

УДК 542.128.1

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕРМОКАНОВ

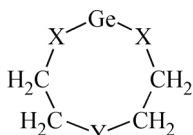
© 2010 Н.В. Алексеев*, Е.А. Чернышев

*ГНЦ РФ "Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений", Москва**Статья поступила 17 июня 2009 г.**С доработки — 28 июля 2009 г.*

С использованием программ "ПРИРОДА" (метод *giDFT*, функционал *BLYP*, базисный набор *hf.bas*) и *GAUSSIAN-98* (метод *HF*, базисный набор *6-311G(d,p)*) проведены расчеты пространственных и электронных структур ряда молекул — замещенных гермоканов с общей формулой $R,R'Ge(XCH_2CH_2)_2Y$ (где $X = C, O, S$, а $Y = N, O, S$). С использованием метода *AIM* вычислены топологические характеристики дативных связей $Ge—Y$ этих молекул. Анализ полученных данных показал, что вплоть до величин межатомных расстояний $Ge—Y \sim 2,7 \text{ \AA}$ эти связи можно рассматривать как связи промежуточного типа. При расстояниях $Ge—Y \sim 3,0 \text{ \AA}$ эти связи становятся ионными, так что основной вклад в связывание $Ge—Y$ вносит кулоновское взаимодействие разноименно заряженных атомов Ge и Y .

Ключевые слова: гермоканы, квантовая химия, метод *AIM*, топологический анализ.

Среди органических соединений германия с расширенной координационной сферой элемента наименее изучены гермоканы, в молекулах которых атом германия входит в состав восьмичленных циклов:



Гермоканы являются очень интересным классом соединений и с точки зрения теоретической органической химии, и как весьма перспективные биологически активные продукты [1, 2]. Но для успешного развития работ в области биологического и медицинского применения гермоканов необходимы сведения не только о пространственных, но и об электронных структурах их молекул, о природе связей германия, о характере межатомного внутримолекулярного взаимодействия $Ge...Y$, которое проявляется в этих молекулах и т.д. В современной литературе таких сведений, к сожалению, нет. Неэмпирических теоретических расчетов гермоканов и экспериментальных исследований распределения электронной плотности в их молекулах до сих пор не проводилось. Чтобы восполнить этот пробел, нами были предприняты расчеты электронных структур молекул гермоканов. Рассмотрены молекулы, у которых взаимодействие $Ge...Y$ проявляется вполне отчетливо и заметно влияет на их строение, и молекулы, где этот эффект ослаблен.

* E-mail: nalekseev1@rambler.ru

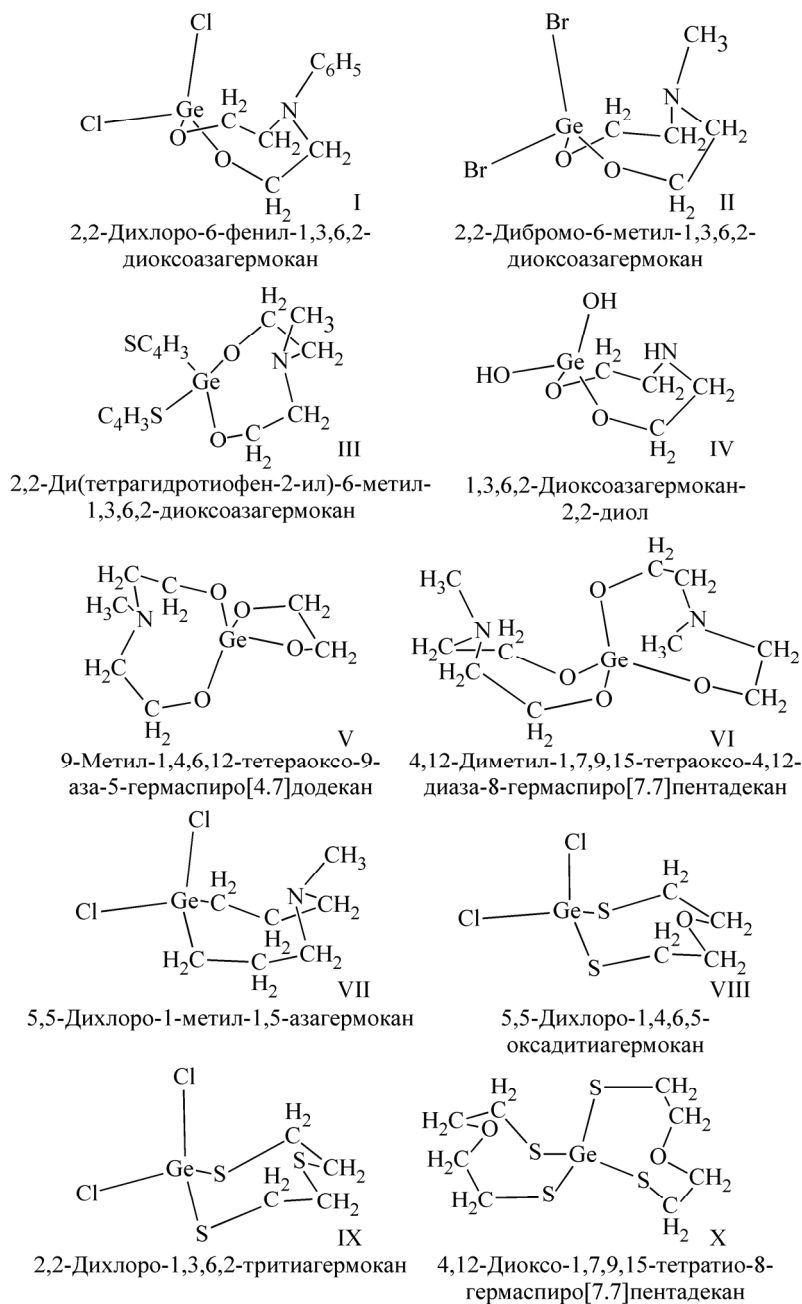


Рис. 1. Структура молекул исследованных соединений

Методами рентгеноструктурного анализа и ЯМР спектроскопии изучены соединения, у которых $X = C, O$ или S , а $Y = O, N$ или S . В молекулах этих соединений атом германия может входить в состав одного восьмичленного цикла (например, молекулы I—IV и VII—IX, рис. 1) или же быть узлом спироциклической системы (молекулы V, VI и X, см. рис. 1). Нами были исследованы электронные структуры молекул и того, и другого типа.

Прежде чем излагать результаты наших теоретических расчетов и рассматривать их соответствие с данными экспериментальных исследований, необходимо хотя бы вкратце упомянуть об основных особенностях строения молекул гермоканов.

У всех изученных молекул гермоканов формы восьмичленных циклов в кристаллах соответствуют конформации "искаженная ванна—ванна (BB-1)" со сближенными атомами Ge и Y.

При переходе от кристаллической фазы к состоянию свободной молекулы изменяются расстояния Ge—Y, величины валентных и торсионных углов, но формы циклов остаются неизменными.

К настоящему времени наиболее полно исследованы диоксоазогермоканы. Поэтому более или менее последовательное сопоставление структурных параметров можно провести только для этого класса соединений. Данных о строении молекул гермоканов с другими заместителями в восьмичленных кольцах (X = C, S, Y = O, S) пока еще слишком мало, чтобы на их основе можно было делать какие-то обобщения.

В кристаллах диоксоазогермоканов расстояния Ge—Y изменяются в пределах от 2,08 до 3,18 Å. Их величины в наибольшей степени зависят от природы заместителя у атома германия. Самое короткое расстояние Ge—N (2,080 Å) найдено в спироциклической молекуле 9-метил-3,3-дифенил-1,4,6,12-тетраоксо-9-аза-5-гермаспиро[4,7]додекан-2-она [3]. В аналогичной спироциклической молекуле, но без фенильных и карбонильного заместителей в пятичленном цикле, в 9-метил-1,4,6,12-тетраоксо-9-аза-5-гермаспиро[4,7]додекане (V) — это расстояние увеличено до 2,159 Å [4]. В молекуле с двумя гидроксильными группами у атома германия, 1,3,6,2-диоксоазагермокан-2,2-диоле (IV), оно равно 2,122 Å [5]. При замене гидроксильных групп у атома германия на тиофенильные это расстояние увеличивается до 2,446 Å (в молекуле 6-метил-2,2-ди(тиофен-2-ил)-1,3,6,2-диоксоазагермокана (III) [6]). А в 2,2-дифлуоренил-6-метил-1,3,6,2-гермокане оно равно 2,739 Å [7]. В спироциклической молекуле 4,12-дифенил-1,7,9,15-тетраоксо-4,12-диаза-8-гермаспиро[7,7]пентадекана, где атом германия объединяет два диоксоазагермокановых цикла с фенильными группами у атомов азота, средняя величина расстояния Ge—N в двух независимых молекулах равна 2,911 Å [8]. Самое большое расстояние в ряду дигерманийзамещенных диоксоазагермоканов (3,182 Å) найдено в 2,2-диметил-6-фенил-1,3,6,2-диоксоазагермокане [7]. Но если в этой молекуле заменить метильные группы у Ge атомами хлора или брома, то расстояния Ge—N уменьшаются до 2,182 и 2,201 Å соответственно (молекулах 2,2-дихлоро-6-фенил-1,3,6,2-диоксоазагермокана (I) и 2,2-дибромо-6-фенил-1,3,6,2-диоксоазагермокана [7]).

Изменение природы заместителей у атома азота не оказывает такого же сильного влияния на расстояния Ge—N. Так, в 2,2-дибромо-6-метил-1,3,6,2-диоксоазагермокане (II) [9] и в аналогичной молекуле с фенильным заместителем у атома азота [7] эти расстояния близки друг к другу — 2,167 и 2,202 Å. Более детально проследить эту зависимость, к сожалению, невозможно из-за недостатка экспериментальных данных.

Молекулы оксидитиогермоканов и тритиогермоканов в кристаллах имеют конформации того же типа, что и молекулы диоксоазагермоканов со сближенными атомами Ge и Y. Расстояние между этими атомами в молекуле 2,2-дихлоро-1,3,6,2-дитиаоксогермокана (VIII) равно 2,374 Å [10], а в молекуле 2,2-дихлоро-1,3,6,2-тритагермокана (IX) — 3,006 Å [11]. В спироциклической молекуле 4,12-диоксо-1,7,9,15-тетратио-8-гермаспиро[7,7]пентадекана (X) расстояние Ge—O равно 2,963 Å [12].

Координационные полиэдры атомов германия в молекулах гермоканов имеют форму искаженной тригональной бипирамиды. Аксиальные положения занимают атом Y и атом одного из заместителей у Ge, а экваториальные положения — атомы X и атом второго заместителя у Ge. Сам Ge приподнят над плоскостью, в которой расположены экваториальные атомы, и смещен в сторону аксиального заместителя. Чем меньше расстояние Ge—Y, тем меньше это смещение. Так, в молекуле 9-метил-1,4,6,12-тетраоксо-9-аза-5-гермаспиро[4,7]додекана ($R_{\text{Ge—N}} = 2,159 \text{ Å}$) оно равно 0,134 Å, а в 2,2-диметил-6-фенил-1,3,6,2-диоксоазагермокане ($R_{\text{Ge—N}} = 3,182 \text{ Å}$) — 0,414 Å. Такой же тип координации атома Ge реализуется и в молекулах оксидитиогермоканов и тритиогермоканов.

В молекулах с сильными трансаннулярными взаимодействиями Ge...Y аксиальные связи германия длиннее таковых же экваториальных. Так, в 1,3,6,2-диоксоазагермокан-2,2-диоле (расстояние Ge—N 2,122 Å) аксиальная связь Ge—OH равна 1,794(2) Å, а соответствующая экваториальная — 1,762(2) Å. По мере ослабления этих взаимодействий и увеличения расстояний Ge—Y различия в длинах экваториальных и аксиальных связей уменьшаются. В 2,2-диметил-6-фенил-1,3,6,2-диоксоазагермокане (молекуле с самым большим расстоянием Ge—N 3,182 Å)

экваториальная и аксиальная связи Ge—CH₃ равны друг другу (1,925 и 1,924 Å). В спироциклических системах такого различия не наблюдается. Длины одностипных экваториальных и аксиальных связей близки друг другу независимо от величины расстояния Ge—Y.

Оптимизация структур молекул проведена методом *riDFT* (функционал *BLYP*, базисный набор *hf.bas*) с использованием программы "ПРИРОДА" [13]. К сожалению, с помощью этой программы невозможно получить все характеристики критических точек связей. Поэтому для расчетов волновых функций и топологических характеристик распределения электронной плотности (в приближении *HF/6-311G(d,p)*) использовали программный комплекс *GAUSSIAN-98* [14]. Для визуализации молекулярных графов, распределения электронной плотности, критических точек и лапласиана электронной плотности использовали программу *AIMPAC* [15].

В табл. 1 представлены вычисленные и экспериментальные величины структурных параметров координационных полиэдров атомов Ge исследованных молекул. Как видно из приведенных там данных, за исключением расстояний Ge—Y, результаты теоретических расчетов хорошо согласуются с данными рентгеноструктурных исследований. Среднеквадратичное расхождение вычисленных и экспериментальных величин длин связей ~0,03 Å, а валентных углов ~2,5°.

Расхождения между экспериментальными и вычисленными величинами межатомных расстояний Ge—Y являются не столько результатом несовершенства выбранного нами вычислительного метода, сколько отражением процессов изменения структур исследованных молекул, происходящих при переходе от кристаллической фазы к состоянию "свободной молекулы". Связи Ge—Y в рассматриваемых молекулах, скорее всего, подобны связям Si—N и Ge—N в молекулах силатранов и герматранов. При переходе от кристаллического состояния к газовой фазе такого рода связи в большей или меньшей степени ослабевают. Из-за этого ослабления межатомные расстояния Si—N и Ge—N в молекулах силатранов и герматранов в газовой фазе увеличены по сравнению с аналогичными расстояниями в кристаллах на ~0,2—0,3 Å [16, 21]. В рассматриваемых нами молекулах, по-видимому, тоже должно происходить нечто подобное — при переходе от кристаллической фазы к состоянию "свободной молекулы" (для которого справедливы наши расчеты) расстояния Ge—Y должны увеличиваться. Как видно из данных табл. 1, результаты наших вычислений вполне согласуются с этими соображениями.

В табл. 2 представлены топологические характеристики связей Ge—Y исследованных молекул. Как видно из приведенных там данных, у всех молекул на поверхности $\rho(\mathbf{r})$ (функции, описывающей распределение электронной плотности) между атомами Ge и Y в интервале расстояний Ge—Y 2,216—3,248 Å фиксируются критические точки типа (3, -1) с координатами \mathbf{r}_c , в которых градиент $\rho(\mathbf{r})$ равен нулю. Наличие таких точек является необходимым условием существования межатомной связи. Но у молекулы 2,2-диметил-6-фенил-1,3,6,2-диоксоазагермокана с расстоянием Ge—Y 3,346 Å (в свободной молекуле) критическая точка такого типа в межатомном пространстве Ge...N уже не фиксируется, и, следовательно, связи между атомами Ge и N там не существует.

Свойства межатомной поверхности $\rho(\mathbf{r})$ и соответствующей ей межатомной связи определяются действием двух процессов:

- сжатием электронной плотности перпендикулярно направлению линии связи, что приводит к увеличению ее концентрации в межатомном пространстве;
- расширением электронной плотности в сторону от поверхности и концентрации ее в околоатомных пространствах атомов, между которыми образовалась связь.

Знак лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ в критической точке и его величина определяют, какой из этих двух факторов преобладает. В областях, где $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ отрицателен, электронная плотность более прочно связана и сжата по сравнению с ее средним распределением, а в областях с положительными величинами лапласиана она разрежена.

В исследованных молекулах величины лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ в критических точках (3, -1) связей Ge—Y положительны, а отношения собственных значений гессиана $\rho(\mathbf{r}_c)$ $|\lambda_1|/\lambda_3$ в этих точках меньше единицы. И чем больше расстояние Ge—Y, тем меньше

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и вычисленные величины структурных параметров координационных полиэдров атома германия в исследованных молекулах гермоканов

Соединение I [7]				Соединение V [4]				
Межатомные расстояния, Å				Межатомные расстояния, Å				
Ge—Cl _{акс}	Ge—Cl _{эkv}	Ge—O	Ge—N	Ge—O	Ge—O _(акс)	Ge—O _{эkv}	Ge—N	
2,218(2) (2,173)	2,165(2) (2,169)	1,774(3) (1,784)	2,201(5) (2,391)	1,778(4) (1,794)	1,808(2) (1,803)	1,794(3) (1,799)	2,159(5) (2,264)	
Валентные углы, град.				Валентные углы, град.				
Cl _{акс} —Ge—Cl _{эkv}	O—Ge—O	Cl _{акс} —Ge—N	O _{акс} —Ge—O _{эkv}	O _{цикл} —Ge—O _{цикл}	O _{акс} —Ge—N			
95,6(0,3) (99,9)	122,8(0,4) (122,2)	171,8(1,1) (171,6)	91,6(0,2) (91,8)	118,1(0,3) (117,0)	178,6(0,4) (176,9)			
Соединение II [9]				Соединение VI [8]				
Межатомные расстояния, Å				Межатомные расстояния, Å				
Ge—O	Ge—Br _{акс}	Ge—Br _{эkv}	Ge—N	Ge—O _{цикл}	Ge—O _{цикл}	Ge—N		
1,786(3) (1,824)	2,415(2) (2,382)	3,322(2) (2,367)	2,167(4) (2,453)	1,833(3) (1,808)	1,821(3) (1,798)	2,307(4) (2,537)		
Валентные углы, град.				Валентные углы, град.				
Br—Ge—Br	O—Ge—O	Br—Ge—N	O _{цикл} —Ge—O _{цикл}	O _{цикл} —Ge—O	O—Ge—N			
95,3(0,3) (100,2)	124,3(0,3) (122,2)	179,3(0,5) (170,3)	103,5(0,2) _{ср} (107,9) _{ср}	93,1(0,2) _{ср} (98,4) _{ср}	174,9(0,3) _{ср} (170,4) _{ср}			
Соединение III [6]				Соединение VII [6]				
Межатомные расстояния, Å				Межатомные расстояния, Å				
Ge—C _{акс}	Ge—C _{эkv}	Ge—O	Ge—N	Ge—C	Ge—Cl _{акс}	Ge—Cl _{эkv}	Ge—N	
1,954(3) (1,946)	1,913(3) (1,940)	1,783(4) (1,804)	2,446(8) (2,575)	1,935(3) (1,967)	2,321(2) (2,238)	2,185(2) (2,190)	2,383(5) (2,551)	
Валентные углы, град.				Валентные углы, град.				
C _{акс} —Ge—C _{эkv}	O—Ge—O	C _{акс} —Ge—N	Cl _{акс} —Ge—Cl _{эkv}	C—Ge—C	Cl _{акс} —Ge—N			
107,0(0,3) (111,6)	130,0(0,5) (130,4)	162,1(1,3) (158,6)	92,7(0,2) (99,2)	127,9(0,3) (125,6)	178,6(0,6) (174,1)			
Соединение IV [5]				Соединение VIII [10]				
Межатомные расстояния, Å				Межатомные расстояния, Å				
Ge—O	Ge—OH _{акс}	Ge—OH _{эkv}	Ge—N	Ge—S	Ge—Cl _{акс}	Ge—Cl _{эkv}	Ge—O	
1,793(4) (1,840)	1,794(3) (1,818)	1,762(3) (1,813)	2,122(5) (2,253)	2,183(3) _{ср} (2,221)	2,212(2) (2,182)	2,178(3) (2,171)	2,355(4) (2,592)	
Валентные углы, град.				Валентные углы, град.				
OH—Ge—OH	O—Ge—O	OH—Ge—N	Cl _{акс} —Ge—Cl _{эkv}	S—Ge—S	Cl _{акс} —Ge—O			
96,7(0,4) (99,3)	117,9(0,3) (119,2)	177,9(0,5) (178,6)	101,0(0,2) (106,4)	130,7(0,4) (127,3)	176,4(0,5) (170,0)			
Соединение IX [11]				Соединение X [12]				
Межатомные расстояния, Å				Межатомные расстояния, Å				
Ge—S	Ge—Cl _{акс}	Ge—Cl _{эkv}	Ge—S	Ge—S _{цикл}	Ge—S _{цикл}	Ge—S _{цикл}	Ge—S _{цикл}	Ge—O
2,192(2) _{ср} (2,222)	2,208(3) (2,176)	2,149(3) (2,166)	3,006(5) (3,248)	2,218(3) (2,245)	2,217(3) (2,245)	2,219(3) (2,245)	2,218(3) (2,245)	2,958(5) (2,973)
Валентные углы, град.				Валентные углы, град.				
Cl _{акс} —Ge—Cl _{эkv}	S—Ge—S	Cl _{акс} —Ge—S	S _{цикл} —Ge—S _{цикл}	S _{цикл} —Ge—S _{цикл}	S—Ge—O			
97,8(0,3) (102,4)	120,8(0,4) (116,9)	178,9(0,5) (177,3)	113,5(0,3) (113,4)	108,1(0,3) (108,9)	169,0(0,5) (168,1)			

В скобках приведены вычисленные величины структурных параметров.

Т а б л и ц а 2

Топологические характеристики связей германия в исследованных молекулах гермоканов

Молекула	Связь	Длина связи, Å _{валент}	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	Эллиптичность	Собственные значения гессиана $\rho(r_c)$				Вклад кинетической энергии		Плотность потенциальной энергии $V^c(r)$	Локальная плотность энергии $E^c(r)$
						λ_1	λ_2	λ_3	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$G(r_c)$	$G(r_c)/\rho(r_c)$		
I	Ge—N	2,391	0,0441	0,0973	0,1136	-0,0401	-0,0360	0,1735	0,2311	0,0338	0,7665	-0,043	-0,009
II	Ge—N	2,398	0,0403	0,0813	0,0959	-0,0352	-0,0352	0,1487	0,2367	0,0280	0,6948	-0,036	-0,008
III	Ge—N	2,575	0,0294	0,0662	0,2900	-0,0227	-0,0176	0,1067	0,2127	0,0200	0,6803	-0,023	-0,003
IV	Ge—N	2,216	0,0577	0,1274	0,0319	-0,0604	-0,0585	0,2463	0,2452	0,0489	0,8475	-0,066	-0,017
V	Ge—N	2,264	0,0505	0,1088	0,0603	-0,0505	-0,0476	0,2070	0,2440	0,0403	0,7980	-0,053	-0,013
VI	Ge—N	2,537	0,0311	0,0710	0,1401	-0,0241	-0,0212	0,1163	0,2072	0,0217	0,6977	-0,026	-0,004
VII	Ge—N	2,551	0,0275	0,0678	0,5119	-0,0214	-0,0141	0,1033	0,2071	0,0192	0,6982	-0,021	-0,002
VIII	Ge—O	2,592	0,0209	0,0596	0,5088	-0,0140	-0,0093	0,0828	0,1690	0,0156	0,7461	-0,016	-0,006
IX	Ge—S	3,248	0,0151	0,0313	0,4575	-0,0075	-0,0052	0,0440	0,1704	0,0081	0,5364	-0,008	~0,0
X	Ge—O	2,972	0,0118	0,0349	1,2492	-0,0061	-0,0027	0,0436	0,1400	0,0084	0,7119	-0,008	~0,0

Примечание. За исключением межатомных расстояний Ge—Y, все остальные величины приведены в атомных единицах.

величина этого отношения. Таким образом, можно констатировать, что для связей Ge—Y в рассматриваемых соединениях характерен отток электронной плотности от межатомных поверхностей в околоатомные области атомов Ge и X. Это хорошо видно на контурной карте распределения лапласиана электронной плотности молекулы 5,5-дихлоро-1-метил-1,5-азагермокана (плоскость сечения проведена через атомы германия, хлора и азота) (рис. 2). Атом германия со всех сторон окружен областями пониженной электронной плотности. Электронные облака атомов, связанных с ним валентными связями, в большей или меньшей степени деформированы. В сторону атома Ge тянутся отчетливо выраженные "языки" повышенной электронной плотности. Это происходит потому, что во всех своих соединениях германий является донором электронов и имеет высокий положительный заряд, под действием которого и происходит деформация валентных электронных облаков соседних атомов в направлении, обратном переносу заряда.

Для классификации типа связи существенное значение имеет величина отношения кинетической энергии к электронному заряду $G(r_c)/\rho(r_c)$. Она менее 0,3—0,4 для ковалентных связей и близка к единице или больше ее для связей атомов с "закрытыми оболочками". Из данных табл. 2 видно, что в рассмотренных молекулах отношения $G(r_c)/\rho(r_c)$ имеют величины ~0,7—0,8, что характерно для связей между атомами с "закрытыми оболочками". Единственное исключение наблюдается для молекулы IX с расстоянием Ge—X 3,248 Å. Но это, по-видимому, обусловлено тем, что при таких больших расстояниях определение критической точки (3, -1) и ее параметров в рамках используемых вычислительных процедур уже не

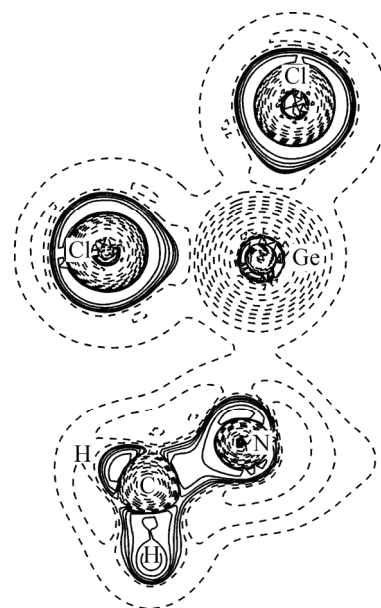


Рис. 2. Распределение лапласиана электронной плотности в молекуле VII.

Сплошными линиями выделены области локальной концентрации электронной плотности, штриховыми — области локального разрежения электронной плотности

Энергии связей Ge—Y в исследованных молекулах

Молекула	Связь	Длина связи, Å _{выч}	Плотность потенциальной энергии $V^c(r)$, ат. ед.	Энергия связи Ge...Y, ккал/моль
I	Ge—N	2,391	-0,0432	-13,5
II	Ge—N	2,398	-0,0357	-11,2
III	Ge—N	2,575	-0,0234	-7,3
IV	Ge—N	2,216	-0,0659	-20,7
V	Ge—N	2,264	-0,0534	-16,7
VI	Ge—N	2,537	-0,0256	-8,0
VII	Ge—N	2,551	-0,0214	-6,7
VIII	Ge—O	2,592	-0,0163	-5,1
IX	Ge—S	3,248	-0,0084	-2,6
X	Ge—O	2,972	-0,0081	-2,5

вполне достоверно. Выше уже отмечалось, что у молекулы 2,2-диметил-6-фенил-1,3,6,2-диоксоазагермокана с расстоянием Ge—Y 3,346 Å (в свободной молекуле) критической точки такого типа в межатомном пространстве Ge...N вообще не фиксируется.

Величины плотностей потенциальной энергии $V^c(r)$ и локальной плотностей энергии $E^c(r)$ изменяются симбатно с изменением длин связей Ge—Y, достигая наибольших величин там, где последние равны $\sim 2,2$ Å, и уменьшаясь почти до нуля при $R_{\text{Ge—Y}} \sim 3,0$ Å.

Локальная плотность энергии $E^c(r_c)$ в критической точке (3, -1), наряду с характеристиками лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(r_c)$, имеет существенное значение для классификации типа связи. У ковалентных связей $\nabla^2\rho(r_c)$ и $E^c(r_c)$ в критических точках (3, -1) отрицательны. У ионных и ван-дер-ваальсовых связей обе эти величины положительны. Наконец, у связей, которые нельзя отнести ни к первому, ни ко второму предельному типу, $\nabla^2\rho(r_c) > 0$ и $E^c(r_c) < 0$. По классификации Р. Бейдера это так называемые "промежуточные связи" [17]. Как видно из данных табл. 2, для связей Ge—Y исследованных молекул I—VIII условие $\nabla^2\rho(r_c) > 0$ и $E^c(r_c) < 0$ выполняется. Поэтому мы можем отнести эти связи к связям "промежуточного" типа. В молекулах IX и X, где расстояния Ge—Y достигают наибольших величин в ряду исследованных молекул, в критических точках (3, -1) рассматриваемых связей $\nabla^2\rho(r_c) > 0$ и $E^c(r_c) \approx 0$. Скорее всего, это уже ионные связи.

Как было показано в работах [18, 19], энергию слабых связей "промежуточного" типа и ионных связей можно оценить с помощью следующей корреляционной формулы:

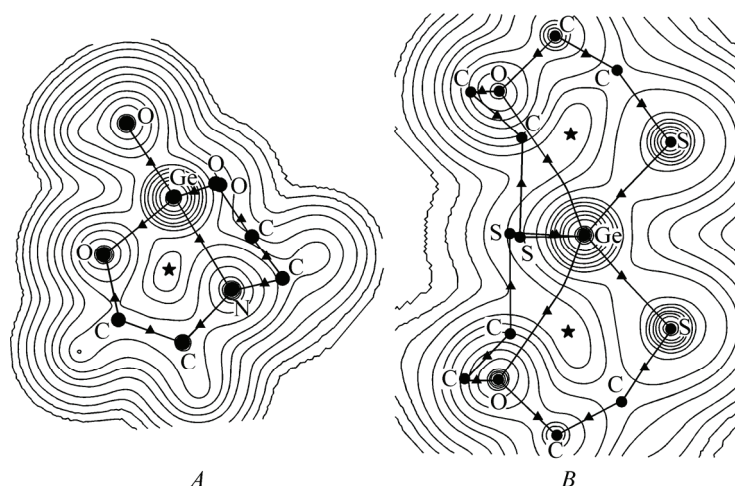
$$E_{\text{A—B}} \approx 1 / 2V^c(r). \quad (1)$$

Здесь $E_{\text{A—B}}$ — энергия связи, а $V^c(r)$ — плотность потенциальной энергии в критической точке (3, -1) этой связи. В табл. 3 приведены величины энергий связей Ge—Y в исследованных соединениях, вычисленные с использованием этой формулы. Из полученных данных видно, что энергии связей Ge—N изменяются в диапазоне от -20,7 до -6,7 ккал/моль. Эти величины близки к тем, которые получаются с использованием того же уравнения (1) для энергий связей Ge—N в замещенных герматранах (от -18 до -11 ккал/моль)*. В замещенных силатранах величины энергий связей Si—N равны -10...-20 ккал/моль [21]. Таким образом, полученные нами величины энергий характерны для донорно-акцепторных связей Э—N, при образовании которых происходит расширение координационных полиэдров Ge и Si.

В ряду исследованных молекул связи Ge—O и Ge—S являются самыми длинными и самыми слабыми. В особенности это относится к связям в молекулах IX и X, энергии которых сопоставимы с энергиями тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке.

* В расчетах использованы данные, приведенные в работе [20].

Рис. 3. Распределение электронной плотности, молекулярные графы, критические точки связей (черные треугольники) и циклов (черные звезды) молекул IV(A) и X(B)



У молекул III, VII—X с расстояниями $\text{Ge—Y} \geq 2,5 \text{ \AA}$ критические точки этих связей имеют большие величины так называемой "эллиптичности". Из самых общих соображений следует, что электронная плотность вдоль линии связи достигает минимальной величины в критической точке $(3, -1)$. Поэтому кривизна вдоль этого направления (собственное значение матрицы Гессе ρ в $r_c - \lambda_3$) всегда положительна. Но поскольку электронная плотность на межатомной поверхности максимальна именно в критической точке, две другие кривизны вдоль направлений, перпендикулярных линии связи (два других собственных значения матрицы Гессе ρ в $r_c - \lambda_1$ и λ_2), отрицательны. Если распределение электронной плотности вдоль линии связи обладает цилиндрической симметрией, то λ_1 и λ_2 близки друг другу. Но если электронная плотность накапливается преимущественно в какой-либо плоскости вдоль линии связи (как, например, в случае π -связи), то λ_1 и λ_2 могут быть и не равны друг другу. Величину $\varepsilon = [\lambda_1/\lambda_2 - 1]$ принято называть "параметром эллиптичности" связи [17]. Циклическая структура, имеющая связь с повышенным значением эллиптичности критической точки $(3, -1)$, потенциально нестабильна. Линия этой связи в большей или меньшей степени изогнута, а критические точки $(3, +1)$ цикла и $(3, -1)$ связи приближены друг к другу. На рис. 3 (A и B) приведены карты распределения электронной плотности молекул IV и X, молекулярные графы, критические точки связей $(3, -1)$ и критические точки $(3, +1)$ восьмичленных циклов.

В молекуле IV изгиб линии связи Ge—N почти незаметен и критические точки $(3, -1)$ связи и $(3, +1)$ цикла расположены далеко друг от друга. Электронная плотность в критической точке $(3, -1)$ почти вдвое выше электронной плотности в критической точке $(3, +1)$ цикла. В молекуле X линия связи Ge—O изогнута очень сильно, а критические точки $(3, -1)$ связи и $(3, +1)$ цикла сближены друг с другом. Электронные плотности в той и другой точке примерно равны. В распределении электронной плотности образовалось нечто подобное плоскодонному "желобу", в котором лежат эти точки.

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

1. Несмотря на то, что в исследованных молекулах межатомные расстояния Ge—Y изменяются в очень широких пределах — от 2,216 до 3,248 \AA , — у всех молекул на межатомных поверхностях Ge—Y существуют критические точки типа $(3, -1)$, что является необходимым условием существования связи Ge—Y .

2. Анализ основных топологических характеристик связей Ge—Y позволяет заключить, что вплоть до величин межатомных расстояний $\text{Ge—Y} \sim 2,7 \text{ \AA}$ эти связи можно рассматривать как связи "промежуточного" типа. При расстояниях $\text{Ge—Y} \sim 3,0 \text{ \AA}$ эти связи становятся ионными.

3. Энергии связей Ge—N в исследованных соединениях (от $-20,7$ до $-6,7$ ккал/моль) близки к тем величинам, которые характерны для связей Ge—N и Si—N в герматранах и силатранах.

4. У молекул с расстояниями $\text{Ge}-\text{Y} \geq 2,5 \text{ \AA}$ критические точки связей $\text{Ge}-\text{N}$, $\text{Ge}-\text{O}$ и $\text{Ge}-\text{S}$ имеют большие величины так называемой "эллиптичности", а линии молекулярного графа, соединяющие атомы Ge и Y, более или менее изогнуты. По мере увеличения расстояния $\text{Ge}-\text{Y}$ прогибы связевых линий и эллиптичность критических точек возрастают.

В заключение авторы статьи хотели бы выразить благодарность проф. Ю.А. Устынюку и к.х.н. И.П. Глоризову (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за предоставление версии программы "ПРИРОДА", адаптированной для параллельных вычислений; руководству и сотрудникам Межведомственного суперкомпьютерного центра за предоставление возможности использования вычислительных ресурсов центра; к.х.н. З.А. Стариковой (ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова) за предоставление возможности использования последней версии Кембриджского банка структурных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукевиц Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.В., Миронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. – Рига: Зинатне, 1990.
2. Lukevics E.Ya., Germane S., Ignatovich L.V. // *Appl. Organomet. Chem.* – 1992. – **6**. – P. 543.
3. Deng-Hai Chen, Hung-Cheh Chiang // *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*. – 1993. – **40**. – P. 373 – 376.
4. Гуркова С.Н., Гусев А.И., Алексеев Н.В. и др. // *Журн. структур. химии*. – 1990. – **31**. – С. 158 – 162.
5. Hung-Cheh Chiang, Su-Mi Lin, Chuen-Her Ueng // *Acta Crystallogr., C: Cryst. Struct. Commun.* – 1992. – **48**. – P. 991 – 994.
6. Lukevics E., Belyakov S., Pudova O. // *J. Organomet. Chem.* – 1996. – **523**. – P. 41 – 46.
7. Lermontova E.Kh., Selina A.A., Karlov S.S. et al. // *Ibid.* – 2006. – **691**. – P. 5710 – 5715.
8. Karlov S.S., Lermontova E.Kh., Zabalov M.V. et al. // *Inorg. Chem.* – 2005. – **44**. – P. 4879 – 4886.
9. Karlov S.S., Yakubova E.Kh., Gauchenova E.V. et al. // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 2003. – **58**. – P. 1165 – 1169.
10. Drager M. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1976. – **423**. – P. 53 – 60.
11. Drager M. // *Chem. Ber.* – 1975. – **108**. – P. 1723 – 1726.
12. Deng-Hai Chen, Hung-Cheh Chiang, Chuen-Her Ueng // *Inorg. Chim. Acta.* – 1993. – **208**. – P. 99 – 104.
13. Лайков Д.Н. Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач: Дис. ... канд. хим. наук / Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. – М., 2000.
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Johnson B.G., Robb M.A., Cheeseman J.R., Keith T., Petersson G.A., Montgomery J.A., Raghavachari K., Al-Laham M.A., Zakrzewski V.G., Ortiz J.V., Foresman J.B., Cioslowski J., Stefanov B.B., Nanayakkara A., Challacombe M., Peng C.Y., Ayala P.Y., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Replogle E.S., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Binkley J.S., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.P., Head-Gordon M., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 98W, Rev A.8; Gaussian, Inc. – Pittsburgh, PA, 1998.
15. Biegler-König F.W., Bader R.F.W. // *J. Comput. Chem.* – 1982. – **3**. – P. 317 – 324.
16. Anglada J.M., Bo C., Bofill J.M., Crehuet R. et al. // *Organometal.* – 1999. – **18**. – P. 5584 – 5593.
17. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001.
18. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – **285**. – P. 170 – 173.
19. Abramov Yu.A. // *Acta Crystallogr.* – 1997. – **A53**. – P. 264 – 266.
20. Алексеев Н.В., Князев С.П., Чернышев Е.А. // *Журн. структур. химии*. – 2005. – **46**. – С. 399 – 404.
21. Корлюков А.А. Электронное строение соединений III–V групп с расширенной координацией по данным рентгенодифракционных исследований и квантово-химических расчетов: Дис. ... канд. хим. наук / ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова. – М., 2003.