

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ им. Н.С.КУРНАКОВА

на правах рукописи

ЗУЕВ МИХАИЛ БОРИСОВИЧ

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО
И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОИЗЫТОЧНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НЕЭМПИРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ МО ЛКАО ССП

(Специальность 02.00.04 - физическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань - 1979

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени
институте органической и физической химии им. А.Е.Арбузова
КФ АН СССР.

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ:

доктор химических наук О.П.Чаркин,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
И.Д.Морозова

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор химических наук В.И.Нефедов,
доктор физико-математических наук, профессор
Л.Н.Мазалов

ВЕДУЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ:

Ордена Ленина институт атомной энергии им. И.В.Курчатова

Защита диссертации состоится "27" июня 1979г.
на заседании Специализированного Совета по присуждению
ученой степени кандидата наук (К 002.37.01.) в Институте
общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР
по адресу: г.Москва, 117071, Ленинский проспект; 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке хими-
ческой литературы АН СССР.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1979г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета
кандидат химических наук

Аленчикова

/И.Ф.Аленчикова/

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Природа валентных состояний (ВС) атомов и химической связи в электроноизбыточных соединениях (ЭИС) элементов У-УП групп и инертных газов до сих пор является предметом дискуссий среди теоретиков и экспериментаторов, поскольку целый ряд аспектов этой важной проблемы теоретической химии пока остается неясным. В случае простых соединений многие закономерности в молекулярных свойствах можно успешно интерпретировать в рамках модели ВС, гибридных АО и трансферабельных двухцентровых связей. Распространение этого подхода на электроноизбыточные системы сталкивается с принципиальными трудностями, поскольку классические определения ВС, сформулированные в рамках метода валентных схем, к ЭИС неприменимы.

Многие авторы предлагают описывать простые и электроноизбыточные соединения в рамках существенно различающихся моделей. В то же время известный экспериментальный материал свидетельствует о том, что в отношении многих молекулярных свойств и их закономерностей между ЭИС аналогов Р, S, Cl, Kz и простыми соединениями аналогов Mg, Al и Si нет принципиальной разницы. Поэтому возникает проблема, как изменить и уточнить определения ВС атомов, чтобы с их помощью сформулировать обобщенный модельный подход, пригодный для описания структуры и свойств как простых, так и электроноизбыточных соединений? Эта проблема весьма актуальна, поскольку в рамках такой модели можно обобщить закономерности в свойствах широкого круга молекул и использовать их для оценок характеристик неизученных систем, тем более, что многие ЭИС являются сильными неорганическими окислителями, и их экспериментальные исследования сталкиваются с трудностями.

Цель работы. Цель настоящей работы – исследовать природу и механизм образования гипервалентных связей и предложить обобщенный модельный подход, позволяющий с единой точки зрения рассмотреть закономерности в геометрическом строении, спектрах ЭПР радикалов, энергиях последовательного разрыва связей и некоторых других свойствах простых и электроноизбыточных систем. С этой целью в работе выполнены расчеты ~ 40 молекул, ионов и радикалов фосфора и хлора, рассмотрены потенциальные кривые и характер перераспределения электронной плотности в ходе реакций

$$\text{VH}(x^1\Sigma^+) + \text{H}(^2\text{S}) \rightarrow \text{VH}_2(x^2\text{A}_1) \quad \text{и} \quad \text{PH}_3(x^1\text{A}_1) + \text{H}(^2\text{S}) \rightarrow$$

$\text{PH}_4(\text{X}^2\text{A}_1)$, рассчитан минимальный энергетический путь перегруппировки $\text{H}_2\text{PO} \rightarrow \text{H}_2\text{POH}$.

Методика исследования. Расчеты выполнены неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП. Простые молекулы с числом атомов не больше пяти рассчитывались *ab initio* с двухэкспонентным базисом Роса и Зигбана (ДЗ-РЗ) без учета и с учетом поляризующих d -функций. Базис ДЗ-РЗ использован также в расчетах минимального энергетического пути внутримолекулярной изомеризации $\text{H}_2\text{PO} \rightarrow \text{H}_2\text{POH}$. Более сложные системы рассчитывались в рамках неэмпирической схемы ЧДП-2^d, хорошо имитирующей *ab initio* расчеты в том же базисе. Распределение электронной плотности анализировалось в терминах заселенностей АО по Малликену, графических карт электронной плотности и локализованных МО (ЛМО), полученных с помощью процедуры Бойса^х).

Научная новизна. Сравнительный анализ механизмов образования однопипных связей в простых и электроноизбыточных системах выполнен впервые. Теоретическое исследование изомерии фосфорильных соединений с помощью расчетов *ab initio* проведено также впервые. Дан анализ факторов, определяющих стереохимию и константы сверхтонких расщеплений в спектрах ЭПР радикалов и впервые предложена обобщенная модель для описания этих свойств не только у простых, но и у гипервалентных систем.

Практическая ценность. Полученные результаты позволили выяснить специфику гипервалентных связей и ВС атомов в ЭИС и обобщить закономерности в изменениях электронных структур и молекулярных свойств в рядах родственных молекул. Предложенная в работе стереохимическая модель может быть использована для предсказания структуры и характера сверхтонких расщеплений в спектрах ЭПР неизученных радикалов или молекул в триплетных возбужденных состояниях. Результаты диссертационной работы использованы в монографии О.П.Чаркина "Стабильность и структура газообразных неорганических молекул". В кн.: "Итоги науки и

х) Расчеты *ab initio* выполнены по программе IBMOL-5, адаптированной для БЭСМ-6 В.И.Авдеевым. Программа ЧДП-2^d представляет собой модифицированную версию программы INDO-OS А.И.Панина. Программа анализа заселенностей и построения карт составлена Т.С.Зюбиной, программа построения ЛМО по методу Бойса - В.Г.Закжевским.

техники. Стрoение молекул и химическая связь" ,М., изд-во ВИНТИ АН СССР, 1976, т.4.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы изложены в докладах: на УІ Всесоюзном совещании по квантовой химии (Кишинев, 1975г.), П и Ш Всесоюзных симпозиумах-совещаниях по квантовой химии неорганических соединений (Ленинград, 1974г., Киев, 1977г.), Объединенном коллоквиуме по химии фосфорорганических соединений трех городов: Москвы, Казани и Киева (Москва, 1977 г.), XIII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Москва, 1978г.), XIX Международной конференции по координационной химии (Прага, 1978г.).

Основные положения диссертации отражены в семи опубликованных работах.

Объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, 4-х глав, Выводов и Приложения. Объем основного текста составляет 175 стр., из которых 64 стр. занимают 33 таблиц, 13 рисунков и литература (145 наименований).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В I-ой главе проанализированы возможности неэмпирических и полуэмпирических схем метода МО ЛКАО ССП в расчетах потенциальных поверхностей и электронных структур ЭИС и обобщены результаты имеющихся расчетных работ. Исследованы вопросы о полноте и гибкости атомного базиса, о влиянии поляризирующих функций на различные характеристики молекул. Показано, что расчеты ЭИС в минимальных базисах типа ФСТ-3Г и в рамках полуэмпирических схем типа ПЦП-2 или РМХ неудовлетворительны. Для количественного описания геометрии, теплот изомеризации и расщепления электронной плотности рекомендован базис ДЗ-РЗ. Для расчетов сложных ЭИС рекомендована неэмпирическая схема ЧЦП-2', которая удовлетворительно имитирует результаты расчетов *ab initio* в базисе ДЗ-РЗ.

Во II-ой главе исследован вопрос о правомерности описания гипервалентных связей в терминах двухцентровых ЛМО. Проанализированы возможности двухцентрового подхода в исследованиях стереохимии электроноизбыточных молекул, ионов и радикалов, а также переносимость двухцентровых фрагментов в рядах родственных систем. Для локализации канонических МО (КМО) радикалов мы использовали известную процедуру, в которой локали-

зация проводится независимо для каждого набора спин-орбиталей, т.е. для всех КМО со спином α и для всех КМО со спином β в отдельности. В ее рамках каждой связи M-X отвечает пара электронов, описываемых парой локализованных спин-орбиталей (ЛСО) с противоположными спинами α и β . Для диамагнитных молекул эти ЛСО идентичны. В радикалах они расщеплены (поляризованы). Поэтому для описания связей и неподеленных пар в радикалах мы использовали локализованные функции плотности (ЛФП), которые определены как сумма и разность квадратов соответствующих ЛСО и описывают пространственное распределение и спиновую поляризацию данной электронной пары соответственно.

Наши расчеты ЛФП у фторидов и окислов хлора ClF_k^{\pm} , ClO_n^{\pm} показывают, что как в диамагнитных молекулах, так и в радикалах все ЛФП хорошо локализованы на парах связанных атомов или на одном атоме; трех- и четырехцентровые ЛФП везде отсутствуют. Поэтому двухцентровый подход более универсален, нежели трехцентровая модель Рандла, которая для радикалов неприменима в принципе и даже у диамагнитных фторидов типа MX_k сталкивается с трудностями при объяснении структурной нежесткости молекул SF_4 и PF_5 , переносимости электронных структур фрагментов Cl-F в рядах типа ClF_2^+ - ClF_6^+ .

Во всех рассмотренных случаях однотипные двухцентровые ЛФП хорошо переносятся из молекулы в молекулу, причем в этом отношении радикалы не отличаются сколько-нибудь существенно от диамагнитных молекул.

Степень спиновой поляризации связей в радикалах коррелирует с величиной констант сверхтонкой структуры (СТС) спектра ЭПР на соответствующих лигандах. В частности, в радикале N_4 экваториальные связи (геометрию N_4 см. в таб. I) поляризованы очень слабо, а аксиальные - очень сильно в соответствии с экспериментом (константы СТС $A^{\text{ИЗО}}$ на экваториальных и аксиальных лигандах равны 6 и 199 эрст. соответственно).

Наконец, рассчитанные ЛФП подтверждают выводы модели Гиллеспи-Найхольма, предложенной ранее для описания стереохимии диамагнитных молекул (см. рис. I). Нами предложена обобщенная модель Гиллеспи (ОМГ), пригодная как для диамагнитных, так и для парамагнитных систем. Она может быть сформулирована следующим образом. Чтобы найти геометрию радикала MX_k нужно:

1. Определить многогранники, отвечающие подсистемам с α и β -спином в отдельности, используя для этой цели правила Гиллеспи для диамагнитных молекул, в том числе и условие неэквивалентности электронов связей и неподеленных пар.

2. Эти многогранники ориентируются друг относительно друга так, чтобы электроны с противоположными спинами, отвечающие одной и той же связи, располагались как можно ближе друг к другу. После совмещения многогранников векторы, соединяющие центры электронов с α и β -спином, усредняются; углы между усредненными векторами дают приближенные оценки валентных углов между связями, т.е. конфигурацию радикала.

3. В качестве меры спиновой поляризации связи можно использовать угол между центроидами электронов связи с α - и β -спинами; значение этого угла коррелирует с величиной изотропной константы СТС спектра ЭПР на соответствующем лиганде.

Из табл. I видно, что предсказания ОМГ в целом удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными и расчетными данными. ОМГ применима как к простым, так и электроноизбыточным радикалам. Ее можно распространить на бирадикалы типа $\text{CX}_2(^3\text{B}_2)$. Конечно, эта модель качественная и дает лишь верхние или нижние границы валентных углов, так что неудивительно, что погрешности могут достигать $10-20^\circ$. Как и подход Гиллеспи для диамагнитных молекул, ОМГ не учитывает специфики лигандов, что также дает погрешности того же порядка. Однако, тип симметрии и порядок изотропных констант СТС везде описывается правильно. Поэтому ОМГ использована в работе для предсказания структуры радикалов типа SF_5 , ClF_4 , X_2PO и т.п.

В III-й главе рассчитаны потенциальные кривые (ПК) реакций $\text{Vn}(\text{X } ^1\Sigma^+) + \text{N}(^2\text{S}) \rightarrow \text{Vn}_2(\text{X } ^2\text{A}_1)$ (I) и $\text{Pn}_3(\text{X } ^1\text{A}_1) + \text{N}(^2\text{S}) \rightarrow \text{Pn}_4(\text{X } ^2\text{A}_1)$ (II). С их помощью сформулированы правила выбора ВС атомов в основных и возбужденных состояниях неорганических молекул. В рамках этих правил дано модельное описание энергий последовательного разрыва связей (ЭПРС) у фторидов галогенов и интерпретирована характеристичность полос в электронных спектрах тио- и селенфосфорильных соединений.

Проанализировав перераспределение электронной плотности в ходе реакций I и II, мы пришли к следующим выводам. В обоих

Таблица I.

Сопоставление обобщенной модели Гиллеспи
с экспериментом и расчетами *ab initio*.

К-ция атома M	Тип рад-ла	OMГ		Эксп. или расчет	
		тип сим-рии	валент. углы поляриз. связей	валент. углы конст. СТС	(эвст)
s^2p	MX ₂	C _{2v}	$\varphi_{XMX} \leq 150^\circ$	BH ₂	AlH ₂
		I _{A1}	$\theta_{\alpha\beta} \sim 30^\circ$	I3I ⁰	II9 ⁰
s^2p^2	MX ₂	C _{2v}	$\varphi_{XMX} \leq 145^\circ$	CH ₂	CF ₂
		³ B ₂	$\theta_{\alpha\beta} \sim 35^\circ$	I29 ⁰	II8 ⁰
	MX ₃	C _{3v}	$\varphi_{XMX} \leq 117^\circ$	CH ₃	PH ₃ ⁺
		² A ₁	$\theta_{\alpha\beta} \sim 20^\circ$	I20 ⁰	II3 ⁰
XMO	C _s	$\varphi_{XMO} \leq 150^\circ$	HCO		
	² A ₁	$\theta_{\alpha\beta}^x \sim 30^\circ$	119,5 ⁰		
s^2p^3	MX ₂	C _{2v}	$\varphi_{XMX} \leq 115^\circ$	PH ₂	PF ₂
		² B ₂	$\theta_{\alpha\beta} \sim 5^\circ$	91,5 ⁰	92,5 ⁰
	MX ₄	C _{2v}	$\varphi_{X_3MX_3} \leq 115^\circ$	PH ₄	PF ₄
		² A ₁	$\theta_{\alpha\beta}^2 \sim 5^\circ$	97 ⁰	101 ⁰
			$\varphi_{X_aMX_a} \geq 145^\circ$	6э	45э
			$\theta_{\alpha\beta}^0 \sim 35^\circ$	I70 ⁰	I62 ⁰
s^2p^5	MX ₂	C _{2v}	$\varphi_{XMX} \leq 145^\circ$	I99э	380э
		² A ₁	$\theta_{\alpha\beta} \sim 35^\circ$	CI F ₂	I30-I50 ⁰

Примечание. φ_{XMX} -валентный угол, $\theta_{\alpha\beta}$ -угол между центроидами α - и β -ЛСО, отвечающих данной связи. Геометрические характеристики радикалов взяты, как правило, из расчетных работ. Изо-тропные константы СТС для PX_2 и PX_4 взяты из экспериментальных работ по спектрам ЭПР.

процессах водород атакует неподеленную пару центрального атома и расщепляет ее, давая связь и неспаренный электрон. Обе связи В-Н и Р-Н сохраняют двухцентровый характер на протяжении всего пути их образования. В этом отношении реакции I и II сходны. Их отличие состоит в способе расщепления неподеленной пары, необходимого для образования новых связей. В реакции I для этой цели привлекается $2p\pi -AO$ атома В, которая оставалась вакантной у молекулы $VH(X^1\Sigma^+)$. Здесь неподеленная пара расщепляется скачкообразно, т.е. в узком интервале расстояний $\Delta R_{ВН}$ при значениях $R_{ВН}$, в 2-3 раза превышающих равновесное, за счет промотирования электрона с $2s_B$ на $2p\pi_B -AO$. В реакции II расщепление пары происходит монотонно и медленно (в широком интервале $\Delta R_{РН}$) за счет привлечения также самых валентных $3z_{pP} -AO$, которые не оставались пустыми, как в VH , а уже использовались в связях молекулы $PH_3(X^1A_1)$. В случае реакции I при коллинеарном столкновении $VH(X^1\Sigma^+)$ и $H(^2S)$ образование $VH_2(X^2\Pi)$ запрещено по симметрии (см. рис. 2а) и возможен лишь гайтлерлондоновский канал образования $VH_2(^2\Pi) : VH(^3\Pi) + H(^2S) \rightarrow VH_2(^2\Pi)$. При понижении симметрии системы от $C_{\infty v}$ до C_v несвязывающий терм $nvh(^2\Sigma^+)$ и одно из состояний термина $VH_2(^2\Pi)$ приобретают одинаковую симметрию ($^2A'$) и, по правилу Вигнера, должны отталкиваться (см. рис. 2б). В итоге при углах атаки $\alpha < 180^\circ$ радикал $VH_2(X^2A_1)$ может образоваться как из промотированного ($^3\Pi$), так и из основного ($^4\Sigma^+$) состояния молекулы VH . Если идти по основному каналу, то в окрестности точки псевдопересечения происходит скачкообразное промотирование электронной плотности с $2s_B$ на $2p\pi_B -AO$ вследствие перехода системы с несвязывающей ветви на гайтлерлондоновский канал реакции.

В случае реакции II (см. рис. 3) независимо от угла атаки возможен лишь один канал образования PH_4 : $PH_3(X^1A_1) + H(^2S) \rightarrow PH_4(X^2A_1)$. Поэтому здесь неподеленная пара фосфора расщепляется монотонно по мере образования новой связи Р-Н.

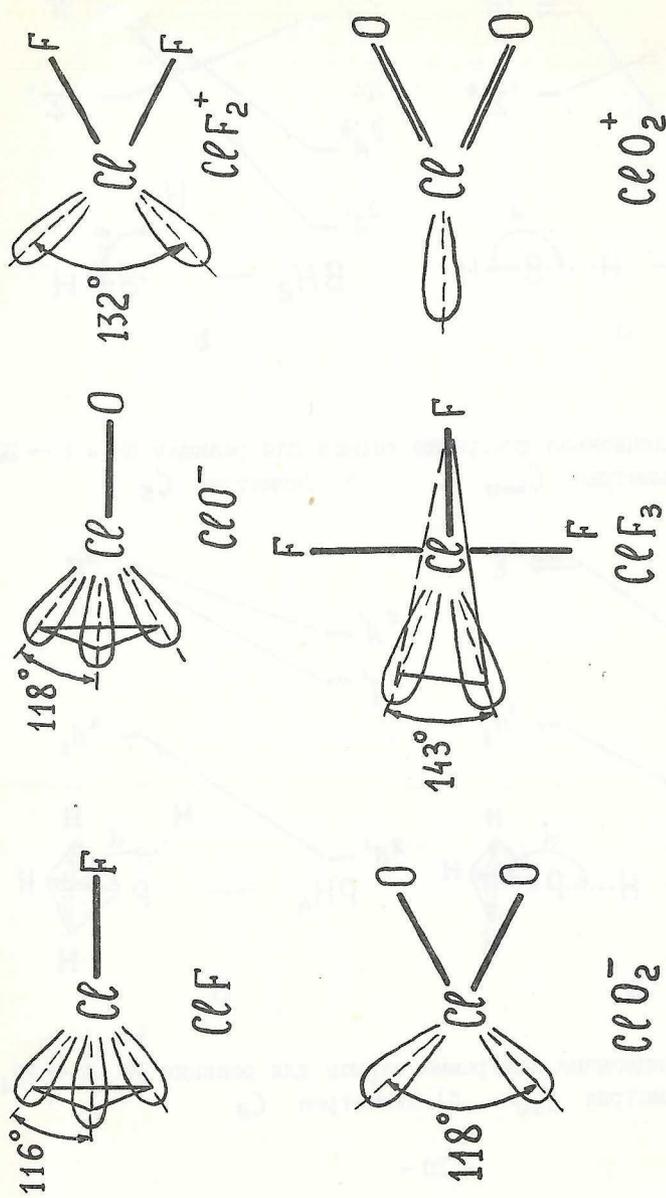
Предложены правила выбора ВС атомов, учитывающие взаимосвязь между скачкообразным промотированием и псевдопересечением термов и применимые как к простым, так и к электроноизбыточным молекулам. Молекулы MX_{k-1} и MX_k считаются генеалогически связанными, если процесс $MX_{k-1} + X \rightarrow MX_k$ идет без перехода

системы с несвязывающей ветви на связывающую, т.е. если ему отвечает главный канал реакции, ответственный за стабилизацию образующейся молекулы. Подобным образом молекула MX_k генеалогически связана с некоторым термом атома М, если каждая стадия последовательного присоединения лигандов к этому атому $\text{M} + \text{X} \rightarrow \text{MX}$, $\text{MX} + \text{X} \rightarrow \text{MX}_2$ и т.д. является главным каналом соответствующей реакции. Этот терм предлагается использовать в качестве приближенного аналога ВС "атома в молекуле".

У простых молекул главным является всегда гайтлерлондоновский канал реакции. Соответственно для атомов II-IV групп характерно наличие ВС типа $sp^3 3p$, $sp^2 4p$, $sp^3 5s$, которые реализуются в возбужденных состояниях молекул типа $\text{vH} ({}^3\Pi)$, $\text{cH} ({}^4\Sigma^-)$, $\text{CF}_2 ({}^3B_2)$ и т.п. и в основных состояниях высоковалентных систем: $\text{BeH}_2 (X {}^1\Sigma_g^+)$, $\text{BH}_3 (X {}^1A_1')$ и т.п. Напротив, электроноизбыточные молекулы типа PF_k , $\text{ClF}_k (k \leq 5)$ генеалогически связаны с основным электронным термом центрального атома $s^2 p^3 4s$ у Р, $s^2 p^5 2p$ у Cl и т.д.

Предложенная модель ВС использована для описания закономерностей в ЭПРС в простых и электроноизбыточных молекулах типа MX_k . В случае простых молекул наш подход приводит к тем же соотношениям для ЭПРС, которые были получены ранее К.В.Боженко и О.П.Чаркиным в рамках молекулярной модели ВС. Эти соотношения, в которых учтены как одноцентровые энергии промотирования $E_V(M)$, так и изменения двухцентровых энергий связей $E(M-X)$ при промотировании, удовлетворительно описывают экспериментальные ЭПРС в гидридах и галогенидах элементов II-IV групп.

Электроноизбыточные соединения рассмотрены на примере молекул $\text{M}^{\text{VII}}\text{X}_k$ с $k \leq 5$ (M^{VII} - элемент УП-группы). Их специфическая черта состоит в том, что здесь одному и тому же ВС (например, ВС атома Cl в ClF_3) отвечает несколько разных типов двухцентровых связей $\text{M}-\text{X}$, которые заметно отличаются по электронной структуре. Поэтому при модельном описании ЭПРС в $\text{M}^{\text{VII}}\text{X}_k$ мы учли, что связи разных типов могут иметь разную прочность, и что именно эти различия определяют разности ЭПРС. В рамках этих представлений получен ряд неравенств для ЭПРС у молекул $\text{M}^{\text{VII}}\text{X}_k$, которые удовлетворительно описывают имеющиеся (к сожалению, весьма немногочисленные) экспериментальные данные для фторидов ClF_k , BrF_k и XeF_k^+ и могут быть использованы для оценок ЭПРС в неизученных



φ

Рис. 1. Стереохимическое окружение центрального атома во фторидах и оксидах хлора по данным наших расчётов

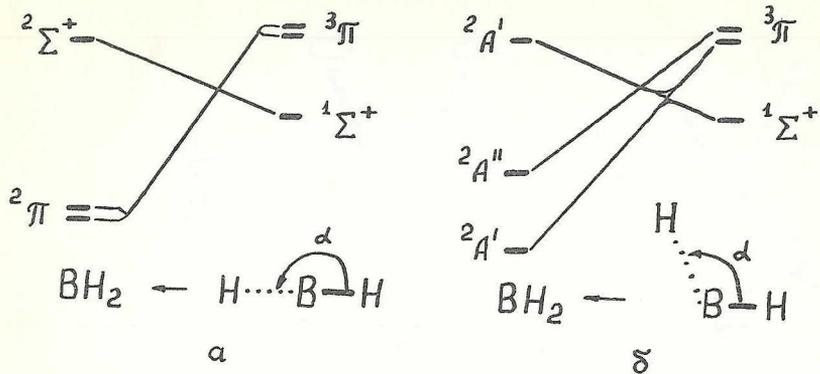


Рис. 2. Корреляционная диаграмма термов для реакции $BH + H \rightarrow BH_2$.
 а) Симметрия $C_{\infty v}$ б) Симметрия C_s

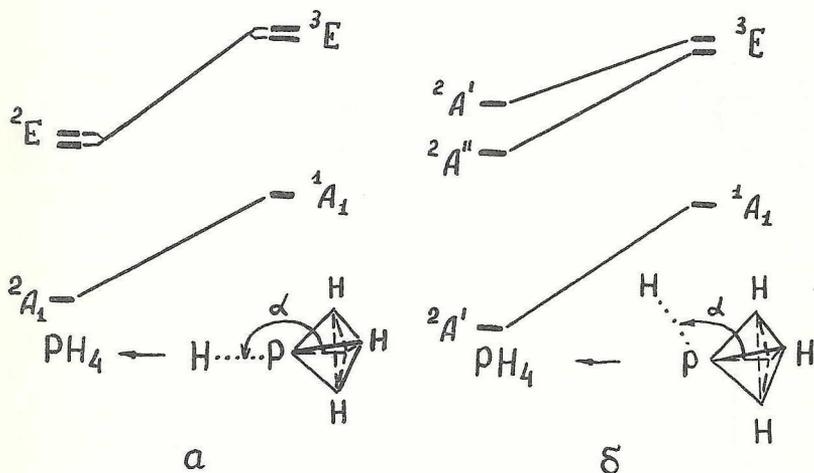


Рис. 3. Корреляционная диаграмма термов для реакции $PH_3 + H \rightarrow PH_4$.
 а) Симметрия C_{3v} б) Симметрия C_s

соединениях.

Обсуждаемый подход был использован также для рассмотрения природы и генеалогии связи $\overset{\cdot}{\text{P}}-\text{Y}$ в основном (X^1A_1) и первом возбужденном ($\text{ne}^3(n+1)\text{e}^1 \text{ } ^3\text{A}_1$) состояниях молекул X_3PY , где $\text{X} = \text{N}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CH}_3$, а $\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$. Связь $\overset{\cdot}{\text{P}}-\text{Y}$ в основных состояниях X_3PY имеет донорноакцепторную природу, т.к. молекулы $\text{X}_3\text{PY}(\text{X}^1\text{A}_1)$ генеалогически связаны с системой $\text{PX}_3(\text{X}^1\text{A}_1) + \text{Y}(^1\text{D}_0)$. По данным наших расчетов *ab initio* фосфорильной группе в $\text{H}_3\text{PO}(\text{X}^1\text{A}_1)$ отвечает одна ЛМО σ -типа, описывающая дативную σ -связь, и три $\sim \text{sp}^2$ неподеленных пары атома O. Последние заметно поляризованы в область $\overset{\cdot}{\text{P}} \rightarrow \text{Y}$ связи и имеют частично двухцентровый характер, в основном, за счет вкладов $3\text{re}_\text{P} - \text{AO}$. Включение в базис d_P - и d_O - функций принципиально не меняет картины. Эти выводы сохраняют силу и для остальных молекул типа X_3PY . Расчеты подтверждают качественные представления об акцепторных свойствах соединений трехвалентного фосфора, но одновременно свидетельствуют и о том, что эти свойства весьма специфичны и обусловлены валентными $3\text{re}_\text{P} - \text{AO}$, занятыми в основном состоянии атома P, а не его вакантными $3\text{de}_\text{P} - \text{AO}$.

Возбужденные триплетные термы $\text{X}_3\text{PY}(^3\text{A}_1)$, $\text{X}_3\text{PY}(^3\text{E})$ и отвечающие им синглетные состояния, наблюдаемые в спектрах, связаны с возбужденным термом $\text{PX}_3(^3\text{E})$. По данным наших расчетов, возбуждению $\text{PX}_3: \text{X}^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{E}$ отвечает распаривание неподеленной пары атома P и образование "пятивалентного" P с двумя локализованными на нем неспаренными электронами, способными к образованию новых связей. При этом распаривание пары осуществляется за счет перераспределения электронной плотности внутри валентной sp -оболочки между $(3\text{ra}_1)_\text{P}$ - и $(3\text{re})_\text{P} - \text{AO}$. Включение в базис $\text{d}_\text{P} - \text{AO}$ (в случае PH_3) принципиально не сказывается ни на энергии перехода, ни на заселенностях AO в $\text{PH}_3(^3\text{E})$. Связь $\overset{\cdot}{\text{P}}-\text{Y}$ в $\text{X}_3\text{PY}(^3\text{A}_1)$ образуется в результате спаривания a_1 -электронов атомов Y (^3P) и P в молекуле $\text{PX}_3(^3\text{E})$, в то время как электроны на $(3\text{re})_\text{P}$ и $(2\text{re})_\text{O} - \text{AO}$ остаются неспаренными и локализованы на соответствующих атомах. Этот вывод подтверждается сравнением заселенностей AO в молекулах $\text{PX}_3(^3\text{E})$ и $\text{X}_3\text{PY}(^3\text{A}_1)$. Хромофорные свойства и характеристичность полос в спектрах $-\text{PY}$ группы связаны с тем, что возможны несколько типов двухцентровых связей $\overset{\cdot}{\text{P}}-\text{Y}$ один из которых реализуется в основном, а остальные

в соответствующих возбужденных состояниях фосфорильных соединений.

В IV - й главе выполнен *ab initio* расчет минимального энергетического пути (МЭП) внутримолекулярной изомеризации $\text{H}_3\text{PO} \rightarrow \text{H}_2\text{POH}$ и в терминах ЛМО проанализирован электронный механизм этого процесса. Рассчитанная ПК проведена на рис. 4, из которого видно, что изомеры H_3PO и H_2POH разделены высоким энергетическим барьером, причем трехвалентная форма H_2POH стабильнее четырехкоординированной H_3PO . Барьер обусловлен, в основном, затратами энергии, необходимой для деформации связей $\overset{\cdot}{\text{P}}=\text{O}$ и $\overset{\cdot}{\text{P}}-\text{H}$ или $\overset{\cdot}{\text{P}}-\text{O}$ - и $-\text{O}-\text{H}$. При миграции атома Н от равновесных конфигураций H_3PO или H_2POH в область барьера ЛМО соответствующих связей "изгибаются", т.е. их центры существенно отклоняются от осей, соединяющих ядра. Из расчетов следует, что изменение ВС атомов Р и О в ходе перегруппировки осуществляется на малом участке МЭП в области барьера, т.е. носит скачкообразный характер. Прототирование атома Р в новое ВС сопровождается скачкообразным изменением угла ψ_{HPO} в неподвижном фрагменте H_2PO ; при переходе от точки Ш к точке У он уменьшается от 118° (равновесное значение в H_3PO) до 104° (равновесное значение в H_2POH).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Проведены неэмпирические МО ЛКАО ССП расчеты ~40 электроноизбыточных соединений фосфора и хлора. Анализ локализованных МО для диамагнитных систем показывает, что независимо от приближения (*sp*-йли *spd*-базис, расчет в рамках полного метода Рутана или схемы ЧЦП-2' локализация везде приводит к одноцентровым ЛМО неподеленных пар и двухцентровым ЛМО связей; трех- и четырехцентровые ЛМО отсутствуют. В рядах родственных молекул однотипные двухцентровые ЛМО хорошо переносятся из молекулы в молекулу, а неподеленные пары центрального атома дополняют его геометрическое окружение до конфигурации правильного или слегка искаженного полиэдра. Расчеты свидетельствуют о правомерности использования ЛМО для приближенного описания связей и неподеленных пар в простых и электроноизбыточных молекулах с замкнутыми оболочками.

2. Предложено описание двухцентровых связей и неподеленных пар в радикалах MX_k в терминах локализованных функций плотности, полученных с помощью процедуры отдельной локализации спин-орби-

талей с и спинами. Показано, что в отношении степени локализации ЛФП и переносимости однотипных связей в рядах родственных систем радикалы не отличаются от диамагнитных молекул. Наиболее существенным отличием является спиновая поляризация связей в радикалах, которая приводит к появлению сверхтонких расщеплений в спектре ЭПР на соответствующих лигандах.

3. Предложен обобщенный вариант стереохимической модели Гиллеспи-Найхольма, пригодный как для диамагнитных, так и для парамагнитных систем. В случае радикалов и молекул и триплетных состояниях он предсказывает как геометрию системы, так и относительную величину изотропных констант СТС спектра ЭПР на лигандах. Предложенная модель удовлетворительно описывает имеющиеся экспериментальные данные и результаты расчетов *ab initio* и может быть использована для предсказания геометрической структуры и характера сверхтонких расщеплений в спектрах ЭПР неизученных радикалов.

4. В терминах ЛФП проанализированы механизмы образования однотипных связей М-Н в реакциях: $\text{BH}(\chi^1 \Sigma^+) + \text{H}(\text{}^2\text{S}) \rightarrow \text{BH}_2(\chi^2 \text{A}_1)$ $\text{PH}_3(\chi^1 \text{A}_1) + \text{H}(\text{}^2\text{S}) \rightarrow \text{PH}_4(\chi^2 \text{A}_1)$. Показано, что обе связи В-Н и Р-Н сохраняют двухцентровый характер на протяжении всего пути их образования. Установлена взаимосвязь между скачкообразным прототированием и псевдопересечением термов, с учетом которой сформулированы правила выбора ВС атомов в основных и возбужденных состояниях простых и электроноизбыточных молекул. С помощью этих правил дано модельное описание ЭПРС у простых соединений типа CF_k и у электроноизбыточных систем типа ClF_k .

5. В терминах локализованных МО проанализирована электронная структура фосфорильной группы и ее серу- и селеносодержащих аналогов. Во всех рассмотренных системах группе $\overset{\cdot}{\text{P}}\text{Y}$ отвечает одна связывающая ЛМО σ -типа, описывающая датиновую связь $\overset{\cdot}{\text{P}}\text{Y}$, и три $\sim \text{sp}^2$ -гибридных неподеленных пары атома Y. Последние заметно поляризованы и имеют частично двухцентровый характер, в основном, за счет вкладов $3\text{re}_p - \text{AO}$. Согласно расчетам, акцепторные свойства соединений трехвалентного фосфора обусловлены не вакантными $3\text{de} - \text{AO}$ атома P, а его валентными $3\text{re}_p - \text{AO}$, занятыми в основном состоянии атома.

6. Проанализирована природа валентных состояний атомов P и Y в возбужденных состояниях молекул $\text{PX}_3(^3\text{E})$ и $\text{X}_3\text{PY}(^3\text{A}_1)$. По-

казано, что распаривание неподеленной пары при возбуждении PX_3 : $X^I A_T \longrightarrow {}^3E$ не требует промотирования электрона на $3de_P - AO$, а осуществляется, в основном, за счет перераспределения электронной плотности внутри валентной sp -оболочки между $(3ra_1)_P^-$ и $3re_P - AO$. В молекулах $X_2PY({}^3A_1) \sigma$ -связь $-P \rightarrow Y$ возникает за счет спаривания электронов атомов $Y({}^3P)$ и P в молекуле PX_3 (3E). Неспаренные электроны локализованы на атомах P и Y , соответственно, и не принимают заметного участия в связи. Проведено отнесение полос, наблюдаемых в УФ спектрах соединений 3-х и 4-х координированного фосфора.

7. С использованием базиса ДЗ-РЗ выполнен *ab initio* расчет минимального энергетического пути внутримолекулярной изомеризации $H_2PO \rightarrow H_2PON$. Найдено, что оба изомера разделены высоким энергетическим барьером, причем изомер H_2PON более стабилен. В ходе перегруппировки угол φ_{HPO} в неподвижном остове H_2PO скачкообразно меняется в окрестности барьера, где атомы P и O промотируются в новые валентные состояния.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. О вычислении одноцентровых параметров $F_0(nl, n' l')$ и U_{nl} с помощью слейтеровских функций со "спектроскопическими" экспонентами /Чаркин О.П., Зуев М.Б., Смоляр А.Е., Рябов М.А. - Ж. структ. химии, 1974, т.15, № 4, с.732-736.

2. Расчет полуэмпирических значений атомных параметров с помощью АОСТ со "спектроскопически" калиброванными экспонентами /Зуев М.Б., Чаркин О.П. - В кн.: Квантовая химия. Тр. VI Всесоюзного совещания, Кишинев, Изд-во "Штиинца", 1975, с.73-74.

3. Природа связи и электронные переходы в халькофосфорильной группе /Зуев М.Б., Чаркин О.П., Чернова А.В., Шагидуллин Р.Р. - Докл.АН СССР, 1977, т.234, №2, с.361-364.

4. О взаимосвязи между структурой и распределением спиновой плотности в катион-радикалах HN_3^+ , PCl_3^+ , $P(CH_3)_3^+$ /Зуев М.Б., Морозова И.Д., Ильясов А.В., Чаркин О.П. - Изв. АН СССР. Сер.хим., № 10, с.2293-2297.

5. Локализованные МО в молекулах фторидов хлора по данным расчетов *ab initio*. /Смоляр А.Е., Зуев М.Б., Клименко Н.М., Чаркин О.П. - Ж.структ. химии, 1978, т.19, №3, с.387-392.

6. Природа связи в соединениях галогенов и инертных газов по данным расчетов МО ЛКАО ССП /Клименко Н.М., Смоляр А.Е., Зувев М.Б., Захжевский В.Г., Чаркин О.П. - В кн.: Тез.док. на XIII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений, М., Изд-во "Наука", 1978, с.189.

7. The nature of chemical bonding in hypervalent compounds / Smolyar A.E., Zuev M.B., Klimenko N.M., Charkin O.P.- in: II Proc. of XIX International conference on coordination chemistry, Prague, Czechoslovakia, 1978, p. 119d.

Отпечатано в офсетной лаборатории ИОФХ им. А.Е.Арбузова
КФАН СССР. Заказ № 492 ПФ 08547. Тираж 120 экз. *1 п. л.*