

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 5

МАЙ 1992

ТОМ 61

МОСКВА  
«НАУКА»ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.5

СТЕРЕОЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МОЛЕКУЛАХ КРЕМНИЯ,  
ФОСФОРА И СЕРЫ. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ  
И КАЧЕСТВЕННЫЕ ОРБИТАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ

© 1992 г. Коркин А.А.

Обсуждаются результаты неэмпирических квантовохимических расчетов соединений кремния, фосфора и серы различного строения. Проводится анализ качественных орбитальных моделей, устанавливающих взаимосвязь между распределением электронов, строением и свойствами молекул. Приводится обобщающее определение стереоэлектронных эффектов.

Библиография – 176 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение .....	865
II. d-Орбитали в химии кремния, фосфора и серы .....	867
III. Структурные и энергетические проявления гиперконъюгации .....	869
IV. Кратные связи и сопряжение .....	872
V. Гипервалентные молекулы и радикалы.....	875

## I. ВВЕДЕНИЕ

Сравнительное изучение строения, электронных и энергетических характеристик молекул кремния, фосфора и серы является традиционным для квантовой химии, что объясняется существованием многих сходных закономерностей, проблем и тенденций в химии этих элементов [1–23].

Понятие «стереоэлектронный эффект» широко используется в органической и элементоорганической химии как в экспериментальных, так и в теоретических работах [24–31]. Стереоэлектронные эффекты до последнего времени неразрывно связывались с представлениями о гиперконъюгации (сверхсопряжении) в ее широком толковании, включающем взаимодействия неподеленных электронных пар (НП) с вакантными  $\sigma^*$ - и  $\pi^*$ -орбиталями. Необходимость введения обобщающего понятия связана с достаточно определенно установленной общностью в природе конформационных эффектов в различных классах соединений [24, 32–34]. Устойчивость определенных конформаций, изменения структурных параметров и относительной реакционной способности в рядах родственных соединений – эти, а также другие закономерности во многих случаях удается объяснить и систематизировать на основе моделей, включающих в качестве исходных постулатов «классические» представления о локализованных электронных парах с учетом взаимодействия между этими парами и

разрыхляющими орбиталями соседних, глазным образом вицинальных, связей. Дезлонгшанс [24] определяет стереоэлектронные эффекты как «стереохимию выделенных (particular) электронных пар – связывающих и несвязывающих».

Достаточно очевидно, однако, что, если рассматривать выделенные электронные пары как локализованные, то в рамках приведенного выше определения могут обсуждаться только те характеристики молекул, которые принято называть кооперативными: энергии, дипольные моменты, поляризуемости, частоты колебательных спектров, структурные параметры и т.д. Мы подчеркиваем «принято называть кооперативными», потому что и одноэлектронные характеристики, такие как потенциалы ионизации, электронное средство и энергии электронных переходов в сущности также являются функциями всей многоэлектронной системы молекулы. Однако одноэлектронные характеристики и сопряженные с ними различные «эффекты» не попадают под определение «стереоэлектронных», если последние рассматривать в рамках модели локализованных электронных пар, поскольку одноэлектронные характеристики определяются свойствами делокализованных молекулярных орбиталей или, более строго, поведением отдельного электрона в поле других электронов и ядер молекулы (см. также [35]).

Если отказаться от представления о том, что выделенные электронные пары рассматриваются изначально как локализованные, то под определение стереоэлектронных эффектов попадают также энергетические и пространственные изменения гра ничных МО, имеющие место при изменении конформаций молекул, которые проявляются в электронных [36], фотоэлектронных [37] и рентгеноэлектронных [38] спектрах.

В данном обзоре мы будем обсуждать литературные данные в контексте более широкого, чем в [24], определения, в котором под стереоэлектронным эффектом понимается «отклонение характеристик молекул от предсказанных базовой моделью, объясняемых как результат неучтенных взаимодействий и представленных в форме тонких деталей пространственного распределения электронов» [39]. В данном определении в явном виде фигурирует понятие «базовая модель», эквивалентом которого в определении Дезлонгшанса являются «выделенные электронные пары». Базовые модели могут быть различными у разных авторов в зависимости от избранного метода исследования и представлений о строении и свойствах молекул, поэтому в некоторых случаях важным является предварительное обсуждение исходных положений (нулевого приближения), на основе которых строятся орбитальные модели стереоэлектронных эффектов.

Орбитальные модели молекул с участием атомов третьего периода, как правило, строятся на основе аналогичных моделей их структурных аналогов, включающих атомы второго периода, относящиеся к одной и той же группе периодической таблицы. При этом учитывается различие в электроотрицательностях, размерах валентных орбиталей и наличие *d*-оболочки у атомов третьего периода.

При переходе от второго к третьему периоду разница в энергиях валентных *s*- и *p*-орбиталей уменьшается, что должно способствовать гибридизации АО. Однако противоположная тенденция, обусловленная увеличением размеров атомов и разницы в значениях радиусов  $3s$ - и  $3p$ -орбиталей, оказывает более значительное влияние [17]. Наличие во внутреннем слое  $2p$ -электронов приводит к тому, что валентные  $3p$ -орбитали имеют больший размер, чем  $3s$ -орбитали, что в свою очередь снижает эффективность гибридизации [40]. Относительное увеличение размеров  $3p$ -орбиталей делает  $3s$ -орбиталь «квазивнутренней», и при наличии несвязывающих электронных пар на атоме последние имеют преимущественный *s*-характер (см., например, [41–43]). Соответственно в связывающих электронных парах преобладает вклад *p*-электронов. Стабилизация «негибридированного» состояния атомов третьего периода связана также с увеличением размеров атомов и уменьшением отталкивания лигандов и геминальных электронных пар, что приводит к меньшей стерической напряженности валентных углов, образованных «чистыми» *p*-орбиталями ( $\sim 90^\circ$ ).

Указанные различия в характере орбиталей атомов второго и третьего периодов позволяют объяснить особенности строения и химических свойств соединений кремния, фосфора и серы. Целью настоящего обзора является обсуждение общих тенденций и сравнительных аспектов в развитии и использовании орбитальных представлений в химии этих элементов. Мы не пытались охватить все доступные публикации по расчетам молекул Si, P и S. Число таких работ очень велико, что несомненно отражает интерес теоретиков к этой области. В большей степени в обзоре отражены работы, в которых проведены сравнительные расчеты молекул Si, P и S между собой и с их структурными аналогами C, N и O, и полученные результаты обсуждаются на языке качественных орбитальных моделей.

## II. *d*-ОРБИТАЛИ В ХИМИИ КРЕМНИЯ, ФОСФОРА И СЕРЫ

Вопрос о роли *d*-орбиталей занимает особое место в теоретической химии непереходных элементов. Для объяснения строения и устойчивости высококоординированных молекул Полингом [12, 44] была предложена гипотеза об участии *d*-орбиталей в образовании гибридных АО ( $sp^3d$ ,  $sp^3d^2$ ). Однако, если в случае атомов переходных элементов речь идет о гибридизации близких по энергии  $n\sigma$ ,  $np$ - и  $(n-1)d$ -орбиталей, то для возбуждения электрона на  $3d$ -оболочку в атомах Si, P и S требуется энергия порядка 10 эВ, близкая к потенциалу ионизации Зр-электронов [17, 45]. При этом в нейтральных атомах  $4s$ -орбитали располагаются по энергии ниже, чем  $3d$ -орбитали на величину порядка 2 эВ [46]. При отрыве электронов энергия  $3d$ -орбиталей снижается более значительно, чем  $4s$ -орбиталей, и в дикатионах  $M^{2+}$  положение  $4s$ - и  $3d$ -уровней меняется на обратное [46]. Отрыв электронов сопровождается уменьшением диффузности  $3d$ -орбиталей, и их размеры приближаются к размерам валентных  $3s$ - и  $3p$ -орбиталей.

Увеличение координационного числа и повышение электроотрицательности заместителей приводит к возрастанию эффективности заряда на центральном атоме. В этом случае, как и при ионизации, эффективный заряд  $3d$ -орбиталей уменьшается, а их заселенность увеличивается [1, 17, 47].

Доля электронов, занимающих *d*-орбитали, зависит не только от структуры молекулы, но и от исходного базисного набора и значения экспонент гауссовых или слейтеровских функций. Поскольку у атомов Si, P и S, находящихся в основном состоянии, *d*-орбитали вакантны, выбор экспонент *d*-функций обычно осуществляется оптимизацией энергии серии молекул [47, 48]. При этом в зависимости от характера задачи и вычислительных возможностей исследователя *d*-орбитали добавляют на все атомы второго и третьего периодов или только на атомы третьего периода (подробно см. [49]).

Следует ли рассматривать *d*-орбитали атомов Si, P и S в качестве «нормальных» валентных орбиталей, как в случае переходных элементов, или в качестве поляризационных функций? Вопрос этот в той или иной степени обсуждался во многих публикациях, посвященных неэмпирическим расчетам молекул Si, P и S. В общем случае, по-видимому, на этот вопрос нельзя дать однозначный ответ, поскольку, во-первых, роль *d*-орбиталей существенно зависит от структуры молекул и природы изучаемой характеристики, и, во-вторых, само понятие «валентная орбиталь» допускает различные толкования.

Сравнительные неэмпирические расчеты в *sp*- и *spd*-базисах показывают (см., например, [1, 2, 6, 48–50]), что влияние *d*-орбиталей на различные характеристики молекул возрастает с увеличением координационного числа атома, однако при этом заселенности *d*-орбиталей значительно меньше тех значений, которые предписываются  $sp^3d^n$ -гибридизацией, и даже для SF<sub>6</sub> не превышают 0,3 электрона [51].

Наиболее обстоятельно изучено влияние *d*-орбиталей на геометрию молекул. Расчеты с использованием базисных наборов 3-21G\* и 6-31G\* позволяют определять длины связей и валентные углы в среднем с точностью 0,01 Å и 1° соответственно [48], в то время как базисные наборы 3-21G и 6-31G приводят к сильно завышенным зна-

чениям длин связей. Это относится как к одинарным связям в молекулах типа  $\text{PF}_5$  или  $\text{SF}_6$ , так и к семиполярным или кратным связям типа фосфорильной или сульфоксидной, например, в молекулах  $\text{F}_3\text{PO}$  и  $\text{F}_2\text{SO}_2$ . Кратность связей  $\text{P}=\text{O}$  и  $\text{S}=\text{O}$  в этих молекулах обусловлена обратным переносом электронной плотности с атома О на атом Р или S, при этом вклад  $d$ -орбиталей в этой связи не превышает 25% [1, 52].

Большинство конформационных эффектов в молекулах Si, P и S получают удовлетворительное описание на качественном уровне и без учета  $d$ -орбиталей в рамках представлений о гиперконъюгации (см. следующий раздел), однако количественные результаты, как правило, лучше согласуются с экспериментальными данными при учете  $d$ -орбиталей [48]. Исключения могут возникать вследствие компенсации ошибок, обусловленных неполнотой базиса и неучетом корреляционных эффектов. Наличие или отсутствие  $d$ -орбиталей в базисе может изменить относительную стабильность конформаций, но при этом их роль связывается с неспецифическими электростатическими и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, которые зависят от длин связей, валентных углов и электронных заселенностей атомов [53–62]. Так, например, косвенно учет  $3d$ -орбиталей приводит к увеличению относительной стабильности *цис*-конформации молекулы  $\text{H}_2\text{NSH}$  за счет уменьшения пирамидальности атома азота [59] и к уменьшению относительной стабильности заслоненной конформации метилового спирта и его S-, Se- и Te-аналогов вследствие возрастания стерического отталкивания, обусловленного уменьшением длины связи C–X [61]. Суммарные заселенности  $d$ -орбиталей слабо зависят от конформации молекул [62].

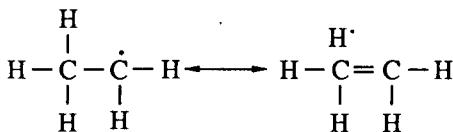
Включение  $d$ -орбиталей в базисные наборы приводит к улучшению количественного описания электронных характеристик, таких как дипольные моменты и потенциалы ионизации. Поскольку, как уже отмечалось, длины связей, рассчитанные в  $sp$ -базисах, превышают экспериментальные, завышенными получаются и значения дипольных моментов [48, 62]. Электронные характеристики, связанные с прямым переносом электронов на вакантные орбитали, такие как УФ-спектры [63, 64] и электронное средство [65, 66], в большей степени чувствительны к качеству базисных наборов, и для удовлетворительного количественного описания этих характеристик требуется включение в базис диффузных функций и функций высокой мультиплетности. Требования к качеству базиса в этих случаях обусловлены еще и тем, что для количественного расчета энергий возбужденных состояний и анионов необходимо учитывать эффекты электронной корреляции, вычисление которых с использованием небольших базисных наборов во многих случаях не приводит к повышению точности результатов [48, 49]. Однако интересно отметить, что, как показывают результаты расчетов методом  $X_\alpha$ , низшие по энергии состояния анионов  $\text{SiH}_4^-$ ,  $\text{PH}_3^-$ ,  $\text{HCl}^-$  [67],  $\text{R}_3\text{SiPh}^-$  [68] и  $\text{RSPh}^-$  [69] соответствуют наличию дополнительного электрона на  $\sigma^*$ -орбитали исходных молекул, в то время как  $\sigma^*$ -орбитали структурных аналогов этих анионов, содержащих атомы элементов второго периода, расположены по энергии выше ридберговских орбиталей и не отвечают стационарным состояниям анионов.

Представления об участии  $d$ -орбиталей в химическом связывании претерпели существенную эволюцию с развитием вычислительных методов квантовой химии. В настоящее время имеется непосредственная возможность прямой проверки многих положений и следствий качественных орбитальных теорий, в том числе и « $d$ -орбитальных эффектов», путем расчета характеристик молекул в  $sp$ - и  $spd$ -базисах. Вместе с тем в органической химии кремния, фосфора и серы существует практика формулировки орбитальных представлений на основе анализа характеристик молекул, полученных путем экспериментальных исследований, с использованием корреляционного анализа. При этом, если какие-либо характеристики молекул изменяются не в соответствии с линейными закономерностями типа уравнений Гамметта–Тафта, то это объясняется эффектами  $p_\pi$ – $d_\pi$ -сопряжения, уменьшением диффузности  $d$ -орбиталей под влиянием электроотрицательных заместителей, участием  $d$ -орбиталей в химическом связывании на основе соображений симметрии и т.д. (см., например, [23, 70–75] и цитированную

там литературу). При этом делаются попытки количественного определения вклада  $d$ -орбиталей в значение измеренных характеристик и сравнительной оценки достоверности альтернативных орбитальных моделей (например,  $d_{\pi}-p_{\pi}$ - или  $n,\sigma^*$ -сопряжения) по результатам экспериментальных исследований [76–79]. Подобные эмпирические модели могут быть несомненно полезными для классификации тех или иных наборов экспериментальных данных, однако их значение для теоретического обоснования представлений о природе химического связывания не следует преувеличивать. Большинство из « $d$ -орбитальных эффектов» допускают иное объяснение в рамках моделей, учитывающих только валентные  $s$ - и  $p$ -орбитали [27, 45].

### III. СТРУКТУРНЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ГИПЕРКОНЬЮГАЦИИ

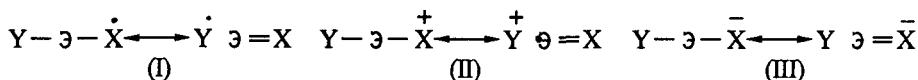
Идея об участии  $\sigma$ -связей С–Н в резонансных взаимодействиях была предложена в середине 30-х годов [80–82] для объяснения структурных особенностей и реакционной способности углеводородов. Повышенную устойчивость этильного радикала по сравнению с метильным Уэланд [80] связывал с резонансной стабилизацией радикала  $\text{CH}_3\text{CH}_2^+$  с участием так называемых «структур без связи» (no-bonded structures):



Подобные структуры только с резонансом ионного типа были предложены Бекером и Натаном [81] для объяснения реакционной способности в ряду  $n$ -алкилзамещенных бромтолуолов. Орбитальная модель для описания резонансного взаимодействия такого типа была разработана Маллигеном [83], который предложил использовать термин гиперконьюгация (сверхсопряжение) для описания резонансных взаимодействий  $\sigma$ -связей С–Н с ненасыщенными фрагментами. С точки зрения метода МО гиперконьюгация возникает как следствие неортогональности  $\sigma$ - и  $p_{\pi}$ -орбиталей, что приводит к их взаимной делокализации. При кoplanарном расположении  $sp^3$ - и  $p_{\pi}$ -орбиталей двух атомов углерода, образующих химическую связь, их перекрывание составляет 80% от  $p_{\pi}-p_{\pi}$ -перекрывания [84]. Однако сверхсопряжение не имеет столь значительных энергетических и структурных проявлений в молекулах непредельных углеводородов, как образование  $\pi$ -связей в молекуле этилена или сопряжение в молекуле бензола или даже бутадиена, что связано со значительной величиной энергетической щели между занятymi ( $\sigma$ ) и вакантными ( $\pi^*$ ) орбиталями.

Представления о гиперконьюгации сразу же после их появления получили широкое распространение для интерпретации различных закономерностей, наблюдавшихся в эксперименте, которые, как было показано в критическом обзоре Дьюара [84], либо были неверно истолкованы, либо допускали столь же приемлемое качественное описание в рамках других моделей. Обзор [84] вызвал значительное охлаждение химиков к представлениям о сверхсопряжении, которые получили новое развитие лишь после появления современных вычислительных программ для неэмпирических МО ЛКАО расчетов с автоматической оптимизацией геометрии. В частности, многие особенности строения, спектральные и химические свойства соединений кремния, фосфора и серы, которые раньше объясняли в рамках  $d$ -орбитальной модели, могут быть интерпретированы как эффекты гиперконьюгации [1, 18, 85–90].

В рамках представлений о сверхсопряжении рассматриваются три типа резонансной стабилизации: радикальная (I), катионная (II) и анионная (III)



Для молекул с замкнутой оболочкой направление смещения электронной плотности

(тип резонанса (II) или (III)) определяется в первом приближении дефицитом или избытком электронной плотности на группировке X и поляризацией связи Э–Y.

Общие структурные и химические следствия гиперконъюгации подробно обсуждались в цитированных выше работах, мы же остановимся здесь на особенностях ее проявления в неэмпирических расчетах молекул кремния, фосфора и серы и их структурных аналогов, содержащих атомы второго периода.

Одним из способов исследования эффектов сверхсопряжения является расчет энергий изодесмических реакций. Этот метод был применен в работе Шлейера и др. [91] для расчета энергий изодесмических реакций с участием дизамещенных метанов  $\text{CH}_2\text{XY}$  ( $X, Y = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}, \text{PH}_2, \text{SH}, \text{Cl}$ ):

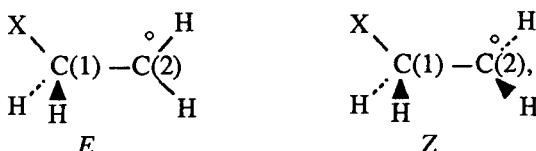


По данным [91] энергия стабилизации убывает при замене группы X и/или Y, содержащей атомы второго периода, ее структурным аналогом, содержащим атомы третьего периода. При  $X, Y = \text{PH}_2, \text{SH}$  энергия стабилизации мала ( $0 < \Delta E < 0,5$  ккал/моль), а при  $X = \text{Cl}, Y = \text{PH}_2, \text{SH}, \text{Cl}$   $\Delta E$  принимает отрицательные значения. Более детальный анализ показывает, что преобладающим является эффект гиперконъюгации с участием НП атомов X второго периода ( $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{F}$ ), убывающий с уменьшением электроотрицательности Y ( $\text{F} > \text{OH} > \text{NH}_2 > \text{Cl} > \text{SH} > \text{PH}_2$ ).

Другой способ оценки эффективности гиперконъюгации состоит в изучении поведения структурных параметров и энергии молекул при изучении конформации. Такое исследование представлено в работе Магнуссона [92] для серии молекул  $\text{X}-\text{CF}_3$  ( $X = \text{SiH}_3, \text{SiH}_2^-, \text{PH}_3^+, \text{PH}_2, \text{PH}^-, \text{SH}_2^+, \text{SH}$ ) и их структурных аналогов ( $X = \text{CH}_3, \text{CH}_2^-, \text{NH}_3^+, \text{NH}_2, \text{NH}^-, \text{OH}_2^+, \text{OH}$ ). Здесь, как и в упомянутой выше работе Шлейера, сделан вывод об ослаблении гиперконъюгации при переходе от атомов второго периода к атомам третьего периода.

Этот вывод не является, однако, универсальным. Например, в катионах  $\text{X}-\text{CH}_2^+$   $\pi$ -донорная способность  $X = \text{SH}$  и  $\text{Cl}$  выше, чем  $X = \text{F}$  и  $\text{OH}$ , в то время как в нейтральных молекулах  $\text{Ph}-\text{X}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{X}$  и  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{X}$  наблюдается обратная картина [93]. Авторы [93] объясняют это тем, что в нейтральных молекулах определяющей является величина резонансного интеграла взаимодействия неподеленной пары X и  $p$ -орбитали атома углерода непредельного фрагмента, значения которого выше для атомов второго периода, в то время как в катионах определяющей является энергетическая щель между заполненной ( $n$ -орбиталя X) и вакантной ( $p$ -орбиталя атома углерода) орбиталями, которая уменьшается при переходе от атомов второго периода к атомам третьего периода.

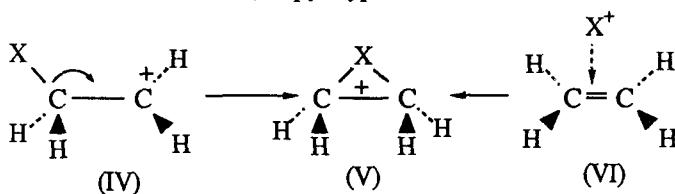
Хорошей иллюстрацией структурных и энергетических проявлений гиперконъюгации является относительная стабильность  $E$ - и  $Z$ -конформаций в  $\beta$ -замещенных этильных катионах, радикалах и анионах [60, 93, 94]



где кружок – знаки «плюс», «минус» или «радикал». Стабилизация катиона осуществляется за счет взаимодействия  $\sigma_{\text{CH}}$ - и  $\sigma_{\text{CX}}$ -орбиталей с вакантной  $p$ -орбиталью атома C(2). Увеличение электроотрицательности заместителя X приводит к уменьшению вклада АО атома C(1) в  $\sigma_{\text{CX}}$ -орбиталь и соответственно ослабляет сопряжение с участием связи C–X. В результате для электроотрицательных заместителей более стабильной является  $E$ -конформация, в которой в сопряжении участвуют  $\sigma_{\text{CH}}$ -орбитали

[94]. В анионах наблюдается обратная картина, поскольку в этом случае стабилизация осуществляется за счет  $n$ - $\sigma^*$ -взаимодействия. Увеличение электроотрицательности заместителя X приводит к увеличению вклада АО атома C(1) в  $\sigma_{CX}$ -орбиталь и повышает эффективность ее взаимодействия с заполненной  $p$ -орбиталью атома C(2) [94, 95]. В радикалах взаимодействие однократно заполненной  $p$ -орбитали атома C(1) как с  $\sigma$ -, так и с  $\sigma^*$ -орбиталями является стабилизирующим [32, 96]. Вследствие этого электроотрицательность X слабо влияет на относительную стабильность E- и Z-конформаций. Если X включает атомы второго периода, то в радикалах наблюдается почти свободное вращение вокруг связи C(1)-C(2) [60, 97-99], если же X содержит атомы третьего периода [60], то более стабильной является Z-конформация за счет большей поляризуемости связей C-X. При этом, как показывает анализ, при возрастании электроотрицательности группы X вклад в стабилизацию Z-конформации  $\sigma_{CX}$ - $p_C$ -взаимодействия убывает, а вклад  $\sigma_{CX}^*$ - $p_C$ -взаимодействия повышается [60].

В действительности же ситуация сложнее. В катионах, например, как показывают ab initio расчеты высокого уровня с полной оптимизацией геометрии (см., например, [100] и ссылки в ней), наблюдается конкуренция «классической» (IV) и «неклассической» (V) структур.



Структуру (V) можно, по-видимому, рассматривать как результат очень эффективного  $\sigma_{CX}$ - $p_C$ -взаимодействия, хотя на качественном уровне не менее обоснованной является модель комплекса  $X^+$  с молекулой этилена (VI). В  $\beta$ -замещенных этильных анионах при электроположительных заместителях X конформация Z дополнительно стабилизована за счет перекрывания вакантных АО атома X (Li, Be, Na, Mg) и двукратно заполненной орбитали атома углерода [95].

Во Введении мы уже отмечали, что одним из важных элементов при построении орбитальных моделей строения молекул, содержащих атомы непереходных элементов третьего и последующего периодов, является представление об уменьшении эффективности гибридизации для тяжелых атомов [17]. Пожалуй, наиболее отчетливо это проявляется при сравнении строения молекул трехкоординированных атомов азота и фосфора. В молекулах четырехкоординированного кремния в силу симметрии наблюдается «вынужденная»  $sp^3$ -гибридизация АО, что сближает его с углеродом. В молекулах двухкоординированной серы, как и в молекулах кислорода, кроме гибридизованной НП с преобладающим  $s$ -характером имеется вторая неподеленная пара, образованная чистой  $p$ -орбиталью, способной эффективно участвовать в сопряжении [56, 89, 101-103].

Неподеленные пары атомов N и P существенно различаются по их способности к  $n$ - $\sigma^*$ - и  $n$ - $\pi^*$ -взаимодействиям [41-43, 103-107]. В молекуле аммиака НП атома азота локализована преимущественно на  $p$ -орбитали атома азота, в то время как в молекуле фосфина НП локализована преимущественно на  $s$ -орбитали атома фосфора [43, 43]. Энергетические затраты на переход от пирамидального трехкоординированного атома азота к плоскому, при котором гибридная орбиталь НП становится чистой  $p$ -орбиталью, легко «покрываются» выигрышем в энергии за счет сопряжения с низколежащими вакантными  $\sigma$ - или  $\pi^*$ -орбиталями заместителей у атома азота. В то же время атом фосфора в аналогичных по структуре молекулах всегда сохраняет пирамидальное строение. В терминах локализованных орбиталей и гибридизации это объясняется на качественном уровне энергетической невыгодностью плоской структуры для трехкоординированного фосфора, при котором неподеленная пара занимает  $p$ -орби-

таль. В рамках качественной теории МО тот же результат связывается с меньшей (по сравнению с азотом) величиной энергетической щели между ВЗМО и НСМО в плоской молекуле РН<sub>3</sub> и ее неустойчивостью к пирамидальному искажению [108]. Устойчивость пирамидального строения фосфорных молекул, кроме того, связана с уменьшением стерического отталкивания лигандов при переходе от атомов второго периода к атомам третьего периода из-за увеличения размеров центрального атома.

Различие в характере гибридных орбиталей НП атомов азота и фосфора проявляется при протонировании молекулы аминофосфина, H<sub>2</sub>NPH<sub>2</sub> [42, 109]. Присоединение Н<sup>+</sup> к атому азота приводит к удлинению, а присоединение его к фосфору – к укорочению связи Р–N. Этот результат объясняется различной способностью НП атомов N и P к  $n$ – $\sigma^*$ -взаимодействию и используется при обсуждении механизма кислотного катализа разрыва связи Р–N в аминофосфинах [110]. Удлинение связи Р–N при протонировании атома азота обусловлено ингибированием  $n_N$ – $\sigma_{\text{РН}}^*$ -взаимодействия и увеличением стерического отталкивания в координационной сфере атома N. При протонировании атома Р укорочение связи Р–N объясняется регибридизацией валентных АО фосфора (увеличением вклада  $s$ -орбитали в гибридные АО, участвующие в образовании связей) и усилением  $n_N$ – $\sigma_{\text{РН}}^*$ -взаимодействия в катионе H<sub>2</sub>NP<sup>+</sup>H<sub>3</sub>. Подобный качественный анализ позволяет объяснить влияние различных заместителей на основность аминов и фосфинов [43, 105, 111, 112].

$\pi$ -Акцепторный эффект сильной группы хорошо известен (см., например, [86, 87] и ссылки в них). Раньше этот эффект объясняли  $p_{\pi}$ – $d_{\pi}$ -сопряжением, однако такая интерпретация не подтверждается данными современных неэмпирических расчетов, которые указывают на определяющую роль  $\sigma_{\text{SiX}}$ -орбиталей в  $\pi$ -акцепторной способности SiX<sub>3</sub>-групп [55, 56] ( $n_{\pi}$ – $\sigma^*$ -взаимодействие, структура (VII)). Другой формой проявления повышенной акцепторной способности SiX<sub>3</sub>-групп является  $n_{\sigma}$ – $\sigma^*$ -взаимодействие (структуре (VIII)), которое приводит к образованию *транс*-аннулярных связей в линейных, циклических и бициклических кремнийсодержащих молекулах [113–116].

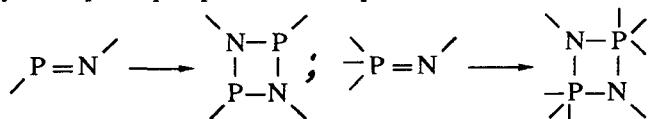


Влияние заместителей на длину и прочность *транс*-аннулярной связи хорошо изучено на примере силатранов [117, 118]. Модельный расчет методом MNDO [119] показывает, что основным фактором, определяющим прочность этой связи, является величина энергетической щели между  $n_N$ -и  $\sigma_{\text{SiX}}$ -орбиталами. Важную роль играют также стерические взаимодействия, определяющие энергию перехода от тетраэдрического строения атома Si к бипирамидальному. Образование дативных связей за счет  $n_{\sigma}$ – $\sigma^*$ -взаимодействия наблюдается также и в молекулах трехкоординированного фосфора [120, 121] и двухкоординированной серы [90, 122, 123], хотя и не столь широко, как для кремния.

#### IV. КРАТНЫЕ СВЯЗИ И СОПРЯЖЕНИЕ

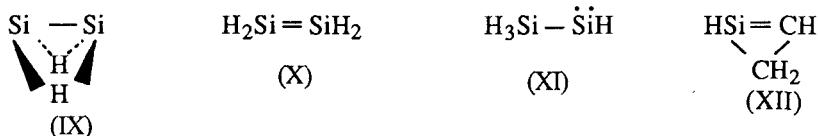
Кратные связи можно разделить на два типа в зависимости от того, выполняется или нарушается правило октета при записи структурной формулы молекулы. Первый тип кратных связей наблюдается в соединениях «нормальной» валентности, при написании структурных формул которых выполняется правило октета для каждого атома. Например, двойная связь Р=N в молекуле иминофосфина (HP=NH) отвечает этому определению, в то время как связь Р=N в молекуле иминофосфорана (H<sub>3</sub>P=NH), которая обычно представляется как двойная, имеет другую природу [124]. Различие в при-

роде PN-связей в HP=NH и H<sub>3</sub>P=NH проявляется при анализе локализованных MO, рассчитанных по методу Бойса [125]. В первом случае расчет приводит к двум эквивалентным «банановым» локализованным MO в области связи P=N, в то время как во втором – демонстрирует наличие двух НП на атоме азота, несколько смещенных в сторону атома фосфора [124]. Вместе с тем необходимо отметить, что несмотря на различие в характере распределения электронов в области связей PN в иминофосфинах и иминофосфоранах, между этими соединениями имеется и значительное структурное (близость длин связей) и химическое сходство [126, 127]. В частности, и для тех, и для других характерна реакция димеризации

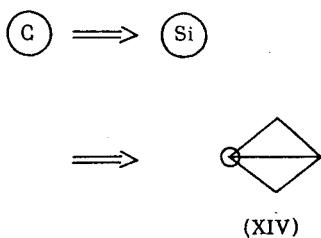


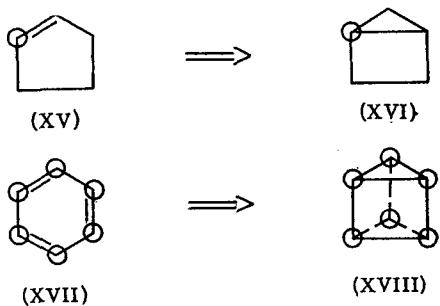
В самом деле граница между двойными связями в «нормальных» и гипервалентных молекулах в определенной степени условна. Например, в молекуле  $\text{H}_2\text{SiO}$  связь  $\text{SiO}$  настолько полярна, что в большой степени отвечает структурной формуле  $\text{H}_2\text{Si}^+ - \text{O}^-$ ; это сближает ее со связью  $\text{PO}$  в молекуле  $\text{H}_3\text{PO}$  [52]. В то же время гипервалентные молекулы типа  $\text{HPX}_2$  ( $X = \text{CH}_2, \text{NH}, \text{O}$ ) [128–131] имеют плоское строение, при котором двойные связи образуются за счет перекрывания коллинеарных  $p_{\pi}$ -орбиталей, как в молекуле этилена. Вместе с тем полярность связей в молекулах  $\text{HPX}_2$  велика, так что их электронное распределение в большей степени соответствует ионным структурам.

Соединения, содержащие двойные связи кремния и трехвалентного фосфора, долгое время оставались химической «экзотикой», что связано с их неустойчивостью, которая в свою очередь обусловлена нестабильностью  $p_{\pi}-p_{\pi}$ -связей в этих соединениях. Причиной ослабления  $\pi$ -связей в молекулах с участием атомов третьего периода является появление внутренних  $p$ -оболочек в электронной структуре этих атомов [17, 132]. Непрочность  $\pi$ -связей с участием атомов элементов третьего периода имеет множество структурных проявлений. Для кремнийсодержащих молекул ряд интересных примеров приведен в обзоре Гордона и др. [133]. Замещение атома С на Si приводит к увеличению относительной стабильности изомеров молекул, содержащих меньшее число кратных связей с участием кремния. Например, основной изомер дисилаацетилена имеет мостиковое строение (IX), дисилаэтилен (X) лишь на 3,5 ккал/моль стабильнее силилсилилена (XI).



а структурный аналог силапропена не имеет минимума на поверхности потенциальной энергии, соответствующего структурной формуле (XII). В циклических молекулах замена атома С на Si приводит к уменьшению стабильности ненасыщенных циклических молекул (XIII), (XV), (XVII) по сравнению с конденсированными (XIV), (XVI), (XVIII).





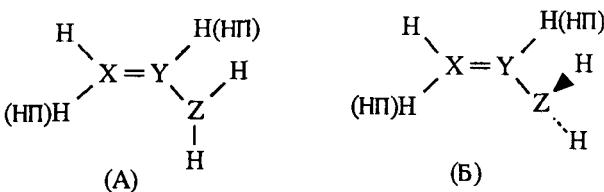
При переходе от атомов второго к атомам третьего периода, как уже отмечалось, увеличивается относительный вклад  $p$ -электронов в гибридных АО, участвующих в образовании связей, и соответственно возрастает доля  $s$ -электронов в несвязывающих орбиталах. Это обстоятельство делает энергетически невыгодным состояние  $sp^2$ -гибридизации атома кремния, при котором доля  $s$ -орбиталей в связывании велика [134].

Стремление неспаренных электронов здесь занять  $s$ -орбиталь приводит к тому, что в  $\text{SiH}_2$  основным является синглетное состояние, в то время как в  $\text{CH}_2$  – триплетное. Устойчивость синглетного состояния относительно триплетного в молекулах  $X_2\mathcal{E}$  ( $\mathcal{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) возрастает с увеличением относительной электроотрицательности заместителей  $X$  [135]. Прочность двойных связей с участием фрагмента  $X_2\mathcal{E}$  и устойчивость плоской структуры молекулы находятся в обратной зависимости с энергией синглет-триплетного перехода в  $X_2\mathcal{E}$ : [136, 137]. Устойчивость плоской структуры ненасыщенных молекул с участием атомов IV группы связывается [137] с конкуренцией «триплетного» и «синглетного» механизмов образования двойной связи:

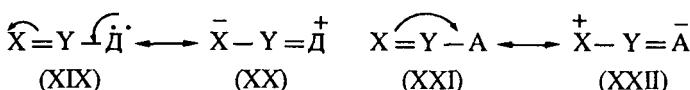


В первом случае оптимальное перекрывание взаимодействующих орбиталей достигается при плоском, а во втором – при неплоском строении молекулы. Триплетный механизм лучше описывает образование двойной связи в молекуле этилена, в то время как в молекуле дисилена значителен вклад структуры с дативным связыванием, которое приводит к нестабильности плоской структуры [138–141].

На наш взгляд, несомненно интересным представляется вопрос об особенностях сопряжения с участием двойных связей атомов третьего периода, в сравнении с аналогичными связями атомов второго периода. В работе [142] в базисе 3-21G\* рассчитывали молекулы  $\text{H}_n\mathcal{X}=\text{YH}_m-\text{ZH}_2$  ( $\mathcal{X}, \text{Y} = \text{C}, \text{N}, \text{Si}, \text{P}$ ;  $\text{Z} = \text{B}, \text{N}; n = 1, 2; m = 0, 1$ ) в двух конформациях: (А) и (Б).

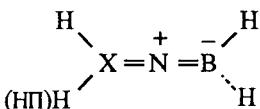


При этом анализировали структурные, энергетические и электронные эффекты, связанные с конформационными переходами (А)  $\leftrightarrow$  (Б). «Классические» представления о сопряжении донорной (акцепторной) группы с двойной связью отображаются в форме резонанса структур (ХІХ)  $\leftrightarrow$  (ХХ) и (ХХІ)  $\leftrightarrow$  (ХХІІ).



и могут быть сформулированы в виде трех основных следствий: 1) сопряжение приводит к удлинению двойной и сокращению одинарной связей, участвующих в сопряжении (структурный эффект); 2) электронная плотность на донорной (акцепторной) группе уменьшается (возрастает) в конформации, благоприятствующей сопряжению (электронный эффект); 3) в отсутствие стерических затруднений конформация, в которой  $p_{\pi}$ -орбитали двойной связи и заместителя максимально перекрываются, является энергетически предпочтительной (энергетический эффект).

При  $Y = C$  сопряжение с учетом полярности связи  $X=C$  осуществляется по указанным выше правилам. При  $Y = N$  и  $Z = B$  на эффект сопряжения накладывается более сильное дативное взаимодействие НП атома азота и вакантной  $p$ -орбитали атома бора, которое в конформации (Б) приводит к линеаризации молекулы с образованием алленоподобной структуры (ХХIII):

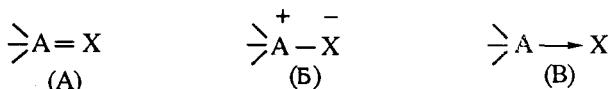


(ХХIII)

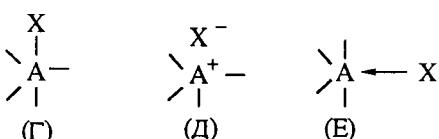
При  $Y = Si$  или  $P$  эффекты сопряжения и поляризации  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей под влиянием конформационных переходов оказываются близкими по величине и могут в зависимости от направленности усиливать или компенсировать друг друга. Так, например, в молекуле  $\text{HN}=\text{P}-\text{NH}_2$  при конформационном переходе (Б)  $\rightarrow$  (А) наблюдается не удлинение, а сокращение связи  $\text{P}=\text{N}$ . Аналогичный результат зафиксирован и в рентгеноструктурных исследованиях замещенных аминоиминофосфинах [143]. Анализ малликовских заселенностей показывает, что переход к конформации (А) сопровождается увеличением полярности связи  $\text{PN}$ , следствием которого и является сокращение этой связи. Подобные эффекты наблюдались ранее при исследовании влияния замещения  $H$  на  $F$  в молекулах  $\text{HN}=\text{CH}_2$  и  $\text{HP}=\text{CH}_2$  [144].

## V. ГИПЕРВАЛЕНТНЫЕ МОЛЕКУЛЫ И РАДИКАЛЫ

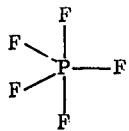
Понятие гипервалентности в химии непереходных элементов связано с описанием строения молекул, в которых нарушается правило октета. Это означает, что при записи структурных формул таких молекул число лигандов и неподделенных пар, окружающих центральный атом, больше четырех. К гипервалентным относятся также соединения, содержащие кратные связи типа фосфорильной или сульфоксидной ( $\text{R}_3\text{PO}$ ,  $\text{R}_2\text{SO}$ ,  $\text{R}_2\text{SO}_2$  и т.п.). Хотя в этих соединениях число лигандов не превышает четырех, кратность связей предполагает участие более четырех электронных пар в их образовании (А). Формально правило октета будет выполняться, если записать структурные формулы таких молекул, используя мезоионные (Б) или дативные (В) связи.



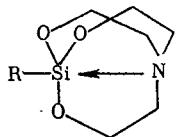
Во многих отношениях кратные связи в обычных и гипервалентных соединениях проявляют сходные свойства (см. также предыдущий раздел). Вместе с тем структурные формулы (Б) и (В) также отражают определенную специфику таких связей. Для изображения структуры молекул, в которых гипервалентность обусловлена увеличением числа лигандов, связанных с центральным атомом, используют формулу (Г)–(Е), аналогичные (А)–(В)



Природа химических связей в гипервалентных молекулах так же, как и в обычных, очень разнообразна: от слабых к прочным и от ковалентных к ионным. Использование той или иной формулы для изображения гипервалентных молекул в значительной степени определяется конкретной ситуацией и желанием автора подчеркнуть те или иные свойства соединения. Молекулу пятифтористого фосфора обычно изображают с помощью формулы (XXIV), несмотря на сильную полярность связей P–F, в то время как в силатранах *транс*-аннулярную связь кремния и азота представляют в виде дативной (XXV).



(XXIV)

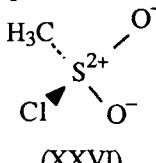


(XXV)

Структурная формула (XXV) не отражает увеличения положительного заряда на атоме кремния при образовании связи с азотом, которое наблюдается в расчетах модельных молекул пентакоординационного кремния [145, 146].

Разнообразие природы химических связей в гипервалентных молекулах затрудняет выбор структурных, энергетических или электронных параметров, которые могли бы количественно отражать степень «гипервалентности» атома в молекуле. В качестве такого параметра обычно использовали заселенность  $3d$ -орбиталей, однако в последнее время этот критерий был подвергнут серьезной критике (см. [1] и ссылки в ней). В то же время в ряде работ подчеркивается важная роль  $d$ -орбиталей в описании свойств гипервалентных молекул (см., например, [147–150]). В настоящее время представляется очевидным, что количественное описание структурных, энергетических и спектральных характеристик гипервалентных молекул может быть достигнуто только с использованием широких базисных наборов, включающих  $3d$ -орбитали. В то же время качественные концепции, такие как модель обратного переноса  $\pi$ -электронной плотности с лигандов на  $d$ -орбитали центрального атома (для описания кратности связей типа фосфорильной) или модель гибридизации с участием  $d$ -орбиталей в высококоординационных молекулах, не подтверждаются данными современных неэмпирических расчетов.

По данным Рида и Шлейера [1], основанным на результатах NBO (Natural Bond Orbitals) анализа [151, 152], молекула хлорсульфона и сходные с ней по структуре гипервалентные молекулы имеют преимущественно ионный характер, отвечающий льюисовой структуре (XXVI). Повышенная кратность связи S–O обусловлена преимущественно эффектом отрицательной гиперконъюгации с участием НП кислорода и разрыхляющих орбиталей связей  $\sigma_{\text{SCl}}$  и  $\sigma_{\text{SC}}$ .



(XXVI)

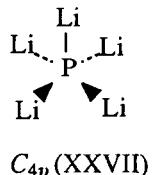
В пяти- и шестикоординационных молекулах модель трехцентровой четырехэлектронной связи является более адекватной качественной концепцией гипервалентной связи, чем модель гибридизации с участием  $3d$ -орбиталей.

Метод корреляционных диаграмм, предложенный ранее Шейком [153] для анализа реакций нуклеофильного замещения, был использован для объяснения стабильности  $\text{SiH}_5^-$  [154, 155], сульфуранов и сульфурильных радикалов [156]. В отличие от диаграмм Уолша, в которых анализируется зависимость энергий MO от структурных параметров, диаграммный метод Шейка основан на анализе энергий льюисовых струк-

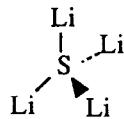
тур, полученных методом валентных связей. Качественное различие между  $\text{CH}_5^-$  (переходное состояние  $S_N2$ -реакции  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}^-$ ) и  $\text{SiH}_5^-$  (относительно стабильный интермедиат [157]) объясняется стабилизацией последнего за счет участия  $\sigma^*$ -орбитали экваториального фрагмента  $\text{SiH}_3$  в связывании.

$\sigma^*$ -Орбиталь  $\text{SiH}_3$ -фрагмента в отличие от аналогичной орбитали в углеродном аналоге имеет меньший антисвязывающий характер и локализована преимущественно на атоме кремния.  $d$ -Орбитали в данном случае хотя и увеличивают относительную стабильность бипирамиды, однако не определяют качественно природу эффекта [158].

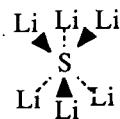
Устойчивость гипервалентных молекул, как правило, возрастает с уменьшением электроотрицательности лигандов, что соответствует представлениям, основанным как на теории MO, так и на диаграммном методе валентных связей. Вместе с тем большой интерес представляют, на наш взгляд, расчеты гипервалентных молекул фосфора и серы с наиболее электроположительными лигандами – атомами лития:  $\text{PLi}_5$ ,  $\text{SLi}_4$  и  $\text{SLi}_6$  [159]. Все указанные молекулы при оптимизации геометрии в приближении HF/3-21G\* ( $d$ -орбитали только на атомах S и P) имеют минимумы энергии, соответствующие «неклассическим» (с точки зрения модели Гиллеспи–Найхольма [160]) структурам (XXVII)–(XXIX), устойчивым к распаду на атомы и выделению молекулы  $\text{Li}_2$ . Такое поведение обусловлено главным образом двумя факторами: увеличением электронной плотности на центральном атоме и наличием эффективного связывания соседних атомов лития за счет диффузных  $p$ -орбиталей.



$C_{4v}$  (XXVII)



$C_{3v}$  (XXVIII)

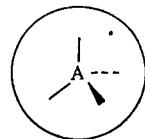


$D_{3d}$  (XXIX)

Все три молекулы являются структурно нежесткими. Сходное поведение демонстрирует и молекула  $\text{SiLi}_4$ , минимум энергии которой отвечает  $C_{2v}$ -структуре [161].

До недавнего времени квантовохимические расчеты молекул, содержащих неспаренные электроны, носили преимущественный качественный (оценочный) характер. Современные неэмпирические программы на быстродействующих ЭВМ дают возможность в ряде случаев количественно рассчитывать структуру и энергию радикальных частиц. Это в свою очередь повышает прогностическую и концептуальную ценность орбитальных моделей, основанных на современных неэмпирических расчетах таких систем.

С точки зрения орбитальных представлений избыточный электрон в гипервалентных радикалах может располагаться на диффузной ридберговской орбитали (A), разрыхляющих орбиталях связей (B) или занимать одно из координационных мест по типу неподеленной пары (B) и (Г).



(A)



(B)



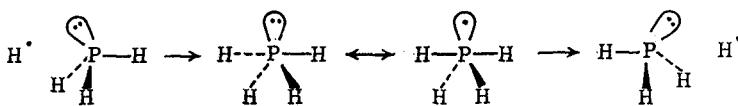
(B)



(Г)

По данным неэмпирических расчетов в метастабильных радикалах  $\text{NH}_4^+$  [162–165] и  $\text{OH}_3$  [166, 167] неспаренный электрон располагается на ридберговской орбитали, а радикал  $\text{CH}_5^+$  является переходным состоянием в реакции метана с атомом водорода [168, 169]. Переход от элементов второго к элементам третьего периода приводит к снижению энергий разрыхляющих орбиталей и увеличению «емкости» координационной сферы центрального атома.

Строение фосфоранильных радикалов ( $\text{PX}_4$ ) является промежуточным между (Б), (В) и (Г) и зависит от характера заместителей. В радикалах типа  $\text{Ar}_3\dot{\text{P}}\text{Cl}$  избыточный электрон по данным исследований ЭПР располагается на  $\sigma^*$ -орбитали связи  $\text{P}-\text{Cl}$  [170–172]. В то же время по данным *ab initio* расчетов [173] подобные радикалы должны иметь тригонально-бипирамидальное строение с избыточным электроном на атоме фосфора в апикальном положении. В ряду  $\text{H}_3\text{P}-\text{X}^\bullet$  ( $\text{X} = \text{PH}_3, \text{SH}_2, \text{ClH}$ ) первый член представляет собой  $\sigma^*$ -радикал с избыточным электроном, локализованным на связи  $\text{P}-\text{P}$ , а третий имеет тригонально-бипирамидальное строение, причем различие между апикальным и экваториальным расположением неспаренного электрона составляет лишь 0,15 ккал/моль в приближении MP2/4-31G\* [174]. Радикал  $\text{H}_3\text{P}-\dot{\text{S}}\text{H}_2$  имеет промежуточное строение, как с точки зрения структуры, так и по распределению плотности неспаренного электрона. В работе [175] методом корреляционных диаграмм валентных связей [153] анализировали стабильность радикалов  $\dot{\text{S}}\text{H}_5, \dot{\text{P}}\text{H}_4$  и  $\dot{\text{S}}\text{H}_3$ . Фосфоранильный радикал наиболее устойчив к распаду с выделением атома водорода. Анализ [175] показывает, что стабильность гипервалентных радикалов возрастает с ослаблением энергии связей А–Н. Фосфоранильный радикал дополнительно стабилизирован за счет участия неподеленной пары атома фосфора в перераспределении электронной плотности при образовании тригональной бипирамиды:



В  $\dot{\text{S}}\text{H}_3$  подобная стабилизация менее эффективна, что объясняется большей энергией отрыва электрона неподеленной пары в молекуле  $\text{H}_2\text{S}$ .

Радикалы  $\text{H}_2\dot{\text{P}}=\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ), исследованные методом *ab initio* [176], также относятся к гипервалентным, как и исходные молекулы  $\text{H}_3\text{P}=\text{X}$ . Отрыв атома водорода от  $\text{H}_3\text{P}=\text{X}$  сопровождается удлинением связи  $\text{P}-\text{X}$  и значительным уменьшением валентных углов  $\text{H}-\text{P}-\text{X}$ . При этом длины связей  $\text{P}-\text{X}$  являются промежуточными между длинами кратных ( $\text{H}_3\text{P}=\text{X}$ ) и одинарных ( $\text{H}_2\text{P}-\text{XH}$ ) связей. Распределение спиновой плотности также показывает, что в радикалах  $\text{H}_2\dot{\text{P}}=\text{X}$  неспаренный электрон делокализован между атомами Р и X. Таким образом структура подобных радикалов является промежуточной между  $\text{H}_2\dot{\text{P}}=\text{X}$  и  $\text{H}_2\text{P}-\dot{\text{X}}$ .

\* \* \*

Современные неэмпирические расчеты являются источником разнообразной качественной и количественной информации, позволяющей осмысливать существующие и формулировать новые представления о строении химических связей (в частности, в соединениях кремния, фосфора и серы), что в свою очередь стимулирует развитие экспериментальных исследований и получение новых классов химических соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Reed A.E., Schleyer P.v.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1434.
2. Ewig C.S., Van Wezer J.R. // Ibid. 1989. V. 111. P. 1552.
3. Volatron F. // J. Mol. Struct. Theochem. 1989. V. 186. P. 167.
4. McDowell R.S., Streitwieser A. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5849.
5. Hoffmann R., Howell J.M., Muetterties E.L. // Ibid. 1972. V. 94. P. 3047.
6. Mayer I. // J. Mol. Struct. Theochem. 1987. V. 149. P. 81.
7. Holmes R.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3745.
8. Trinquier G., Daudey J.-P., Caruanna G., Madauli Yv. // Ibid. 1984. V. 106. P. 4794.
9. Wallmeier H., Kutzelnigg W. // Ibid. 1979. V. 101. P. 2804.
10. Petterson L.G.V., Siegbahn P.E.M. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 6467.
11. Haddon R. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 120. P. 372.

12. Pauling L. // J. Amer. Chem. Soc. 1931. V. 53. P. 1367.
13. Kwart H., King K. d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur. Berlin: Springer, 1977.
14. Pimental G.C. // J. Chem. Soc. 1951. V. 19. P. 446.
15. Hatch R.J., Rundle R.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 4321.
16. Masher J.I. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1969. V. 8. P. 54.
17. Kutzelnigg W. // Ibid. 1984. V. 23. P. 272.
18. Цветков Е.Н., Коркин А.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. С. 39, 159, 536.
19. Jutzi P. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1975. V. 14. P. 232.
20. Gusein'nikov L.E., Nametkin N.S. // Chem. Rev. 1979. V. 79. P. 529.
21. Cowley A.H. // Accounts Chem. Res. 1984. V. 17. P. 386.
22. Wiberg N. // J. Organometal. Chem. 1984. V. 273. P. 141.
23. Марковский Л.Н., Романенко В.Д., Рубан А.В. Химия ациклических соединений двухкоординированного фосфора. Киев: Наук. думка, 1988.
24. Deslongchamps P. Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry. Oxford: Pergamon Press, 1984.
25. Lehn J.M., Wipff G. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975. P. 800.
26. Сигалов М.В., Пестунович В.А., Никитин В.М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 1180.
27. Gorenstein D.G., Luxon B.A., Goldfield E.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 1757.
28. Kluger R., Thatcher G.R.J. // Ibid. 1985. V. 107. P. 6006.
29. Magnusson E. // Austral. J. Chem. 1985. V. 38. P. 23.
30. Gorenstein D.G. // Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 1047.
31. Wolf W.M., Bartzak T.J. // Z. Kristallogr. 1988. B. 185. S. 255.
32. Epotis N.D., Cherry W.R., Yates R.L. et al. // Topics Current Chemistry. 1977. V. 70.
33. Radom L. // Progress in Theoretical Organic Chemistry / Ed. I.G. Csizmadia. Amsterdam: Elsevier, 1982. V. 3. P. 1.
34. Керби Э. Аномерный эффект кислородсодержащих соединений. М.: Мир, 1985.
35. Dewar M.J.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 669.
36. Панов А.М., Ратовский Г.В., Липович Т.В. и др. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 1761.
37. Ермолаева Л.В., Зверев В.В. // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. С. 37.
38. Панов А.М., Ратовский Г.В., Доленко Г.Н., Дмитриев В.И. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 2243.
39. Коркин А.А. // Металлоорган. химия. 1990. Т. 3. С. 969.
40. Magnusson E. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 1177.
41. Magnusson E. // Phosphorus and Sulfur. 1986. V. 28. P. 379.
42. Korkin A.A., Tsveikov E.N. // Bull. Soc. Chim. France. 1988. P. 335.
43. Коркин А.А., Цветков Е.Н. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. С. 290.
44. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond / 3th Ed. N.Y.: Cornell University Press, 1960.
45. Бочвар Д.А., Гамбарян Н.П., Эпштейн Л.М. // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 1316.
46. Vanquickenborne L.G., Pierloot K., Devoghel D. // Inorg Chem. 1989. V. 28. P. 1805.
47. Дяткина М.Е., Клименко Н.М. // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. С. 173.
48. Hehe W.J., Radom L., Schleyer P.v.R., Pople J.A. Ab initio Molecular Orbital Theory. N.Y.: Wiley-Intersci., 1986.
49. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990.
50. Schleyer P.v.R., Binckley J.S. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 5142.
51. Reed A.E., Weinhold F. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 3586.
52. Schmidt M.W., Yabushita S., Gordon M.S. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 382.
53. Aida M., Nagata C. // Theor. chim. acta. 1986. V. 70. P. 73.
54. Magnusson E. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 11.
55. Reed A.E., Schade C., Schleyer P.v.R. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 67.
56. Magnusson E. // Tertahedron. 1985. V. 41. P. 2939; 2945; 5235.
57. Korkin A.A. // Intern. J. Quant. Chem. 1990. V. 38. P. 245.
58. Reed A.E., Schleyer P.v.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 7362; Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 3969.

59. *Bernardi F., Bottoni A., Mangini A., Tonachini G.* // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 1981. V. 86. P. 163.
60. *Bernardi F., Bottoni A., Fossey J., Sorba J.* // Tetrahedron. 1986. V. 42. P. 5567.
61. *Yadav V.K., Yadav A., Poirier R.A.* // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 1989. V. 186. P. 101.
62. *Magnusson E.* // Austral. J. Sci. Res. 1986. V. 39. P. 735.
63. Годик В.А., Коноплев Г.Г., Родионов А.И., Шигорин Д.И. // Теорет. и эксперим. химия. 1982. Т. 8. С. 80.
64. *Bernardi F., Bottoni A., Venturini A., Mangini A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 8171.
65. *Baker J., Nobes R.H., Radom L.* // J. Comput. Chem. 1986. V. 7. P. 349.
66. *Ortiz J.V.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 308.
67. *Tossel J.A., Moore J.H., Giordan J.C.* // Inogr. Chem. 1985. V. 24. P. 1100.
68. *Giordan J.C., Moore J.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6541.
69. *Mauzilio G., Giuseppe D., Dezek J. et al.* // Chem. Phys. 1984. V. 91. P. 383.
70. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967.
71. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry / 5th Ed. Oxford: Clarendon, 1984.
72. Cotton F.A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry / 5th Ed. N.Y.: Wiley, 1988.
73. Корбидж Д. Фосфор. М.: Мир, 1982.
74. Фокин А.В., Ландау М.А. Фториды фосфора и фторолефины. М.: Наука, 1989.
75. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Oxford: Pergamon Press, 1984.
76. Jung I.N., Jones P.R. // J. Organometal. Chem. 1975. V. 101. P. 27.
77. Adcock W., Aldous G.L., Kitching W. // Tetrahedron Lett. 1978. P. 3387.
78. Зыков Б.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2230.
79. Цветков Е.Н., Коркин А.А. // Тр. VIII Всесоюз. совещания по химии фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1987. С. 211.
80. Wheland G.W. // J. Chem. Phys. 1934. V. 2. P. 474.
81. Baker J.W., Nathan W.S. // J. Chem. Soc. 1935. P. 1844.
82. Pauling L., Springall H.S., Palmer K.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61. P. 927.
83. Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 339.
84. Дьюар М. Сверхсопряжение. М.: Мир, 1965.
85. Аришнова Р.П. // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 595.
86. Егорочкин А.Н. // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 772.
87. Pitt C.G. // J. Organometal. Chem. 1973. V. 81. P. 49.
88. Ponec R., Dejmek L., Chalovsky V. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1981. V. 46. P. 2663.
89. Кривдин Л.Б., Донских В.И., Калабин Г.А., Трофимов Б.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1053.
90. Kucsman A., Kapovits I., Parkanyi L. et al. // J. Mol. Struct. 1984. V. 125. P. 331.
91. Schleyer P.v.R., Jemmis E.D., Spitznagel G.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 6393.
92. Magnusson E. // Austral. J. Sci. Res. 1986. V. 39. P. 747.
93. *Bernardi F., Mangini A., Epiotis N.D. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 23. P. 7465.
94. Hoffman R., Radom L., Pople J.A. et al. // Ibid. 1972. V. 94. P. 6221.
95. Pross A., Radom L. // Austral. J. Chem. 1980. V. 33. P. 241.
96. Дьюар М. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977.
97. Pacansky J., Dupuis M. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 2095.
98. Delbecq F., Lefour J.M. // Tetrahedron Lett. 1983. P. 3613.
99. Schlegel H.B. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 4878.
100. Ford G.P., Raghavar K.S. // Tetrahedron. 1988. V. 44. P. 7489.
101. Kimmelma R. // Acta chem. scand. B. 1988. V. 42. P. 592.
102. Химия органических соединений серы / Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия, 1988.
103. Фролов Ю.Л. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск: Институт органической химии СО АН СССР, 1982.
104. Цветков Е.Н., Кабачник М.И. // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 177.
105. Ikuta S., Kebarle P. // Can. J. Chem. 1983. V. 61. P. 97.
106. Schmidt H., Schweig A., Mathey F., Muller G. // Tetrahedron. 1979. V. 31. P. 1287.
107. Schade C., Schleyer P.v.R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 1399.

108. *Levin C.C.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1975. V. 97. P. 5649.
109. *Gonbeau D., Pfister-Guillouzo G.* // *Can. J. Chem.* 1985. V. 63. P. 3242.
110. *Коркин А.А., Цветков Е.Н.* // *Журн. общ. химии.* 1987. Т. 57. С. 2155.
111. *Ikuta S., Kebarle P., Bancroff G.M. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 5899.
112. *Glidwell C., Thompson C.* // *J. Comput. Chem.* 1982. V. 3. P. 495.
113. *Воронков М.Г., Кашаев А.А., Зельбст Э.А. и др.* // *Докл. АН СССР.* 1979. Т. 147. С. 1147.
114. Кремнийорганические производные аминоспиртов / Под ред. Э.Я. Лукевич. Рига: Зинатне, 1987.
115. *Калихман И.Д., Банникова О.Б., Белоусова Л.И. и др.* // *Металлоорган. химия.* 1988. Т. 1. С. 683.
116. *Parkanyi L., Nagy J., Simon K.* // *Ibid.* 1975. V. 101. P. 11.
117. *Пестунович В.А., Сидоркин В.Ф., Догаев О.Б., Воронков М.Г.* // *Докл. АН СССР.* 1980. Т. 251. С. 1440.
118. *Лукевич Э.Я., Пудова О.А., Стуркович Р.Я.* Молекулярная структура кремнийорганических соединений. Рига: Зинатне, 1988.
119. *Коркин А.А., Аксинченко Н.А., Цветков Е.Н.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1988. С. 2061.
120. *Bettermann G., Schomburg D.S., Schmutzler R.* // *Phosphorus and Sulfur.* 1986. V. 28. P. 327.
121. *Holmes R.R.* // *J. Phys. Chem.* 1960. V. 64. P. 1295.
122. *Huber C.P., Carey P.R., Shi-Chuan Hsi et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 8263.
123. *Iwasaka et al.* // *Acta Crystallogr. C.* 1986. V. 42. P. 121; 124.
124. *Чернега А.Н., Коркин А.А., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т.* // *Журн. общ. химии.* 1989. Т. 58. С. 2045.
125. *Boys S.F.* // *Quantum Theory of Atoms, Molecules and Solid State* / Ed. P.O. Löwdin. N.Y.: Wiley-Intersci., 1967. P. 253.
126. *Тарасевич А.С., Болдескул И.Е., Кухарь В.П.* // *Успехи химии.* 1986. Т. 55. С. 1344.
127. *Марковский Л.Н., Романенко В.Д., Рубан А.В.* // *Химия ациклических соединений двухкоординированного фосфора.* Киев: Наук. думка, 1988.
128. *Jaquet R., Kurzelnigg W., Staemmler V.* // *Theor. chim. acta.* 1980. V. 54. P. 205.
129. *Schoeller W.W., Niemann J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 22.
130. *Schoeller W.W., Lerch C.* // *Inogr. Chem.* 1986. V. 25. P. 576.
131. *Streitwieser A., jr., Rajca A., McDowell R.S., Claser R.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 4184.
132. *Schmidt M.W., Truong P.N., Gordon M.S.* // *Ibid.* 1987. V. 109. P. 5217.
133. *Baldridge K.K., Boatz J.A., Koseki S., Gordon M.S.* // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1987. V. 38. P. 211.
134. *Sun H., Hrovat D.A., Borden W.T.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 5275.
135. *Davidson E.R.* // *Diradicales* / Ed. W.T. Borden. N.Y.: Wiley-Intersci., 1982. P. 73.
136. *Carter E.A., Goddard W.A. III* // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. P. 998.
137. *Trinquier G., Malrieu J.-P.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 5303.
138. *Krogh-Jespersen K.* // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 96. P. 1492.
139. *Raabe G., Michl J.* // *Chem. Rev.* 1985. V. 85. P. 419.
140. *Olbrich G.* // *Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 130. P. 115.
141. *Somasundran K., Amos R.D., Handy N.C.* // *Theor. chim. acta.* 1986. V. 70. P. 393.
142. *Korkin A.A.* // *Intern. J. Quant. Chem.* 1990. V. 38. P. 245.
143. *Чернега А.Н., Коркин А.А., Антипин М.Ю. и др.* // *Журн. общ. химии.* 1989. Т. 59. С. 2243.
144. *Mack H.-G., Steger B., Oberhammer H.* // *Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 129. P. 582.
145. *Frolov Yu.L., Shevchenko S.G., Voronkov M.E.* // *J. Organometal. Chem.* 1985. V. 292. P. 159.
146. *Карцев Г.Н., Клименко Н.М., Грабовская Ж.Е., Чабан Г.М.* // *Журн. структур. химии.* 1988. С. 126.
147. *Mayer I.* // *THEOCHEM.* 1987. V. 149. P. 81.
148. *Angyan J.G., Poirier R.A., Kucsman A., Csizmadia I.G.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 2237.
149. *Smeyers V.G., Randez J.J., Randez F.J. et al.* // *THEOCHEM.* 1988. V. 166. P. 141.
150. *Maouche Y., Briano M.C., Maouche B.* // *Ibid.* 1988. V. 166. P. 449.
151. *Read A.E., Weinhold F.* // *QCPE Bull.* 1985. V. 24. P. 2702.
152. *Read A.E., Weinhold F., Curtiss L.A.* // *Chem. Rev.* 1988. V. 88. P. 899.

153. Shaik S.S. // *Prog. Phys. Org. Chem.* 1985. V. 15. P. 197.  
 154. Sini G., Hiberty P.C., Shaik S.S. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989. P. 772.  
 155. Sini G., Ohanessian G., Hiberty Ph.C., Shaik S.S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 1407.  
 156. Volatron F. // *J. Mol. Struct.* 1989. V. 186. P. 167.  
 157. Hajdasz D.J., Squires R.R. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 3139.  
 158. Read A.E., Schleyer P.v.R. // *Chem. Phys. Lett.* 1987. V. 133. P. 553.  
 159. Marsden C.J. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989. 1356.  
 160. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975.  
 161. Schleyer P.v.R., Read A.E. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 4453.  
 162. McMaster B.N., Mrozer J., Smith V.H. // *Chem. Phys.* 1982. V. 73. P. 131.  
 163. Cardy H., Liotard D., Dargelos A., Pognet E. // *Ibid.* 1983. V. 77. P. 287.  
 164. Kaspar J., Smith H.V., McMaster B.N. // *Ibid.* 1985. V. 96. P. 81.  
 165. Kassab E., Elveth E.M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 1653.  
 166. Gangi R.A., Bader R.F.W. // *Chem. Phys. Lett.* 1971. V. 11. P. 216.  
 167. Niblaes K.S.E., Ross B.O., Siegbahn P.E.M. // *Chem. Phys.* 1977. V. 25. P. 207.  
 168. Morokuma K., Davis R.E. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 1060.  
 169. Niblaes K.S.E., Ross B.O., Siegbahn P.E.M. // *Chem. Phys.* 1977. V. 26. P. 59.  
 170. Berclez T., Geoffroy M., Lucken E.A.C. // *Chem. Phys. Lett.* 1975. V. 36. P. 677.  
 171. Symons M.C.R. // *Ibid.* 1976. V. 40. P. 226.  
 172. Eastland G.W., Symons M.C.R. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. II.* 1977. P. 2883.  
 173. Janssen R.A.J., Visser G.J., Buck H.M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 3429.  
 174. Clark T. // *J. Comput. Chem.* 1983. V. 4. P. 404.  
 175. Demolliens A., Eisenstein O., Hiberty P.C. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1989. V. 111. P. 5623.  
 176. Nguen M.T., Tae-Kyu Ha // *Chem. Phys.* 1989. V. 131. P. 245.

Институт физиологически активных веществ РАН,  
Черноголовка

**STEREOELECTRON EFFECTS IN THE MOLECULES OF SILICON,  
PHOSPHOROUS AND SULFUR. QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS  
AND THE QUALITATIVE ORBITAL MODELS**

***Korkin A.A.***

The results of non-empirical quantum-chemical calculations of silicon, phosphorous and sulfur compounds of various structures have been reviewed. The analysis of qualitative orbital models establishing interrelations between the electron distribution; structure and properties of molecules has been undertaken. The summarizing determination of stereoelectron effects has been presented.

The bibliography includes 176 references.