

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СВЯЗЕЙ ОЛОВО—ЗАМЕСТИТЕЛЬ
В СОЕДИНЕНИЯХ ТРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ОЛОВА

Н.В. Алексеев

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, Россия
E-mail: nalekseev1@rambler.ru

Статья поступила
23.04.2021

С доработки
22.10.2021

Принята к публикации
11.11.2021

С использованием программного комплекса PC GAMESS-Firefly проведено квантово-химическое исследование связей олово—заместитель в соединениях трехкоординированного олова. Оптимизация структур исследованных молекул осуществлена методом ТФП (функционал В3PW91; базисный набор с эффективным ядерным потенциалом aug-cc-pVTZ-pp — для олова и базисный набор 6-311++(2d,p) — для остальных атомов). Расчеты волновых функций и NBO связей олово—заместитель выполнены методом HF с использованием полноэлектронного релятивистского базиса x2c-TZVPall для атома олова и 6-311G(2d,2p) базиса для остальных атомов. Методом AIM получены величины топологических характеристик связей олово—заместитель. Показано, что эти связи могут быть отнесены к «промежуточному типу» с малыми вкладами AO Sn в MO связей, большим различием зарядов атомов олова и заместителя и низкими заселенностями связей MO. Сделана оценка энергий связей Sn—R.

DOI: 10.26902/JSC_id89891

Ключевые слова: оловоорганические соединения, квантовая химия, метод NBO, метод AIM.

ВВЕДЕНИЕ

Для двухвалентных соединений элементов IVБ группы периодической системы (Si, Ge, Sn и Pb, в современной англоязычной литературе за ними закрепилось наименование «тетрилены» [1, 2]) основное энергетическое состояние — синглетное с незаполненной (вакантной) p-AO (атомной орбиталью) и неподеленной электронной парой. Наличие незаполненной p-AO является причиной их очень высокой реакционной способности. Чтобы сделать эти молекулы устойчивыми (для дальнейшего исследования), используются кинетические или термодинамические методы стабилизации. Кинетическая стабилизация осуществляется присоединением к атому металла объемных заместителей, затрудняющих доступ нуклеофилов к p-AO. Термодинамическая стабилизация — присоединением σ-акцепторных заместителей с неподеленными электронными парами (O, N, P), включением атома металла в циклическую систему сопряженных связей (псевдоарomaticскую систему), созданием внутримолекулярных взаимодействий с участием атома металла.

Стабилизация молекул путем создания дополнительных меж- и внутримолекулярных связей атома M, как правило, более или менее искажает структуру фрагмента —R—M—R— и измен-

няет координационное число атома металла. По сути дела, получается новое соединение со своими структурно-химическими характеристиками.

Среди полученных такими способами оловоорганических соединений, пожалуй, наиболее интересны те, в которых атом олова связан с тремя заместителями (схема 1).

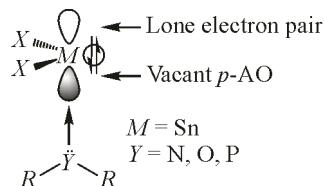


Схема 1. Кинетическая стабилизация молекул двухвалентного олова

В последней версии Кембриджского банка структурных данных [3] имеются сведения примерно о 800 кристаллических и молекулярных структурах соединений такого рода. Строение их молекул характеризуется рядом особенностей. В табл. 1 приведены полученные нами в результате статистической обработки материалов Кембриджского банка структурных данных за 2020 г. усредненные экспериментальные величины межатомных расстояний $\text{Sn}-R$ (где $R = \text{C}, \text{O}, \text{N}, \text{Cl}$) и валентных углов $R-\text{Sn}-R$ в этих соединениях. Координационный полидр олова в них представляет собою тригональную пирамиду, в которой сумма величин валентных углов кремния меньше 360° . При этом сами валентные углы изменяются в очень широком интервале значений. Так, в молекулах оловопроизводных аналогов карбенов Вейта с четырехчленными циклами (схема 2)

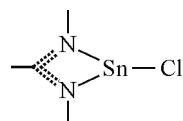


Схема 2. Строение молекул олово-производных карбенов Вейта

Таблица 1

Экспериментальные величины межатомных расстояний и валентных углов в соединениях трехкоординированного олова (по данным Кембриджского банка структурных данных [3])

Межатомные расстояния, Å			
$\text{Sn}-\text{C}$	$\text{Sn}-\text{N}$	$\text{Sn}-\text{O}$	$\text{Sn}-\text{Cl}$
2.253 ± 0.064 (2.227 ± 0.043) ^{#1} (2.13) ^{#2}	2.219 ± 0.091 (2.102 ± 0.067) ^{#1} (2.00) ^{#2}	2.129 ± 0.088 (2.022 ± 0.035) ^{#1} (1.93) ^{#2}	2.492 ± 0.052 (2.426 ± 0.016) ^{#1} (2.33) ^{#2}
Валентные углы, град.			
$\text{C}-\text{Sn}-\text{C}$	$\text{N}-\text{Sn}-\text{N}$	$\text{O}-\text{Sn}-\text{O}$	$\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$
94.9 ± 8.3 (105.5 ± 8.9) ^{#1}	81.4 ± 9.8 (89.6 ± 12.5) ^{#1}	82.9 ± 9.9 (91.2 ± 7.9) ^{#1}	90.1 ± 5.7

^{#1} Экспериментальные величины межатомных расстояний и валентных углов в органических соединениях двухвалентного олова по данным Кембриджского банка структурных данных [3].

^{#2} Вычислено с использованием уравнения [8].

углы N—Sn—N равны 59—61°, суммы валентных углов олова 238—250° [4—6]. А в молекуле 1-(хлоро(фенил)-λ³-станил)-1λ⁴-пиридина (схема 3)

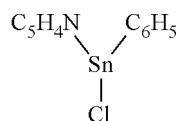


Схема 3. Молекула
1-(хлоро(фенил)-λ³-станил)-1λ⁴-пиридина

валентные углы C—Sn—Cl, N—Sn—Cl и N—Sn—C равны соответственно 91.9°, 86.7° и 107.2° (сумма валентных углов олова 285.8°) [7]. В исследованных соединениях атом олова связан с атомами углерода, хлора, кислорода и азота. Как видно из данных табл. 1, экспериментальные величины соответствующих межатомных расстояний на ~0.1 Å больше характерных для соединений двухвалентного олова и тех, которые можно получить для этих параметров с использованием модифицированного уравнения Стивенсона—Шомейкера [8], очень хорошо воспроизводящего величины межатомных расстояний олово—заместитель в соединениях четырехвалентного олова.

Эти экспериментальные данные соотносятся с теми качественными предсказаниями, которые можно сделать относительно строения исследуемых молекул с использованием «модели отталкивания электронных пар валентной оболочки» Р. Джиллеспи [9]. Поскольку (в рамках идеологии этой модели) неподеленная пара располагается ближе к центральному остову молекулы и объем ее «домена» больше таковых соседних связывающих электронных пар, «взаимное отталкивание этих доменов» обусловливает форму координационного полиэдра олова в виде треугольной пирамиды (схема 4).

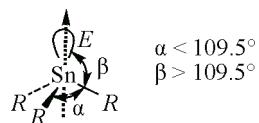


Схема 4. Координационный
полиэдр олова

Кроме того, неподеленная электронная пара препятствует соседним связывающим парам приближаться к центральному остову молекулы. Поэтому связи, соседние с неподеленной парой, должны быть длиннее, чем были бы в ее отсутствие. Применительно к нашему случаю это должно означать, что связи трехкоординированного олова в соединениях должны быть длиннее однотипных связей в молекулах SnR₂ или тех величин, которые могут быть получены с использованием модифицированного уравнения Стивенсона—Шомейкера [8].

Помимо определения кристаллических и молекулярных структур соединений трехкоординированного олова, проводились исследования этих соединений методами колебательной и ЯМР спектроскопии [4—7, 10—13]. Но неэмпирических теоретических расчетов распределения электронной плотности в этих молекулах и топологических характеристик связей олово—заместитель никогда не проводилось. Между тем, данные такого рода представляют большой интерес для исследователей, работающих в области химии оловоорганических соединений. Поэтому нами предпринято настоящее исследование электронных структур ряда соединений трехкоординированного олова с различными заместителями у этого атома. Работа является продолжением начатого ранее цикла квантово-химических исследований соединений элементов IVB группы с необычной координацией атомов элементов [14—17].

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Расчеты структур изученных молекул выполнены методом ТФП (функционал B3PW91) с использованием программного комплекса PC GAMESS-Firefly [18]. Для атомов олова применялся базисный набор с эффективным ядерным потенциалом aug-cc-pVTZ-pp, а для остальных атомов — базисный набор 6-311++(2d,p). В табл. 2 приведены экспериментальные в вычисленные величины структурных параметров молекул 2-(дихлоро- λ^3 -станил)-1,3,5,4-тетраметил-2,3-дихлоро-1Н-2 λ^3 -имидазола, 5-метил-5,6-дигидро-4Н-5 λ^4 -10 λ^3 -[1,3,2]оксазастанино[2,3b]-[1,3,2]оксазастанина и 2,4-диметокси-1,3-ди-этил-1 λ^3 ,3 λ^3 ,2 λ^3 ,4 λ^3 -диоксадистаннетана (см. соединения VI, XIV и XIII на рис. 1). Как видно из данных табл. 2, вычисленные нами величины структурных параметров хорошо совпадают с экспериментальными величинами, полученными методом рентгеноструктурного анализа, поэтому для расчетов структур исследованных нами молекул использован именно этот способ.

Для визуализации молекулярных графов, распределения электронной плотности, критических точек и лапласиана электронной плотности применялись программы AIMALL и MORPHY [19—21].

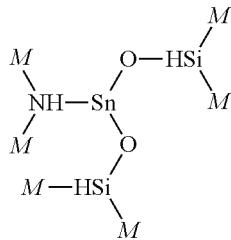
Структуры исследованных молекул, а также вычисленные величины межатомных расстояний Sn—R и валентных углов олова представлены на рис. 1 и 2. При сопоставлении вычислен-

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и вычисленные величины структурных параметров молекул 2-(дихлоро- λ^3 -станил)-1,3,5,4-тетраметил-2,3-дихлоро-1Н-2 λ^3 -имидазола, 5-метил-5,6-дигидро-4Н-5 λ^4 ,10 λ^3 -[1,3,2]оксазастанино[2,3b][1,3,2]оксазастанина и 2,4-диметокси-1,3-диэтил-1 λ^3 ,3 λ^3 ,2 λ^3 ,4 λ^3 -диоксадистаннетана

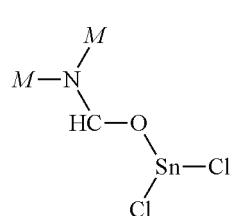
2-(дихлоро- λ^3 -станил)-1,3,5,4-тетраметил-2,3-дихлоро-1Н-2 λ^3 -имидазол					
Межатомные расстояния	Эксперимент, Å [10]	Наш расчет, Å	Валентные углы	Эксперимент, град. [10]	Наш расчет, град.
Sn—Cl	2.457(2)	2.471	Cl—Sn—Cl	95.9(0.1)	98.8
Sn—C	2.290(5)	2.267	Cl—Sn—C	93.0(0.1)ср	89.8
C—N _M	1.353(6)	1.353	N—C—N	104.9(0.4)	105.1
N—C _M	1.482(6)	1.442	C—N—C	110.7(0.4)ср	111.2
C=C	1.346(7)	1.368			
5-метил-5,6-дигидро-4Н-5 λ^4 ,10 λ^3 -[1,3,2]оксазастанино[2,3b][1,3,2]оксазастанин					
Межатомные расстояния	Эксперимент, Å [1]	Наш расчет, Å	Валентные углы	Эксперимент, град. [1]	Наш расчет, град.
Sn—O	2.054(1)ср.	2.068	O—Sn—O	95.3(0.1)	96.7
Sn—N	2.315(1)	2.274	Sn—N—CH ₃	106.2(0.2)	106.2
N—CH ₃	1.500(1)	1.441	Sn—O—CH	117.6(0.2)	116.6
O—CH	1.358(2)	1.334			
2,4-диметокси-1,3-диэтил-1 λ^3 ,3 λ^3 ,2 λ^3 ,4 λ^3 -диоксадистаннетан					
Межатомные расстояния	Эксперимент, Å [7]	Наш расчет, Å	Валентные углы	Эксперимент, град. [7]	Наш расчет, град.
Sn—O	2.127(1)	2.164	O—Sn—O	73.2	73.8
Sn—O	2.164(2)	2.183	O—Sn—O	90.5	87.4
Sn—O	2.010(2)	2.021	Sn—O—Sn	106.8	106.2
O—C _M	1.406(2)	1.404			
O—C _M	1.430(3)	1.422			

3-((Dimethylsilyl)-oxy)-2,5-dimethyl-4-oxa-2 λ^4 -aza-5-sila-3 λ^3 -stannahexane (I)

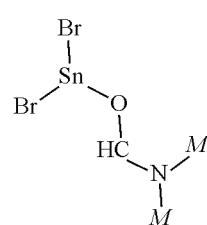


	Interatomic distances, Å	Bond angles, deg.
Sn–O	2.034	O–Sn–O 95.6
Sn–N	2.287	N–Sn–O 82.9
Si–O	1.640	
C–N	1.450	

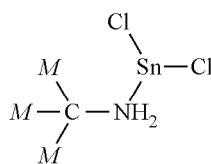
1-((Dichloro- λ^3 -stannyloxy)-N,N-dimethylmethanamine (II)



1-((Dibromo- λ^3 -stannyloxy)-N,N-dimethyl- λ^3 -methanamine (III)

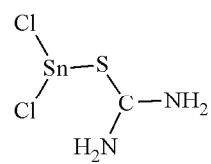


Tertbutyl(dichloro- λ^3 -stannyly)- λ^4 -azan (IV)

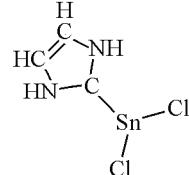


	Interatomic distances, Å	Bond angles, deg.
Sn–Cl	2.451	Cl–Sn–Cl 99.5
Sn–N	2.282	N–Sn–Cl 84.6
Sn–C	1.493	Sn–N–C 112.7

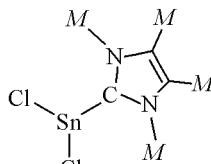
((Dichloro- λ^3 -stannyly)thio)- λ^3 -methylenebis(azan) (V)



2-(Dichloro- λ^3 -stannyly)-2,3-dihydro-1H-2 λ^3 -imidazole (VI)

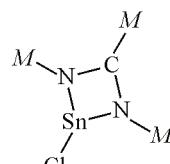


2-(Dichloro- λ^3 -stannyly)-1,3,5,4-tetramethyl-2,3-dichloro-1H-2 λ^3 -imidazole(VII)

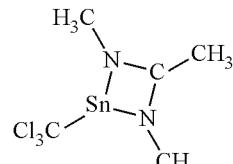


	Interatomic distances, Å	Bond angles, deg.
Sn–Cl	2.471	Cl–Sn–Cl 98.8
Sn–C	2.268	Cl–Sn–C 89.6
N–C	1.353	N–C–N 105.1

2-Chloro-1,3,4-trimethyl-1,3,2 λ^3 -diazastannetidine (VIII)



1,3,4-Trimethyl-2-(trichloromethyl)-1,3,2 λ^3 -diazastannethidine (IX)



	Interatomic distances, Å	Bond angles, deg.
Sn–C	2.428	Cl–Sn–N 95.3
Sn–N	2.227	N–Sn–N 95.1
N–C	1.330	N–C–N 112.2
C–C	1.502	Sn–N–C 94.1

	Interatomic distances, Å	Bond angles, deg.
Sn–C	2.301	C–Sn–N 88.0
Sn–N	2.184	N–Sn–N 60.4
N–C	1.425	N–C–N 112.8
C–Cl	1.800	Sn–N–C 93.3

Rис. 1. Структуры молекул I—IX и вычисленные величины межатомных расстояний и валентных углов

ных и экспериментальных величин следует принять во внимание следующее обстоятельство. Все структуры, показанные на рис. 1, 2, представляют собою упрощенные прототипы реальных молекул. Упрощение заключалось в том, что объемные заместители, закрывающие доступ атому олова (*трет*-бутильные, трифенилметильные, трис(триметилсилан)-метильные и т.п.), заменены на более простые, но однотипные по своему структурно-химическому влиянию. В результате такой замены напряжения в молекулах уменьшились, и величины структурных параметров упрощенных молекул, которые мы рассчитывали, могли стать иными по сравнению с теми, которые были изначально в их реальных «прототипах». Но, судя по хорошему соответствию вычис-

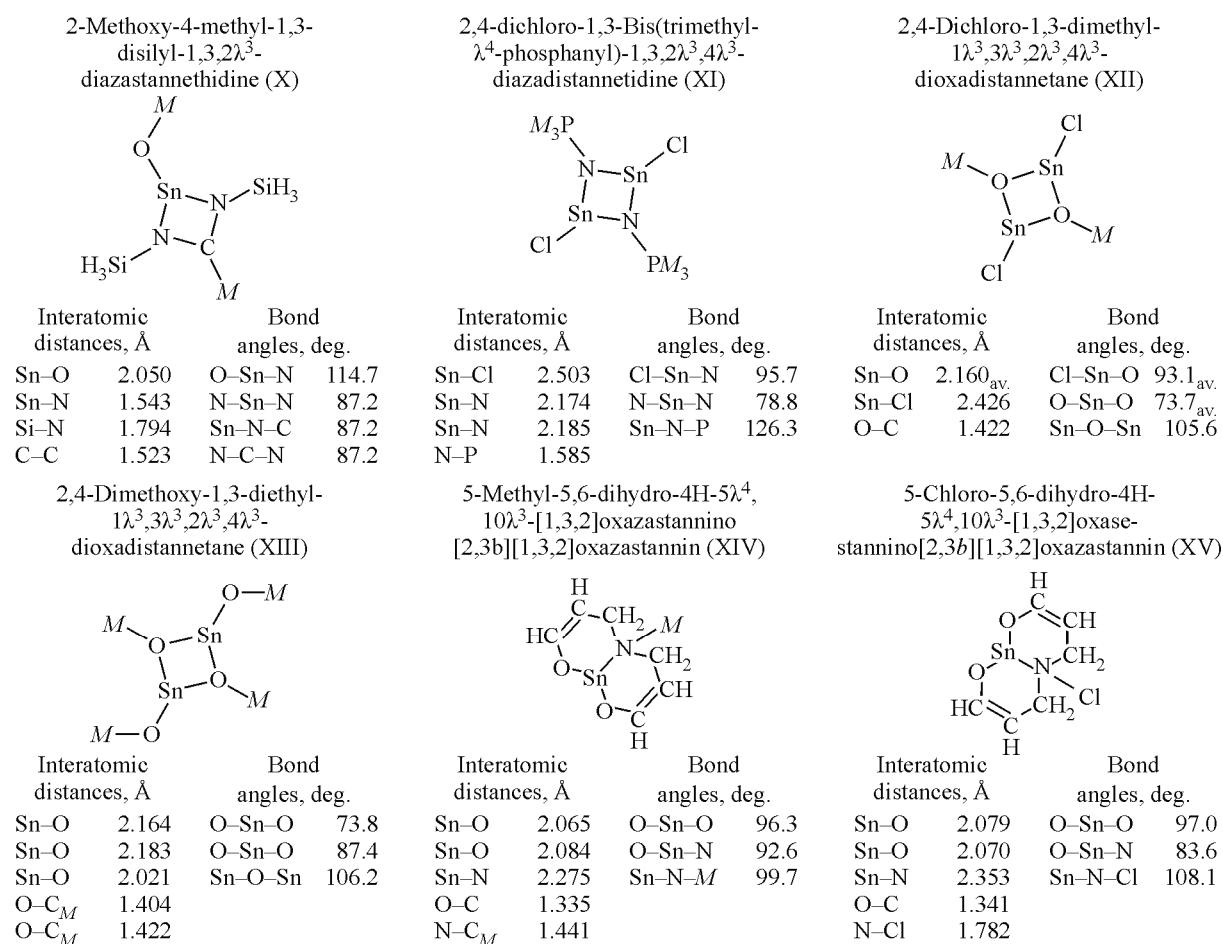


Рис. 2. Структуры молекул X—XV и вычисленные величины межатомных расстояний и валентных углов

ленных нами величин и усредненных экспериментальных величин, приведенных в табл. 1, упрощения не привели к существенным изменениям структурных параметров ближайшего окружения атома олова.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

Расчеты, выполненные методом NBO [22] (табл. 3), показали, что для связей олова в исследованных молекулах характерны:

1. NAO олова более чем на 90 % состоят из *p*-АО металла. Вклады NAO Sn в NBO связей Sn—R невелики. Самый малый вклад NAO Sn (4.7—9.5 %) характерен для NBO связей Sn—O. Для NBO связей Sn—N и Sn—C вклад AO Sn немного больше (6.1—11.2 %). Наконец, для связей олово—галоид эта величина может увеличиваться до 14.9 % (для NBO связи Sn—Br в соединении III, рис. 1, 2).

2. Большое различие величин зарядов атомов олова и заместителя, приводящее к сильной поляризации этих связей в направлении от олова к заместителю. Под действием высокого положительного заряда на атоме олова происходит деформация электронных облаков соседних отрицательно заряженных атомов. Это хорошо видно на контурной карте распределения лапласиана электронной плотности молекулы 2-(дихлоро-λ³-станнил)-2,3-дигидро-1Н-2λ³-имидазола (VI) (рис. 3). Атом олова расположен в области пониженной электронной плотности. Электронные облака связанных с ним атомов заместителя заметно деформированы. В сторону олова тянутся отчетливо выраженные «языки» повышенной электронной плотности.

Таблица 3

Характеристики связей олово—заместитель в исследованных молекулах, полученные методом NBO [21]

Соединение	Связь	Состав связи	Заселенность связи	Заряд атомов	Орбитали связей σ
1	2	3	4	5	6
I	Sn—O	7.6%NAO Sn 92.4%NAO O	1.977	1.483; -1.440	$0.27(sp^{9.90})Sn+0.96(sp^{2.23})O$
	Sn—N	6.1%NAO Sn 93.9%NAO N	1.971	1.483; -1.065	$0.25(sp^{19.4})Sn+0.97(sp^{4.34})N$
II	Sn—Cl	12.7%NAO Sn 87.3%NAO Cl	1.985	1.271; -0.685	$0.36(sp^{14.1})Sn+0.93(sp^{3.5})Cl$
	Sn—O	4.7%NAO Sn 95.3%NAO O	1.943	1.271; -0.846	$0.22(sp^{19.3})Sn+0.97(sp^{5.8})O$
III	Sn—Br	14.9%NAO Sn 85.1%NAO Br	1.983	1.174; -0.631	$0.39(sp^{15.7})Sn+0.92(sp^{4.2})Br$
	Sn—O	4.9%NAO Sn 95.1%NAO O	1.952	1.174; -0.857	$0.22(sp^{19.4})Sn+0.97(sp^{4.9})O$
IV	Sn—Cl	13.4%NAO Sn 86.6%NAO Cl	1.986	1.205; -0.667	$0.36(sp^{13.3})Sn+0.93(sp^{2.9})Cl$
	Sn—N	7.2%NAO Sn 92.8%AO N	1.974	1.205; -0.967	$0.28(sp^{18.0})Sn+0.96(sp^{3.1})N$
V	Sn—Cl	12.4%NAO Sn 87.6%NAO Cl	1.986	1.122; -0.667	$0.35(sp^{14.7})Sn+0.94(sp^{3.16})Cl$
	Sn—S	12.4%NAO Sn 87.5%NAO S	1.882	1.122; -0.322	$0.35(sp^{20.5})Sn+0.93(sp^{9.0})S$
VI	Sn—Cl	12.9%NAO Sn 87.1%NAO Cl	1.984	1.112; -0.668	$0.36(sp^{13.6})Sn+0.93(sp^{3.5})Cl$
	Sn—C	13.2%NAO Sn 86.8%NAO C	1.958	1.112; 0.132	$0.36(sp^{15.4})Sn+0.93(sp^{1.4})C$
VII	Sn—Cl	13.8%NAO Sn 86.2%NAO Cl	1.984	1.079; -0.665	$0.37(sp^{12.1})Sn+0.93(sp^{3.3})Cl$
	Sn—C	14.0%NAO Sn 86.0%NAO C	1.954	1.079; 0.124	$0.37(sp^{12.9})Sn+0.93(sp^{1.3})C$
VIII	Sn—Cl	13.6%NAO Sn 86.4%NAO N	1.984	1.287; -0.663	$0.37(sp^{12.1})Sn+0.93(sp^{3.6})Cl$
	Sn—N	8.9%NAO Sn 91.1%AO N	1.949	1.287; -0.892	$0.30(sp^{15.6})Sn+0.95(sp^{2.9})N$
IX	Sn—N	9.5%AO Sn 90.5%AO N	1.948	1.337; -0.910	$0.31(sp^{14.4})Sn+0.95(sp^{2.7})N$
	Sn—C	11.2%AO Sn 88.8%AO C	1.978	1.337; -0.634	$0.33(sp^{12.9})Sn+0.94(sp^{1.8})C$
X	Sn—N	8.1%AO Sn 91.9%NAO N	1.938	1.426; -1.285	$0.28(sp^{16.4})Sn+0.96(sp^{3.5})N$
	Sn—O	9.5%NAO Sn 90.5%NAO O	1.981	1.426; -1.089	$0.31(sp^{10.3})Sn+0.95(sp^{2.8})O$
XI	Sn—Cl	12.0%NAO Sn 88.0%NAO Cl	1.985	1.302; -0.699	$0.34(sp^{14.7})Sn+0.94(sp^{2.9})Cl$
	Sn—N	9.4%NAO Sn 90.6%NAO N	1.941	1.302; -1.859	$0.30(sp^{9.9})Sn+0.95(sp^{2.5})N$

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6
XII	Sn—Cl	12.7%NAO Sn 87.3%NAO Cl	1.983	1.428; -0.671	$0.36(sp^{13.7})Sn+0.93(sp^{3.5})Cl$
	Sn—O	5.7%NAO Sn 94.3%NAO O	1.982	1.428; -1.135	$0.24(sp^{16.5})Sn+0.97(sp^{2.4})O$
XIII	Sn—O	5.9%NAO Sn 94.1%NAO O	1.980	1.523; -1.123	$0.24(sp^{14.6})Sn+0.97(sp^{2.5})O$
	Sn—O _M	8.6NAO Sn 91.4%NAO O	1.980	1.523; -1.098	$0.29(sp^{10.8})Sn+0.95(sp^{2.5})O$
XIV	Sn—O	7.1%NAO Sn 92.9%NAO O	1.975	1.481; -1.000	$0.27(sp^{11.3})Sn+0.96(sp^{2.2})O$
	Sn—N	6.3%NAO Sn 93.7%NAO N	1.946	1.481; -0.697	$0.25(sp^{20.5})Sn+0.97(sp^{5.5})N$
XV	Sn—O	6.5%NAO Sn 93.5%NAO O	1.918	1.520; -1.024	$0.27(sp^{10.7})Sn+0.96(sp^{2.0})O$
	Sn—N	4.6%NAO Sn 95.4%NAO N	1.970	1.520; -0.661	$0.21(sp^{24.0})Sn+0.97(sp^{3.7})N$

3. Низкие величины заселенности MO-связей. При этом чем меньше вклад NAO олова в NBO связи, тем меньше ее заселенность. Так, заселенность NBO связи Sn—O в молекуле 5-хлоро-5,6-дигидро-4H-5λ⁴,10λ³-[1,3,2]оксазастаннино[2,3b]-[1,3,2]оксазастаннина (XV) равна 1.92, а доля АО олова в NBO этой связи 6.5 %. В то же время заселенности связей Sn—Cl и Sn—Br равны ~1.98 % (доля АО олова в NBO этих связей 12—15 %).

Интересной особенностью электронного строения исследованных нами молекул со связями Sn—N и Sn—O является перенос электронной плотности с MO неподеленных электронных пар атомов азота и кислорода на вакантные MO олова. Это приводит к снижению электрофильности последнего и стабилизации молекулы в целом. Особенно сильно данный эффект проявляется для

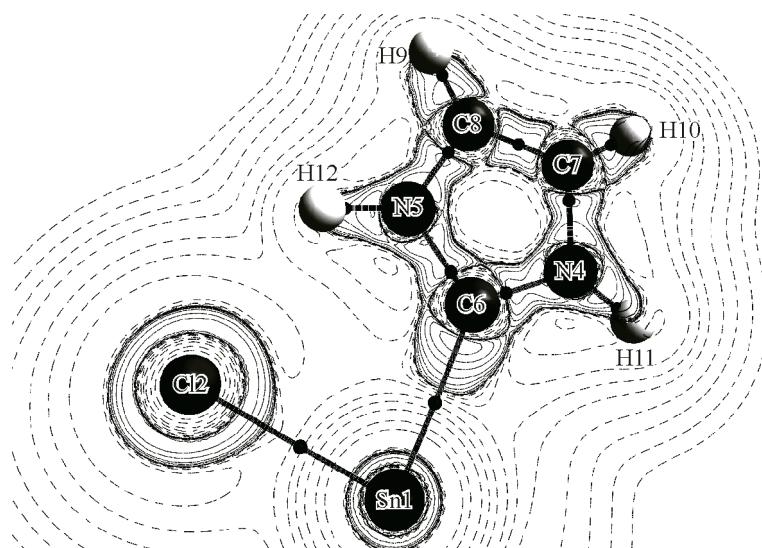


Рис. 3. Распределение лапласиана электронной плотности молекулы 2-(дихлоро-λ³-станил)-2,3-дигидро-1Н-2λ³-имидазол (VI); плоскость сечения проведена через атом олова и связанные с ним атомы хлора и углерода

связей Sn—N. Расчеты, проведенные с использованием метода NBO, показывают, что для молекул с такими связями характерны очень низкие заселенности NBO неподеленных электронных пар атомов азота. Так, в молекуле 2-хлоро-1,3,4-триметил-1,3,2 λ^3 -диазастаннетицина (VIII) указанная величина равна 1.64, а в молекуле 2,4-дихлоро-1,3-бис(триметил- λ^4 -фосфанил)-1,3,2 λ^3 ,4 λ^3 -диазадистаннетицина (XI) — 1.86. В результате такого перераспределения электронной плотности у атомов азота реализуется близкая к плоской конфигурация валентных связей, соответствующая состоянию sp^2 -гибридизации. В упомянутых выше молекулах VIII и X суммы валентных углов атома олова равны 360° и 353° соответственно.

В табл. 4 представлены топологические характеристики связей олово—заместитель исследованных молекул, полученные с использованием приближения HF и полноэлектронного релятивистского базиса x2c-TZVPall [23] для атома олова и 6-311G(2d,2p) базиса для остальных атомов. Как видно из приведенных данных, у всех молекул на поверхности $\rho(\mathbf{r})$ (функции, описывающей распределение электронной плотности в молекуле) между атомами олова и заместителя имеются критические точки типа (3, -1) с координатами \mathbf{r}_c , в которых градиент $\rho(\mathbf{r})$ равен нулю (здесь и далее при описании топологических характеристик связей олово—заместитель используется терминология Р. Бейдера [24]). Наличие таких точек — необходимое условие существования межатомной связи.

Величина электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в критической точке (3, -1) — одна из важнейших характеристик связи. Чем больше эта величина (в ряду однотипных связей), тем прочнее и короче связь. В [25, 26] показано, что между величинами электронной плотности в критических точках (3, -1) связей и длинами последних существуют простые зависимости. Для небольших

Таблица 4

Топологические характеристики связей олова в исследованных молекулах

Связи	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	Собственные значения гессиана $\rho(\mathbf{r}_c)$				Вклад кинетической энергии		$V^e(\mathbf{r}_c)$	$E^e(\mathbf{r}_c)$	k
			λ_1	λ_2	λ_3	$ \lambda_{1,2} _{av}/\lambda_3$	$G(\mathbf{r}_c)$	$G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3-((Диметилсилил)-окси)-2,5-диметил-4-окса-2 λ^4 -аза-5-сила-3 λ^3 -станнагексан (I)											
Sn—O	0.0929	0.4848	-0.1256	-0.1240	0.7345	0.1699	0.1372	1.4768	-0.1532	-0.0160	-1.1166
Sn—O	0.0965	0.4908	-0.1320	-0.1286	0.7515	0.1733	0.1418	1.4694	-0.1609	-0.0191	-1.1346
Sn—N	0.0673	0.2409	-0.0843	-0.0809	0.4062	0.2016	0.0711	1.0564	-0.0819	-0.0108	-1.1518
1-((Дихлоро- λ^3 -станнил)окси-N,N-диметил-метанамин (II)											
Sn—Cl	0.0681	0.1725	-0.0680	-0.0668	0.3075	0.2192	0.0604	0.8869	-0.0777	-0.0173	-1.2864
Sn—O	0.0523	0.2346	-0.0612	-0.0608	0.3567	0.1710	0.0597	1.1414	-0.0608	-0.0011	-1.0184
1-((Дибромо- λ^3 -станнил)окси)-N,N-диметил- λ^3 -метанамин (III)											
Sn—O	0.0530	0.2348	-0.0622	-0.0615	0.3587	0.1724	0.0603	1.1377	-0.0619	-0.0016	-1.0265
Sn—Br	0.0603	0.1117	-0.0528	-0.0513	0.2159	0.2410	0.0432	0.7164	-0.0584	-0.0152	-1.3518
<i>Trет</i> -бутил(дихлоро- λ^3 -станнил)- λ^4 -азан (IV)											
Sn—N	0.0658	0.2320	-0.0802	-0.0774	0.3897	0.2022	0.0682	1.0364	-0.0784	-0.0101	-1.1495
Sn—Cl	0.0688	0.1767	-0.0685	-0.0675	0.3127	0.2174	0.0618	0.8982	-0.0795	-0.0176	-1.2864
Sn—Cl	0.0673	0.1709	-0.0668	-0.0657	0.3035	0.2182	0.0597	0.8870	-0.0767	-0.0170	-1.2847
(((Дихлоро- λ^3 -станнил)тио)- λ^3 -метилен)бис(азан) (V)											
Sn—S	0.0486	0.0764	-0.0422	-0.0404	0.1591	0.1389	0.0301	0.6193	-0.0410	-0.0109	-1.3621
Sn—Cl	0.0619	0.1536	-0.0605	-0.0590	0.2732	0.1511	0.0526	0.8497	-0.0669	-0.0142	-1.2718
Sn—Cl	0.0682	0.1713	-0.0678	-0.0665	0.3057	0.2196	0.0602	0.8826	-0.0777	-0.0174	-1.2902

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2-(Дихлоро- λ^3 -станнил)-2,3-дигидро-1Н-2 λ^3 -имиазол (VI)											
Sn—C	0.0722	0.1774	-0.0839	-0.0794	0.3408	0.2395	0.0630	0.8725	-0.0818	-0.0187	-1.298
Sn—Cl	0.0673	0.1710	-0.0664	-0.0657	0.3032	0.2178	0.0597	0.8870	-0.0766	-0.0169	-1.2830
2-(Дихлоро- λ^3 -станнил)-1,3,5,4-тетраметил-2,3-дихлоро-1Н-2 λ^3 -имиазол (VII)											
Sn—C	0.0805	0.1989	-0.0936	-0.0930	0.3855	0.2420	0.0732	0.9093	-0.0968	-0.0235	-1.3237
Sn—Cl	0.0641	0.1634	-0.0630	-0.0616	0.2881	0.2162	0.0561	0.8751	-0.0713	-0.0152	-1.270
2-Хлоро-1,3,4-т trimetil-1,3,2 λ^3 -диазастаннетидин (VIII)											
Sn—Cl	0.0699	0.1824	-0.0697	-0.0697	0.3219	0.2165	0.0637	0.9113	-0.0817	-0.0180	-1.2825
Sn—N	0.0721	0.2570	-0.0891	-0.0812	0.4274	0.1992	0.0777	1.0776	-0.0912	-0.0134	-1.1737
Sn—N	0.0718	0.2546	-0.0884	-0.0808	0.4239	0.1995	0.0770	1.0724	-0.0903	-0.0133	-1.1727
1,3,4-Trimetil-2-(трихлорметил)-1,3,2 λ^3 -диазастаннетидин (IX)											
Sn—C	0.0797	0.1673	-0.0924	-0.0911	0.3508	0.2615	0.0663	0.8318	-0.0907	-0.0244	-1.3680
Sn—N	0.0800	0.2926	-0.1028	-0.0933	0.4888	0.2005	0.0909	1.1362	-0.1087	-0.0178	-1.1958
Sn—N	0.0775	0.2870	-0.0980	-0.0897	0.4749	0.1976	0.0881	1.1367	-0.1044	-0.0163	-1.1850
2-Метокси-4-метил-1,3-дисилил-1,3,2 λ^3 -диазастаннетидин (X)											
Sn—O	0.1066	0.5291	-0.1568	-0.1435	0.8295	0.1810	0.1588	1.4897	-0.1853	-0.0265	-1.1668
Sn—N	0.0693	0.2453	-0.0824	-0.0796	0.4074	0.1988	0.0737	1.0634	-0.0861	-0.0124	-1.1682
Sn—N	0.0684	0.2423	-0.0809	-0.0782	0.4016	0.1981	0.0725	1.0599	-0.0845	-0.0119	-1.1655
2,4-Дихлоро-1,3-бис(триметил- λ^4 -фосфанил)-1,3,2 λ^3 ,4 λ^3 -диазадистаннетидин (XI)											
Sn—Cl	0.0592	0.1545	-0.0571	-0.0563	0.2680	0.2115	0.0513	0.8665	-0.0639	-0.0126	-1.3508
Sn—N	0.0798	0.2886	-0.0956	-0.0911	0.4753	0.1964	0.0896	1.1228	-0.1072	-0.0175	-1.1964
Sn—N	0.0780	0.2812	-0.0913	-0.0889	0.4615	0.1952	0.0868	1.1128	-0.1033	-0.01652	-1.1900
2,4-Дихлоро-1,3-диметил-1 λ^3 ,3 λ^3 ,2 λ^3 ,4 λ^3 -диоксадистаннетан (XII)											
Sn—Cl	0.0706	0.1826	-0.0705	-0.0703	0.3234	0.2176	0.0641	0.9079	-0.0827	-0.0185	-1.2901
Sn—O	0.0695	0.3348	-0.0928	-0.0845	0.5123	0.1730	0.0896	1.2892	-0.0956	-0.0059	-1.0669
Sn—O	0.0686	0.3238	-0.0893	-0.0831	0.4962	0.1737	0.0869	1.2667	-0.0930	-0.0060	-1.0701
Sn—O	0.0717	0.3487	-0.0955	-0.0889	0.5332	0.1729	0.0940	1.3110	-0.1008	-0.0068	-1.0723
Sn—O	0.0709	0.3423	-0.0957	-0.0866	0.5247	0.1737	0.0921	1.2990	-0.0987	-0.0065	-1.0716
2,4-Диметокси-1,3-диэтил-1 λ^3 ,3 λ^3 ,2 λ^3 ,4 λ^3 -диоксадистаннетан (XIII)											
Sn—O	0.1023	0.5176	-0.1500	-0.1362	0.8039	0.1780	0.1523	1.4887	-0.1753	-0.0229	-1.1510
Sn—O	0.0707	0.3433	-0.0962	-0.0879	0.5275	0.1745	0.0922	1.3041	-0.0986	-0.0064	-1.0694
Sn—O	0.0673	0.3219	-0.0878	-0.0820	0.4918	0.1726	0.0858	1.2748	-0.0912	-0.0053	-1.0629
5-Метил-5,6-дигидро-4Н-5 λ^4 ,10 λ^3 -[1,3,2]оксазастаннино[2,3b][1,3,2]оксазастаннин (XIV)											
Sn—N	0.0694	0.2371	-0.0861	-0.0830	0.4063	0.2081	0.0717	1.0331	-0.0841	-0.0124	-1.1729
Sn—O	0.0905	0.4575	-0.1278	-0.1191	0.7045	0.1752	0.1297	1.4331	-0.1450	-0.0153	-1.1179
Sn—O	0.0879	0.4306	-0.1236	-0.1125	0.6668	0.1770	0.1223	1.4073	-0.1371	-0.0147	-1.1210
5-Хлоро-5,6-дигидро-4Н-5 λ^4 ,10 λ^3 -[1,3,2]оксазастаннино[2,3b][1,3,2]оксазастаннин (XV)											
Sn—N	0.0568	0.1927	-0.0677	-0.0656	0.3260	0.2044	0.0553	0.9735	-0.0625	-0.0071	-1.1301
Sn—O	0.0893	0.4477	-0.1255	-0.1162	0.6895	0.1752	0.1267	1.4188	-0.1415	-0.0148	-1.1168
Sn—O	0.0893	0.4341	-0.1258	-0.1143	0.6743	0.1780	0.1243	1.3919	-0.1402	-0.0158	-1.1279

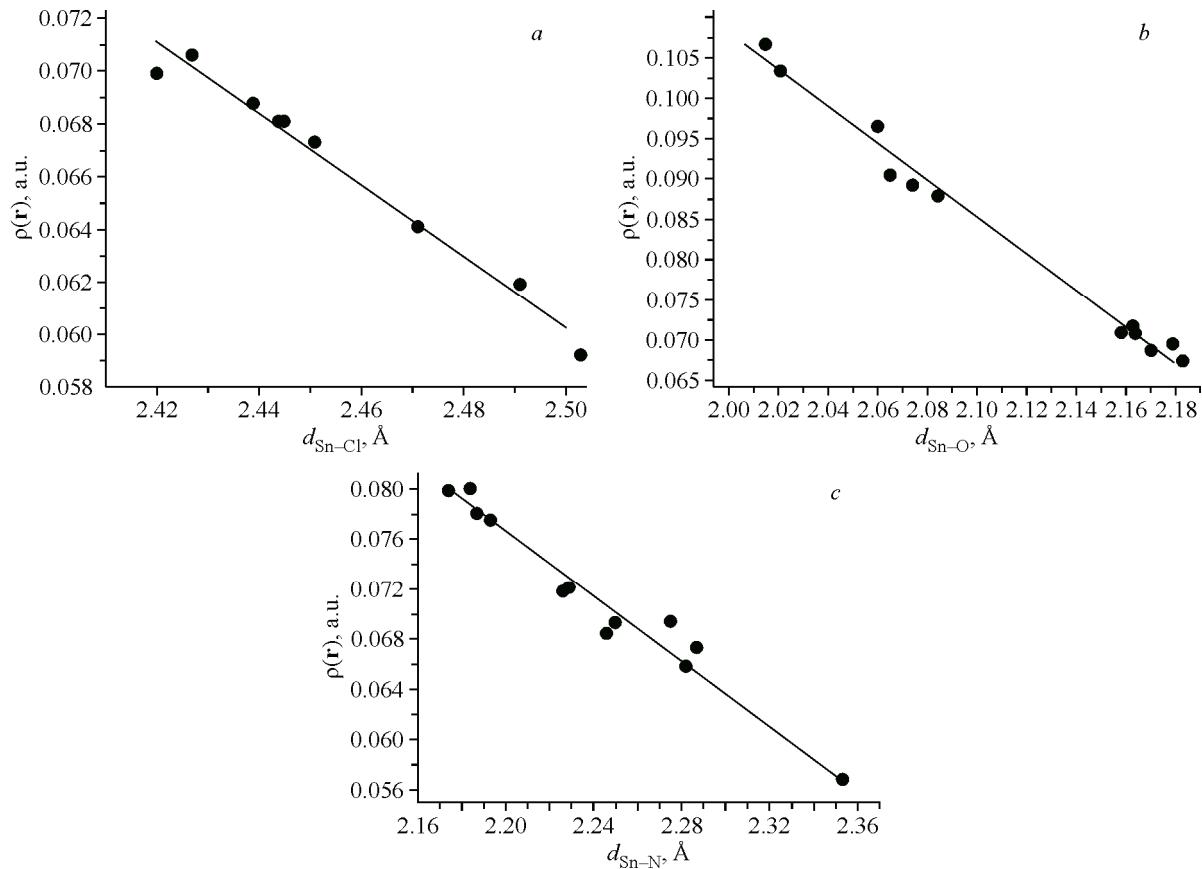


Рис. 4. Зависимость $\rho(\mathbf{r}_c)$ vs $d_{\text{Sn}-X}$ для связей Sn—Cl (a), Sn—O (b) и Sn—N (c)

интервалов изменений длин связей (~ 0.03 — 0.05 Å) — это линейная зависимость, а для интервалов > 0.1 Å — экспоненциальная. На рис. 4 представлены графики зависимостей величин $\rho(\mathbf{r})$ связей Sn—Cl (a), Sn—O (b) и Sn—N (c) от межатомных расстояний $d_{\text{Sn}-X}$. Из представленных данных видно, что эти зависимости являются линейными с коэффициентами корреляции 0.94, 0.95 и 0.91 соответственно.

Величины лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ в критических точках (3, -1) у всех связей олово—заместитель положительны, а отношения собственных значений гессиана $\rho(\mathbf{r}_c)$ ($|\lambda_{1,2(\text{av})}|/\lambda_3$) в этих точках нигде не превышают 0.3. Это указывает на то, что существенной особенностью данных связей является расширение электронной плотности по направлению от межатомной поверхности в сторону каждого из ядер атомов связи. Величины λ_1 и λ_2 характеризуют степень «поперечного сжатия электронной плотности» в критической точке \mathbf{r}_c . Чем они больше, тем выше должна быть плотность потенциальной энергии $V^e(\mathbf{r}_c)$. На рис. 5 представлены графики зависимости $V^e(\mathbf{r}_c)$ от абсолютных значений $|\lambda_{1,2(\text{av})}|$ для связей Sn—Cl (a), Sn—O (b) и Sn—N (c) исследованных молекул. Это простые линейные зависимости с коэффициентом корреляции 0.96, 0.98 и 0.89.

Собственное значение λ_3 гессиана электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_c)$ характеризует «расширения электронной плотности» от межатомной поверхности в сторону каждого из ядер атомов образующих связь является. Чем больше расширение, тем больше плотность кинетической энергии $G(\mathbf{r}_c)$ в критической точке \mathbf{r}_c . На рис. 6 представлена зависимость $G(\mathbf{r}_c)$ vs. λ_3 для связей Sn—Cl (a), Sn—O (b) и Sn—N (c) исследованных молекул. И здесь это простые линейные зависимости.

Величина отношения плотности кинетической энергии в критической точке (3, -1) к электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_c)$, $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$ — важный показатель характера межатомного взаимодействия.

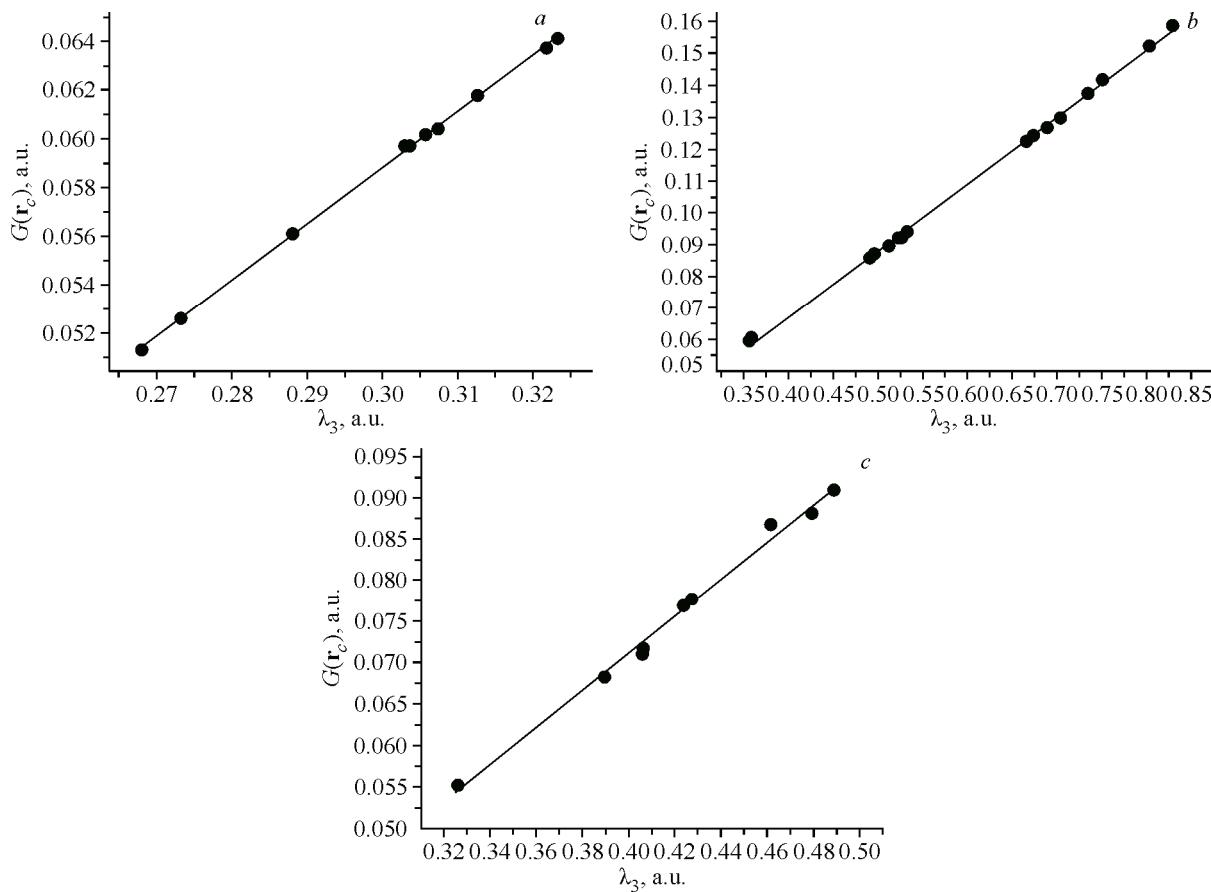


Рис. 5. Зависимости $G^e(\mathbf{r}_c)$ vs λ_3 для связей Sn—Cl (a), Sn—O(b) и Sn—N (c)

ствия. Из соотношения размерностей $G(\mathbf{r}_c)$ и $\rho(\mathbf{r}_c)$ следует, что оно представляет собою меру локальной кинетической энергии, приходящейся на один электрон. Для ковалентных связей отношение $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$ менее 0.3—0.4, а для связей между атомами с «закрытыми оболочками» оно увеличивается до единицы и более. Как видно из данных табл. 4, в исследованных молекулах величина этого отношения изменяется от 0.619 (для связи Sn—S в молекуле V) до 1.489 (для связей Sn—O в молекулах X и XIII). При этом наименьшая величина локальной кинетической энергии, приходящейся на один электрон, характерна для связей олово—галоид и олово—серы. Наибольшая — для связей олово—кислород.

Но, как показано в [24], величина $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$ еще не может рассматриваться в качестве однозначной характеристики типа связи. Необходимо рассмотреть еще одну топологическую характеристику связи — величину локальной плотности общей энергии $E^e(\mathbf{r}_c)$ в критической точке (3, -1). У ионных и ван-дер-ваальсовых связей величины $E^e(\mathbf{r}_c)$ положительны, а у ковалентных связей $E^e(\mathbf{r}_c)$ — отрицательны. По нашим расчетам, у всех связей олово—заместитель в исследованных молекулах локальные плотности энергии $E^e(\mathbf{r}_c)$ отрицательны.

С учетом всех упомянутых критериев можно заключить, что для связей олово—заместитель в исследованных молекулах характерны:

- 1) положительные величины $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$;
- 2) отношения собственных значений гессиана $\rho(\mathbf{r}_c)$ ($|\lambda_{1,2(av)}|/\lambda_3$) нигде не превышают 0.3, и поэтому существенная особенность этих связей — расширение электронной плотности по направлению от межатомной поверхности в сторону каждого из ядер атомов связи;
- 3) отношения $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$ изменяются от 0.619 до 1.489, как у связей между атомами с «закрытыми электронными оболочками» (по терминологии Р. Байдера [24]);
- 4) отрицательные величины локальных плотностей энергии $E^e(\mathbf{r}_c)$ у всех связей.

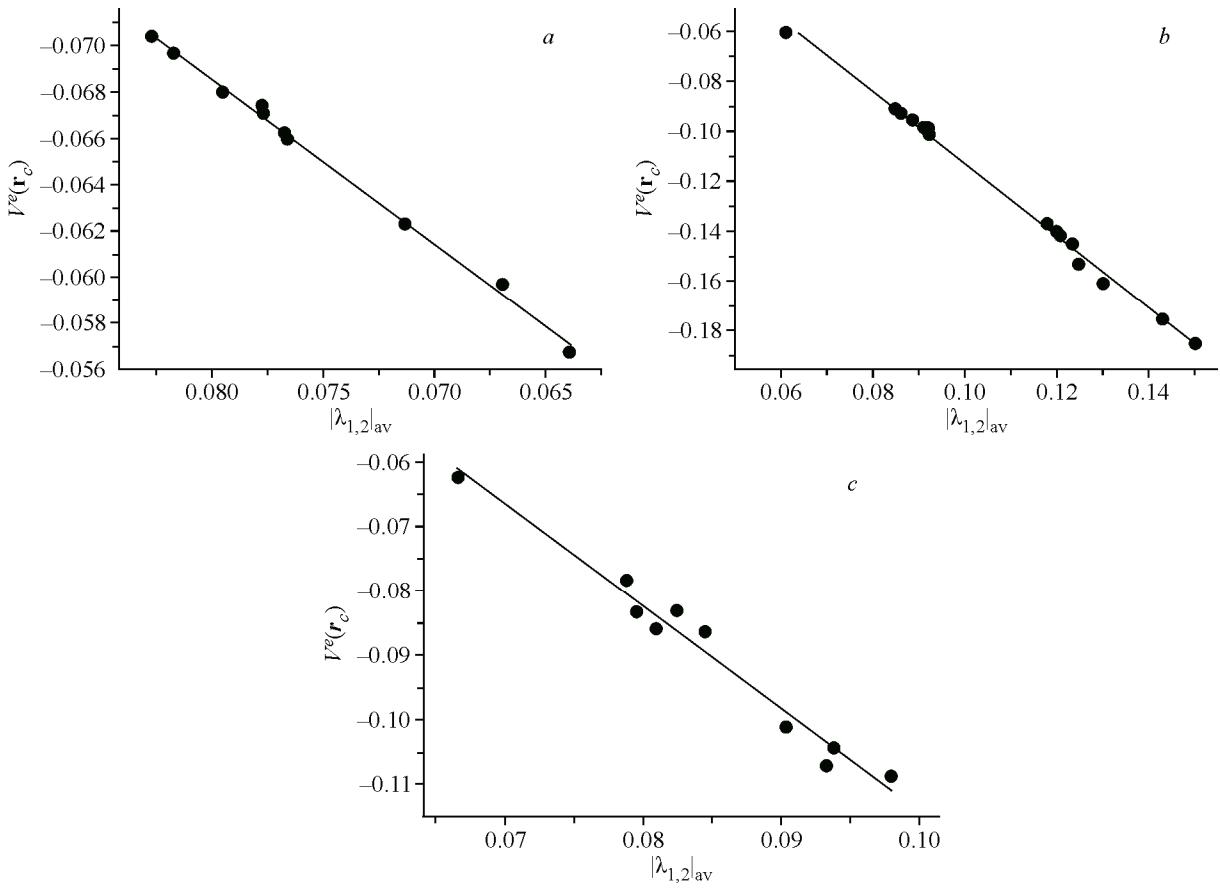


Рис. 6. Зависимости $V^e(\mathbf{r}_c)$ vs $|\lambda_{1,2}|_{av}$ для связей Sn—Cl (a), Sn—O(b) и Sn—N (c)

Такого рода связи нельзя отнести ни к одному из предельных типов — ни к ионным или ван-дер-ваальсовым, ни к ковалентным. В классификации связей, предложенной Р. Бейдером [24], их относят к «промежуточному типу».

В [27] для определения типов связей было предложено использовать величину k :

$$k = V^e(\mathbf{r}_c)/G^e(\mathbf{r}_c). \quad (1)$$

(для слабых ван-дер-ваальсовых и водородных связей $1.5 > k > 0.8$, для связей в молекулярных комплексах с переносом заряда $1.8 > k > 1.0$, для слабых ковалентных связей $4.1 > k > 2.0$). В исследованных молекулах величина k для связей олово—заместитель изменяется в пределах от 1.02 (связь Sn—O в II) до 1.37 (связь Sn—C в IX). Таким образом, в рамках классификации типов связей, предложенной в [27], исследуемые связи олово—заместитель должны быть прочнее ван-дер-ваальсовых или водородных, но слабее ковалентных связей и ближе всего к связям в молекулярных комплексах с переносом заряда.

Для приближенной оценки энергий такого рода связей в [28] предложена следующая формула:

$$E_{A-B} \approx 1/2 V^e(\mathbf{r}_c). \quad (2)$$

Здесь E_{A-B} — энергия связи; $V^e(\mathbf{r}_c)$ — плотность потенциальной энергии в критической точке (3, -1) этой связи. Указанное выражение использовано рядом авторов для оценки энергий водородных связей в свободных молекулах и в кристаллах [28, 29], энергий дативных связей Ge—R ($R = N, O$) в герматранах, гермоканах и производных трихлоргермана [30].

Расчеты, проведенные с использованием уравнения (2), показали, что наиболее прочные связи Sn—O. Их энергии изменяются от 19.1 ккал/моль в II до 55.0 ккал/моль в XIII. Менее

прочные связи Sn—N (от 19.6 ккал/моль в XV до 33.6 ккал/моль в XI), Sn—C (от 25.6 ккал/моль в VI до 30.4 ккал/моль в VII) и Sn—Cl (от 20.0 ккал/моль в XI до 25.0 ккал/моль в VIII). Самые слабые связи — Sn—S и Sn—Br (12.9 ккал/моль и 18.3 ккал/моль соответственно). По сравнению с исследованными соединениями вычисленные аналогичным образом энергии связей Sn—O, Sn—N и Sn—C в молекулах двухвалентного олова намного больше. Так, энергии связей Sn—O равны 62.0—70.1 ккал/моль, Sn—N 44.2—56.7 ккал/моль и Sn—C 31.7—43.8 ккал/моль [17].

ВЫВОДЫ

Проведенное нами исследование показало, что связи олово—заместитель в соединениях трехкоординированного олова могут быть охарактеризованы как «связи промежуточного типа» (по терминологии Р. Бейдера [24]) с малыми вкладами АО Sn в MO связей, большим различием зарядов атомов олова и заместителя и низкими заселеностями MO-связей. При этом наиболее прочными являются связи Sn—O (55.0—19.1 ккал/моль). Далее по своей прочности следуют связи Sn—N (33.6—19.6 ккал/моль), Sn—C(30.4—25.6 ккал/моль), Sn—Cl (от 25.0—20.0 ккал/моль), Sn—Br (18.3 ккал/моль) и Sn—S (12.9 ккал/моль).

В заключение автор статьи хотел бы выразить благодарность А.А. Грановскому и его сотрудникам (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за предоставление программы PC GAMESS-Firefly, адаптированной для параллельных вычислений, руководству и сотрудникам Межведомственного суперкомпьютерного центра за предоставление возможности использования вычислительных ресурсов Центра, к.х.н. А.А. Вологжаниной (ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова) за предоставление возможности использования последней версии Кембриджского банка структурных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- V. Zaitsev, E.A. Kuchuk, A.V. Churakov, G.S. Zaitseva, M.P. Egorov, S.S. Karlov. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **2017**, *66*, 622–627. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1782-z>
- T. Chlupatý, Z. Padělková, A. Lyčka, J. Brusc, A. Růžička. *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 5010–5019. <https://doi.org/10.1039/c2dt12472f>
- Cambridge Structural Database, release **2021**.
- M. Veith. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 1–14. <https://doi.org/10.1002/anie.198700013>
- M. Veith, E. Werle, R. Lisowsky, R. Koppe, H. Schnockel. *Chem. Ber.*, **1992**, *125*, 1375–1381. <https://doi.org/10.1002/cber.19921250611>
- M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch. *Chem. Ber.*, **1988**, *121*, 347–355. <https://doi.org/10.1002/cber.19881210222>
- S. Wang, L. Tao, T.A. Stich, M.M. Olmstead, R.D. Britt, P.P. Power. *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 14596–14604. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02413>
- R. Blom, A. Haaland. *J. Mol. Struct.*, **1985**, *128*, 21–27. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(85\)85036-5](https://doi.org/10.1016/0022-2860(85)85036-5)
- R.J. Gillespie, E.A. Robinson. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 396–407. <https://doi.org/10.1039/b405359c>
- H. Jana, W. Roesky, C. Schulzke, A. Doring, T. Beck, A. Pal, R. Herbst-Irmer. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 193–197. <https://doi.org/10.1021/ic8015639>
- N. Kuhn, T. Kratz, D. Blaser, R. Boese. *Chem. Ber.*, **1995**, *128*, 245–250. <https://doi.org/10.1002/cber.19951280307>
- M. Ozaki, Y. Katsuki, J. Liu, T. Handa, R. Nishikubo, S. Yakumaru, Y. Hashikawa, Y. Murata, T. Saito, Y. Shimakawa, Y. Kanemitsu. *ACS Omega*, **2017**, *2*, 7016–7021. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01292>
- U. Baumeister, H. Hartung, K. Jurkschat, A. Tzschach. *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *304*, 107–114. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)99679-7](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)99679-7)
- N.V. Alekseev, E.A. Chernyshev. *J. Struct. Chem.*, **2008**, *49*(5), 828–836. <https://doi.org/10.1007/s10947-008-0145-x>
- N.V. Alekseev, E.A. Chernyshev. *J. Struct. Chem.*, **2011**, *52*(1), 1–8. <https://doi.org/10.1134/S002247661101001X>
- N.V. Alekseev. *J. Struct. Chem.*, **2019**, *60*(11), 1703–1712. <https://doi.org/10.1134/S0022476619110027>
- N.V. Alekseev. *J. Struct. Chem.*, **2021**, *62*(3), 185–196. <https://doi.org/10.1134/S0022476621020013>

18. A.A. Granovsky. GAMESS Firefly. Version 8.1, **2013**. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
19. T.A. Keith. AIMAll. Version 12.11.09. Overland Park, KS, USA: TK Gristmill Software, **2012**.
20. F.W. Biegler-Koning, R.F. Bader, T.H. Tang. *J. Comput. Chem.*, **1982**, *3*, 317–321. <https://doi.org/10.1002/jcc.540030306>
21. P.L.A. Popelier. MORPHY 98: A Topological Analysis Program. England: UMIST, **1998**.
22. E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold. NBO 5.0. Natural Bond Orbital Analysis Program. Madison, WI: Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, **2001**.
23. C. Boehme, G. Frenking. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2039–2046. <https://doi.org/10.1021/ja9527075>
24. R.F.W. Bader. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. New Nork: Oxford University Press, **1990**, 357–386.
25. I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero. *Struct. Chem.*, **1998**, *9*, 243–247. <https://doi.org/10.1023/A:1022424228462>
26. K. Zborowskil, I. Alkorta, J. Elguero. *Pol. J. Chem.*, **2007**, *81*, 621–629.
27. W. Nakanishi, S. Hayashi, K. Narahara. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 10050–10057. <https://doi.org/10.1021/jp903622a>
28. E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *285*, 170–173. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0)
29. E. Espinosa, L. Alkorta, I. Mata, E. Molins. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 6532–6534. <https://doi.org/10.1021/jp050776s>
30. A.A. Korlyukov, M.Yu. Antipin, N.V. Alekseev, K.V. Pavlov, O.V. Krivolapova, V.G. Lahtin, E.A. Chernyshov. *J. Mol. Struct.*, **2008**, *875*, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.04.019>