta H^0 = -38.4</math><br/> <math>\Delta G^0 = -28.5</math></p> <table> <tr><td>C</td><td>-0.02916076</td><td>0.00000017</td><td>0.07966283</td></tr> <tr><td>Si</td><td>-0.01400075</td><td>0.00000001</td><td>1.88181406</td></tr> <tr><td>H</td><td>1.35605368</td><td>0.00000000</td><td>2.41231254</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-0.97679333</td><td>1.67869307</td><td>2.58292396</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-0.97679324</td><td>-1.67869321</td><td>2.58292366</td></tr> <tr><td>C</td><td>-0.01124727</td><td>0.00000028</td><td>-1.12860072</td></tr> <tr><td>H</td><td>0.00078498</td><td>0.00000037</td><td>-2.19320700</td></tr> </table>  | C           | -0.02916076 | 0.00000017  | 0.07966283 | Si | -0.01400075 | 0.00000001  | 1.88181406 | H  | 1.35605368  | 0.00000000  | 2.41231254  | Cl | -0.97679333 | 1.67869307  | 2.58292396 | Cl | -0.97679324 | -1.67869321 | 2.58292366  | C | -0.01124727 | 0.00000028 | -1.12860072 | H | 0.00078498  | 0.00000037 | -2.19320700 | <p><b>2.6 (C<sub>2v</sub>)</b></p> <p><math>E = -1287.344356</math><br/> <math>\Delta E_0 = -29.7</math><br/> <math>\Delta H^0 = -30.8</math><br/> <math>\Delta G^0 = -19.5</math></p> <table> <tr><td>C</td><td>-0.67762700</td><td>0.00000000</td><td>1.91911700</td></tr> <tr><td>C</td><td>0.67762700</td><td>0.00000000</td><td>1.91911700</td></tr> <tr><td>H</td><td>-1.43166400</td><td>0.00000000</td><td>2.69725400</td></tr> <tr><td>H</td><td>1.43166400</td><td>0.00000000</td><td>2.69725400</td></tr> <tr><td>Si</td><td>0.00000000</td><td>0.00000000</td><td>0.27506500</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.00000000</td><td>1.64935100</td><td>-0.94926000</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.00000000</td><td>-1.64935100</td><td>-0.94926000</td></tr> </table>   | C | -0.67762700 | 0.00000000 | 1.91911700 | C  | 0.67762700  | 0.00000000 | 1.91911700 | H  | -1.43166400 | 0.00000000  | 2.69725400  | H  | 1.43166400  | 0.00000000 | 2.69725400  | Si | 0.00000000 | 0.00000000  | 0.27506500  | Cl | 0.00000000 | 1.64935100 | -0.94926000 | Cl | 0.00000000 | -1.64935100 | -0.94926000 |
| C   | -0.02916076 | 0.00000017  | 0.07966283  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| Si  | -0.01400075 | 0.00000001  | 1.88181406  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| H   | 1.35605368  | 0.00000000  | 2.41231254  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| Cl  | -0.97679333 | 1.67869307  | 2.58292396  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| Cl  | -0.97679324 | -1.67869321 | 2.58292366  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| C   | -0.01124727 | 0.00000028  | -1.12860072 |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| H   | 0.00078498  | 0.00000037  | -2.19320700 |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| C   | -0.67762700 | 0.00000000  | 1.91911700  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| C   | 0.67762700  | 0.00000000  | 1.91911700  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| H   | -1.43166400 | 0.00000000  | 2.69725400  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| H   | 1.43166400  | 0.00000000  | 2.69725400  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| Si  | 0.00000000  | 0.00000000  | 0.27506500  |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| Cl  | 0.00000000  | 1.64935100  | -0.94926000 |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |
| Cl  | 0.00000000  | -1.64935100 | -0.94926000 |            |    |             |             |            |    |             |             |             |    |             |             |            |    |             |             |             |   |             |            |             |   |             |            |             |  |   |             |            |            |    |             |            |            |    |             |             |             |    |             |            |             |    |            |             |             |    |            |            |             |    |            |             |             |

### 3.2. Техника эксперимента с комплексами гермилена Лапперта (к разд. 2.2.)

В этом и следующем разделе регистрацию *спектров ЯМР*  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  производили на приборе «Bruker AM 300» при комнатной температуре. В качестве стандарта использовали остаточные сигналы растворителя. *Масс-спектры высокого разрешения* (HRMS) регистрировали на приборе «Bruker micrOTOF II». *ИК-спектры* образцов регистрировали на спектрофотометре «Bruker Vertex-70 FTIR» в таблетках с KBr. *Элементный анализ* выполнен с использованием прибора EuroEA-3000 (EuroVector). Работы в инертной атмосфере вели с использованием аргонового перчаточного бокса СПЕКС У-5 с остаточным содержанием воды и кислорода не более 2 м.д. или стандартной техники Шленка.

Синтез гермилена Лапперта  $:\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  **3.1** был произведен по известной методике [187], а его строение и чистота подтверждены  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР, масс-спектрометрией и элементным анализом. Дифенилдисульфид и остальные использованные в данном

разделе реактивы были коммерчески доступными, для подтверждения чистоты использовалась ЯМР-спектроскопия в сопоставлении с опубликованными данными. Очистка бензола, ТГФ, ацетонитрила производилась по стандартным методикам [188]. Растворители перед использованием хранились над молекулярными ситами (4 Å) предварительно высушенными под вакуумом масляного насоса при 200-250 °С в течение 4 час.  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (Sigma Aldrich) сушился под вакуумом масляного насоса при 80 °С в течение 4 час. Содержание воды в использованной системе 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ /ацетонитрил после этого не превышало 20 м.д., а в 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ /ТГФ и бензоле – 5 м.д., что контролировалось *титрованием по Карлу Фишеру* с использованием титратора C10SD производства Mettler-Toledo.

*Синтез 3.2 – продукта окислительного присоединения гермилена Лапперта 3.1 к дифенилдисульфиду.* В перчаточном боксе в колбу помещалось

0,098 г (0,25 ммоль) **3.1**, 1 мл сухого бензола и 0,054 г (0,25 ммоль) дифенилдисульфида. Смесь перемешивалась до растворения компонентов и оставлялась на ночь. После этого бензол упаривался на линии Шленка под вакуумом масляного насоса. Получено 0,152 г (0,25 ммоль) **3.2** в виде бесцветного порошка.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.60-7.68 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.50-7.55 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.28-7.34 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 0.25 (s, 36H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 136.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 6.7 ( $\text{CH}_3$ ). HRMS: найдено  $m/z$   $[\text{M} + \text{H} - \text{N}(\text{TMS})_2]^+$  452.0425, вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{GeNS}_2\text{Si}_2$ : 452.0409.

Кристаллы **3.2** пригодные для рентгеноструктурного анализа были получены медленным упариванием его концентрированного раствора из ТГФ. Результаты *рентгеноструктурного анализа* были получены при 160 К (было обнаружено, что при 145 К происходит твердотельный фазовый переход, приводящий к разрушению кристалла) на дифрактометре Rigaku Synergy S оснащенном детектором площади HyPix600HE (каппа-геометрия, техника беззатворного  $\omega$ -сканирования), с использованием монохроматизированного  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучения. Данные интенсивности были интегрированы и скорректированы по поглощению и затуханию с помощью программы CrysAlisPro (CrysAlisPro. Version 1.171.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2021). Структура была расшифрована прямыми методами с использованием программы SHELXT [189] и уточнена по  $F^2$  с использованием SHELXL-2018 [190] в программе OLEX2 [191]. Расположения всех неводородных атомов скорректированы с индивидуальными параметрами анизотропного смещения. Все атомы водорода были расположены в идеальных расчетных положениях, положения скорректированы по принципу «наездники» с параметрами относительных изотропных смещений. Для метильных групп применялся принцип вращающейся группы. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа **3.2** представлены в (Таблица 26).

Таблица 26. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа 3.2.

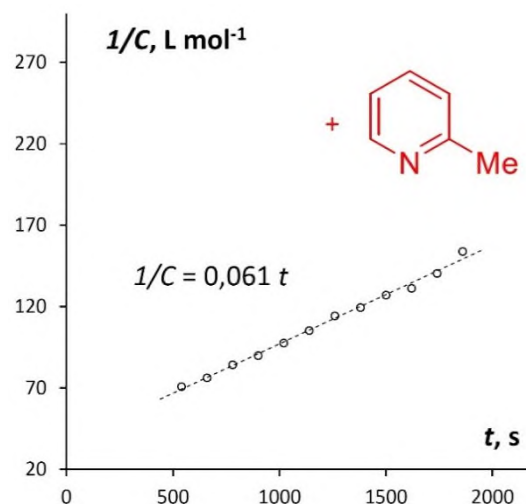
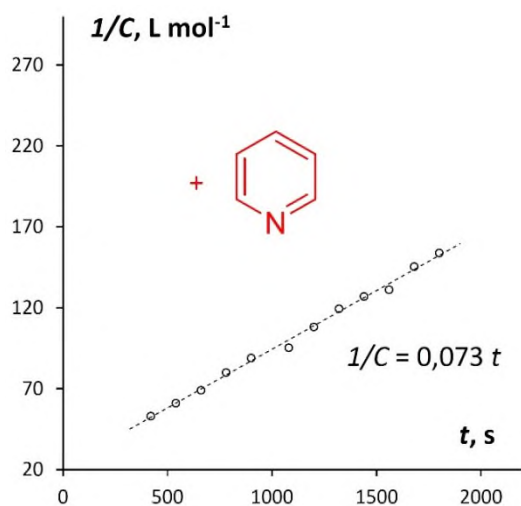
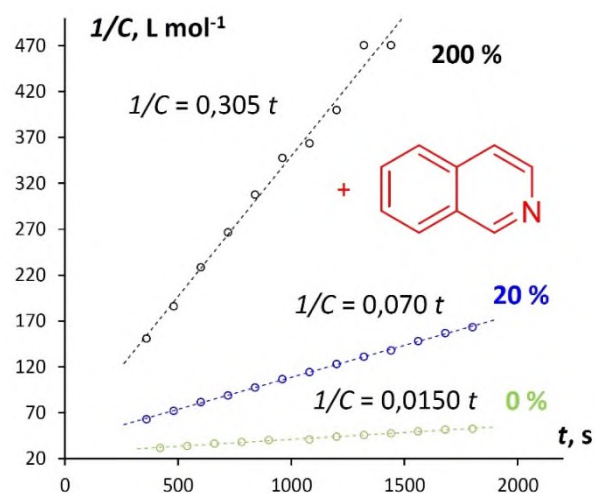
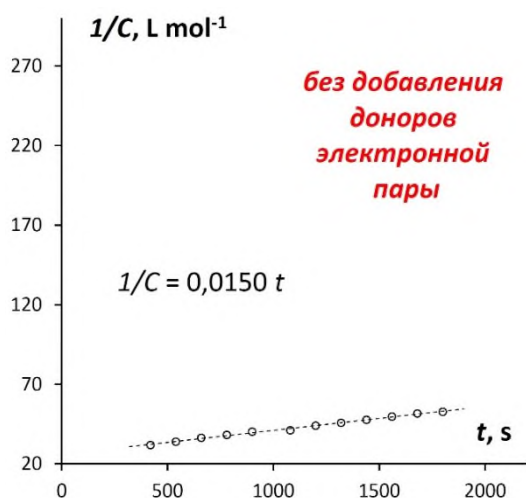
|   |  |
|---|--|
| Эмпирическая формула                          | $C_{24}H_{46}GeN_2S_2Si_4$   |
| Молекулярный вес                              | 611.70   |
| Температура                                   | 160.0(1) К   |
| Длина волны                                   | 0.71073 Å  |
| Кристаллическая система                       | триклинная   |
| Пространственная группа                       | $P\bar{1}$   |
| Размеры элементарной ячейки                   | $a = 8.88952(10) \text{ Å}$ $\alpha = 97.0217(8)^\circ$ .<br>$b = 11.42944(12) \text{ Å}$ $\beta = 96.6227(9)^\circ$<br>$c = 17.32122(16) \text{ Å}$ $\gamma = 112.5903(10)^\circ$ |
| Объем   | 1587.17(3) Å <sup>3</sup>  |
| Z   | 2  |
| Плотность (расч.)                             | 1.280 г/см <sup>3</sup>  |
| Коэффициент поглощения                        | 1.264 мм <sup>-1</sup>   |
| F(000)  | 648  |
| Размер кристалла                              | 0.76 x 0.41 x 0.25 мм <sup>3</sup>   |
| Область измерений $\theta$                    | 1.962-35.816°  |
| Диапазоны индексов                            | -14 ≤ $h$ ≤ 13, -18 ≤ $k$ ≤ 18, -28 ≤ $l$ ≤ 28   |
| Число отражений                               | 70814  |
| Число независимых отражений                   | 13713 [R(int) = 0.0435]  |
| Наблюдаемые отражения                         | 12000  |
| Полнота для $\theta = 25.242^\circ$           | 99.9%  |
| Коррекция поглощения                          | аналитическая  |
| Макс. и мин. пропускание                      | 0.769 и 0.499  |
| Метод уточнения                               | полноматричный метод наименьших квадратов по $F^2$   |
| Данные/ограничения/параметры                  | 13713 / 0 / 311  |
| Добротность ( $F^2$ )                         | 1.033  |
| Окончательные R-индексы [ $I > 2 \sigma(I)$ ] | $R_1 = 0.0279$ , $wR_2 = 0.0721$   |
| R-индексы (по всем параметрам)                | $R_1 = 0.0342$ , $wR_2 = 0.0739$   |
| Коэффициент экстинкции                        | 0.0077(6)  |
| Остаточная электронная плотность              | 0.383 и -0.325 e·Å <sup>-3</sup>   |

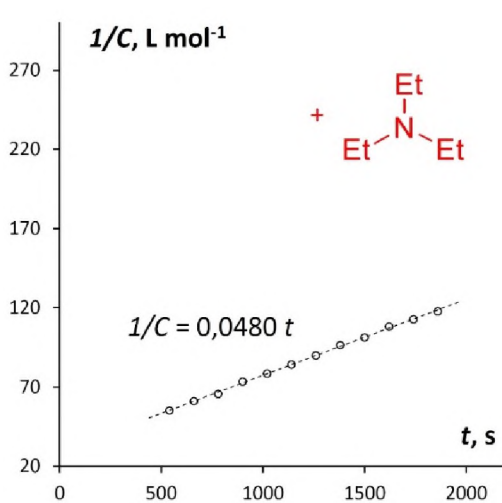
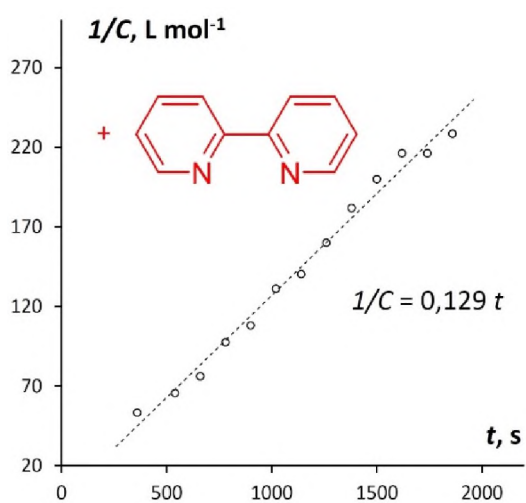
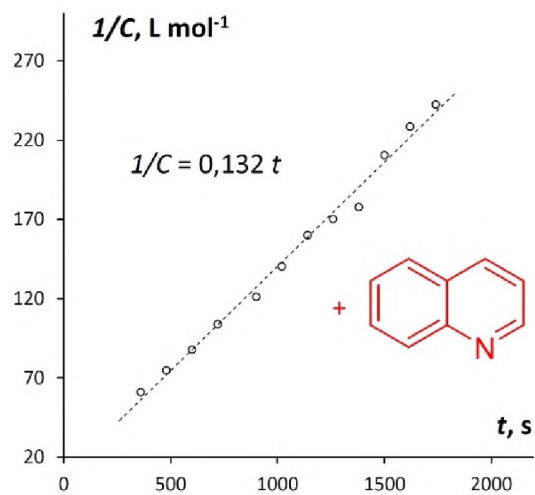
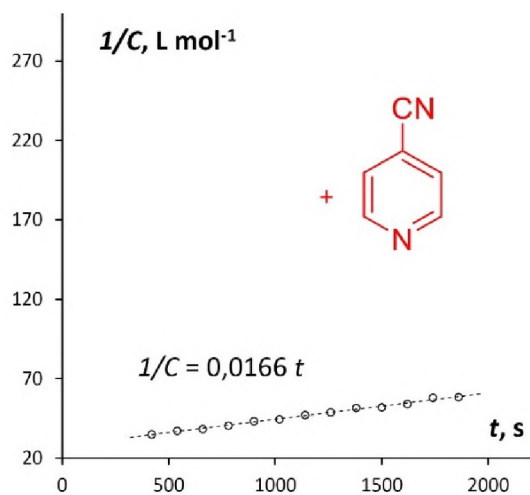
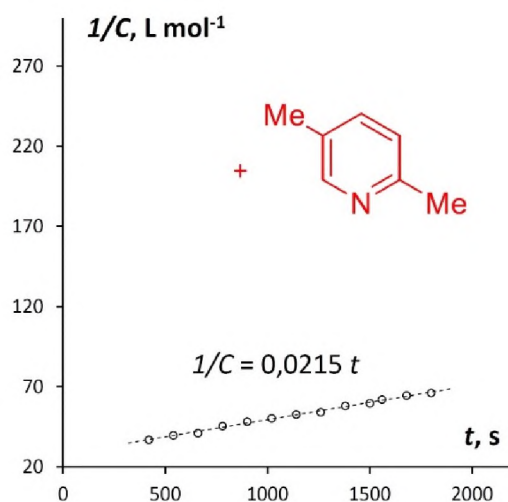
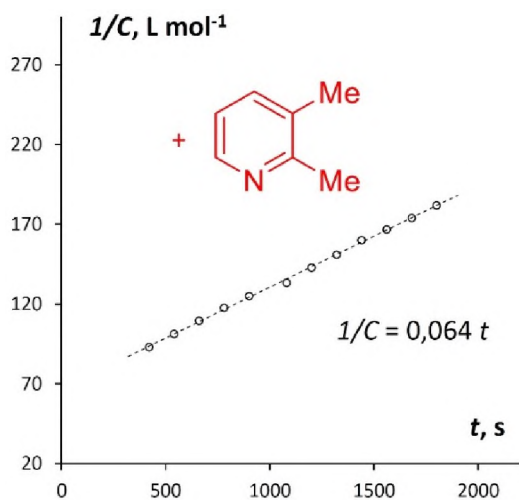
*Кинетика окислительного присоединения гермилена Лапперта 3.1 к дифенилдисульфиду с образованием аддукта 3.2 в присутствии N-, O-, P- и S-донорных лигандов.* В перчаточном боксе 0,0196 г (0,005 ммоль) **3.1** растворяли в 1 мл сухого бензола, добавляли 0,068 мл (0,005 ммоль) мезитилена в качестве внутреннего стандарта и 0,01 ммоль соответствующего лиганда. После этого добавляли 0,0109 г (0,005 ммоль) PhSSPh, смесь быстро (несколько секунд, запускался отсчет времени реакции по секундомеру) энергично перемешивалась и переносилась в ампулу для ЯМР. После этого с периодичностью в 2 мин производилась запись спектров ЯМР  $^1\text{H}$  с подавлением пика бензола. Изменение концентраций исходного **3.1** и продукта **3.2** во времени определяли по отношению интегральных величин сигналов их  $\text{CH}_3$ -групп на спектрах при -0.28 и -0.36 м.д. к площади сигнала  $\text{CH}_3$ -групп внутреннего стандарта (мезитилена) при 2.18 м.д. Полученные кинетические кривые представлены на (Рисунок 33).

Электрохимическое поведение соединений исследовали с помощью *циклической вольтамперометрии (ЦВА)* с использованием потенциостата «IPC-Pro-MF» производства «Эконикс». Приготовление растворов и все измерения производили в заполненном аргоном перчаточном боксе с осушкой и контролем содержания воды как указано выше. Гермилен **3.1** растворяли в 5 мл вспомогательного электролита (0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ /ацетонитрил) в концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  и электрохимически исследовали в стандартной конической трехэлектродной стеклянной ячейке, добавляя в типовом случае 2 мольн. экв. лиганда. Рабочим электродом служил дисковый стеклоуглеродный (СУ) электрод диаметром 1.7 мм, помещенный в политетрафторэтилен. Перед использованием СУ-электрод полировали наждачной бумагой и пастой ГОИ до зеркального блеска. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, предварительно прокаленная в пламени газовой горелки для удаления окислов и других возможных загрязнений. Потенциалы исследуемых процессов измеряли относительно серебряной проволоки,



покрытой AgCl гальваностатическим анодированием в 5%-ом водном растворе HCl, которая была отделена от основного раствора электрохимическим мостиком, заполненным вспомогательным электролитом. Электрод сравнения калибровали относительно редокс-пары Fe/Fe<sup>+</sup>. Скорость развертки потенциала составляла 100 мВ·с<sup>-1</sup>.





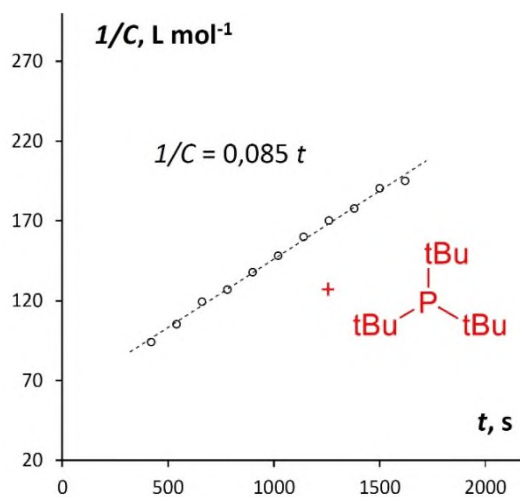
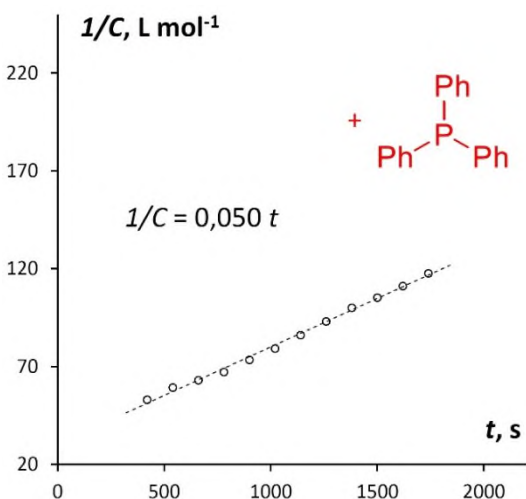
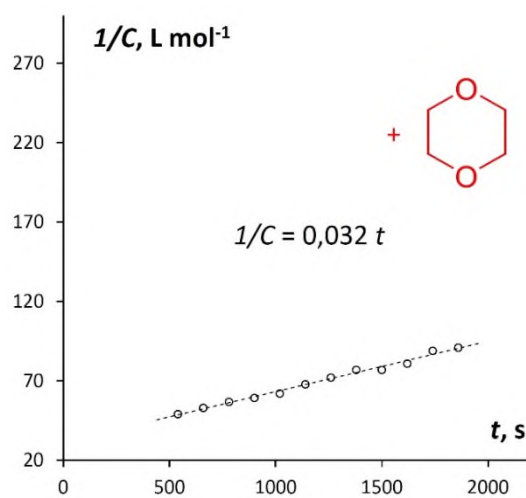
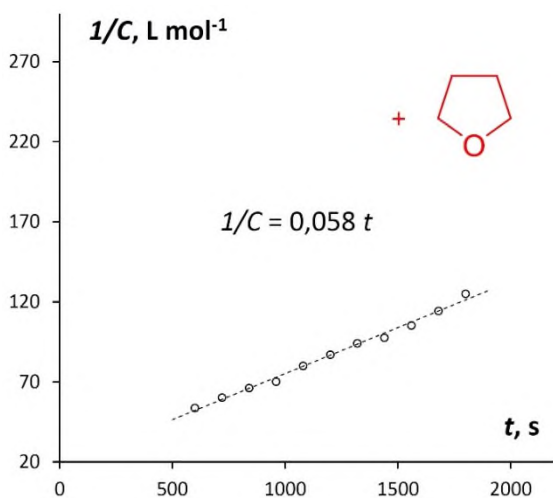
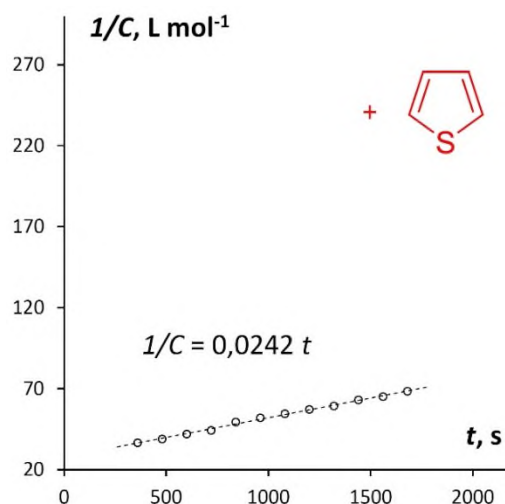
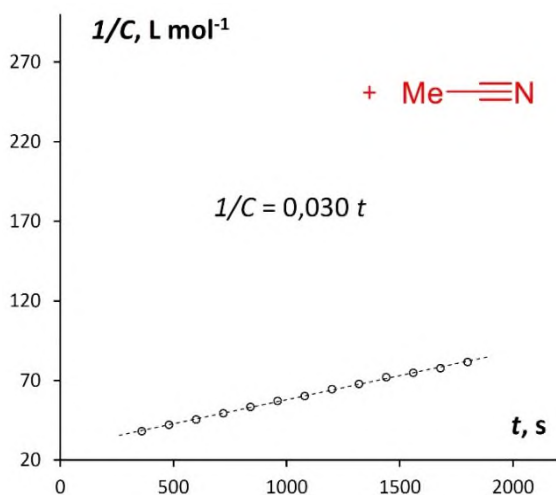


Рисунок 33. Падение концентрации **3.1** в бензоле в присутствии эквимольного количества  $\text{PhSSPh}$ , а также отсутствия и присутствия 2 мольн. экв. соответствующего лиганда (1 экв. в случае бипиридина).

### 3.3. Техника эксперимента по катехолатам германия (к разд. 2.3.)

Техника аналитического эксперимента, модели использованных приборов, подготовка растворителей и пр. – как в предыдущем разделе. Использовались коммерчески доступные реактивы. Квантовохимические расчеты методом функционала плотности производились с использованием программного обеспечения Gaussian 09 [199] в базисе B3LYP/def2tzvp. Структурные визуализации выполнены в программном обеспечении ChemCraft. Комплекс германия с дитретбутилкатехолом и пиридином (DTBC<sub>2</sub>GePy<sub>2</sub>) был получен согласно [118], 2,3-дигидроксифеназин – из коммерчески доступного о-диаминобензола и дигидрокси-п-хинона [200], 9-амино-2,3-дигидроксифеназин – аналогично [200], с использованием 1,2,4-триаминобензола.

*Синтез 4.1 – комплексного соединения германия с ди-трет-бутилкатехолом и никотиновой кислотой.*

Методика А. К суспензии GeO<sub>2</sub> (0,044 г, 0,42 ммоль) в воде (15 мл) последовательно добавлялись толуол (15 мл), 3,5-ди-трет-бутилкатехол (0,187 г, 0,84 ммоль) и никотиновая кислота (0,103 г, 0,84 ммоль). Смесь кипятилась под обратным холодильником в течение 5 часов до исчезновения GeO<sub>2</sub>, затем смесь растворителей была удалена под вакуумом с помощью роторного испарителя. Продукт промыт холодным ацетоном. Выход – 0,25 г (76 %).

Методика Б. К раствору DTBC<sub>2</sub>GePy<sub>2</sub> (0,0275 г, 0,041 ммоль) в толуоле (15 мл) была добавлена никотиновая кислота (0,91 г, 0,082 ммоль) в водно-толуольной смеси (1:1 объемн., 15 мл). Реакционная смесь кипятилась 2 ч, после чего упарена под вакуумом на роторном испарителе, продукт промыт холодным ацетоном.

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО, δ, м.д.): 1.23 (s, 9H, tBu), 1.29 (s, 9H, tBu), 6.48 (d, 1H, H<sub>tBuCat</sub>, J = 2.17 Hz), 6.63 (wide s, 1H, H<sub>tBuCat</sub>), 7.54–7.58 (m, 1H, H<sub>Py</sub>), 8.27–

8.29 (m, 1H, H<sub>Py</sub>), 8.79–8.81 (m, 1H, H<sub>Py</sub>), 9.08 (m, 1H, H<sub>Py</sub>), 13.38 (wide s, 1H, COOH). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, ДМСО, δ, м.д.): 29.9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 31.9((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 34.2 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 34.8 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 110.6; 113.7; 124.6; 127.1; 135.1; 138.0; 140.8; 141.6; 144.6; 150.2; 153.3; 166.7 (COOH). ИК-фурье (KBr, см<sup>-1</sup>): 467w, 507w, 533w, 556w, 655m, 667m, 693m, 728w, 756m, 810m, 832m, 855w, 981s, 1027w, 1059w, 1111w, 1133m, 1205m, 1238s (C-O), 1263m, 1283m, 1318m, 1361w, 1390w, 1418s, 1480m, 1578w, 1610w, 1728s (C=N), 2868m, 2905m, 2955s. Элементный анализ – найдено: С, 63.26; Н, 6.64; N, 3.69. Вычислено для C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>GeN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: С, 63.39; Н, 6.73; Ge, 9.41; N, 3.49.

*Синтез 4.2 – комплексного соединения германия с ди-трет-бутилкатехолом и никотинамидом.*

Методика А. Продукт **4.2** получен из GeO<sub>2</sub> (0,039 г, 0,38 ммоль), 3,5-ди-трет-бутилкатехола (0,166 г, 0,75 ммоль) и никотинамида (0,091 г, 0,75 ммоль) аналогично получению **4.1**, описанному выше. **4.2** был выделен из ацетона в виде бесцветного порошка (0,283 г, 76%).

Методика Б. Аналогично описанному выше из DTBC<sub>2</sub>GePy<sub>2</sub> (0,0328 г, 0,049 ммоль) и никотинамида (0,0119 г, 0,098 ммоль), выход 87%.

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО, δ, м.д.): 1.21 (s, 9H, tBu), 1.38 (s, 9H, tBu), 6.47 (d, 1H, H<sub>tBuCat</sub>, J = 1.76 Hz), 6.62 (m, 1H, H<sub>tBuCat</sub>), 7.52 (q, 1H, Py, <sup>1</sup>J = 4.96 Hz; <sup>2</sup>J = 2.81 Hz), 8.23 (d, 1H, Py, J = 8.04 Hz), 8.71 (d, 1H, Py, J = 4.54 Hz), 9.03 (s, 1H, Py). <sup>13</sup>C NMR (75 МГц, ДМСО, δ, м.д.): 30.0 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 32.2 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 34.3 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 34.6 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 107.5, 110.7, 120.9, 124.1, 131.6, 136.2, 138.2, 141.9, 144.7, 148.7, 151.8, 170.3 (C(O)NH<sub>2</sub>). ИК-фурье (KBr, см<sup>-1</sup>): 461w, 506w, 528w, 554w, 655w, 695m, 757m, 810m, 831m, 856w, 983s, 1031w, 1056w, 1117w, 1199w, 1237s, 1263w, 1282m, 1325m, 1361m, 1418s, 1444m, 1478m, 1578w, 1608w, 1631m, 1672s, 2868m, 2904m, 2956s, 3211m, 3376 br. s. Элементный анализ – найдено: С, 63.42; Н, 6.92; N, 7.40. Вычислено для C<sub>40</sub>H<sub>52</sub>GeN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>: С, 63.51; Н, 6.82; N, 7.35.

*Синтез 4.3 – комплексного соединения германия с ди-трет-бутилкатехолом и изониазидом.*

Методика А. **4.3** приготовлен из  $\text{GeO}_2$  (0,041 г, 0,389 ммоль), 3,5-ди-трет-бутилкатехола (0,173 г, 0,777 ммоль) и изониазида (0,107 г, 0,777 ммоль) аналогично тому, как это описано выше. Продукт выделен после перекристаллизации из этанола в виде желтого порошка (0,40 г, 67%).

Методика Б. Как описано выше из  $\text{DTVC}_2\text{GePy}_2$  (0,0328 г, 0,049 ммоль) и изониазида (0,0119 г, 0,098 ммоль), выход 89%.

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 1.22 (s, 9H, tBu), 1.39 (s, 9H, tBu), 3.75 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.49 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{tBuCat}}$ ), 6.64 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{tBuCat}}$ ), 7.77 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{Py}}$ ,  $J = 4.98$  Hz), 8.76 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{Py}}$ ,  $J = 4.98$  Hz), 10.76 (s, 1H, NH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 МГц, ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 30.0 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 32.2 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 34.4 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 34.6 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 107.7, 110.7, 122.4, 131.6, 138.2, 144.7, 148.6, 150.0, 162.7 ( $\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$ ). ИК-фурье (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 455w, 502w, 551w, 568w, 604w, 655w, 702w, 715w, 755m, 811m, 831m, 852m, 980s, 1026m, 1105m, 1161w, 1204w, 1242s, 1282s, 1326m, 1362w, 1389m, 1420s, 1445w, 1479s, 1508w, 1573s, 1627s, 2867m, 2902m, 2954s, 3448 br.s. Элементный анализ – найдено: С, 61.01; Н, 6.91; N, 10.67. Вычислено для  $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{GeN}_6\text{O}_6$ : С, 61.19; Н, 6.79; N, 10.59.

*Синтез 4.4 – комплексного соединения германия с 2,3-дигидроксинафталином.*

Смесь 2,3-дигидроксинафталина (7 ммоль) и  $\text{GeO}_2$  (3,5 ммоль) в воде (25 мл) кипятилась с обратным холодильником в течение 3 часов, затем была охлаждена до комнатной температуры. Образовавшийся осадок был отфильтрован и высушен на воздухе. Выход близкий к количественному.

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 7.53 (m, 4H), 7.12 (m, 4H), 7.00 (s, 4H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 149.82, 128.91, 125.54, 121.94, 105.38.

Элементный анализ – найдено: С, 56.50; Н, 3.77. Вычислено для  $C_{20}H_{16}GeO_6 \cdot 2H_2O$ : С, 56.53; Н, 3.80. Температура плавления 237.5 °С.

*Синтез 4.5 – комплексного соединения германия с 2,3-дигидроксиафталином и бипиридином.*

Смесь **4.4** (0,65 ммоль) и 2,2-бипиридина (0,65 ммоль) в ацетонитриле (также возможно использование воды или толуола) кипятилась под обратным холодильником, контроль протекания осуществлялся через отбор проб на ЯМР. По окончании смесь была профильтрована, промыта растворителем и высушена. Выход **4.5** 93%.

$^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 9.27 (dd,  $J = 1.4; 5.1$ ; 2H), 9.19 (dd,  $J = 1.4; 8.25$ , 2H), 5.80 (s, 2H), 8.315 (dd,  $J = 5.1, 8.25$ , 2H), 7.59 (m, 2H), 7.40 (m, 2H), 7.23 (s, 2H), 7.11 (m, 4H), 6.76 (s, 2H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 149.50, 149.17, 146.43, 142.84, 133.34, 128.96 (C), 127.68, 127.23, 125.65, 125.57, 122.25, 106.14, 105.89. HRMS: найдено  $m/z [M + H]^+$  547.0703, вычислено для  $C_{30}H_{20}GeN_2O_4$ : 547.0714. Элементный анализ – найдено: С, 64.24; Н, 3.77; N, 5.02. Вычислено для  $C_{30}H_{20}GeN_2O_4$ : С, 66.10; Н, 3.70; N, 5.14. Температура плавления 430 °С (с разложением).

*Синтез 4.6 – комплексного соединения германия с 2,3-дигидроксиафталином и фенантролином.*

**4.6** с выходом 75% был получен по аналогичной методике, описанной для комплекса с бипиридином, заменяя при синтезе бипиридин на фенантролин.

$^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 9.03 (m, 4H), 8.62 (td,  $J = 1.6; 7.8$  Hz, 2H), 8.06 (m, 2H), 7.56 (m, 2H), 7.43 (m, 2H), 7.16 (s, 2H), 7.11 (m, 4H), 6.82 (s, 2H).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц, ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 149.42, 149.33, 145.63, 144.43, 141.97, 129.09, 128.99, 128.87, 125.60, 125.59, 123.94, 122.21, 106.16, 105.79. HRMS: найдено  $m/z [M + H]^+$  571.0690, вычислено для  $C_{32}H_{20}GeN_2O_4$ : 571.0715.

Элементный анализ – найдено: С, 66.46; Н, 3.39; N, 4.76. Вычислено для  $C_{32}H_{20}GeN_2O_4$ : С, 67.53; Н, 3.54; N, 4.92. Элементный анализ: Теор.  $C_{32}H_{20}GeN_2O_4$ : С, 67.53; Н, 3.54; N, 4.92; Практик: С, 66.46; Н, 3.39; N, 4.76. Температура плавления: 460 °С (с разложением). Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа (см. обсуждение результатов) представлены в (Таблица 27).

*Синтез 4.7a* – «кислого» трис-комплекса германия с 2,3-дигидроксинафталином.

К 0,48 г (3 ммоль) 2,3-дигидроксинафталина в воде добавлено 0,104 г  $GeO_2$ . Смесь кипятилась 28 часов с обратным холодильником, затем упарена под вакуумом на роторном испарителе. Твердый остаток экстрагирован хлороформом, затем хлороформенный раствор упарен.

$^1H$  ЯМР (300 МГц, ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 7.56 (dd, 6H,  $J_1=6.1$  Hz,  $J_2=3.3$  Hz), 7.18 (dd, 6H,  $J_1=6.1$  Hz,  $J_2=3.3$  Hz), 7.11 (s, 6H). HRMS: найдено  $m/z [M^{2-} + H^+]^-$  549.0396, вычислено для  $C_{30}H_{19}GeO_6^-$ : 549.0394 (моноанион, образующийся при протонировании дианиона в условиях съемки);  $m/z [M^{2-} + Na^+]^-$  571.0230, вычислено для  $C_{30}H_{18}GeO_6Na^-$ : 571.0214 (моноанион, образующийся при взаимодействии дианиона с катионом натрия в условиях съемки).

*Синтез 4.7b* – «основного» трис-комплекса германия с 2,3-дигидроксинафталином.

К 0,48 г (3 ммоль) 2,3-дигидроксинафталина в абсолютном метаноле (перегнанном над  $Mg(OAc)_2$ ) было добавлено 0,138 г (6 ммоль) металлического натрия. Смесь перемешивалась под током аргона до полного растворения субстратов. Затем было добавлено 0,214 г (1 ммоль)  $GeCl_4$ , после чего раствор немедленно изменил окраску. После этого смесь была упарена под вакуумом на роторном испарителе.



Таблица 27. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа

4.6.

|   |                                  |
|---|----------------------------------|
| Эмпирическая формула                                      | $C_{32}H_{20}GeN_2O_4$           |
| Молекулярный вес  | 569.09                           |
| Дифрактометр  | Bruker D8 Quest                  |
| Режим сканирования  | $\phi$ и $\omega$                |
| Анод (длина волны, Å)                                     | MoK $\alpha$ (0.71073)           |
| Размеры кристалла, мм                                     | 0.01 $\times$ 0.15 $\times$ 0.23 |
| Цвет кристалла  | желтый                           |
| Кристаллическая система                                   | моноклинная                      |
| a, Å  | 6.0837(5)                        |
| b, Å  | 15.6412(17)                      |
| c, Å  | 13.3288(13)                      |
| $\beta$ , °   | 98.927(6)                        |
| Объем, Å <sup>3</sup>                                     | 1253.0(2)                        |
| Плотность, г·см <sup>-3</sup>                             | 1.508                            |
| Температура, К  | 296.15                           |
| T <sub>min</sub> /T <sub>max</sub>                        | 0.4575/0.7453                    |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                  | 1.266                            |
| Пространственная группа                                   | P2 <sub>1</sub>                  |
| Z   | 2                                |
| F(000)  | 580                              |
| Число отражений   | 7650                             |
| Число независимых отражений                               | 3873                             |
| Отражения ( $I > 2\sigma(I)$ )                            | 3382                             |
| Параметры   | 353                              |
| R <sub>int</sub>  | 0.0667                           |
| 2 $\theta$ <sub>min</sub> - 2 $\theta$ <sub>max</sub> , ° | 4.044 - 52.120                   |
| $wR_2$ (по всем параметрам)                               | 0.1870                           |
| R <sub>1</sub> ( $I > \sigma(I)$ )                        | 0.0786                           |
| GOF   | 1.077                            |
| $\rho_{min}/\rho_{max}$ , e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> | -0.931/1.616                     |

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 7.35 (dd, 6H,  $J_1=6.1$  Hz,  $J_2=3.3$  Hz), 6.94 (dd, 6H,  $J_1=6.1$  Hz,  $J_2=3.3$  Hz), 6.59 (s, 6H).  $[\text{M}^{2-} + \text{Na}^+]^-$  571.0232, вычислено для  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{GeO}_6\text{Na}^-$ : 571.0214

*Синтез 4.8a* – «кислого» трис-комплекса германия с 2,3-дигидроксифеназином.

**4.8a** в виде порошка темно-красного цвета был получен аналогично **4.7a**.

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 8.2 (dd, 6H,  $J_1=6.5$  Hz,  $J_2=3.4$  Hz), 7.94 (dd, 6H,  $J_1=6.5$  Hz,  $J_2=3.4$  Hz), 7.26 (s, 6H). HRMS: найдено  $m/z$   $[\text{M}^{2-} + \text{H}^+]^-$  705.0597, вычислено для  $\text{C}_{36}\text{H}_{19}\text{GeN}_6\text{O}_6^-$ : 705.0592 (моноанион, образующийся при протонировании дианиона в условиях съемки);  $m/z$   $[\text{M}^{2-} + \text{Na}^+]^-$  727.0413, вычислено для  $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{GeN}_6\text{O}_6\text{Na}^-$ : 727.0411 (моноанион, образующийся при взаимодействии дианиона с катионом натрия в условиях съемки).

*Синтез 4.8b* – «основного» трис-комплекса германия с 2,3-дигидроксифеназином.

**4.8b** был получен в виде порошка темно-зеленого цвета аналогично **4.7b**.

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 8.17 (dd, 6H,  $J_1=6.5$  Hz,  $J_2=3.4$  Hz), 7.91 (dd, 6H,  $J_1=6.5$  Hz,  $J_2=3.4$  Hz), 7.21 (s, 6H).  $m/z$   $[\text{M}]^{2-}$  374.5423, вычислено для  $\text{C}_{36}\text{H}_{21}\text{GeN}_9\text{O}_6\text{Na}^-$ : 374.5421

*Синтез ДГАФ* - 2,3-дигидрокси-9-аминофеназина.

К 3,99 г (0,025 ммоль) 1,2,4-триаминобензола гидрохлорида в воде под аргоном добавлен по каплям раствор NaOH до нейтральной среды (контроль осуществлялся индикаторной бумагой). Затем добавлено 2,8 г 2,5-дигидрокси-1,4-бензохинона. Смесь кипятилась 6 часов с обратным холодильником, затем упарена под вакуумом на роторном испарителе. Твердый остаток экстрагирован сухим метанолом на аппарате Сокслета, затем экстракт упарен. Продукт – порошок черно-красного цвета. Выход составил 4,07 г (60%).

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 7.92 (d, 1H,  $J_1=9.2$  Hz), 7.44 (d, 1H,  $J_1=9.2$ Hz), 7.42 (d, 1H,  $J_1=2,3$  Hz), 7.41 (d, 1H,  $J_1=2,3$  Hz), 6,9 (d, 1H,  $J_1=2,3$  Hz)

*Синтез 4.9a* – «кислого» трис-комплекса германия с 2,3-дигидрокси-9-аминофеназином.

**4.9a** был получен аналогично **4.7a** в виде порошка черно-красного цвета.

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 7.8 (d, 1H,  $J_1=9.2$  Hz), 7.28 (d, 1H,  $J_1=9.2$ Hz), 7.04 (s, 1H), 6.91 (s, 1H), 6.80 (s, 1H). HRMS: найдено  $m/z$   $[\text{M}]^{2-}$  374.5407, вычислено для  $\text{C}_{36}\text{H}_{21}\text{GeN}_9\text{O}_6^{2-}$ : 374.5423.

*Синтез 4.9b* – «основного» трис-комплекса германия с 2,3-дигидроксифеназином.

**4.9b** был получен в виде порошка темно-зеленого цвета аналогично **4.7b**.

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 7.85 (d, 1H,  $J_1=9.2$  Hz), 7.28 (d, 1H,  $J_1=9.2$ Hz), 6,98 (d, 1H,  $J_1=9.2$  Hz), 6.91 (s, 1H,  $J_1=2,3$  Hz), 5.6 (s, 1H). HRMS: найдено  $m/z$   $[\text{M}^{2-} + \text{Na}^+]^-$  750.0903, вычислено для  $\text{C}_{36}\text{H}_{21}\text{GeN}_9\text{O}_6\text{Na}^-$ : 750.0903.

Регистрацию *спектров поглощения* в УФ и видимом диапазоне проводили на спектрометре «Agilent 8453» для  $1 \cdot 10^{-4}$  М растворов в MeCN, используя 10 мм кварцевую кювету с тефлоновой крышкой. Растворы готовились в перчаточном боксе, крышка герметично фиксировалась лентой «парафильм», после чего образец выносился из бокса и в течение нескольких минут производилась запись спектра. Полученные результаты для соединений **4.7-4.8** представлены на (Рисунок 34, Рисунок 35, Рисунок 36, Рисунок 37). Для этих же образцов были записаны ЦВА-кривые (техника съемки аналогична описанной в предыдущей части). Результаты представлены на (Рисунок 38, Рисунок 39, Рисунок 40, Рисунок 41). Кроме того, полученные результаты обобщены в (Таблица 28).

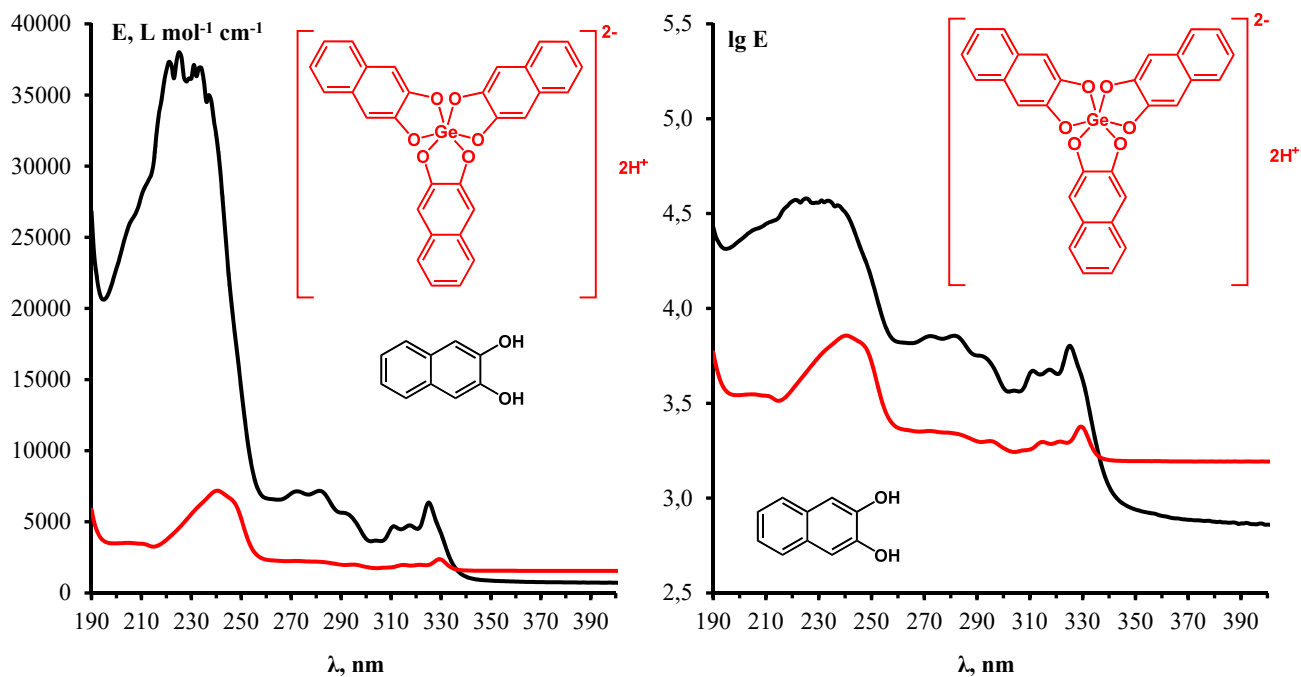


Рисунок 34. УФ-спектр трис-дигидроксиафталата германия ( $10^{-4} M$ ) 4.7a.

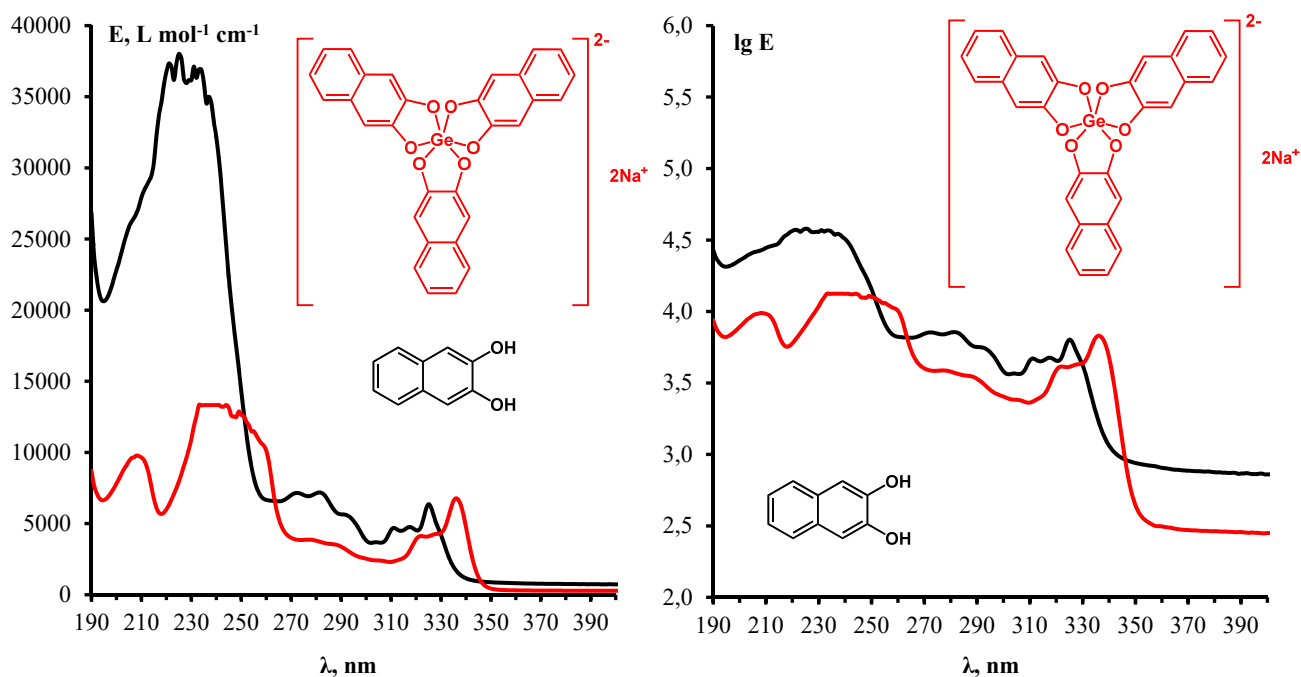


Рисунок 35. УФ-спектр дигидроксиафталата германия-натрия ( $10^{-4} M$ ) 4.7б.

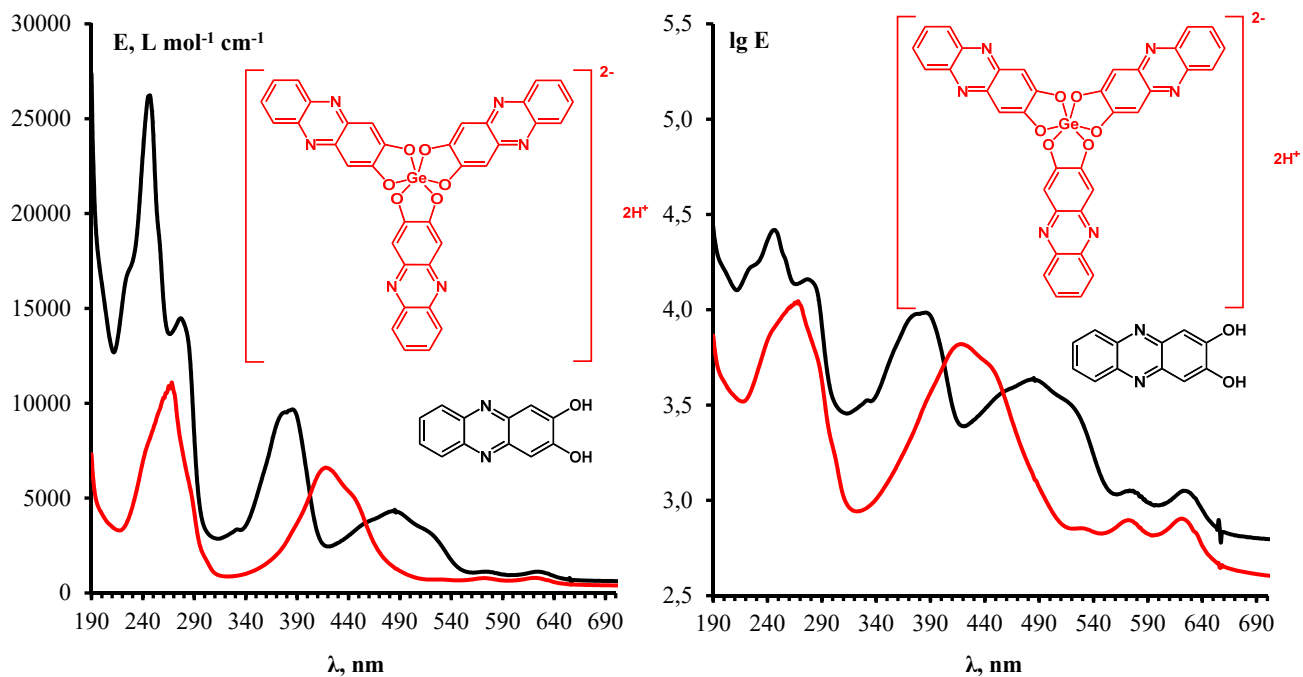


Рисунок 36. УФ-спектр трис-дигидроксифеназина германия ( $10^{-4} M$ ) 4.8a.

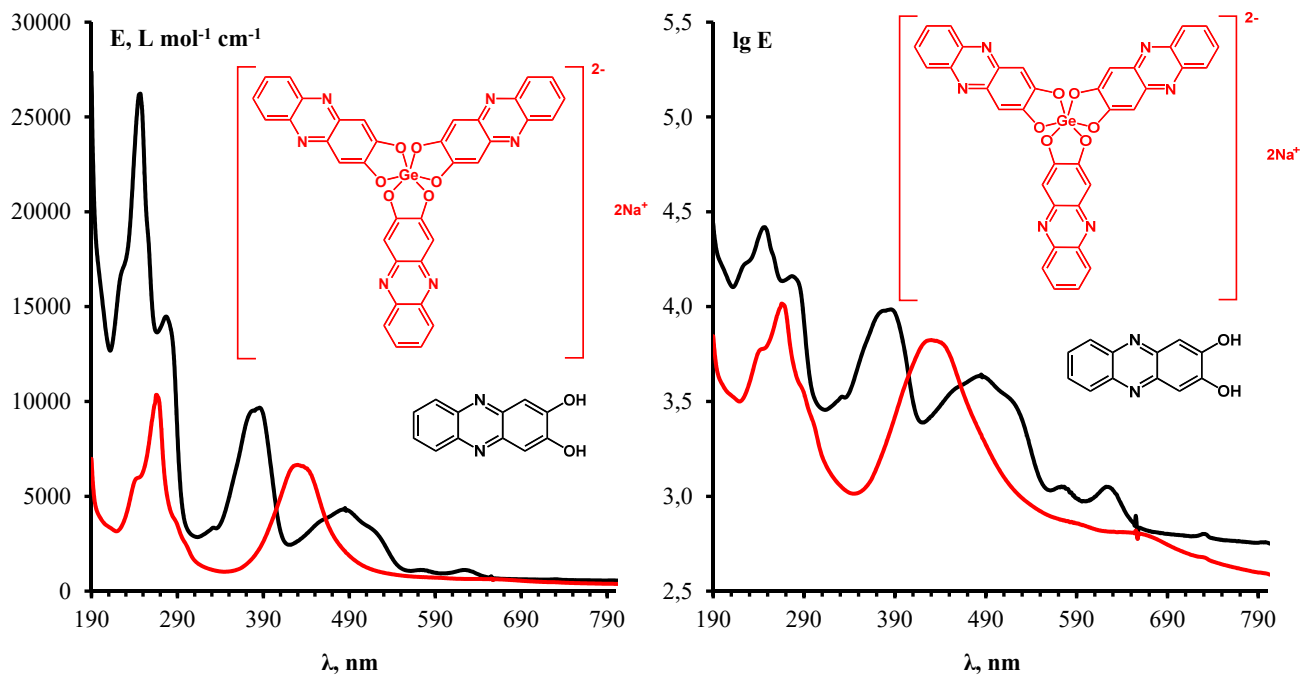


Рисунок 37. УФ-спектр трис-дигидроксифеназина германия-натрия ( $10^{-4} M$ ) 4.8b.

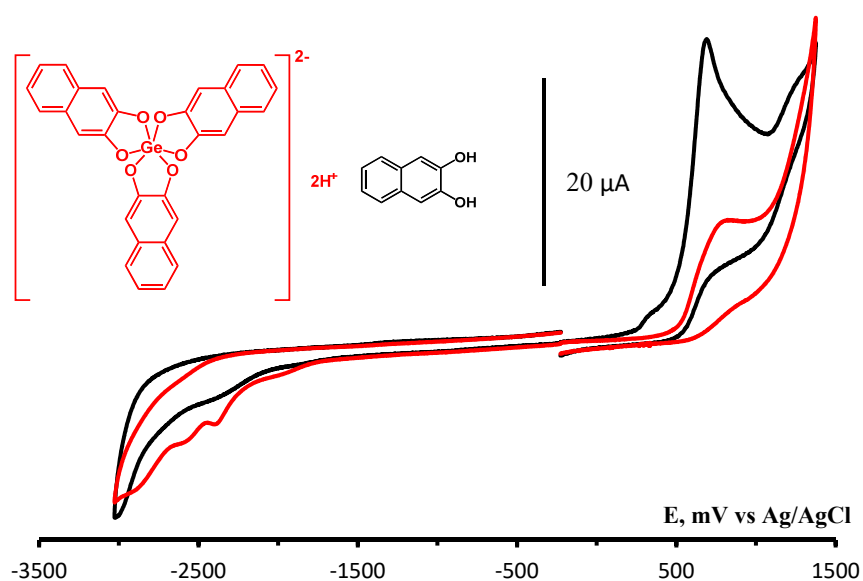


Рисунок 38. ЦВА кривые окисления и восстановления **4.7a**  $\text{DGH}_3\text{GeH}_2$  ( $C = 3 \text{ mM}$ , красные кривые) и ДГН ( $C = 3 \text{ mM}$ , черные кривые) в  $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4/\text{DMF}$  на стеклоглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала  $100 \text{ мВ/с}$ .

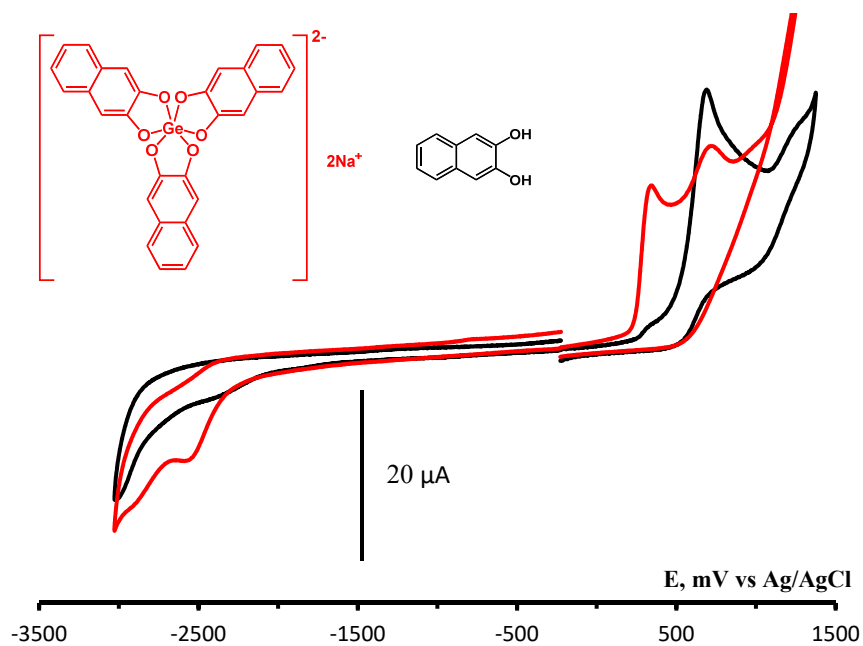


Рисунок 39. ЦВА кривые окисления и восстановления **4.7b**  $\text{DGH}_3\text{GeNa}_2$  ( $C = 3 \text{ mM}$ , красные кривые) и ДГН ( $C = 3 \text{ mM}$ , черные кривые) в  $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4/\text{DMF}$  на стеклоглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала  $100 \text{ мВ/с}$ .

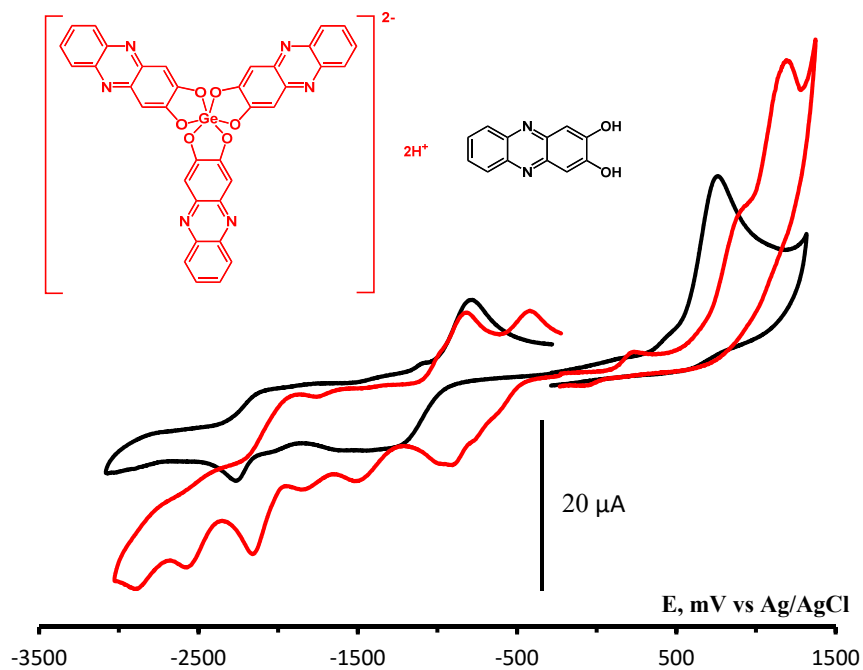


Рисунок 40. ЦВА кривые окисления и восстановления **4.8a** ДГФ<sub>3</sub>GeH<sub>2</sub> (*C* = 3 мМ, красные кривые) и ДГФ (*C* = 3 мМ, черные кривые) в 0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/DMF на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 100 мВ/с.

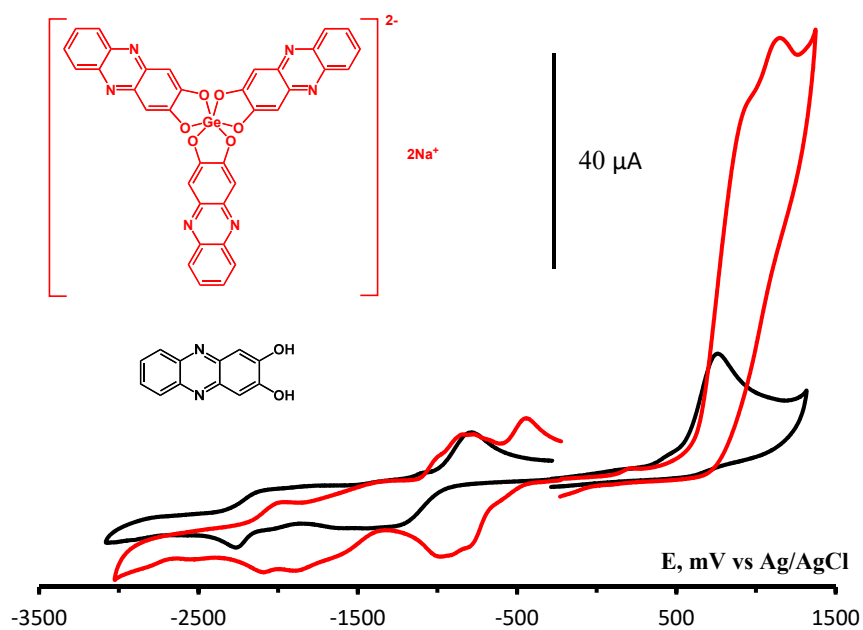
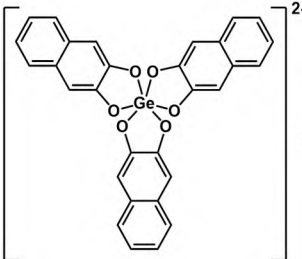
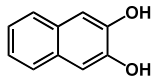
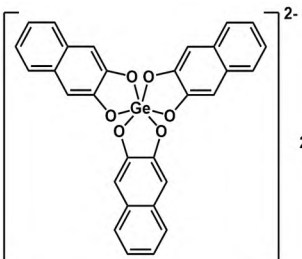
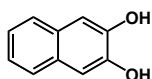
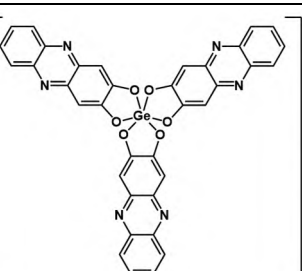
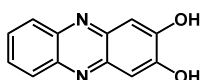
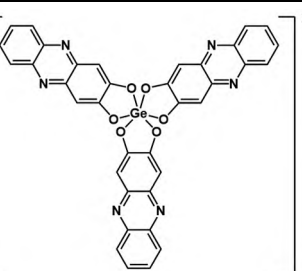
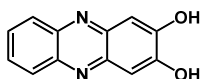


Рисунок 41. ЦВА кривые окисления и восстановления **4.8b** ДГФ<sub>3</sub>GeNa<sub>2</sub> (*C* = 3 мМ, красные кривые) и ДГФ (*C* = 3 мМ, черные кривые) в 0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/DMF на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 100 мВ/с.

Таблица 28. Значения потенциалов пиков начального окисления ( $E_{p^{ox}}$ ) и восстановления ( $E_{p^{red}}$ ) комплексов германия и лигандов в 0.1 М  $Vi_4NBF_4/DMF$  на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости развертки потенциала 100 мВ/с, разность между потенциалами пиков окисления и восстановления ( $\Delta E$ ), а также энергия электронного перехода в максимуме наиболее длинноволновой полосы поглощения на УФ спектрах, полученных при концентрации веществ  $1 \cdot 10^{-4}$  М.

| Комплекс   | $E_{p^{ox}}, В$  | $\Delta E, В$ | $W_{abs},$<br>эВ | Лиганд   | $E_{p^{ox}}, В$  | $\Delta E, В$ | $W_{abs},$<br>эВ |
|--|------------------|---------------|------------------|--|------------------|---------------|------------------|
|  | $E_{p^{red}}, В$ |               |                  |  | $E_{p^{red}}, В$ |               |                  |
| <br>$2H^+$    | 0.804            | 3.202         | 3.77             |    | 0.690            | $>$<br>3.719  | 3.82             |
|  | -2.398           |               |                  |  | $<$ -3.029       |               |                  |
| <br>$2Na^+$  | 0.342            | 2.916         | 3.69             |    | 0.690            | $>$<br>3.719  | 3.82             |
|  | -2.574           |               |                  |  | $<$ -3.029       |               |                  |
| <br>$2H^+$  | 0.908            | 1.817         | 2.00             |  | 0.760            | 2.005         | 1.99             |
|  | -0.909           |               |                  |  | -1.245           |               |                  |
| <br>$2Na^+$ | 0.956            | 1.762         | 1.87             |  | 0.760            | 2.005         | 1.99             |
|  | -0.806           |               |                  |  | -1.245           |               |                  |



## Заключение и выводы

1. Выполнено систематическое исследование процессов комплексообразования производных гипо- и гиперкоординированного кремния и германия с основаниями Льюиса, в том числе малыми молекулами, влияния оснований Льюиса на кинетику окислительного присоединения, а также возможности конструирования на основе таких взаимодействий новых материалов, обладающих небольшой величиной энергетического зазора ВЗМО/НСМО, высокой термической стабильностью и способностью к флуоресценции.
2. Методом матричной ИК-спектроскопии зарегистрирован комплекс  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$  между лабильным дихлорсилиленом и  $\text{CO}_2$  состава 1 : 1. Тем самым получено первое прямое экспериментальное доказательство способности силиленов образовывать комплексы с  $\text{CO}_2$ , ранее предсказанное теоретически. Этот комплекс оказался устойчивым к УФ-излучению, что, согласно полученным экспериментальным и теоретическим данным, связано с фотолабильностью продукта его фотоиндуцированного превращения – комплекса  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$ , с которым он находится в фотохимическом равновесии, сильно смещенном в сторону  $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ .
3. Методом матричной ИК-спектроскопии на примере взаимодействия  $\text{SiCl}_2$  с  $\text{C}_2\text{H}_2$  получены первые прямые экспериментальные доказательства способности силиленов как кислот Льюиса образовывать лабильные комплексы с алкинами, выступающими в качестве оснований Льюиса. Фотовозбуждение фрагмента  $\text{SiCl}_2$  в комплексах приводит к одновременному образованию 1,1-дихлоро-1-силациклопроп-2-ена и 3,3-дихлоро-3-силапроп-1-ина в сопоставимых количествах, что отличает данную фотохимическую реакцию от соответствующей термической реакции, ведущей к 1,1-дихлоро-1-силациклопроп-2-ену в качестве единственного первичного продукта. Зарегистрированное фотоиндуцированное взаимодействие  $\text{SiCl}_2$  с  $\text{C}_2\text{H}_2$  является первым примером реакции электронно-возбужденных силиленов с алкинами.

4. На примере модельной реакции внедрения гермилена  $:\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe})_2]_2$  в дифенилдисульфид  $\text{PhS}-\text{SPh}$  показано, что присутствие оснований Льюиса значительно увеличивает скорость окислительного присоединения, что коррелирует с сопутствующим этому снижению потенциала окисления гермилена. Традиционно доноры электронной пары используются для стабилизации гермиленов, однако данное исследование показало, что они не только стабилизируют, но и активируют их в целевых процессах, в которых аналоги карбенов в последнее время часто рассматриваются как альтернатива переходным металлам.
5. Получены и исследованы электрохимически донорно-акцепторные комплексы катехолатов германия с основаниями Льюиса, являющихся биологически и физиологически активными соединениями (витамины и участники метаболизма), а именно никотиновой кислотой, никотинамидом и изониазидом. Данные производные чрезвычайно легко восстанавливаются электрохимически по сравнению с исходными соединениями. Электрофорной частью при этом является N-донорный фрагмент, с которого германий как Льюисовский кислотный центр оттягивает электронную плотность настолько сильно, что восстановление облегчается свыше, чем на 1 В или более 20 ккал/моль, что отражает соответствующее увеличение доступности НСМО и реакционной способности при взаимодействии с нуклеофилами. Соединения, таким образом, перспективны в безгалогенной и экологически безопасной конверсии германия.
6. Получены и охарактеризованы *бис*-катехолатные комплексы германия и N,N'-бидентантных оснований Льюиса, а именно бипиридина и фенантролина. Показано, что мотивом, на котором располагается НСМО комплекса является лигандная часть, а ВЗМО – катехолатная. При этом германий, хотя и оказывается лишенным граничных молекулярных орбиталей, выполняет ключевую роль в их формировании сильно снижая НСМО и значительно поднимая уровень ВЗМО, позволяя добиться величины зазора между

граничными орбиталями в полученном комплексе порядка 2 эВ, что типично для многих используемых на практике полупроводников. Соединения кристаллизуются, образуя упорядоченные слои за счет межмолекулярных взаимодействий, в частности стэкинга, и высокостабильны термически, не показывая признаков плавления и разложения вплоть до температур ~ 450 °С. Совокупность полученных качеств делает их перспективными в материаловедении.

7. Получены *трис*-катехолатные производные германия с 2,3-дигидрокси-нафталином и 2,3-дигидрокси-феназином. Они являются аналогами вышеописанных *бис*-катехолатных комплексов с кислотами Льюиса, но в роли последних выступает не N, а O<sup>-</sup>-донор. Особенностью данных соединений является способность к интенсивной флуоресценции, что в совокупности с вышепоказанными полупроводниковыми свойствами делает их перспективными материалами для светоизлучающих устройств.

## Список сокращений

ДГН (DHN) – 2,3-дигидроксинафталин

ДГФ (DHP) – 2,3-дигидроксифеназин

ДГАФ (DHAP) – 2,3-дигидрокси-6-амино-феназин

SCP – дисилациклопентен

SCPY – 2,2,5,5-тетрасилил-1-силациклопентан-1-илиден

Mes – мезитил (2,4,6-триметилфенил)

TMS – триметилсилил

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ДМСО – диметилсульфоксид

DTBC – дитретбутилкатехол

Py – пиридин

GL – гермилен Лапперта

Phen – феназин

BiPy – 2,2-бипиридин

RSA – рентгеноструктурный анализ [монокристалла]

DMFA – диметилформамид

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

## Список литературы

- [1] Hine, Jack. Carbon Dichloride as an Intermediate in the Basic Hydrolysis of Chloroform. A Mechanism for Substitution Reactions at a Saturated Carbon Atom. / J. Am. Chem. Soc. – 1950. - Т. 72. - С. 2438–2445.
- [2] Anthony J. Arduengo III, Richard L. Harlow, Michael Kline. A stable crystalline carbene. / J. Am. Chem. Soc. 1991. – Т113 – С. 361–363.
- [3] Sigma-Bond electron delocalization of branched oligogermanes. / Johann Hlina, Rainer Zitz, Harald Wagner / Inorganica Chimica Acta - 2014. – С. 120–133.
- [4] Robert D. Miller, Josef Michl. Polysilane High Polymers / Chem.Rev. – 1989. – С. 1359-1410 .
- [5] Annika Bande, Josef Michl. Conformational Dependence of s-Electron Delocalization in Linear Chains: Permethylated Oligosilanes. / Chem. Eur. J. – 2009. – С. 8504 – 8517.
- [6] Jensen, William B. Electronegativity from Avogadro to Pauling: Part 1: Origins of the Electronegativity Concept. / J. Chem. Educ. – 1996. - Т. 73.
- [7] Synthesis and Isolation of Stable Hypervalent Carbon Compound (10-C-5) Bearing a 1,8-Dimethoxyanthracene Ligand. / Kin-ya Akiba, Makoto Yamashita, Yohsuke Yamamoto / J. Am. Chem. Soc. – 1999. – С. 10644-10645.
- [8] Syntheses and Structures of Hypervalent Pentacoordinate Carbon and Boron Compounds Bearing an Anthracene Skeleton - Elucidation of Hypervalent Interaction Based on X-ray Analysis and DFT Calculation. / Makoto Yamashita, Yohsuke Yamamoto, Kin-ya Akiba / J. Am. Chem. Soc. – 2005. – С. 4354-4371.

- [9] Synthesis and Characterization of Stable Hypervalent Carbon Compounds (10-C-5) Bearing a 2,6-Bis(p-substituted phenyloxymethyl)benzene Ligand. / Kin-ya Akiba, Yuji Moriyama, Mitsuhiro Mizozoe / J. Am. Chem. Soc. – 2005. – C. 5893-5901.
- [10] Experimental ground-state combination differences of  $\text{CH}_5^+$ . / Oskar Asvany, Koichi M. T. Yamada, Sandra Brünken / Science – 2015. - T. 347. – C.6228
- [11] Crystal Structure Determination of the Nonclassical 2-Norbornyl Cation. / F. Scholz, D. Himmel, F. W. Heinemann / Science - 2013. - T. 341. – C. 62-64.
- [12] Discovery of hexacoordinate hypervalent carbon compounds: Density functional study. / Yasuaki Kikuchi, Motoki Ishii, Kin-ya Akiba / Chemical Physics Letters – 2008. - C.37–41.
- [13] Formation of 1,1-dichloro-2-vinyl-1-silacyclopropane by a photoinduced reaction between dichlorosilylene and 1,3-butadiene. / S. E. Bogdanov, V. M. Promyslov, S. S. Rynin / Mendeleev Communications – 2018. - T. 28. – C. 574-576.
- [14] 3-Hydroxyphenyl derivatives of pyrazolines and tetrahydropyridazines in a catalytic decomposition reaction. / Yu. S. Shabarov, L. D. Sychkova, T. V. Leonova / Chemistry of Heterocyclic Compounds – 1970. - T. 6. – C. 606–609.
- [15] Phase-transfer Hofmann Carbylamine Reaction: tert-Butyl Isocyanide. / Gokel G. W., Widera R. P., Weber W. P. / Organic Syntheses – 1988. - T.55.

- [16] Fedoryński, Michał. Syntheses of Dihalocyclopropanes and Their Use in Organic Synthesis. / Chemical Reviews – 2003. - T. 103. – C. 1099–1132.
- [17] Schlotterbeck, Fritz. Umwandlung von Aldehyden in Ketone durch Diazomethan. / Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft – 1907. - T. 40. – C. 479-483.
- [18] Exploring isonitrile-based click chemistry for ligation with biomolecules. / Henning Stöckmann, André A. Neves, Shaun Stairs / Org. Biomol. Chem. – 2011. - T. 9. - C. 7303-7305.
- [19] An overview of N-heterocyclic carbenes. / Matthew N. Hopkinson, Christian Richter, Michael Schedler / Nature – 2014. - T. 510. – C.485–496.
- [20] Grubbs, Robert H. Handbook of Metathesis. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [21] Chemical and physical properties of fluorenylidene: equilibration of the singlet and triplet carbenes. / Peter B. Grasse, Beth Ellen Brauer, Joseph J. Zupancic / J. Am. Chem. Soc. – 1983. - T. 105. – C. 6833–6845.
- [22] Shavitt, Isaiah. Geometry and singlet-triplet energy gap in methylene: A critical review of experimental and theoretical determinations. / Tetrahedron – 1985. - T. 41. - C. 1531.
- [23] Platz, Matthew S. Kinetics and Spectroscopy of Carbenes and Biradicals. - The Ohio State University Columbus USA, 1990.
- [24] Dana Lyn S. Brahms, William P. Dailey. Fluorinated Carbenes. / Chem. Rev. – 1996. - T. 96. - C. 1585–1632.
- [25] Raymond E. Kirk, Donald F. Othmer, Charles A. Mann Encyclopedia of Chemical Technology. - John Wiley & Sons, Inc, 2000.

- [26] Todd D. Nelson, R. David Crouch. Selective Deprotection of Silyl Ethers. / *Synthesis* – 1996. - T. 9. – C. 1031-1069.
- [27] Philip G. Harrison, David M. Podesta. FT-IR Study of the Gas-Phase Autoxidation of Trimethylgermane. / *Organometallics* – 1994. - T. 13. – C.1569–1574.
- [28] A. J. Vanderwielen, M. A. Ring, H. E. O'Neal. Kinetics of the thermal decomposition of methylidisilane and trisilane. / *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. - T. 97. - C. 993–998.
- [29] Miller R. D., Michl J. Polysilane high polymers. / *Chemical Reviews* – 1989. - T. 89. – C.1359–1410.
- [30] Philip P. Power. Pi-Bonding and the Lone Pair Effect in Multiple Bonds between Heavier Main Group Elements. / *Chemical Reviews* – 1999. - C. 3462.
- [31] Philip P. Power. Main-group elements as transition metals. / *Nature* – 2010. - T. 463. - C. 171–177.
- [32] Synthesis, structure, and reactivity of extremely hindered disilenes: the first example of thermal dissociation of a disilene into a silylene. / Norihiro Tokitoh, Hiroyuki Suzuki, Renji Okazaki. / *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. - T. 115. - C. 10428–10429.
- [33] Synthesis of a Stable Disilyne Bisphosphine Adduct and Its Non-Metal-Mediated CO<sub>2</sub> Reduction to CO. David Gau, Ricardo Rodriguez, Tsuyoshi Kato / *Angewandte Chemie* – 2011. - T. 50. - C. 1092-1096
- [34] A Stable Silicon(0) Compound with a Si=Si Double Bond. / Yuzhong Wang, Yaoming Xie, Pingrong Wei / *Science* – 2008. - T. 321. - C. 1069-1072.



- [35] An environment-friendly approach to produce nanostructured germanium anodes for lithium-ion batteries. / Evgeniya A. Saverina, Visweshwar Sivasankaran, Roman R. Kapaev / *Green Chemistry* – 2020. - T. 22. - C. 359-367.
- [36] Bis(citrato)hydroxogermanic(IV) Acid Dimer  
[H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>][Ge(H<sub>2</sub>Cit)(H<sub>2.5</sub>Cit)(OH)]<sub>2</sub>•2CH<sub>3</sub>COOH•2H<sub>2</sub>O: Synthesis, Properties, and Crystal and Molecular Structure. / I. I. Seifullina, L. Kh. Minacheva, E. A. Chebanenko / *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2011. - T. 56. – C. 1886-1893.
- [37] Lebedev V.G., Tronev V.G. Germanium halide complexes with pyridine, 2,2'-bipyridine, and 1,10-phenanthroline. / *Zhurn. Neorg. Khim.* – 1960. - T. 5. – C. 1725-1729.
- [38] Tanaka T., Matsubayashi G., Shimizu A. 2,2'-Bipyridyl complexes of some methylchlorosilanes and silicon and germanium tetrachlorides in acetonitrile. / *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* - 1967. - T. 3. - C. 275-278.
- [39] Kupche E.L., Ignatovich L.M., Lukevics E. Chemical shifts of germanium-73 NMR in hexacoordinated germanium complexes with 2,2'-bipyridyl. / *Izv. AN LatvSSR, Ser. Khim.* – 1988. - T. 6. - C. 626.
- [40] Sevast'yanova T.N., Korobkina E.V., Suvorov A.V. Tensiometric study of germanium tetrachloride-2,2'-bipyridine system. / *Zhurn. Neorg. Khim.* – 1988. - T. 3. - C. 2900-2904.
- [41] Ge(IV)-citrate complex formation: synthesis and structural characterisation of GeCl<sub>4</sub>(bipy) and GeCl(bipy)(Hcit) (bipy = 2,2'-bipyridine, H<sub>4</sub>cit = citric acid). / Gerald R. Willey, Usha Somasunderam, Damian R. Aris, William Errington / *Inorg. Chim. Acta.* – 2001. - T. 315. - C. 191-195.

- [42] O. M. Nefedov, M. N. Manako. Inorganic, Organometallic, and Organic Analogues of Carbenes. / *Angewandte Chemie* – 1966. - T. 5. - C. 1021-1038.
- [43] Neil Bartlett, K. C. Yu. The preparation and some properties of germanium difluoride. / *Canadian Journal of Chemistry* – 1961. - T. 1.
- [44] S. P. Kolesnikov, V. I. Shiryaev, O. M. Nefedov. Complex of Germanium Dichloride. / *Russ. Chem. Bull.* – 1966. – T.15 – C.562.
- [45] Crystal Structure of the Germanium Dichloride complex with 1,4-Dioxane. / V, I. Kulishov, N, G, Bokii, Yu. T. Struchkov, O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov, B. L. Perl'mutter / *J. Struct. Chem.* – 1970. – T.11 – C.61.
- [46] Carbenes, related intermediates, and small-sized cycles: contribution from Professor Nefedov's laboratory. / Yury V. Tomilov, Leonid G. Menchikov, Evgeny A. Shapiro / *Mendeleev Communications* – 2021. - T. 31. - C. 750-768.
- [47] Matthew Asay, Cameron Jones, Matthias Driess. N-Heterocyclic Carbene Analogues with Low-Valent Group 13 and Group 14 Elements: Syntheses, Structures, and Reactivities of a New Generation of Multitalented Ligands. / *Chem. Rev.* – 2011. - T. 111. - C. 354–396.
- [48] S Herzog, F Krebs. Über die erstmalige Darstellung von Dichloro-bis-(2, 2'-dipyridyl)-silicium, SiDipy<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. / *Zeitschrift für Chemie* – 1968. – T.8. – C.149-150.
- [49] The Interaction between the Lone Pairs in Azomethane. / E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner / *Angewandte Chemie International Edition* - 1969. - T. 8. – C. 878-878.
- [50] Rajendra S. Ghadwal, Ramachandran Azhakar, Herbert W. Roesky. Dichlorosilylene: A High Temperature Transient Species to an

Indispensable Building Block. / Accounts of Chemical Research – 2013. -  
Т. 46. - С. 444–456.

- [51] Belzner, Johannes. Silylenes coordinated to Lewis bases. - Gottingen, Germany: Advances in Organometallic Chemistry, 1999.
- [52] Spectroscopic studies and quantum-chemical calculations of short-lived germylenes, stannylenes and plumblylenes. / Sergey E. Boganov, Mikhail P. Egorov, Valery I. Faustov / The chemistry of organic germanium, tin and lead compounds – 2002.
- [53] Комплексы аналогов карбенов с основаниями Льюиса. Исследования методами матричной ИК-спектроскопии и квантовой химии. / С.Е.Боганов, В.И.Фаустов, М.П.Егоров, О.М.Нефедов. / Изв. Ак. Наук. Серия Химическая., 2004. Т.5.
- [54] Wataru Ando, Kazuyoshi Hagiwara, Akira Sekiguchi. Silacarbonyl and Sllathiocarbonyl Ylides. / Organometallics – 1987. - Т. 7. - С. 2270-2271.
- [55] Kent P. Steele, William P. Weber. Solvent Modified Reactivity of Dimethylsilylene. / J. Am. Chem. Soc. – 1980. - Т. 102. - С. 6095-6097.
- [56] The First Spectroscopic Detection of Silaylides In the Reaction of Dimesitylsilylene with P, S, and N-Heteroatom-Containing Substrates. The Stability of Silaylides. / Wataru Ando, Akira Sekiguchi, Kazuyoshi Akihito Sakakibara / Organometallics – 1988. - Т. 7. - С. 558-559.
- [57] Gregory R. Gillette, George H. Noren, Robert West. Spectroscopic Observation of Silylene-Ether. / Organometallics – 1987. - С. 2617-2618.
- [58] Gregory R. Gillette, George H. Noren, Robert West. Lewis Base Adducts to Diorganosilylenes / Organometallics – 1989. - Т. 8. - С. 487-491.

- [59] Mary-Ann Pearsall, Robert West. The Reactions of Diorganosilylenes with Carbon Monoxide. / J. Am. Chem. Soc. – 1988. - T. 110. - C. 7228-7229.
- [60] Mitsuo Kira, Toyotaro Maruyama, Hideki Sakurai. The first matrix-isolation and electronic structure of vinyl-substituted silylenes. / Tetrahedron Letters – 1992. - T. 33. - C. 243-246.
- [61] Neumann Wilhelm P. Germylenes and Stannylenes. / Chem. Rev. – 1991. - C. 311-334.
- [62] Kunio Oka, Ren Nakao. Reaction of phenyl(trimethylsilyl)silylene with chloromethanes; Insertion into the C-Cl bond and abstraction of chlorine and HCl. / Journal of Organometallic Chemistry – 1990. - T. 390. – C. 7-18.
- [63] Peter Gaspar. Silylenes. / The Chemistry of Organic Silicon Compounds – 1998.
- [64] Synthesis and Chemistry of Thiagermiranes. Takeshi Tsumuraya, Sadao Sato, Wataru Ando. 1989 г., Organometallics, T. 8, стр. 161-167 .
- [65] Wataru Ando, Takeshi Tsumuraya. 3-Alkylidenethiagermiranes . / Organometallics – 1989. - T. 8. - C. 1467-1472.
- [66] Spectroscopic Characterization of Diarylgermylene Complexes with Heteroatom-Containing Substrates. / Wataru Ando, Hiroyuki Itoh, Takeshi Tsumuraya. / Organometallics – 1988. - C. 1880-1882.
- [67] Wataru. Ando, Hiroyuki. Itoh, Takeshi Tsumuraya. Electronic absorption spectra of diorganogermylenes in matrixes: formation of diorganogermylene complexes with heteroatom-containing substrates. / Organometallics - 1989. - T. 8. - C. 2759–2766.

- [68] Reactivity and Complexation of Dimethylsilylene Photogenerated from Dodecamethylcyclohexasilane. A Kinetic Study by Laser Flash Photolysis. / G. Levin, P. K. Das, C. Bilgrien. / *Organometallics* – 1989. - C. 1206-1211.
- [69] Reactivity of dimethylsilylene studied by laser flash photolysis at 295K. / Minoru Yamaji, Kohei Hamanishi, Tetsuya Takahashi / *J. Photochem. Photobiol.* – 1994. - T. 81.
- [70] Andrey G. Moiseev, William J. Leigh. Comparison of the Reactivities of Dimethylsilylene (SiMe<sub>2</sub>) and Diphenylsilylene (SiPh<sub>2</sub>) in Solution by Laser Flash Photolysis Methods. / *Organometallics* – 2007. – T.26. – C. 6277–6289
- [71] Svetlana S. Kostina, Tishaan Singh, William J. Leigh. Electronic and Steric Effects on the Lewis Acidities of Transient Silylenes and Germynes: Equilibrium Constants for Complexation with Chalcogen and Pnictogen Donors. / *Organometallics* – 2012. - C. 3755–3767.
- [72] Svetlana S. Kostina, Tishaan Singh, William J. Leigh. Kinetics and mechanisms of the reactions of transient silylenes with amines. / *Journal of Physic Organic Chemistry* – 2011. - C. 937–946.
- [73] Svetlana S. Kostina, William J. Leigh. Silanones and Silanethiones from the Reactions of Transient Silylenes with Oxiranes and Thiiranes in Solution. The Direct Detection of Diphenylsilanethione. / *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. - T. 113. - C. 4377–4388.
- [74] Laser Pulse Photolysis of 7-Silanorbornadiene in Solution: Experimental and AM1 Studies of Complexation between Silylenes and CHBr<sub>3</sub>. / Vladimir Va. Lee, Valery I. Faustov, Mikhail P. Egorov / *J. Phys. Chem.* – 1995. - T. 99. - C. 14719-14725.
- [75] The Reaction of Dimethylsilylene with Carbon Tetrachloride in Solution Studied by Means of Spin Chemistry and Laser Pulse Photolysis Methods. /

Marc B. Taraban, Olga S. Volkova, Victor F. Plyusnin / J. Phys. Chem. – 2003. - T. 107. - C. 4096-4102.

- [76] V.A. Svyatkin, A.K. Mal'tsev, O.M. Nefedov. Vibrational spectra and structures of  $\text{CCl}_2$  and  $\text{SiCl}_2$  molecules stabilized in an Ar matrix. - Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1977.
- [77] Complexes of dichlorosilylene with allyl chloride and allyl bromide: matrix IR spectroscopy and quantum chemical studies. / S. E. Boganov, V. M. Promyslov, S. S. Rynin. / Russian Chemical Bulletin, International Edition – 2018. - T. 67. - C. 425—443.
- [78] J.W.Kauffman, R.H.Hauge, J.L.Margrave. IR matrix isolation studies of group IV A metals with water. ACS Symposium series, Washington D.C., 1982.
- [79] Matrix Isolation studies of the reactions of silicon atoms: I.Interaction with water: The Infrared spectrum of hydroxysilylene  $\text{HSiOH}$ . / Zakya Kafafi Ismail, Robert H. Hauge, Leif Fredin. / The Journal of Chemical Physics – 1982. - T. 77.
- [80] Robert. Withnall, Lester. Andrews. Matrix Reactions of Germane and Oxygen Atoms. Infrared Spectroscopic Evidence for Germylene-Water Complex, Germanone, Germanol, Hydroxygermylene, and Germanic Acid. / J. Phys. Chem. – 1990. - C. 2351-2357.
- [81] Jerzy Leszczyński, Andrzej Nowek. Molecular Structure of the  $\text{GeH}_2\cdots\text{OH}_2$  Complex. / Journal of Physical Chemistry – 1997. - C. 3784-3788.

- [82] Günther Maier, Jörg Glatthaar. Dimethoxydimethylsilane from Silicon Atoms and Dimethyl Ether: A Combined Matrix-Spectroscopic and Density Functional Theory Study. / *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. - C. 3350-3363.
- [83] Thomas C. McInnis, Lester Andrews. Matrix Reactions of SiH<sub>4</sub> and GeH<sub>4</sub> with F, Infrared Spectra of Several HF Product Complexes. / *J. Phys. Chem.* – 1992. - C. 5276-5284.
- [84] Guenther Maier, Joerg Glatthaar, Hans Peter Reisenauer. Dihalodimethylsilanes from silicon atoms and methyl halides: a combined matrix-spectroscopic and density functional theory study. / *Journal of Organometallic Chemistry* – 2003. - C. 341-362.
- [85] Holger Bornemann, Wolfram Sander. Reactions of methyl(phenyl)silylene with CO and PH<sub>3</sub> - the formation of acid–base complexes. / *Journal of Organometallic Chemistry* – 2002. - C. 156-164.
- [86] Triorganophosphane-dichloro- and -dibromo-germanediyl and -stannanediyl: Phosphane-Stabilized GeII and SnII Halides. / Wolf-Walther du Mont, Brigitte Neudert, Gero Rudolph. / *Angewandte Chemie International Edition* - 1976. – C.308.
- [87] The reaction of Dimethylsilylene with Carbon Monoxide in Low-Temperature Matrices. / C.A.Arrington, J.T.Petty, S.E.Payne. / *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – C. 6240–6241
- [88] M. Tacke, Ch. Klein. Complexes of Decamethylsilicocene: Cp\*Si(CO) and Cp\*Si(N<sub>2</sub>). / *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* – 1993. - C. 865-868.

- [89] Guenther Maier, Hans Peter Reisenauer, Heiko Egenolf. Quest for Silaketene: A Matrix-Spectroscopic and Theoretical Study / Organometallics – 1999. - C. 2155-2161.
- [90] Anthony J. Lupinetti, Steven H. Strauss. Nonclassical Metal Carbonyls. / Prog. Inorg. Chem. – 2001. - T. 49.
- [91] A silicon–carbonyl complex stable at room temperature. / Chelladurai Ganesamoorthy, Juliane Schoening, Christoph Wölper. / Nature Chemistry – 2020. - T. 12. - C. 608–614.
- [92] Silylated silicon–carbonyl complexes as mimics of ubiquitous transition-metal carbonyls. / Dominik Reiter, Richard Holzner, Amelie Porzelt / Nature Chemistry – 2020. – C. 1131–1135.
- [93] Nonclassical complex of dichlorosilylene with CO: direct spectroscopic detection. / S. E. Boganov, V. M. Promyslov, A. V. Lalov. / Russian Chemical Bulletin – 2021. - T. 70. - C. 1084–1092.
- [94] Hans Peter Reisenauer, Gerhard Mihm, Guenther Maier. Reversible Photoisomerization between Silaethenes and Methylsilylenes (Methylsilanediyls). / Angew. Chem. Int. Ed. – 1982. – T.21. - C.854-855
- [95] Uber die Beziehungen zwischen Silaethenen und Methylsilylenen. / Guenther Maier, Gerhard Mihm, Hans Peter Reisenauer / Chemische Berichte – 1984. – T.117. C. 2369- 2381.
- [96] Экспериментальное и квантово-химическое исследование комплексообразования карбенов с молекулярным азотом. Прямое ИК-наблюдение комплекса  $\text{Cl}_2\text{Si}^*\text{N}_2$  в низкотемпературных аргоновых матрицах. / А.В.Лалов, С.Е.Боганов, В.И.Фаустов, М.П.Егоров,



- О.М.Нефедов. 2003 г., Известия Академии Наук. Серия Химическая – 1995.
- [97] Complex of Silylene with Nitrogen: A Combined Matrix-Spectroscopic and Density Functional Theory Study. / Gunther Maier, Hans Peter Reisenauer, Jorg Glatthaar, Roland Zetzmann / Chem. Asian. – 2006. - С. 195-202.
- [98] Difluoro- and Dichlorodioxasilirane. / Andreas Patyk, Wolfram Sander, Juergen Gauss, Dieter Cremer. / Chemische Berichte – 1990. - С. 89-90 .
- [99] Silane Nitrile: Matrix Isolation, Adduct with Hydrogen. / Gunther Maier, Jorg Glatthaar. / Angew. Chem. Int. Ed. – 1994. – С. 473-475.
- [100] C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Si Isomers: Generation by Pulsed Flash Pyrolysis and Matrix-Spectroscopic Identification. / Gunther Maier, Hans Peter Reisenauer, Harald Pacl. / Angew. Chem. Int. Ed. – 1994. – С. 1248-1250.
- [101] Silacyclopropyne: Matrix Spectroscopic Identification and ab Initio Investigations. / Gunther Maier, Harald Pacl, Hans Peter Reisenauer+ Andreas Meudt, Rudolf Janoschek. / J. Am. Chem. Soc. – 1995. – С. 12712-12720.
- [102] The Perchlorinated Silanes Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> and Si<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> as Sources of SiCl<sub>2</sub>. / Frank Meyer-Wegner, Andor Nadj, Michael Bolte, Norbert Auner, Matthias Wagner, Max C. Holthausen, Hans-Wolfram Lerner. / Chem. Eur. J. – 2011. - С. 4715 – 4719.
- [103] Electrochemistry of complexes of dichlorogermylene and dihalostannylenes with chromium, molybdenum, and tungsten pentacarbonyls. / M.P. Egorov, A.A. Basova, A.M. Gal'minas, O.M. Nefedov, A.A. Moiseeva, R.D. Rakhimov, K.P Butin. / Journal of Organometallic Chemistry – 1999. - С. 279–285.

- [104] Redox properties of dihalogermynes, dihalostannyls and their complexes with Lewis bases. / V.Ya.Lee, A.A.Basova, I.A.Matchkarovskaya, V.I.Faustov, M.P.Egorov, O.M.Nefedov, R.D.Rakhimov, K.P.Butin. / Journal of Organometallic Chemistry – 1995. – C.27-34.
- [105] N-heterocyclic germynes and related compounds. / Kühl Olaf / Coordination Chemistry Reviews – 2004. - C. 411–427.
- [106] Stable Heavier Carbene Analogues. / Yoshiyuki Mizuhata, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh / Chemical Reviews 2009. - C. 3479–3511.
- [107] N-Heterocyclic Carbene Analogues with Low-Valent Group 13 and Group 14 Elements: Syntheses, Structures, and Reactivities of a New Generation of Multitalented Ligands. / Matthew Asay, Cameron Jones, Matthias Driess. / Chemical Reviews - 2011. – C. 354–396.
- [108] Stable Silylens and Their Transition Metal Complexes. / Takeaki Iwamoto, Shintaro Ishida. / Organosilicon Compounds – 2017. - C. 361-532.
- [109] Mechanisms of Reactions of Open-Shell, Heavier Group 14 Derivatives with Small Molecules:  $n-\pi^*$  Back-Bonding in Isocyanide Complexes, C–H Activation under Ambient Conditions, CO Coupling, and Ancillary Molecular Interactions. / Zachary D. Brown, Philip P. Power. / Inorganic Chemistry – 2013. – C.6248–6259.
- [110] What have we learnt about heavy carbenes through laser flash photolysis studies? / R. Becerra, R. Walsh. / Phys. Chem. – 2009. - C. 2817-2835.
- [111] Kinetic studies of reactions of organosilylens: what have they taught us? / Rosa Becerra, Robin Walsh. / Dalton Transactions - 2010. - C. 9217–9228.

- [112]  $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_3\text{F}$  to  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{F}$ . An ab Initio Study of Silylene Insertion into a Silicon-Fluorine Bond. / H. Bernhard Schlegel, Carlos Sosa. / J. Phys. Chem. – 1985. - C. 537-541.
- [113] Group 14 Methylene-Methane-type Complexes: A Theoretical Study. / Trinquier, Georges. / J. Chem. Soc. Faraday Trans. - 1993 - C. 775- 782.
- [114] Theoretical Model for the Reaction Mechanisms of Singlet Carbene Analogs into Unsaturated Hydrocarbon and the Origin of the Activation Barrier. / Sakai Shogo / International Journal of Quantum Chemistry – 1988. - C. 291-302.
- [115] The Conservation of Orbital Symmetry. / R. B. Woodward, Roald Hoffmann. / Angewandte Chemie International Edition – 1969. - C. 781-932.
- [116] Absorption and Emission of Germylenes (Germanediyls); Their Complexation. / Kunio Mochida, Satoshi Tokura, Shigeo Murata. / J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1992. – C. 250-251.
- [117] A Glimpse at the Chemistry of  $\text{GeH}_2$  in Solution. Direct Detection of an Intramolecular Germylene-Alkene  $\pi$ -Complex. / Paul S. Billone, Katie Beleznyay, Cameron R. Harrington, Lawrence A. Huck, William J. Leigh. / J. Am. Chem. Soc. – 2011. - C. 10523–10534.
- [118] A chlorine-free protocol for processing germanium. / Martin Glavinović, Michael Krause, Linju Yang / Science Advances – 2017. – T.5.
- [119] Reactions of an Isolable Dialkylsilylene with Carbon Dioxide and Related Heterocumulenes. Liu, Xupeng, X.-Q. Xiao, Z. Xu, X. Yang, Z. Li, Z. Dong, C. Yan, G. Lai, M. Kira. 33, 2014 г., Organometallics, T. 19, стр. 5434–5439.

- [120] Reactions of Silylene with Unreactive Molecules. I: Carbon Dioxide; Gas-Phase Kinetic and Theoretical Studies. / Rosa Becerra, J. Pat Cannady, Robin Walsh. / *The Journal of Physical Chemistry* – 2002 - T. 106. - C. 4922–4927.
- [121] Tetrel-Bonding Interaction: Rediscovered Supramolecular Force? / Antonio Bauz, Tiddo J. Mooibroek, Antonio Frontera. / *Angewandte Chemie* – 2013. - T. 20. - C. 12317 –12321.
- [122] Complexes of germanium chlorides ( $R_n\text{GeCl}_{4-n}$ ,  $n = 0-3$ ;  $R = \text{Me, Ph}$ ) with redox active N-heteroaromatic ligands: an electrochemical study. / Dieng M., Gningue-Sall D., Jouikov V. / *Main Group Met. Chem.* – 2012. - T. 35. - C. 141-151.
- [123] Electrochemical reduction of triorganohalo-silanes and -germanes. / Corriu R.J.P., Dabosi G., Martineau M. / *J. Organomet. Chem.* – 1980. - C. 188.
- [124] Elucidation of the thermochemical properties of triphenyl- or tributyl-substituted Si-, Ge-, and Sn-centered radicals by means of electrochemical approaches and computations. / Holm A.H., Brinck T. Daasbjerg K. / *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. - T. 127, C. 2677-2685.
- [125] Oxidation potentials of organogermyllithiums. / Mochida K. Kugita T. / *Main Group Metal Chem.* - 1988 - T. 11. - C. 215-219.
- [126] Indirect cathodic reduction of some triorganohalogermanes. A unique example of one electron redox catalysis. / Dabosi G., Martineau M. / *J. Electroanal. Chem.* – 1982. - T. 139. – C. 211-214.
- [127] Synthesis and Electrode Reactions of Difluorogermanium(IV) Porphyrins. Molecular Stereochemistry and Crystal Structure of Difluoro-

- (2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)germanium(IV). / Guillard, R. / J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1988. - C. 1109-1113.
- [128] A chlorine-free protocol for processing germanium. / Martin Glavinović, Michael Krause, Linju Yang / Science Advances – 2017. – T.5.
- [129] Halogen-free GeO<sub>2</sub> conversion: electrochemical reduction vs. complexation in (DTBC)<sub>2</sub>Ge[Py(CN)<sub>n</sub>] (n = 0..2) complexes. / Elena N. Nikolaevskaya, Evgeniya A. Saverina, Alyona A. Starikova, Amel Farhati, Mikhail A. Kiskin, Mikhail A. Syroeshkin, Mikhail P. Egorov, Viatcheslav V. Jouikov / Dalton Trans. – 2018. - C. 17127-17133.
- [130] Temporary negative ions and electron affinities of benzene and N-heterocyclic molecules: pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, and s-triazine. / Nenner I., Schulz. G.J. / J. Chem. Phys. – 1975. - T. 62 - C. 1747-1758.
- [131] Synthesis of pentacoordinate silicon compounds from SiO<sub>2</sub>. / R.M.Laine, K.Y.Blohowiak, T.R.Robinson, M.L.Hoppe. / Nature – 1991. - C. 353.
- [132] Avoiding Carbothermal Reduction: Distillation of Alkoxysilanes from Biogenic, Green, and Sustainable Sources. / Richard M. Laine, Joseph C. Furgal, Phi Doan, David Pan, Vera Popova, Xingwen Zhang. / Angew. Chem. Int. Ed. - 2016 - T. 55. - C. 1065 –1069.
- [133] 2-Carboxyethylgermanium Sesquioxide as A Promising Anode Material for Li-Ion Batteries. / Evgeniya A. Saverina, Roman R. Kapaev, Dr. Pavel V. Stishenko, Alexey S. Galushko, Victoriya A. Balycheva, Prof. Dr. Valentine P. Ananikov, Prof. Dr. Mikhail P. Egorov, Prof. Dr. Viatcheslav V. Jouikov, Prof. Dr. Pavel A. Troshin, Dr. Mikhail A. Syroeshkin. / ChemSusChem. – 2020. - T. 13. - C. 3137-3146.

- [134] Assessing Ge-132 as an antioxidant in organic and water-containing media. / Antonina A. Vishtorskaya, Evgeniya A. Saverina, Valery M. Pechennikov, Irina V. Krylova, Andrey V. Lalov, Mikhail A. Syroeshkin, Mikhail P. Egorov, Viatcheslav V. Jouikov / *J. Organomet. Chem.* – 2018. - T. 858. - C. 8-13.
- [135] Antioxidant Properties of Adrenaline in the Presence of Ge-132. / Galina E. Filonova, Elena N. Nikolaevskaya, Artem V. Kansuzyan, Irina V. Krylova, Mikhail P. Egorov, Viatcheslav V. Jouikov, Mikhail A. Syroeshkin / *Eur. J. Org. Chem.* – 2019/ - C. 4128-4132.
- [136] Organogermatranes and their cation radicals by EPR-spectroelectrochemistry and ab initio calculations. / Ignatovich L., Jouikov V. / *J. Organomet. Chem.* – 2014. - T. 751. - C. 546-554.
- [137] Cation radicals of organogermatranes. / Soualmi S., Ignatovich L., Jouikov V. / *Appl. Organometal. Chem.* – 2010. - T. 24. - C. 865-871.
- [138] Electrochemical oxidation of benzyl germatranes. / Soualmi. S. / *J. Organomet. Chem.* – 2008. - T. 693 - C. 1346-1352.
- [139] Electrochemical oxidation of silatranes. / Broka K. / *J. Electroanal. Chem.* – 1993. - T. 351. - C. 199-206.
- [140] Synthesis and Electrochemical Study of 1,1'-Thienyl-Substituted Fused Bis-germatranes with a Core 5c-6e Hyperbond. / Romanovs V., Spura J., Jouikov V. / *Synthesis* – 2018 - T. 50. – C.3679-3685.
- [141] 1,1'-Diphenyl-bis-germatrane with persistent radical cation. / Romanovs V. / *Mendeleev Comm.* – 2020. - T. 30. – C. 567-568.
- [142] 1,1'-Дифенил-бис-силатран - первый пример структурно-охарактеризованного бис-силатрана. / Ю. Ван, Д. М. Вахрушева, И. В.

Крылова, А. Я. Козьменкова, Е. Н. Николаевская, Б. Н. Манкаев, М. Е. Миняев, М. А. Сыроешкин, М. П. Егоров, В. В. Жуйков. / Координационная химия – 2022. - Т. 48 - С. 67-73.

- [143] An Acyclic Trialkylamine Virtually Planar at Nitrogen. Some Chemical Consequences of Nitrogen Planarity. / Jie Y. / J. Org. Chem. – 2010. - Т. 75 - С. 4472-4479.
- [144] Synthesis, structures and reactions of new thermally stable silylenes. / Barbara Gehrhus, Michael F. Lappert. / Chem. Soc. Chem. Commun. – 1995. - С. 1931-1932.
- [145] Silylene additions to cyclopentadiene and 1,3-cyclohexadiene. Evidence for the addition mechanism. / Hwang R.-J., Conlin R. T., Gaspar P. P. / J. Organometallic Chem. – 1975. - С. 38-42.
- [146] Synthesis and Structure of a Stable Silylene. / Denk Michael / J. Am. Chem. Soc. – 1994. - Т. 116. – С.2691–2692.
- [147] The reaction of silylenes with acetylenes: in search of the reaction pathways. / Atwell W.H. / Organometallics – 2009. - Т. 28. – С. 3573-3586.
- [148] Chemical Fixation of CO<sub>2</sub> Under Solvent and Co-Catalyst-free Conditions Using a Highly Porous Two-fold Interpenetrated Cu(II)-Metal–Organic Framework. / Sandeep Singh Dhankhar, Rajesh Das, Bharat Ugale, Renjith S. Pillai, C. M. Nagaraja. / Crystal Growth and Design – 2021 - Т. 21. - С. 1233–1241.
- [149] Decamethylsilicocene Chemistry: Unprecedented Multistep Reactions of a Silicon(II) Compound with the Heterocumulenes CO<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub>, and RNCS (R = Methyl, Phenyl). / Peter Jutzi, Dirk Eikenberg, Andreas Möhrke, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler. / Organometallics – 1996. - С. 753–759.

- [150] An Isolable Silanoic Ester by Oxygenation of a Stable Silylene. / Shenglai Yao, Yun Xiong, Markus Brym, Matthias Driess. / J. Am. Chem. Soc. – 2007. - T. 129. - C. 7268–7269.
- [151] Reactivity of the Donor-Stabilized Silylenes [iPrNC(Ph)NiPr]<sub>2</sub>Si and [iPrNC(NiPr<sub>2</sub>)NiPr]<sub>2</sub>Si: Activation of CO<sub>2</sub> and CS<sub>2</sub>. / Felix M. Mück, Johannes A. Baus, Marco Nutz, Dr. Christian Burschka, Dr. Jordi Poater. / Chemistry A European Journal – 2015 - T. 21. - C. 16665-16672.
- [152] The Donor-Stabilized Silylene Bis[N,N'-diisopropylbenzamidinato(-)]silicon(II): Synthesis, Electronic Structure, and Reactivity. / Konstantin Junold, Marco Nutz, Johannes A. Baus, Dr. Christian Burschka, Dr. Célia Fonseca Guerra. / Chemistry A European Journal – 2014 - C. 9319-9329.
- [153] Reactivity of an N-Heterocyclic Carbene Stabilized Hydrosilylene towards a Ketone and CO<sub>2</sub>: Experimental and Theoretical Study. / Carsten Eisenhut, Nora C. Breit, Tibor Szilvási, Elisabeth Irran, Shigeyoshi Inoue. / Eur. J.I.C. – 2016 - C. 2696-2703.
- [154] From Si(II) to Si(IV) and Back: Reversible Intramolecular Carbon–Carbon Bond Activation by an Acyclic Iminosilylene. / Daniel Wendel, Amelie Porzelt, Fabian A. D. Herz, Debotra Sarkar, Christian Jandl, Shigeyoshi Inoue, Bernhard Rieger. / J. Am. Chem. Soc. – 2017 - C. 8134–8137.
- [155] A theoretical study of the reaction of SiH<sub>2</sub> with C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>. / M.T. Nguyen, D. Sengupta, L.G. Vanquickenborne. / Chem. Phys. Lett – 1995 - C. 513-520.
- [156] Dichlorosilylene. The UV spectrum. / B.P.Ruzsicska, A.JodhanI.Safarik, O.P.Strausz, T.N.Bell. / Chemical Physics Letters – 1985 - T. 113. - C. 67-70.



- [157] Matrixreaktionen von SiO. IR-spektroskopischer Nachweis der Molekeln SiO<sub>2</sub> und OSiCl<sub>2</sub>. / Schnöckel, Dr. H. / Z. anorg. allg. Chem – 1980 - T. 460. - C. 37-50.
- [158] The Detection of O=SiCl<sub>2</sub> as an Intermediate During the Combustion Process of SiCl<sub>4</sub> with O<sub>2</sub>. / Markus Junker, Andreas Wilkening, Michael Binnewies, Hansgeorg Schnöckel. / Eur. J. Inorg. Chem. – 1999 - C. 1529-1533.
- [159] Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory. / Curtiss Larry A. / The Journal of Chemical Physics – 2007 - T. 127.
- [160] The acetylene water complex – a matrix-isolation study. / A. Engdahl, B. Nelander. / Chemical Physics Letters. – 1983. – T. 100 – C.129-132.
- [161] Radiation-induced chemistry in the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system at cryogenic temperatures: a matrix isolation study. / Pavel V Zasimov, Sergey V Ryazantsev, Daniil A Tyurin, Vladimir I Feldman. / Monthly Notices of the Royal Astronomical Society – 2020. - T. 491. - C. 5140–5150.
- [162] Dichlorosilylene–hydrogen chloride complex: direct IR spectroscopic detection in argon matrix. / S. E. Boganov, V. M. Promyslov, M. P. Egorov. / Russian Chemical Bulletin – 2019. - T. 68. - C. 186–190.
- [163] Dichlorosilylene. The UV spectrum. / B.D. Ruzsicska, A. Jodhan, I. Safarik, O.P. Strausz, T.N. Bell. / Chemical Physics Letters – 1985. - C. 67-70.
- [164] Theoretical Study on the Reactivities of Stannylene and Plumbylene and the Origin of their Activation Barriers. / Prof. Ming-Der Su. / Chemistry A European Journal – 2004 - T. 10 – C. 6073-6084.
- [165] Theoretical Study on the Formation of Silacyclopropene from Acylsilane and Acetylene via Silene-to-Silylene Rearrangement. / Hiromasa Tanaka,

- Yoshiyuki Kondo, Yoshihito Shiota, Akinobu Naka, Mitsuo Ishikawa, Kazunari Yoshizawa. / *Organometallics* – 2011. - T. 30. - C. 3160–3167.
- [166] Theoretical studies of the metallacyclopropenes  $c\text{-[MX}_2\text{C}_2\text{H}_2]$  ( $M = \text{C, Si, Ge, Sn; X = H, F}$ ). / Jerry A. Boatz, Mark S. Gordon, Lawrence R. Sita. / *Journal of Physical Chemistry* – 1990. - T. 94. - C. 5488–5493.
- [167] Silacyclopropene – generation by highvacuum flash pyrolysis and matrix-spectroscopic identification. / G. Maier, H. Pacl, H.P. Reisenauer. / *Angew. Chem.* – 1995. - T. 34 - C. 1439–1441.
- [168] Photochemistry of bis(diazomethyl)silanes: a novel approach to 1H-silirenes. / M. Zielinski, M. Trommer, W. Sander. / *Organometallics* – 1999 - T. 18. - C. 2791–2800.
- [169] 1,1-Dimethyl-1H-silirene. / M. Trommer, W. Sander, C. Marquard. / *Angew. Chem.* – 1994. - T. 33, C. 766–769.
- [170] The chemistry of silacyclopropenes. / M. Ishikawa, A. Naka, J. Ohshita. / *Asian Journal of Organic Chemistry* – 2015. - T. 4. - C. 1192-1209.
- [171] Formation of 1,1,4,4,-Tetrachloro-1,4-disila-2,5-cyclohexadiene during pyrolysis of hexachlorodisilane and octachlorotrisilane in presence of acetylene. / E.A. Chernyshev, N.G. Komalenkova, S.A. Bashkirova. / *Журнал общей химии* – 1971 - T. 5 – C. 1175.
- [172] Silicon-containing heterocyclic compounds. Thermal reactions of dichlorosilylene with unsaturated compounds. / Chernyshev, E. A. / *Chemischer Informationsdienst* - 1978, T. 36.
- [173] Theoretical study of addition reactions of  $\text{SiX}_2$  to acetylene ( $\text{X} = \text{H, CH}_3, t\text{-Bu, Cl, F}$ ). / G. Chung, M.S. Gordon. / *Organometallics* – 1999 - C. 4881-4883.

- [174] Quantum chemical study of sigma-dimerization reaction of 1-silacycloprop-2-enes. / S.E. Boganov, V.M. Promyslov, E.G. Baskir, M.P. Egorov, O.M. Nefedov. / Russ. Chem. Bull. – 2013 - C. 622–633.
- [175] Dichotomic Reactivity of a Stable Silylene toward Terminal Alkynes: Facile C-H Bond Insertion versus Autocatalytic Formation of Silacycloprop-3-ene. / Shenglai Yao Dr., Christoph van Wüllen Prof. Dr., Xiao-Ying Sun Dr., Matthias Driess / Angewandte Chemie – 2008 - T. 47 - C. 3250-3253.
- [176] Theoretical study on the reactivities of stannylene and plumbylene and the origin of their activation barriers. / Ming-Der Su / Chem. Eur. J. – 2004 – C. 6073-6084.
- [177] The addition reaction between silylene and ethyne: further isotope studies, pressure dependence studies, and quantum chemical calculations. / R. Becerra, J.P. Cannady, G. Dormer, R. Walsh. / J. Phys. Chem. – 2008. - C. 8665-8677.
- [178] Structural Features of Silatranes and Germatranes. / E. A. Chernyshev, S. P. Knyazev, V. N. Kirin, I. M. Vasilev, N. V. Alekseev. / Russian Journal of General Chemistry – 2004 -T. 74, C. 58-65.
- [179] The Cambridge Structural Database. / Colin R. Groom, Ian J. Bruno, Matthew P. Lightfoot, Suzanna C. Ward. / Acta crystallographica – 2016 - C. 171–179.
- [180] Synthesis, Spectroscopic and Structural Systematics of Complexes of Germanium(IV) Halides ( $\text{GeX}_4$ , X = F, Cl, Br or I) with Mono-, Bi- and TriDentate and Macrocyclic Nitrogen Donor Ligands. / Fei Cheng, Martin F. Davis, Andrew L. Hector, William Levason, Gillian Reid, Michael Webster, Wenjian Zhang. / Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. - C. 4897–4905.

- [181] Reactivity of dianionic hexacoordinate germanium complexes toward organometallic reagents. A new route to organogermanes. / G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye. / *Organometallics* – 1991. - T. 10 - C. 1510-1515.
- [182] Efficient Synthesis of Substituted Dihydrotetraazapentacenes. / Claire Seillan, Hugues Brisset, Olivier Siri. / *Organic Letters* - 2008 - T. 10, C.4013-4016.
- [183] F.M. Rapoport, A.A. Ilyinskaya. *Laboratory Methods For Obtaining Pure Gases*. Moscow : State Scientific and Technical Publishing House of Chemical Literature, 1963.
- [184] A. Murray, III, D.L. Williams. *Organic Syntheses with Isotopes, Part II*. New York : Interscience Publishers, Inc, 1958.
- [185] Synthesis of 3-methylene-1,1-dichlorosilacyclobutane and 1,1-dichlorosilacyclopent-3-ene. / R. Damrauer, R. Simon, A. Laporterie, G. Manuel, Y. Tae Park, W.P. Weber. / *J. Organomet. Chem.* – 1990. -T. 391 - C. 7-12.
- [186] The Ar–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> intermolecular potential from high resolution spectroscopy and ab initio theory: A case for multicenter interactions. / R. J. Bemish, P. A. Block, L. G. Pedersen, Weitao Yang, R. E. Miller. / *The Journal of Chemical Physics* – 1993 - T. 8585.
- [187] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin. *Purification of laboratory chemicals*. Oxford : Pergamon Press, 1980.
- [188] Frisch, Aellen. *Gaussian 09W Reference* : Gaussian Inc., 1996.
- [189] Clarke, Frank Wigglesworths и Washington, Henry Stephens. *The composition of the earth's crust*. : United States Geological Survey, 1924.

[190] Gaussian 09, Revision D.01. / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, .A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada / Gaussian, Inc. - 2013