

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ГИПЕРВАЛЕНТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N→Si В [МЕТОКСИ(МЕТИЛ)СИЛИЛ]ПРОИЗВОДНЫХ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНА: СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ КРИТЕРИИ

© 2022 г. В. В. Беляева*, Ю. И. Болгова, О. М. Трофимова

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: belyaevav@irioch.irk.ru

Поступило в Редакцию 25 октября 2021 г.

После доработки 25 октября 2021 г.

Принято к печати 25 ноября 2021 г.

Проведено квантово-химическое исследование (ВЗРW91/6-311G**, MP2/6-311G**) структурных и спектральных критериев существования внутримолекулярной координационной связи N→Si в [метокси(метил)силил]производных 8-меркаптохинолина $C_9H_6N_2SSi(OMe)_nMe_{3-n}$ ($n = 1-3$). Для оценки физической природы гипервалентного взаимодействия выполнен квантово-топологический анализ электронного распределения (AIM). Установлено, что энергия гипервалентной связи N→Si зависит от количества метоксигрупп в фрагменте $Si(OMe)_3$.

Ключевые слова: 8-меркаптохинолин, алкоксисилан, координационная связь, квантово-химические расчеты, AIM-анализ

DOI: 10.31857/S0044460X22020111

Кремнийорганические соединения, содержащие гипервалентный атом кремния, отличаются от тетраэдрических аналогов необычной структурой, повышенной реакционной способностью, высокой биологической активностью и находят применение в различных областях, таких как органиче-

ский синтез, катализ, медицина, материаловедение и инженерия и др. [1–6].

Среди соединений пентакоординированного кремния с координационной связью N→Si школой академика М.Г. Воронкова всесторонне исследованы внутриклеточные трициклические крем-

Схема 1.

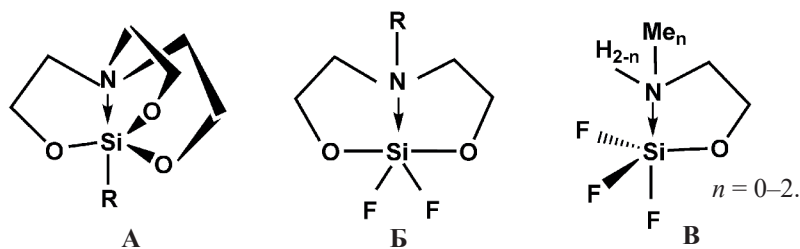
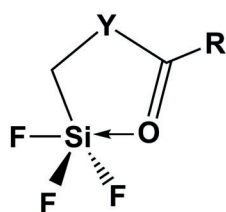


Схема 2.



Y = O, S, CH₂, NR' (R' = H, Alk)
R = Alk, Ar



ниевые эфиры триэтанолamina – силатраны **A**, их бициклические аналоги квазисилатраны **B** и моноциклические аналоги гипосилатраны **B** (схема 1) [4, 7–11].

Моноциклические соединения пентакоординированного кремния, имеющие (O→Si)-хелатную структуру такие как (ацилоксиметил)-, (ароилоксиметил)трифторсиланы, названные академиком М.Г. Воронковым «драконоидами», наиболее изучены (схема 2) [12–14].

Необходимым и достаточным условием отнесения соединений к классу «драконоидов» является наличие в них внутримолекулярной координационной связи N(O,S)→Si, приводящей к образованию одного хелатного цикла.

Структурным критерием наличия внутримолекулярной координационной связи является укорочение расстояния между атомами Si и N (O, S) по сравнению с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов. Так, в наиболее исследованных (ароилоксиметил)трифторсиланах длина внутримолекулярной связи O→Si находится в пределах 1.9–2.1 Å, т. е.

на 1.5–1.7 Å меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кремния и кислорода [12]. Методами ИК и ЯМР спектроскопии установлено, что координационная связь O→Si сохраняется и в растворе [15]. Данные масс-спектрометрии так же свидетельствуют о существовании внутримолекулярного взаимодействия в газовой фазе [16]. В отличие от (ароилоксиметил)трифторсиланов соответствующие (ароилоксиметил)триалкоксиланы не содержат координационной связи O→Si [17], т. е. эти аналоги не являются «драконоидами».

Соединения с (N→Si)-хелатной структурой изучены гораздо меньше по сравнению с соединениями, содержащими внутримолекулярную координационную связь O→Si [1, 3, 4, 18]. По данным квантово-химических расчетов, (трифторсилил)метил- и [дифтор(метил)силил]метилпроизводные 8-меркаптохинолина содержат гипервалентную связь N→Si, энергия которой составляет 4.67 и 4.11 ккал/моль соответственно [19].

Продолжая исследования в этой области мы изучили (DFT и MP2) структурные и спектральные критерии, а также физическую природу внутримо-

Таблица 1. Полная энергия и разность полных энергий для соединений **1a**, **б–3a**, **б**

Молекула	$-E^{ZPE}$, ат. ед. ^a		ΔE^{ZPE} , ккал/моль	
	V3PW91/6-311G**	MP2/6-311G**	V3PW91/6-311G**	MP2/6-311G**
1a	1434.145448	1431.391351	4.77	6.40
1б	1434.137844	1431.381107	0.00	0.00
2a	1358.915217	1356.296462	4.07	2.58
2б	1358.908721	1356.292344	0.00	0.00
3a	1283.684414	1281.202565	1.19	1.23
3б	1283.682581	1281.200608	0.00	0.00

^a E^{ZPE} – полная энергия с учетом энергии нулевых колебаний.

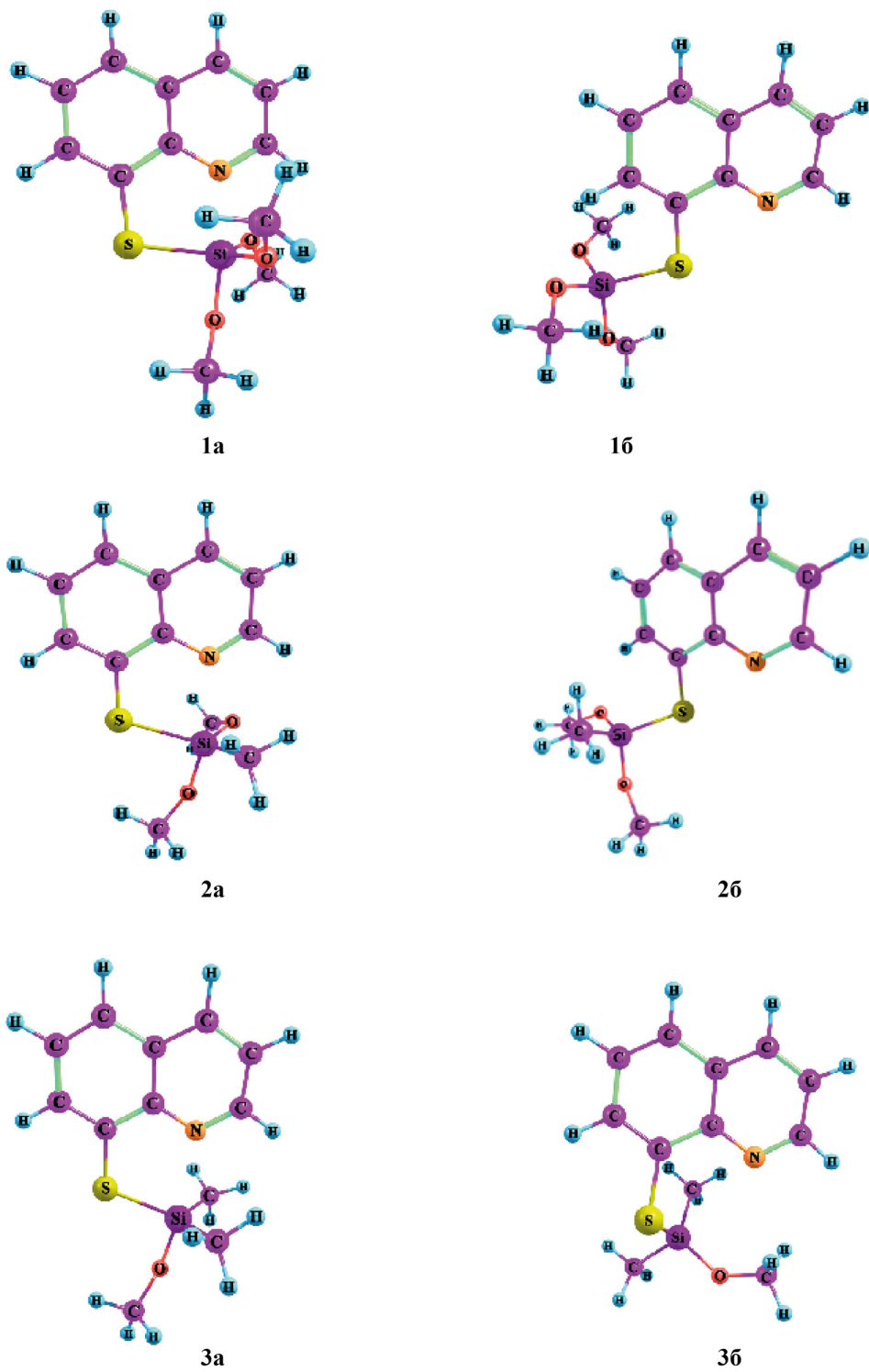


Рис. 1. Оптимизированные геометрии циклических 1а–3а и ациклических 16–36 форм (ВЗРW91/6-311G**).

Таблица 2. Вычисленные длины связей (Å) в соединениях **1a**, **б–3a**, **б** (ВЗРW91/6-311G**, MP2/6-311G**)

Молекула	Метод	$d_{\text{Si}\cdots\text{N}}$	$\Delta d_{\text{Si}\cdots\text{N}}^{\text{a}}$	$d_{\text{Si}-\text{O}_{ax}}$	$\Delta d_{\text{Si}-\text{O}_{ax}}^{\text{б}}$	$d_{\text{Si}-\text{O}_{eq}}$	$d_{\text{Si}-\text{O}_{eq}}$
1a	ВЗРW91/6-311G**	2.156	1.50	1.682	0.022	1.660	1.664
	MP2/6-311G**	2.132	1.52	1.679	0.019	1.660	1.666
1б	ВЗРW91/6-311G**	4.932		1.639	0.001	1.638	1.632
	MP2/6-311G**	4.562		1.642		1.638	1.631
2a	ВЗРW91/6-311G**	2.251	1.40	1.693	0.031	1.662	
	MP2/6-311G**	2.189	1.46	1.692	0.026	1.666	
2б	ВЗРW91/6-311G**	4.733		1.651	0.002	1.649	
	MP2/6-311G**	3.564		1.648	0.003	1.640	
3a	ВЗРW91/6-311G**	2.566	1.09	1.686			
	MP2/6-311G**	2.454	1.20	1.687			
3б	ВЗРW91/6-311G**	3.534		1.654			
	MP2/6-311G**	3.381		1.653			
4a	ВЗРW91/6-311G**	2.949	0.70	1.666	0.012	1.654	1.639

^a $\Delta d_{\text{Si}\cdots\text{N}}$ – разность между расстоянием Si \cdots N и суммой ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Si и N.

^б $\Delta d_{\text{Si}-\text{O}_{ax}}$ – разность между $d_{\text{Si}-\text{O}_{ax}}$ и $d_{\text{Si}-\text{O}_{eq}}$.

лекулярной координационной связи N→Si в [метокси(метил)силил]производных 8-меркаптохинолина C₉H₆NSSi(OMe)_nMe_{3-n} **1** ($n = 3$) и **3** ($n = 1$).

Согласно расчетам ВЗРW91/6-311G** и MP2/6-311G**, изолированные молекулы **1–3** существуют в виде двух конформеров: циклического (**a**) и ациклического (**б**) (рис. 1). Разность энергии (ΔE^{ZPE}) между двумя формами свидетельствует о большей стабильности циклической формы (табл. 1). Замена экваториальных метоксигрупп в фрагменте Si(OMe)₃ метильными группами в молекулах **2a** и **3a** последовательно понижает ΔE^{ZPE} .

Расстояние Si \cdots N в структурах **1a–3a** существенно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов N и Si (3.65 Å [20]), что может свидетельствовать о существовании гипервалентной связи N→Si. С уменьшением количества экваториальных метоксигрупп во фрагменте Si(OMe)₃ в молекулах **2a** и **3a** расстояние N \cdots Si увеличивается, соответственно, координационная связь ослабляется (табл. 2).

Длина связи Si–O_{ax} в структурах **1a** и **2a** больше длины связи Si–O_{eq}. Эта разность характеризует неэквивалентность распределения электронной плотности в экваториальном и аксиальном фрагментах при образовании гипервалентной координационной связи N→Si. Рентгеноструктурные данные кремнийорганических производных азот-

содержащих гетероциклов также свидетельствуют, что внутримолекулярная координационная связь N→Si вызывает удлинение связи Si–X_{ax} по сравнению с тетракоординированными аналогами [21–23]. Таким образом, для соединений **1a–3a** вы-

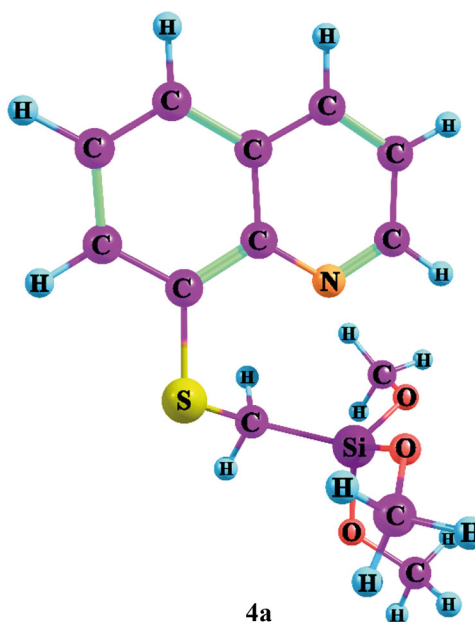


Рис. 2. Оптимизированная геометрия молекулы 8-[[триметоксисилил)метил]тио}хинолина **4a** (ВЗРW91/6-311G**).

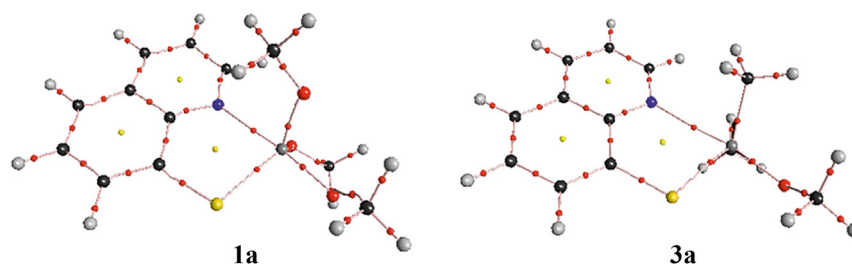


Рис. 3. Молекулярные графы структур **1a** и **3a** (AIM).

полняются два структурных критерия существования гипервалентной связи $N \rightarrow Si$: укорочение расстояния $N \cdots Si$ и удлинение связи $Si-O_{ax}$.

При введении CH_2 -группы между атомами S и Si в молекулу 8- $\{[(\text{триметоксилил)метил}]\text{тио}\}$ -хинолина **4a** (рис. 2) расстояние $N \cdots Si$ увеличивается до 2.949 Å, разность $\Delta d_{Si \cdots N}$ уменьшается до 0.70 Å, $\Delta d_{Si-O_{ax}}$ уменьшается до 0.012 Å.

Неэквивалентность распределения электронной плотности в молекулах **1a** и **3a** проявляется не только структурно, но и спектрально. Информативным в этом плане является валентное колебание связи Si–O. Наиболее наглядно влияние координационной связи $N \rightarrow Si$ проявляется при анализе валентных колебаний ν_{Si-O} в расчетном спектре соединений **3a** и **3b**, в составе которых только одна связь Si–O. В циклической структуре **3a** частота валентного колебания связи ν_{Si-O} (700 cm^{-1}) сдвинута bathochromно относительно соответствующего значения в спектре тетракоординированного аналога **3b** (739 cm^{-1}). Для молекулы **1a**, содержащей кроме $Si-O_{ax}$ две связи $Si-O_{eq}$, частоты валентных колебаний связей Si–O (734, 696 и 681 cm^{-1}) также bathochromно смещены относительно соответствующих частот некоординиро-

ванной формы **1b** (829, 732 и 709 cm^{-1}). Bathochromное смещение частоты валентных колебаний связи $Si-O_{ax}$ в координированных формах **1a** и **3a** относительно тетракоординированных аналогов **1b** и **3b** может являться спектральным критерием наличия внутримолекулярной координационной связи $Si \rightarrow N$.

Для структуры **4a** в расчетном спектре также наблюдается слабое bathochromное смещение частот валентных колебаний с вкладом колебания связи Si–O (844, 824 и 724 cm^{-1}) относительно соответствующих колебаний тетракоординированного аналога **4b** (850, 841 и 734 cm^{-1}). Однако величина bathochromного сдвига значительно меньше, чем в случае соединений **1a** и **3a**.

Квантово-топологический анализ электронного распределения (AIM) свидетельствует о существовании внутримолекулярной $N \rightarrow Si$ связи в молекулах **1a** и **3a**. Согласно расчетам в структурах **1a** и **3a** в межъядерной области $N \cdots Si$ существует критическая связевая точка (3,–1) (табл. 3), при этом образование пятичленного хелатного цикла NSiSCC подтверждается кольцевой критической точкой (3,+1) (рис. 3).

Таблица 3. Длины связей $N \cdots Si$ (**1a**, **3a**) и $H \cdots O$ (**4a**), электронная плотность, лапласиан электронной плотности, плотность электронной энергии в критических точках (3,–1), а также вычисленные (MP2/6/311G**) методом AIM энергии связей^a

Молекула	Связь	d , Å	$\rho(r_c)$, $e/\text{Å}^3$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$H(r_c)$, Хартри/Å ³	E_{AIM} , ккал/моль
1a	$N \cdots Si$	2.156	0.269	1.181	–0.081	11.19
3a	$N \cdots Si$	2.566	0.182	0.113	–0.032	6.05
4a	$H \cdots O$	2.527	0.0607	0.021	–0.006	2.11

^a 1 ат. ед. $\rho(r_c) = 1 e/a_0^3 = 6.748 e/\text{Å}^3$; 1 ат. ед. $\nabla^2\rho(r_c) = 1 e/a_0^5 = 24.099 e/\text{Å}^5$; 1 ат. ед. $H(r_c) = 1 e^2/a_0^4 = 6.748$ Хартри/Å³.

Анализ электронной плотности $\rho(r_c)$, потенциальной энергии V_c в критической точке (3,-1), а также соотношение (1) [24] позволили оценить величину энергии связи N→Si для структур **1a** и **3a**. На основании полученных значений

$$\nabla^2\rho(r_c) > 0, H(r_c) < 0$$

данная связь может быть отнесена к промежуточному типу межатомных взаимодействий [25].

$$E_{\text{AIM}} = -V(r_c)/2, \quad (1)$$

где $V(r_c)$ – плотность потенциальной энергии в связевой критической точке (с).

В соответствии с критерием Кремера и Крака [26], внутримолекулярная N→Si связь в молекулах **1a** и **3a** является слабо ковалентной. Величина энергии этой связи понижается с уменьшением числа метоксигрупп во фрагменте $\text{Si}(\text{OMe})_n\text{Me}_{3-n}$, однако при $n = 1$ (**3b**) координационная связь N→Si сохраняется. В то же время в молекуле 8-[[трифторсилил)метил]тио]хинолина, координационная связь N→Si в которой замыкает шестичленный хелатный цикл, замена двух экваториальных атомов фтора на метильные группы приводит к тетракоординированному атому кремния [19].

Анализ распределения электронной плотности структуры **4a** показал отсутствие в межъядерной области N⋯Si критической связевой точки (3,-1), что свидетельствует об отсутствии координационной связи N→Si в структуре **4a**. По-видимому, в случае небольших структурных и спектральных отклонений, вопрос о наличии координации может решаться с привлечением AIM. В то же время наличие в межъядерной области H⋯O критической связевой точки (3,-1) позволяет обсуждать существование внутримолекулярной водородной связи H–O, стабилизирующей структуру **4a** с энергией $E_{\text{AIM}} 2.11$ ккал/моль.

Таким образом, согласно расчетам (B3PW91/6-311G** и MP2/6-311G**), разность полных энергий между двумя конформерами **a** и **b** [метокси(метил)силил]производных 8-меркаптохинолина не превышает 6.40 ккал/моль. AIM-Анализ, структурные и спектральные критерии убедительно свидетельствуют, что стабилизация структур **1a** и **3a** обусловлена наличием координационной связи N→Si, замыкающей пятичленный хелатный цикл.

Координационная связь N→Si реализуется даже в случае замены двух метоксигрупп на метильные группы. В соответствии с критерием Кремера и Крака, координационная связь N→Si может быть классифицирована, как слабо ковалентная.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты выполнены с помощью пакета программ Gaussian03 [27]. Оптимизацию геометрии и расчет энергии проводились методами B3PW91/6-311G** и MP2/6-311G**. Соответствие рассчитанных структур минимумам ППЭ было подтверждено положительными значениями соответствующих гессианов.

Анализ электронной плотности в рамках теории AIM выполнен методом MP2/6-311G** для геометрий, оптимизированных ранее на B3PW91/6-311G** уровне теории [28]. AIM энергия (E_{AIM}) рассчитана с использованием соотношения (1) [24].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Беляева Вера Владиленовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8852-5068>

Болгова Юлия Игоревна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0599-9808>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kano N.* In: *Organosilicon Compounds Theory and Experiment (Synthesis)* / Ed. V.Ya. Lee. New York: Academic Press, 2017. P. 645. doi 10.1016/B978-0-12-801981-8.00011-3
2. *Николин А.А., Негребецкий В.В.* // Усп. хим. 2014. Т. 83. № 9. С. 848; *Nikolin A.A., Negrebetsky V.V.* // Russ. Chem. Rev. 2014. Vol. 83. N 9. P. 848. doi 10.1070/RC2014v083n09ABEH004385
3. *Wagler J., Böhme U., Kroke E.* // Struct. Bond. 2014. Vol. 155. P. 29. doi 10.1007/430_2013_118
4. *Воронков М.Г., Трофимова О.М., Болгова Ю.И., Чернов Н.Ф.* // Усп. хим. 2007. Т. 76. № 9. С. 885; *Voronkov M.G., Trofimova O.M., Bolgova Yu.I., Chernov N.F.* // Russ. Chem. Rev. 2007. Vol. 76. N 9. P. 825. doi 10.1070/RC2007v076n09ABEH003706

5. Reddy A.C.S., Chen Z., Hatanaka T., Minami T., Hatanaka Y. // *Organometallics*. 2013. Vol. 32. N 13. P. 3575. doi 10.1021/om400017f
6. Li Y., de Kock C., Smith P.J., Guzgay H., Hendricks D.T., Naran K., Mizrahi V., Warner D.F., Chibale K., Smith G.S. // *Organometallics*. 2013. Vol. 32. N 1. P. 141. doi 10.1021/om300945c
7. Verkade J.G. // *Coord. Chem. Rev.* 1994. Vol. 137. P. 233. doi 10.1016/0010-8545(94)03007-D
8. Pestunovich V., Kirpichenko S., Voronkov M. In: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* / Eds. Z. Rappoport, Y. Apeloig. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1998. P. 1447. doi 10.1002/0470857250.ch24
9. Селина А.А., Карлов С.С., Зайцева Г.С. // ХГС. 2006. № 12. С. 1777; Selina A.A., Karlov S.S., Zaitseva G.S. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2006. Vol. 42. N 12. P. 1518. doi 10.1007/s10593-006-0278-9
10. Voronkov M.G., Grebneva E.A., Albanov A.I., Zel'bst E.A., Trofimova O.M., Vasil'ev A.D., Chernov N.F., Timofeeva E.N. // *J. Organomet. Chem.* 2014. Vol. 768. P. 10. doi 10.1016/j.jorganchem.2014.05.025
11. Voronkov M.G., Chernov N.F., Albanov A.I., Trofimova O.M., Bolgova Yu.I., Grebneva E.A. // *Appl. Organometal. Chem.* 2007. Vol. 21. N 7. P. 601. doi 10.1002/aoc.1271
12. Воронков М.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 12. С. 2664; Voronkov M.G. // *Russ. Chem. Bull.* 1991. Vol. 40. N 12. P. 2319. doi 10.1007/BF00959700
13. Voronkov M.G., Gubanova L.I. // *Main Group Met. Chem.* 1987. Vol. 10. N 4. P. 209.
14. Frolov Yu.L., Voronkov M.G. // *J. Mol. Struct.* 1990. Vol. 217. P. 265. doi 10.1016/0022-2860(90)80367-S
15. Албанов А.И., Воронков М.Г., Губанова Л.И., Ларин М.Ф., Лиупиньши Э.Э., Пестунович В.А. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1983. № 10. С. 2402; Albanov A.I., Voronkov M.G., Gubanova L.I., Larin M.F., Liepin'sh É.É., Pestunovich V.A. // *Russ. Chem. Bull.* 1983. Vol. 32. N 10. P. 2165. doi 10.1007/BF00955799
16. Воронков М.Г., Клыба Л.В., Витковский В.Ю., Губанова Л.И., Бочкарев В.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 7. С. 1508; Voronkov M.G., Klyba L.V., Vitkovskii V.Yu., Gubanova L.I., Bochkarev V.N. // *Russ. Chem. Bull.* 1987. Vol. 36. N 7. P. 1392. doi 10.1007/BF01557508
17. Albanov A.I., Gubanova L.I., Larin M.F., Pestunovich V.A., Voronkov M.G. // *J. Organomet. Chem.* 1983. Vol. 244. N 1. P. 5. doi 10.1016/S0022-328X(00)98629-7
18. Singh G., Girdhar S., Promila. // *J. Applicable Chem.* 2014. Vol. 3. N 5. P. 2066.
19. Belyaeva V.V., Bolgova Yu.I., Trofimova O.M., Albanov A.I. // *Chem. Phys. Lett.* 2019. Vol. 715. P. 293. doi 10.1016/j.cplett.2018.11.050
20. Bondi A. // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68. N 3. P. 441. doi 10.1021/j100785a001
21. Лукевиц Э., Пудова О.А. // ХГС. 1996. № 11–12. С. 1605; Lukevits E., Pudova O.A. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 1996. Vol. 32. N 11–12. P. 1381. doi 10.1007/BF01169969
22. Kummer D., Halim S.H.A., Kuhs W., Mattern G. // *J. Organomet. Chem.* 1993. Vol. 446. N 1–2. P. 51. doi 10.1016/0022-328X(93)80034-9
23. Мачарашвили А.А., Овчинников Ю.Э., Стручков Ю.Т., Сергеев В.Н., Пестунович С.В., Байков Ю.И. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 1. С. 189; Macharashvili A.A., Ovchinnikov Yu.E., Struchkov Yu.T., Sergeev V.N., Pestunovich S.V., Baukov Yu.I. // *Russ. Chem. Bull.* 1993. Vol. 42. N 1. P. 173. doi 10.1007/BF00700003
24. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. Vol. 285. N 3–4. P. 170. doi 10.1016/S0009-2614(98)00036-0
25. Корлюков А.А., Лысенко К.А., Антипин М.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 7. С. 1314; Korlyukov A.A., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu. // *Russ. Chem. Bull.* 2002. Vol. 51. N 8. P. 1423. doi 10.1023/A:1021003919673
26. Cremer D., Kraka E. // *Croat. Chem. Acta.* 1984. Vol. 57. N 6. P. 1259. doi hrcak.srce.hr/194019
27. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Jr., Knox E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., D.K. Malick, Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. *Gaussian 03, Revision B.03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
28. Bader R.F.W. // *Chem. Rev.* 1991. Vol. 91. N 5. P. 893. doi 10.1021/cr00005a013

Hypervalent Intramolecular N→Si Interaction in [Methoxy(methyl)silyl] Derivatives of 8-Mercaptoquinoline: Structural and Spectral Criteria

V. V. Belyaeva*, Yu. I. Bolgova, and O. M. Trofimova

A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

**e-mail: belyaevav@irioch.irk.ru*

Received October 25, 2021; revised October 25, 2021; accepted November 25, 2021

A quantum-chemical study (B3PW91/6-311G** and MP2/6-311G**) of structural and spectral criteria of the intramolecular coordination bond N→Si in [methoxy(methyl)silyl] derivatives of 8-mercaptoquinoline C₉H₆NS-Si(OMe)_nMe_{3-n} (*n* = 1–3) has been carried out. A quantum topological analysis of electron distribution (AIM) was performed to determine the physical nature of the hypervalent interaction. It was found that the energy of the N→Si hypervalent bond depends on the number of methoxy groups in the Si(OMe)₃ fragment.

Keywords: 8-mercaptoquinoline, alkoxy silane, coordination bond, quantum chemical calculations, AIM analysis