

УДК 542.128.1

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЕЙ
ГЕРМАНИЙ—ЗАМЕСТИТЕЛЬ В СОЕДИНЕНИЯХ
ТРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ГЕРМАНИЯ**

© 2008 Н.В. Алексеев*, Е.А. Чернышев

*ГНЦ РФ "Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений", Москва**Статья поступила 7 декабря 2007 г.**С доработки — 5 февраля 2008 г.*

Методом DFT (программный комплекс Gaussian-98, функционал B3LYP, базисный набор 6-311G(d,p)) проведены расчеты пространственных и электронных структур ряда молекул, в которых атом германия имеет три заместителя (трехкоординированный германий). С использованием методов NBO и AIM определены основные характеристики связей Ge—X в этих молекулах. Показано, что связи Ge—X являются ослабленными связями "промежуточного" типа. Вычислены энергии этих связей.

Ключевые слова: квантовая химия, метод NBO, метод AIM, соединения трехкоординированного германия.

Количество заместителей у атома германия в германийорганических соединениях может изменяться от двух до шести. До последнего времени внимание исследователей, работающих в области синтетической и теоретической органической химии германия, чаще всего привлекали соединения, в молекулах которых атом Ge связан с двумя или пятью-шестью заместителями. Первые исследования кристаллических и молекулярных структур соединений трехкоординированного германия были проведены еще в начале 70-х гг. прошлого века [1, 2]. А в последнем выпуске Кембриджского банка структурных данных [3] имеются сведения уже о 185 структурах молекул, в которых атом германия имеет по три заместителя. Кроме того, там же помещены данные о 32 молекулах, содержащих структурные фрагменты $RR'Ge=R''$, в которых атом германия также связан с тремя заместителями. Подавляющее большинство работ выполнено в течение последних 10—12 лет.

Неэмпирических теоретических расчетов распределения электронной плотности в этих молекулах и топологических характеристик связей германий—заместитель никогда не проводилось. Между тем, данные такого рода представляют большой интерес для исследователей, работающих в области химии германийорганических соединений. Поэтому нами было предпринято настоящее исследование электронных структур ряда соединений трехкоординированного германия с различными заместителями у атома Ge (рис. 1).

Расчеты структур молекул и волновых функций выполнены с использованием программного комплекса GAUSSIAN-98 [4]. Оптимизацию структур молекул проводили методом DFT (функционал B3LYP, базисный набор 6-311G(d,p)), расчеты волновых функций и топологических характеристик распределения электронной плотности выполнены в приближении HF/6-311G(d,p). Для визуализации молекулярных графов, распределения электронной плотности, критических точек и лапласиана электронной плотности использовали программу AIMPAC [5].

* E-mail: nalekseev1@rambler.ru

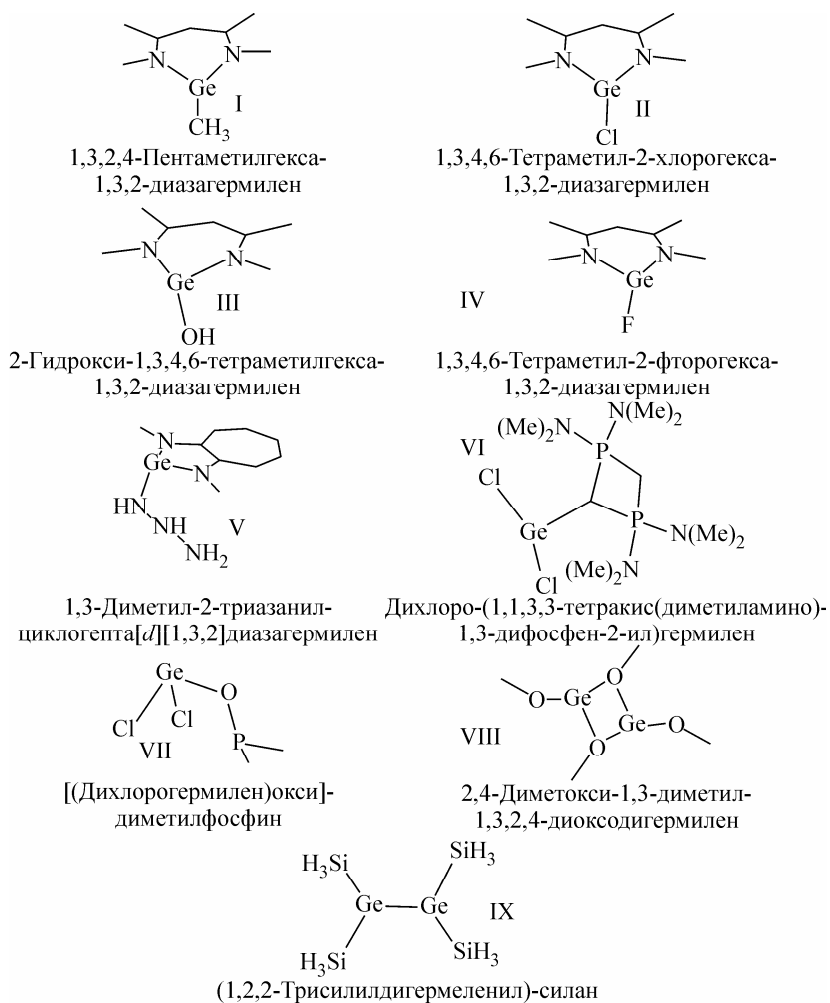


Рис. 1. Структура молекул исследованных соединений

Прежде чем излагать результаты наших теоретических расчетов и рассматривать их соответствие с данными экспериментальных определений, необходимо хотя бы вкратце упомянуть об основных особенностях строения молекул трехкоординированного германия. В табл. 1 приведены усредненные значения структурных параметров координационного полиэдра германия

Т а б л и ц а 1

Усредненные экспериментальные величины межатомных расстояний
и валентных углов в соединениях трехкоординированного германия

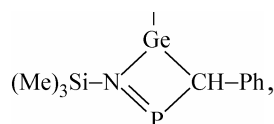
Межатомное расстояние, Å					
Ge—C 2,043±0,067 (1,96)*	Ge—N 1,992±0,107 (1,84)*	Ge—Cl 2,311±0,035 (2,15)*	Ge—P 2,450±0,051 (2,29)*	Ge—S 2,346±0,095 (2,20)*	Ge—Si 2,421±0,050 (2,34)*
Валентный угол, град.					
C—Ge—C 96,12±18,30	N—Ge—N 90,14±9,43	Cl—Ge—Cl 96,11±1,08	P—Ge—P 95,02±7,32	S—Ge—S 92,00±6,98	Si—Ge—Si 106,70±9,12

* Величины вычислены с использованием модифицированного уравнения Стивенсона—Шомейкера.

в этих молекулах. Они были получены нами в результате статистической обработки величин межатомных расстояний и валентных углов, имеющих в Кембриджском банке структурных данных на конец 2007 г. [3].

В большинстве исследованных молекул координационный полиэдр германия представляет собою тригональную пирамиду. Валентные углы $X-Ge-X$, в среднем, меньше тетраэдрических. Но в то же время известны соединения, в молекулах которых величины этих углов сильно отличаются от средних значений. Например, в молекуле трис[ди-*трет*-бутил(метил)-силил]германила [6] атом Ge имеет плоскую конфигурацию связей и валентные углы $Si-Ge-Si \cong 120^\circ$. С другой стороны, в молекуле [(1,2,3,4,5-пентаметил-6-гермибицикло[3.1.0]гекса-6-лен)-силилметил]-силана валентный угол $C-Ge-C$ в трехчленном цикле $\underline{C-Ge-C}$ равен 37° [7].

Углы $X'-Ge-X''$ могут сильно отличаться друг от друга. Их величины зависят не только от характера связей германий—заместитель, но и от структурных факторов. Например, от того, входит ли атом германия в состав цикла или является фрагментом ациклической системы. Это хорошо видно на примере углов $C-Ge-N$. В последнем выпуске Кембриджского банка структурных данных [3] имеются сведения о 31 молекуле с такими валентными углами. Анализ экспериментальных данных показывает, что в соединениях трехкоординированного германия углы $C-Ge-N$ имеют значения от 76 до 123° . Но предельные величины наблюдаются только в двух случаях. В молекуле 2,4-бис((2-пиридил)-2,4-бис(трисилиламино)диизопропилфосфоран)-1,3-дигермадициклобутана [8] с углом $C-Ge-N$, равным $76,1^\circ$, атом германия входит в состав четырехчленного цикла:



а в молекуле 1,3-бис(триметилсилил)-2,4-бис(2,6-бис(2,6-ди-изопропилфенил)-фенил)-1,3-2,4-диазидгерметидина [9] с углом $C-Ge-N$, равным $123,2^\circ$, в состав сложной системы с объемными заместителями, затрудняющими доступ к двум атомам трехкоординированного германия. В большинстве же исследованных молекул интервал изменения этих углов намного меньше, от 88 до 111° .

Валентные связи $Ge-X$ в соединениях трехкоординированного германия более чем на $\sim 0,1 \text{ \AA}$ превышают не только суммы ковалентных радиусов элементов, образующих связи, но и величины, вычисленные с использованием модифицированного уравнения Стивенсона—Шомейкера [10]. Это указывает на ослабление связей германия в рассматриваемых соединениях по сравнению с аналогичными связями в молекулах четырехкоординированного германия.

Интересной особенностью строения молекул соединений трехкоординированного германия является наличие отчетливо выраженной тенденции к уменьшению связей $Ge-X$ по мере увеличения угла $X-Ge-X$.

В табл. 2 представлены вычисленные и экспериментальные величины структурных параметров координационных полиэдров атомов Ge исследованных молекул. Как видно из приведенных там данных, результаты теоретических расчетов хорошо согласуются с данными рентгеноструктурных исследований. Среднеквадратичное расхождение вычисленных и экспериментальных величин длин связей $\sim 0,04 \text{ \AA}$, а валентных углов $\sim 1,5^\circ$. При сопоставлении экспериментальных и вычисленных величин следует принять во внимание следующее обстоятельство. Все структуры, показанные на рис. 1, представляют собою упрощенные прототипы реальных молекул. Упрощение заключалось в том, что объемные заместители, закрывающие доступ к высокоактивному атому трехкоординированного германия (*трет*-бутильные, трифенилметильные, трис(триметилсилил)метильные и т.п.) были заменены на более простые, но однотипные по своему структурно-химическому влиянию. В результате такой замены напряжения в молекулах уменьшились, и величины структурных параметров упрощенных молекул, которые мы рассчитывали, могли стать иными по сравнению с теми, которые были изначально в их

Т а б л и ц а 2

Величины структурных параметров координационного полиэдра германия в исследованных соединениях (расстояния в Å, углы в град.)

Межатомное расстояние		Валентный угол		Межатомное расстояние		Валентный угол	
Соединение I [11]				Соединение VI [16]			
Ge—C	Ge—N	N—Ge—C	N—Ge—N	Ge—C	Ge—Cl	Cl—Ge—Cl	C—Ge—Cl
2,014(3)	2,015(3)	95,1 _{ср.} (3)	88,8(2)	2,072(4)	2,310 _{ср.} (3)	97,7(2)	91,5(2)
(2,038)*	(2,040)	(94,8)	(89,5)	(2,059)	(2,398)	(104,6)	(91,3)
Соединение II [12]				Соединение VII [17]			
Ge—N	Ge—Cl	N—Ge—N	N—Ge—Cl	Ge—O	Ge—Cl	Cl—Ge—Cl	O—Ge—Cl
1,960 _{ср.} (4)	2,340(2)	90,3(3)	94,2 _{ср.} (4)	1,939(2)	2,268 _{ср.} (4)	97,7(5)	94,5 _{ср.} (6)
(2,009)	(2,335)	(90,6)	(95,6)	(2,061)	(2,320)	(97,9)	(91,8)
Соединение III [13]				Соединение VIII [18]			
Ge—N	Ge—O	N—Ge—N	N—Ge—O	Ge—O _{цикл}	Ge—O _{ацикл}	O—Ge—O _{цикл}	O—Ge—O _{ацикл}
2,008(2)	1,828(4)	89,5(2)	94,4 _{ср.} (5)	1,997 _{ср.} (2)	1,823(3)	72,4(3)	94,7 _{ср.} (5)
(2,024)	(1,873)	(89,9)	(94,0)	(2,024)	(1,840)	(75,6)	(93,4)
Соединение IV [14]				Соединение IX [19]			
Ge—N	Ge—F	N—Ge—N	N—Ge—F	Ge—Ge	Ge—Si	Si—Ge—Si	Si—Ge—Ge
1,978 _{ср.} (4)	1,805(3)	91,0(3)	93,4 _{ср.} (4)	2,296(2)	2,435 _{ср.} (2)	115,2(5)	116,5(4)—
(2,020)	(1,834)	(90,2)	(95,3)	(2,306)	(2,402)	(114,7)	125,2(4)
Соединение V [15]							
Ge—N _{цикл}	Ge—N	N—Ge—N	N—Ge—N				
1,950 _{ср.} (3)	2,047(4)	79,7(3)	96,3 _{ср.} (3)				
(2,004)	(2,009)	(78,2)	(96,5)				

* В скобках приведены вычисленные величины структурных параметров.

реальных "прототипах". Но судя по хорошему соответствию вычисленных и экспериментальных величин, "упрощения" не привели к существенным изменениям структурных параметров координационных полиэдров германия.

В табл. 3 приведены характеристики связей германий—заместитель в исследованных соединениях, полученные методом NBO*. Как видно из приведенных там данных, для этих связей характерны:

- низкие величины заселенностей связей германия;
- малые вклады АО Ge в NBO этих связей;
- большое различие величин зарядов атомов германия и заместителя.

Такие свойства характерны для дативных связей [20].

В соединении IX, где, с одной стороны, у атома германия три заместителя, но в то же время имеется кратная связь Ge=Ge, характер связей Ge—X совсем иной. Хотя заселенности связей и здесь низкие, но вклады АО германия и заместителя примерно одинаковы, а заряды атомов равны друг другу. Эти связи можно рассматривать как ослабленные ковалентные связи.

В табл. 4 представлены топологические характеристики связей Ge—X исследованных молекул. У всех молекул на поверхности функции $\rho(\mathbf{r})$, описывающей распределение электронной плотности в молекуле, между атомами Ge и X имеются критические точки типа (3, -1) с коор-

* Использовалась вычислительная процедура NBO, реализованная в программе GAUSSIAN-98.

Т а б л и ц а 3

Данные NBO-анализа связей Ge—X в соединениях трехкоординированного германия

Молекула	Связь	Длина связи (выч.), Å	Заселенность связи	Состав связи	Заряд атома	
I	Ge—N	2,038	1,956	12,1 % AO Ge 87,9 % AO N	0,975	–0,802
	Ge—C	2,040	1,974	25,3 % AO Ge 74,7 % AO C	0,975	–1,029
II	Ge—N	2,009	1,959	11,9 % AO Ge 88,1 % AO N	1,077	–0,835
	Ge—Cl	2,335	1,986	17,4 % AO Ge 82,6 % AO Cl	1,077	–0,600
III	Ge—N	2,024	1,957	11,7 % AO Ge 88,2 % AO N	1,172	–0,819
	Ge—O	1,873	1,989	13,0 % AO Ge 87,0 % AO O	1,172	–1,125
IV	Ge—N	2,020	1,957	11,4 % AO Ge 88,6 % AO N	1,249	–0,836
	Ge—F	1,834	1,991	9,9 % AO Ge 90,1 % AO F	1,249	–0,745
V	Ge—N _{цикл}	2,004	1,976	9,58 % AO Ge 90,4 % AO N	1,159	–0,765
	Ge—N _{ацикл}	2,009	1,957	12,2 % AO Ge 87,8 % AO N	1,159	–0,824
VI	Ge—C	2,059	1,973	17,6 % AO Ge 82,3 % AO C	0,960	–1,679
	Ge—Cl	2,398	1,974	15,3 % AO Ge 84,7 % AO Cl	0,960	–0,643
VII	Ge—O	2,061	1,951	7,2 % AO Ge 92,8 % AO O	1,054	–1,198
	Ge—Cl	2,320	1,986	17,1 % AO Ge 82,9 % AO Cl	1,054	–0,600
VIII	Ge—O _{цикл}	2,024	1,976	8,1 % AO Ge 91,9 % AO O	1,363	–1,026
	Ge—O _{ацикл}	1,840	1,979	11,6 % AO Ge 88,4 % AO O	1,363	–1,008
IX	Ge—Si	2,402	1,965	53,9 % AO Ge 46,1 % AO Si		
	Ge—Ge	2,306	1,956 1,910	50,0 % AO Ge 50,0 % AO Ge 50,0 % AO Ge	–0,126	–0,125

динатами r_c , в которых градиент $\rho(r)$ равен нулю. Наличие таких точек является необходимым условием существования межатомной связи.

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

Основные топологические характеристики связей трехкоординированного германия в исследованных молекулах

Молекула	Межатомное расстояние	Длина связи (выч.), Å	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	Собственные значения гессиана $\rho(r_c)$				Вклад кинетической энергии		$V^e(r)$	$E^e(r)$
					λ_1	λ_2	λ_3	$ \lambda_1/\lambda_3 $	$G(r_c)$	$G(r_c)/\rho(r_c)$		
I	Ge—N	2,040	0,086	0,227	-0,111	-0,099	0,437	0,254	0,088	1,023	-0,119	-0,031
	Ge—C	2,038	0,113	0,048	-0,137	-0,133	0,318	0,431	0,075	0,664	-0,138	-0,063
II	Ge—N	2,009	0,093	0,236	-0,124	-0,114	0,474	0,262	0,096	1,032	-0,133	-0,037
	Ge—Cl	2,335	0,069	0,098	-0,069	-0,066	0,233	0,296	0,050	0,720	-0,075	-0,025
III	Ge—N	2,024	0,089	0,231	-0,118	-0,108	0,458	0,258	0,092	1,034	-0,126	-0,034
	Ge—O	1,873	0,111	0,440	-0,163	-0,155	0,759	0,215	0,148	1,333	-0,186	-0,038
IV	Ge—N	2,020	0,091	0,230	-0,120	-0,111	0,461	0,260	0,092	1,011	-0,126	-0,034
	Ge—F	1,834	0,103	0,535	-0,155	-0,152	0,843	0,260	0,156	1,514	-0,178	-0,022
V	Ge—N _{цикл}	2,004	0,094	0,252	-0,125	-0,112	0,489	0,256	0,099	1,061	-0,135	-0,036
	Ge—N _{ацикл}	2,009	0,091	0,216	-0,115	-0,109	0,441	0,261	0,090	1,008	-0,126	-0,036
VI	Ge—C	2,059	0,099	0,083	-0,118	-0,109	0,311	0,267	0,042	0,424	-0,063	-0,021
	Ge—Cl	2,398	0,060	0,092	-0,058	-0,054	0,204	0,284	0,070	1,167	-0,117	-0,047
VII	Ge—O	2,061	0,067	0,226	-0,079	-0,078	0,384	0,206	0,073	1,089	-0,089	-0,016
	Ge—Cl	2,320	0,072	0,095	-0,074	-0,070	0,240	0,308	0,050	0,694	-0,076	-0,026
VIII	Ge—O _{цикл}	2,024	0,075	0,257	-0,091	-0,088	0,423	0,215	0,081	1,080	-0,098	-0,017
	Ge—O _{ацикл}	1,840	0,119	0,499	-0,183	-0,171	0,854	0,215	0,166	1,395	-0,207	-0,154
IX	Ge—Si	2,042	0,088	-0,125	-0,081	-0,079	0,035	2,314	0,010	0,114	-0,051	-0,041
	Ge—Ge	2,306	0,089	-0,041	-0,078	-0,057	0,095	0,821	0,031	0,756	-0,072	-0,041

Пр и м е ч а н и е. За исключением длин связей, все остальные величины приведены в ат. ед.

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

Как видно из данных, приведенных в табл. 4, величины лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(r_c)$ в критических точках (3, -1) молекул I—VIII положительны, а отношения собственных значений гессиана $\rho(r_c)$ $|\lambda_1/\lambda_3|$ в этих точках намного меньше единицы. Таким образом, можно констатировать, что для связей Ge—X 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 III (рис. 2, а). 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. В то же время на аналогичной контурной карте молекулы IX (см. рис. 2, б) видно, что в межатомных пространствах связей Ge—Ge и Ge—Si происходит накопление электронной плотности, что характерно для ковалентных связей.

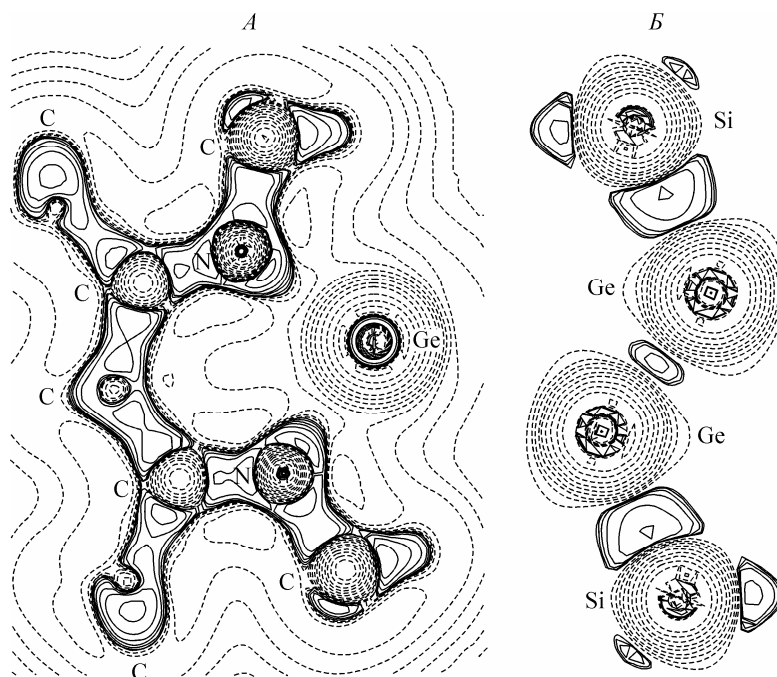


Рис. 2. Распределение лапласиана электронной плотности в молекулах III (а) и IX (б). Сплошными линиями выделены области локальной концентрации электронной плотности, штриховыми — области локального разрежения электронной плотности

Кроме характеристик лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(r_c)$ для классификации типа связи существенное значение имеет величина локальной плотности энергии $E^c(r_c)$ в критической точке (3, -1). 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, в критических точках (3, -1) $\nabla^2\rho(r_c) > 0$ и $E^c(r_c) < 0$. По классификации Р. Бейдера — это так называемые "промежуточные связи" [21]. Как видно из данных табл. 4, для всех связей Ge—X молекул I—VIII условие $\nabla^2\rho(r_c) > 0$ и $E^c(r_c) < 0$ выполняется. Поэтому мы можем отнести их к связям "промежуточного" типа.

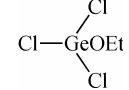
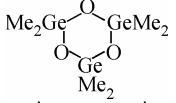
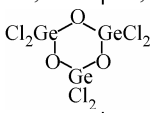
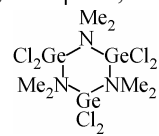
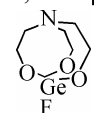
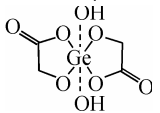
Интересно сопоставить топологические характеристики связей трехкоординированного германия с аналогичными характеристиками связей четырех-, пяти- и шестикоординированного германия, приведенными в табл. 5. Как видно из данных этой таблицы, все связи четырех-, пяти- и шестикоординированного германия являются связями "промежуточного типа". Но топологические характеристики связей, посредством которых происходит увеличение координационного числа атома германия до пяти и шести (связь Ge—N в 1-фторгерматране и связи Ge—O_{акс} в диаква-бис(оксаацетато-О,О'')германии) отличаются от характеристик остальных связей. Величины $\rho(r)$ и $\nabla^2\rho(r_c)$ у них намного меньше и близки к аналогичным величинам связей трехкоординированного германия.

Таким образом, связи Ge—X в соединениях трехкоординированного германия можно рассматривать как ослабленные связи "промежуточного типа", близкие к дативным связям, при образовании которых происходит расширение координационного полиэдра германия. Как было показано в работе [22], энергию связей подобного типа можно оценить с помощью следующей корреляционной формулы:

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

Здесь E_{A-B} — энергия связи; $V^c(r)$ — плотность потенциальной энергии в критической точке (3, -1) этой связи. В табл. 6 приведены величины энергий связей Ge—X в исследованных

Топологические характеристики связей германия в его органических соединениях

Связь	Длина связи (выч.), Å	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	Собственные значения гессиана $\rho(\mathbf{r}_c)$				Вклад кинетической энергии		$E^c(\mathbf{r}_c)$
				λ_1	λ_2	λ_3	$ \lambda_1/\lambda_3 $	$G(\mathbf{r}_c)$	$G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$	
Трихлорэтоксигерман 										
Ge—O	1,767	0,146	0,624	-0,238	-0,224	1,086	0,219	0,214	1,462	-0,058
Ge—Cl	2,158	0,103	0,113	-0,115	-0,114	0,342	0,337	0,079	0,771	-0,051
2,2,4,4,6,6-Гексаметил-1,3,5,2,4,6-триокса тригерман 										
Ge—O	1,801	0,129	0,603	-0,201	-0,196	1,002	0,200	0,196	1,515	-0,038
Ge—C	1,953	0,137	0,051	-0,176	-0,174	0,402	0,128	0,099	0,719	-0,086
Перхлор-1,2,3,4,5,6-триокса тригерман 										
Ge—O	1,773	0,133	0,755	-0,203	-0,198	1,157	0,175	0,226	1,703	-0,037
Ge—Cl	2,136	0,104	0,176	-0,113	-0,111	0,400	0,260	0,093	0,895	-0,049
2,2,4,4,6,6-Гексахлор-1,3,5-триметил-1,3,5,2,4,6-триазатригерман 										
Ge—N	1,835	0,141	0,367	-0,210	-0,189	0,767	0,184	0,164	0,861	-0,072
Ge—Cl	2,180	0,0978	0,113	-0,107	-0,106	0,330	0,296	0,076	0,779	-0,048
1-Фторгермантран 										
Ge—F	1,802	0,128	0,678	-0,201	-0,187	1,066	0,189	0,206	1,613	-0,035
Ge—O	1,734	0,132	0,951	-0,223	-0,223	1,398	0,160	0,261	1,982	-0,023
Ge—N	2,306	0,052	0,124	-0,049	-0,049	0,223	0,223	0,044	0,884	-0,013
Диаква-бис(оксаацетато-О,О'')германий 										
Ge—O	1,811	0,133	0,554	-0,212	-0,200	0,966	0,219	0,189	1,423	-0,050
Ge—O	1,864	0,115	0,469	-0,174	-0,171	0,815	0,214	0,157	1,360	-0,040
Ge—O	2,138	0,053	0,198	-0,065	-0,059	0,323	0,203	0,060	1,332	-0,010

Пр и м е ч а н и е. За исключением длин связей, все остальные величины приведены в ат. ед.

соединениях, вычисленные с использованием этой формулы. Из полученных данных видно, что энергии связей трехкоординированного германия изменяются в диапазоне от -65 до -20 ккал/моль. Наиболее прочными являются связи Ge—ОН и Ge—ОМе в молекулах III и VIII, Ge—F в молекуле IV, Ge—N в молекулах I—V (вне зависимости от того, входит эта связь в состав цикла или не входит) и Ge—C в молекуле I. Связь Ge—O_{цикл} в молекуле VIII примерно вдвое слабее аналогичной ациклической связи. К наиболее слабым связям относятся связи Ge—C в молекуле VI и Ge—Cl в молекуле II.

Т а б л и ц а 6

Энергии связей Ge—X в исследованных молекулах

Молекула	Межатомное расстояние	Плотность потенциальной энергии $V^e(r)$, ат. ед.	Энергия связи $E_{\text{Ge-X}}$, ккал/моль ⁻¹	Молекула	Межатомное расстояние	Плотность потенциальной энергии $V^e(r)$, ат. ед.	Энергия связи $E_{\text{Ge-X}}$, ккал/моль ⁻¹
I	Ge—N	-0,119	-37,3	V	Ge—N _{цикл}	-0,135	-42,3
	Ge—C	-0,138	-43,3		Ge—N _{ацикл}	-0,126	-39,5
II	Ge—N	-0,133	-41,7	VI	Ge—C	-0,063	-19,8
	Ge—Cl	-0,075	-23,5		Ge—Cl	-0,117	-36,7
III	Ge—N	-0,126	-39,5	VII	Ge—O	-0,089	-27,9
	Ge—O	-0,186	-58,3		Ge—Cl	-0,076	-23,8
IV	Ge—N	-0,126	-39,5	VIII	Ge—O _{цикл}	-0,098	-30,7
	Ge—F	-0,178	-55,8		Ge—O _{ацикл}	-0,207	-64,9

Энергии связей Ge—N в замещенных герматранах, вычисленные с использованием того же уравнения (1), изменяются в пределах от -18 до -11 ккал/моль*. В замещенных силатранах величины энергий связей Si—N равны -10÷-20 ккал/моль [24, 25]. А энергии связей Ge—O в кристаллах производных трихлоргермана равны -16÷-23 ккал/моль; в свободных молекулах -9÷-11 ккал/моль [26]. Таким образом, величины энергий связей Ge—X в соединениях трехкоординированного германия близки к тем, которые характерны для дативных связей Si—N и Ge—N в силатранах и герматранах и Ge—O в замещенных трихлоргерманах, в результате образования которых происходит расширение координационного полиэдра германия.

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. Во всех исследованных соединениях трехкоординированного германия на межатомных поверхностях Ge—X имеются критические точки типа (3, -1), что является необходимым условием образования связей Ge—X.

2. Для связей Ge—X характерны низкие величины заселенностей связей германия; малые вклады АО Ge в NBO этих связей; большое различие величин зарядов атомов германия и заместителя.

3. Анализ основных топологических характеристик связей Ge—X позволяет заключить, что эти связи можно рассматривать как ослабленные связи промежуточного типа.

4. Энергии связей Ge—X в исследованных соединениях (от -65 до -20 ккал/моль) близки к тем величинам, которые характерны для связей Ge—N и Si—N в герматранах и силатранах, и для связей Ge—O в производных трихлоргермана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jutzi P., Hoffmann H.J., Brauer D.J., Kruger C. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1973. – **12**. – P. 1002 – 1005.
2. Bokii N.G., Struchkov Yu.T., Kolesnikov S.P. et al. // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (Russ.) (Russ. Chem. Bull.)* – 1975. – P. 812 – 816.
3. *Cambridge Structural Database*, release 2007, version 5.28.
4. 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.
5. Biegler-König F.W., Bader R.F.W. // *J. Comput. Chem.* – 1982. – **3**. – P. 317 – 324.
6. Sekiguchi A., Fukawa T., Nakamoto M. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2002. – **124**. – P. 9865 – 9870.
7. Jutzi P., Hampel B., Hursthouse M.B., Howes A.J. // *Organometal.* – 1986. – **5**. – P. 1944 – 1947.

* В расчетах использованы данные, приведенные в работе [23].

8. Leung W.-P., Wang Zh.-X., Li H.-W. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2001. – **123**. – P. 8123 – 8126.
9. Cui C., Brynda M., Olmstead M.M., Power P.P. // Ibid. – 2004. – **126**. – P. 6510 – 6513.
10. Blom K., Haaland A. // J. Mol. Struct. – 1985. – **6**. – P. 25 – 27.
11. Saur I., Miqueu K., Rima G. et al. // Organometal. – 2003. – **22**. – P. 3143 – 3147.
12. Chrostowska A., Lemierre V., Pigot T. et al. // Main Group Metal Chem. – 2002. – **25**. – P. 469 – 476.
13. Pineda L.W., Jancik V., Roesky H.W. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2004. – **43**. – P. 1419 – 4126.
14. Ding Y., Hao H., Roesky H.W. et al. // Organometal. – 2001. – **20**. – P. 4806 – 4812.
15. Ayers A.E., Marynick D.S., Dias H.V.R. // Inorg. Chem. – 2000. – **39**. – P. 4147 – 4153.
16. Fluck E., Spahn M., Heckmann G., Borrmann H.Z. // Anorg. Allg. Chem. – 1992. – **612**. – P. 56 – 61.
17. Jones P.G., Jeske J. // Private communication, 2004.
18. Weinert C.S., Fenwick A.E., Fanwick P.E., Rothwell I.P. // Dalton Trans. – 2003. – P. 532 – 534.
19. Kira M., Iwamoto T., Maruyama T. et al. // Organometal. – 1996. – **15**. – P. 3767 – 3769.
20. Anglada J.M., Bo C., Bofill J.M., Crehuet R. // Ibid. – 1999. – **18**. – P. 5584 – 5593.
21. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001.
22. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **285**. – P. 170 – 173.
23. Алексеев Н.В., Князев С.П., Чернышев Е.А. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**. – С. 399 – 404.
24. Karlov S.S., Tyurin D.A., Zabalov M.V. et al. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 2005. – **724**. – P. 31 – 37.
25. Milov A.A., Minyaev R.M., Minkin V.I. // Russ. J. Org. Chem. – 2003. – **39**. – P. 340 – 344.
26. Korlyukov A.A., Komissarov E.A., Antipin M.Yu. et al. // J. Mol. Struct. – 2008. – In press.