

УДК 539.194

Ю.В. ИВАНОВ, В.И. ВОВНА, И.Б. ЛЬВОВ

**НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ  
ЕНОЛИЗОВАННЫХ И ДЕПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ  
β-ДИКЕТОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

В настоящей работе приводятся данные квантовохимических расчетов β-дикетонов и их анионов, представляющих большой интерес как лиганды многочисленных хелатных комплексов, проведенных неэмпирическим методом в валентно-расщепленных базисах. Проводится сравнительный анализ электронного строения замещенных енолизированных β-дикетонов, содержащих элементы III периода S, Cl. Показано, что использование псевдопотенциала Хузинаги для описания остовных электронных оболочек позволяет качественно верно воспроизвести основные особенности строения внешних электронных слоев. Отмечается существенное влияние используемого базиса на расчетные значения атомных зарядов, порядков связей и дипольных моментов, тогда как одноэлектронные энергии к выбору базиса менее чувствительны.

Енолизированные β-дикетоны и их замещенные являются наиболее подходящим объектом для исследования влияния на лигандные орбитали центрального атома в дикетонатных комплексах, так как по своей структуре они ближе всего к реальным лигандам, находящимся в составе самого комплекса. Это и определяет в основном интерес ряда исследователей к изучению их электронного строения. Вместе с тем многочисленные полуэмпирические квантовохимические расчеты [1–3], выполненные в различных приближениях, оставляют ряд вопросов открытыми и не всегда согласуются с экспериментальными данными [4–7]. В частности, это изменение энергии внутренних электронных уровней и влияние более точного валентно-расщепленного базиса на качественную картину электронного строения, получаемую в рамках современных квантовохимических представлений. Неэмпирические расчеты многочисленных β-дикетонатных комплексов, таких как *трис*-β-ацетилацетонаты, требуют больших затрат. Для сокращения времени счета целесообразно применение минимального базиса и приближения эффективного атомного потенциала. Зависимость расчетных характеристик системы от используемых приближений наиболее актуальна для комплексов, содержащих атомы III периода.

С целью уточнения электронного строения енолизированных β-дикетонов, соответствующих анионов и их производных, содержащих тяжелые атомы, а также установления влияния используемого базиса и приближения эффективного потенциала на параметры электронной структуры органической части комплексов нами проведено исследование, результаты которого можно также использовать при проведении неэмпирических расчетов соответствующих комплексов для корректного воспроизведения наиболее важных электронных характеристик β-дикетонатных металлов.

Т а б л и ц а 1

## Рассчитанные соединения и базисы

Номер	Соединение	Базис*
I	$[\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}-(\text{C}=\text{O})-\text{H}]^-$	STO- <i>ps</i> -31G*
II	$[\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}-(\text{C}=\text{O})-\text{H}]^-$	STO-4-31G*
III	$[\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}-(\text{C}=\text{O})-\text{H}]^-$	STO-4-31G
IV	$[\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}-(\text{C}=\text{O})-\text{H}]^-$	STO- <i>ps</i> -31G
V	$[\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}-(\text{C}=\text{O})-\text{H}]^-$	STO-4-31G**
VI	$[\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}-(\text{C}=\text{O})-\text{H}]^-$	STO- <i>ps</i> -31G**
VII	$[\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CCL}-(\text{C}=\text{O})-\text{H}]^-$	STO-4-31G+3 <i>spd</i> (Cl)
VIII	$[\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CCL}-(\text{C}=\text{O})-\text{H}]^-$	STO- <i>ps</i> -31G+3 <i>spd</i> (Cl)
IX	$[\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CCL}-(\text{C}=\text{O})-\text{H}]^-$	STO-4-31G
X	$[\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CCL}-(\text{C}=\text{O})-\text{H}]^-$	STO- <i>ps</i> -31G
XI	$\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO-4-31G
XII	$\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO- <i>ps</i> -31G
XIII	$\text{H}-(\text{C}=\text{S})-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO-4-31G+3 <i>spd</i> (S)
XIV	$\text{H}-(\text{C}=\text{S})-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO- <i>ps</i> -31G+3 <i>spd</i> (S)
XV	$\text{H}-(\text{C}=\text{S})-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO-4-31G+1 <i>d</i> (S)
XVI	$\text{H}-(\text{C}=\text{S})-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO- <i>ps</i> -31G+1 <i>d</i> (S)
XXII	$\text{H}-(\text{C}=\text{S})-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO-4-31G
XXIII	$\text{H}-(\text{C}=\text{S})-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO- <i>ps</i> -31G
XVII	$\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CCL}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO-4-31G+3 <i>spd</i> (Cl)
XVIII	$\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CCL}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO- <i>ps</i> -31G+3 <i>spd</i> (Cl)
XIX	$\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CCL}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO- <i>ps</i> -31G+3 <i>sp</i> (Cl)
XX	$\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CCL}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO-4-31G
XXI	$\text{H}-(\text{C}=\text{O})-\text{CCL}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO- <i>ps</i> -31G
XXIV	$\text{H}-(\text{C}=\text{S})-\text{CCL}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO-4-31G+3 <i>spd</i> (Cl, S)
XXV	$\text{H}-(\text{C}=\text{S})-\text{CCL}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO- <i>ps</i> -31G+3 <i>spd</i> (Cl, S)
XXVI	$\text{H}-(\text{C}=\text{S})-\text{CCL}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO- <i>ps</i> -31G+3 <i>sp</i> (Cl, S)
XXVII	$\text{H}-(\text{C}=\text{S})-\text{CCL}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO-4-31G
XXVIII	$\text{H}-(\text{C}=\text{S})-\text{CCL}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	STO- <i>ps</i> -31G

\* Дополнительно указывается расширение базиса на гетероатомах.

Рассчитанные малонат-анионы и его гетероаналоги приведены в табл. 1 (I—X). С целью уточнения эффекта енолизации также проводились расчеты нейтральных енолов (XI—XXVIII).

В табл. 2 приведены полные внутренние энергии малонат-аниона, рассчитанного в полноэлектронном приближении и с использованием модельного потенциала Хузинаги [ 8 ]. Можно видеть, что введение дополнительных поляризационных *d*-функций на тяжелых атомах и дальнейшее расширение базиса за счет *p*-орбиталей атома водорода в обоих случаях приводит к одинаковому понижению полной энергии системы на 3,3 и 0,3 эВ соответственно. Расширение базиса и использование модельного валентного потенциала также практически не сказываются на качественной картине атомных зарядов (табл. 3) и энергии внешних орбиталей (рис. 1). Аналогичная картина наблюдается и для атомных зарядов (табл. 4) и ор-

Т а б л и ц а 2

Полная энергия (эВ)

	MaI <sup>-</sup>			MaICl <sup>-</sup>		H—C(=S)—CH=C—(OH)—H*		
	31G	31G*	31G**	3d	31sp	3Gsp	31G+1d	31G
4-	-7201,6	-7204,8	-7205,0	-19556,3	-19675,4	-15855,7	-15987,9	-15987,0
ps-	-1342,0	-1345,4	-1345,6	-1720,9	-1718,2	-1200,8	-1199,8	-1199,8

\* Расширение базиса на атоме S.

Т а б л и ц а 3

Атомные заряды аниона H—(C<sup>1</sup>=O)—C<sup>2</sup>X—(C<sup>1</sup>=O)—H<sup>1</sup> (а.е.)

Атом	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
O	-0,852	-0,710	-0,712	-0,826	-0,715	-0,860	-0,699	-0,818	-0,690	-0,806
C <sup>1</sup>	0,516	0,401	0,371	0,445	0,458	0,582	0,336	0,421	0,430	0,537
C <sup>2</sup>	-0,497	-0,526	-0,466	-0,421	-0,469	-0,422	-0,109	-0,148	-0,506	-0,657
H	0,046	0,035	0,041	0,055	-0,017	-0,014	0,068	0,072	0,086	0,097
X	0,079	0,073	0,068	0,072	0,017	0,009	-0,300	-0,203	-0,145	0,001

Т а б л и ц а 4

Атомные заряды енола H<sup>2</sup>—C<sup>1</sup>(=X<sup>1</sup>)—C<sup>2</sup>Y<sup>3</sup>=C<sup>3</sup>—(O<sup>2</sup>H<sup>1</sup>)—H<sup>4</sup> (а.е.)

X=O; Y=H	O <sup>1</sup>	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	O <sup>2</sup>	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>
4-31G	-0,599	0,365	-0,380	0,303	-0,742	0,456	0,175	0,189	0,233
ps-31G	-0,716	0,447	-0,344	0,336	-0,825	0,472	0,190	0,195	0,246
X=S; Y=H	S	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	O	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>
4-31G, S-sp <sup>d</sup>	-0,418	0,263	-0,363	0,286	-0,747	0,400	0,176	0,179	0,223
ps-31G, S-sp <sup>d</sup>	-0,242	0,104	-0,311	0,303	-0,833	0,398	0,172	0,181	0,229
4-31G+1d(S)	-0,174	-0,135	-0,301	0,289	-0,749	0,440	0,216	0,185	0,229
ps-31G+1d(S)	-0,039	-0,297	-0,258	0,312	-0,830	0,451	0,227	0,193	0,241
4-31G	0,062	-0,434	-0,255	0,283	-0,746	0,441	0,231	0,188	0,231
ps-31G	0,154	-0,553	-0,216	0,307	-0,827	0,452	0,244	0,197	0,243
X=O; Y=Cl	O <sup>1</sup>	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	O <sup>2</sup>	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	Cl	H <sup>4</sup>
4-31G, Cl-sp <sup>d</sup>	-0,584	0,338	0,030	0,258	-0,735	0,455	0,194	-0,204	0,247
ps-31G, Cl-sp <sup>d</sup>	-0,704	0,426	-0,013	0,299	-0,823	0,469	0,201	-0,107	0,252
ps-31G, Cl-sp	-0,702	0,469	-0,213	0,356	-0,821	0,470	0,203	-0,017	0,255
ps-31G	-0,703	0,544	-0,598	0,440	-0,816	0,474	0,218	0,168	0,272
4-31G	-0,583	0,435	-0,451	0,375	-0,730	0,458	0,207	0,029	0,260
X=S; Y=Cl	S	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	O	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	Cl	H <sup>4</sup>
4-31G, S, Cl-sp <sup>d</sup>	-0,404	0,243	0,041	0,239	-0,740	0,401	0,195	-0,213	0,237
ps-31G, S, Cl-sp <sup>d</sup>	-0,231	0,091	0,005	0,262	-0,830	0,397	0,184	-0,114	0,235
ps-31G, S, Cl-sp	-0,053	-0,162	-0,126	0,319	-0,824	0,404	0,221	-0,021	0,243
4-31G	0,102	-0,377	-0,320	0,353	-0,736	0,443	0,257	0,020	0,257
ps-31G	0,197	-0,472	-0,460	0,406	-0,819	0,454	0,268	0,157	0,269

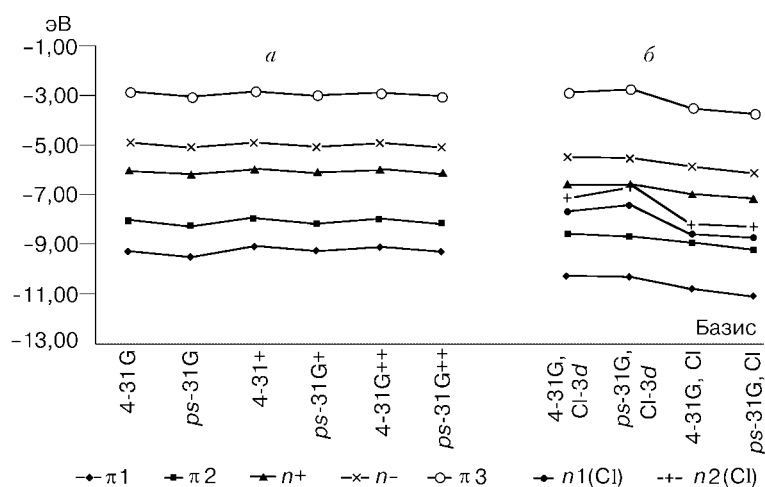


Рис. 1. Энергии валентных орбиталей  $\text{Mal}^-$  (а) и  $\text{MalCl}^-$  (б) (эВ)

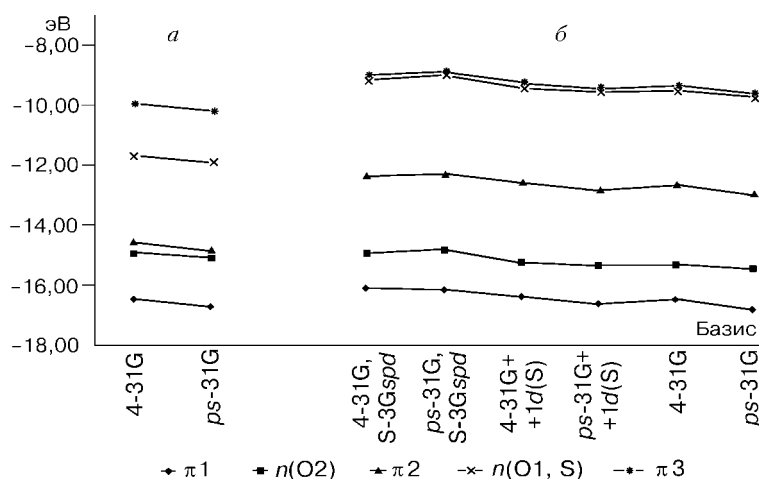


Рис. 2. Энергии валентных орбиталей  $\text{Mal}^-$  (а) и тио $\text{Mal}$ -енола (б) (эВ)

битальных энергий (рис. 2) нейтрального енола.

Введение атома Cl в  $\alpha$ -положение к карбонильной группе в расчетах с различными базисными наборами приводит к результатам, согласующимся между собой в меньшей степени. Энергетические уровни валентных орбиталей в этом случае (см. рис. 2) также сохраняют порядок, однако введение  $d$ -функций на атоме Cl заметно повышает энергию орбиталей, локализованных на этом атоме. Использование 3G  $spd$ -базиса (9 функций) вместо 4-31G  $sp$  (8 функций) для внешней оболочки понижает полную энергию системы на 2,5 эВ в случае применения модельного потенциала (см. табл. 2), и в то же время такое же увеличение числа гауссовых функций для расчета по полной схеме Хартри—Фока оказывается невыгодным (на 119 эВ). Это может быть связано с неполным представлением  $2sp$ -оболочки в модельном потенциале Хузинаги, а также с ее возрастающей ролью в образовании связи C—Cl. Полярность связи C—Cl согласно расчетам с  $spd$ -базисом на атоме хлора также значительно ниже (см. табл. 3, расчет VII и VIII), что указывает на существенное влияние включенных в расчетный базис  $d$ -АО атома Cl

Т а б л и ц а 5

Энергии остовных уровней малонат- и хлормалонат-аниона (эВ)

Базис	O	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	CL(2s)	CL(2p)*
4-31G*	-551,6	-301,9	-298,5	–	–
4-31G	-551,9	-302,3	-298,9	–	–
4-31G**	-551,6	-301,9	-298,5	–	–
4-31G, Cl-3d	-552,3	-302,7	-300,4	-278,66	-209,01
4-31G, Cl-sp	-552,7	-303,1	-301	-282,04	-213,2

\* Усредненное значение.

на картину природы химического связывания, получаемую при качественной интерпретации *ab initio* расчетов.

Понижение остовных уровней C и O при введении в  $\gamma$ -положение электроотрицательного элемента (табл. 5) также определяется его электроноакцепторными свойствами и затухает в соответствии с индуктивным эффектом. Так, если энергия 1s-уровня атома углерода, непосредственно связанного с Cl, понижается на 1,63 эВ, то карбонильного углерода и кислорода гораздо меньше (на 0,9 и 0,6 эВ соответственно). Несмотря на то что остовная часть молекулы в данной серии расчетов задавалась одинаковым базисом, расширение валентной части оказывает заметное влияние на энергию остовных уровней (в среднем на 0,3—0,6 эВ), таким образом затрудняя более точные количественные отнесения.

Тиоаналоги малонового диальдегида представляют самостоятельный интерес в связи с расширением использования соединений подобного типа в лабораторной практике и химико-технологических процессах.

Рассчитанные значения энергий валентных орбиталей незамещенных монопроизводных малонового альдегида приведены на рис. 3. Их энергии также практически не зависят от размера базиса и использования валентного потенциала. Порядок следования орбиталей полностью повторяет картину, наблюдаемую у малонового альдегида. Заметно также существенное повышение энергии  $n$ -орбитали S и уменьшение энергетического зазора между ней и  $\pi^3$ -уровнем до 0,11 эВ, что,

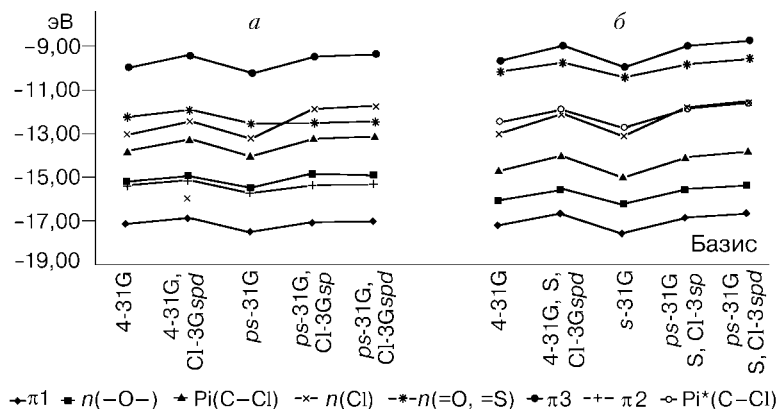


Рис. 3. Энергии валентных орбиталей MalCl (а) и тиоMalCl-енола (б) (эВ)

вероятно, может создавать определенные затруднения при идентификации соответствующих полос в фотоэлектронных спектрах.

Изменения атомных зарядов (см. табл. 4) при расширении базиса на атоме S гораздо более значительно, причем с увеличением представления  $d$ -АО возрастает и полярность  $C=S$ , а без их включения правильное направление полярности этой связи не воспроизводится. Из этой же таблицы видно, что заряды остальных атомов молекулы практически остаются неизменными. Аналогичная картина наблюдается для енолизированного хлорзамещенного малонового альдегида и его тиоаналога. Несмотря на незначительную заселенность  $d$ -АО этих элементов, не превышающую во всех случаях доли процента, это указывает на необходимость включения  $d$ -АО элементов III периода для корректного воспроизведения распределения электронной плотности.

Введение же поляризационных  $d$ -функций на атомах элементов II периода приводит к заметному возрастанию заселенности связи  $C-S$  (табл. 6), и, как следует из этой же таблицы, наибольшее связывание наблюдается для пары  $C-O$ .

Для хлорзамещенного малонат-аниона (см. табл. 6) применение молекулярного псевдопотенциала приводит к завышению порядка связи  $C-Cl$ . Это, вероятно, может быть связано с поляризацией внутренних оболочек Cl, которую потенциал Хузинаги не воспроизводит с достаточной корректностью. Также следует отметить, что влияние  $d$ -АО в этом случае незначительно.

Порядки связей нейтральных енолов также приведены в табл. 6. При расчете молекулы, не содержащей атомов III периода, введение молекулярного потенциала не привело к каким-либо существенным качественным изменениям. Однако уже в случае с тиоаналогом заметно увеличение порядка связи  $C=S$ , т.е. наблюдается тот же эффект, что и в случае с хлормалонат-анионом и нейтральным  $\beta$ -хлоренолом. Для хлорзамещенного тиомалонового альдегида выбор расчетного базиса оказывает еще большее влияние на величины порядков связей в молекуле.

Порядок следования валентных орбиталей нейтрального енола, не содержащего атомы элементов III периода (см. рис. 1, 2), и их энергии практически не изменяются при замене  $1s$ -оболочек псевдопотенциалом, что отмечалось и ранее. Введение атома S (см. рис. 3) также оставляет ту же качественную картину. Примечательно, что расширение расчетного базиса, равно как и введение молекулярного потенциала для остовных электронов, не оказывает ощутимого влияния на валентные уровни молекулы в отличие от таких электронных характеристик, как атомные заряды и заселенности связей.

Изменение полной энергии молекулы, содержащей атом S (см. табл. 2), практически повторяет те же закономерности, что и были отмечены выше для хлормалонат-аниона.

Роль остовных электронов, а также  $d$ -АО гетероатомов может быть оценена и различными другими способами. Один из наиболее простых индексов — сумма квадратов коэффициентов соответствующих внутренних орбиталей, дающих вклад в валентную оболочку. Так как подобная оценка не включает в себя члены перекрывания, то этот индекс занижает реальный вклад АО, но тем не менее позволяет получить некоторое качественное представление. Вклад внутренних  $2p$ -АО Cl и S довольно значителен и практически не зависит от используемого базиса и самой молекулы. Для атома серы вклад внутренних АО составляет 0,15, для атома хлора этот вклад еще выше и достигает 0,19—0,20. Внешние  $d$ -АО ( $3d$ -АО Cl и S) дают гораздо меньший вклад (0,01—0,02), но их включение в базис, как установлено из серии расчетов, приведенных выше, может быть важно для молекул, содержащих атомы элементов III периода.

Т а б л и ц а 6

Порядки связей аниона и енола  $\text{H}-(\text{C}^1=\text{X})-\text{C}^2\text{Y}=(\text{C}^3-\text{OH})-\text{H}$ 

Малонат-анион	C—O		C—C	C <sup>1</sup> —H	C <sup>2</sup> —H
<i>ps</i> -31G*	0,472		0,443	0,370	0,361
4-31G*	0,537		0,426	0,384	0,359
4-31G	0,462		0,313	0,383	0,361
<i>ps</i> -31G	0,385		0,322	0,365	0,366
4-31G**	0,538		0,428	0,390	0,368
<i>ps</i> -31G**	0,470		0,470	0,381	0,377
Cl-Малонат-анион	C—O		C—C	C—H	C—Cl
4-31G, Cl-3 <i>d</i>	0,424		0,189	0,377	0,203
<i>ps</i> -31G, Cl-3 <i>d</i>	0,342		0,132	0,346	0,346
4-31G	0,471		0,200	0,409	0,149
<i>ps</i> -31G	0,394		0,187	0,386	0,324
Енол	C <sup>1</sup> =O	C <sup>3</sup> —O	C <sup>1</sup> —C <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> =C <sup>3</sup>	C <sup>2</sup> —H
4-31G	0,445	0,230	0,277	0,506	0,391
<i>ps</i> -31G	0,354	0,182	0,275	0,487	0,374
Енол (X=S)	C <sup>1</sup> =S	C <sup>3</sup> —O	C <sup>1</sup> —C <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> =C <sup>3</sup>	C <sup>2</sup> —H
4-31G, S-3 <i>Gspd</i>	0,524	0,223	0,255	0,502	0,368
<i>ps</i> -31G, S-3 <i>Gspd</i>	0,582	0,169	0,200	0,498	0,373
4-31G+1 <i>d</i> (S)	0,459	0,228	0,331	0,526	0,378
<i>ps</i> -31G+1 <i>d</i> (S)	0,630	0,181	0,321	0,501	0,383
4-31G	0,459	0,228	0,331	0,526	0,378
<i>ps</i> -31G	0,511	0,180	0,274	0,492	0,385
Енол (Y=Cl)	C <sup>1</sup> =O	C <sup>3</sup> —O	C <sup>1</sup> —C <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> =C <sup>3</sup>	C <sup>2</sup> —Cl
4-31G, Cl-3 <i>Gspd</i>	0,400	0,181	0,184	0,395	0,223
<i>ps</i> -31G, Cl-3 <i>Gspd</i>	0,301	0,125	0,122	0,287	0,253
<i>ps</i> -31G, Cl-3 <i>Gsp</i>	0,312	0,137	0,090	0,253	0,226
4-31G	0,448	0,234	0,162	0,425	0,177
<i>ps</i> -31G	0,359	0,189	0,141	0,378	0,378
Енол (X=S; Y=Cl)	C <sup>1</sup> =S	C <sup>3</sup> —O	C <sup>1</sup> —C <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> =C <sup>3</sup>	C <sup>2</sup> —Cl
4-31G, S, Cl-3 <i>Gspd</i>	0,506	0,173	0,174	0,381	0,227
<i>ps</i> -31G, S, Cl-3 <i>spd</i>	0,566	0,113	0,163	0,289	0,266
<i>ps</i> -31G, S, Cl-3 <i>sp</i>	0,508	0,125	-0,009	0,257	0,241
4-31G	0,287	0,230	0,171	0,426	0,196
<i>ps</i> -31G	0,520	0,186	0,161	0,386	0,394

Таким образом, исходя из данных неэмпирических расчетов можно сделать следующие выводы.

Получение приемлемых непротиворечивых результатов можно ожидать только при использовании базиса не ниже STO 4-31 G, причем его расширение за счет атома водорода и атомов элементов II периода не приводит к качественным изме-

нениям, в то же время добавление  $d$ -АО к элементам III периода существенно влияет на ряд рассчитываемых характеристик.

Замена остовной части псевдопотенциалом практически оправдывается только для атомов элементов II периода; его использование для других элементов должно проводиться с учетом возможного искажения электронного строения за счет пренебрежения участием внутренних электронов в валентной области и недооценки влияния поляризации остова на химическое связывание.

Наименее чувствительные к размеру используемого базиса и замене остовных электронов молекулярным потенциалом характеристики — энергия и порядок следования  $n$ - и  $\pi$ -орбиталей лигандов валентной области.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-34214а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nishijima C., Nakayama H., Kobayahi T., Yokota K. // Chem. Lett. — 1975. — N 1. — P. 5 — 8.
2. Hush N.S., Livett M.K., Peel J.B., Willet G.D. // Aust. J. Chem. — 1987. — **40**, N 3. — P. 599 — 609.
3. Вовна В.И., Горчаков В.В., Чередниченко А.И. // Структура вещества и свойства молекул. — Владивосток, 1987. — С. 93 — 123.
4. Nakanishi H., Morita H., Nagakura S. // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1977. — **50**, N 9. — P. 2255 — 2261.
5. Morita H., Nakanishi H. // Ibid. — 1981. — **54**, N 2. — P. 378 — 386.
6. Zhanpeisov N.U., Zhidomirov G.M. // React. Kinet. Catal. Lett. — 1989. — **38**, N 2. — P. 395 — 397.
7. Вовна В.И. Электронная структура органических соединений. — М.: Наука, 1991. — С. 99 — 111.
8. Huzinaga S., Seijo L., Barandiaran Z., Klobukowski M. // J. Chem. Phys. — 1987. — **86**, N 6. — P. 2132 — 2145.

Научно-исследовательский  
физико-технический институт  
при Дальневосточном  
государственном университете  
690600 Владивосток ул. Уборевича, 25  
E-mail: vovna@dvgu.ru

Статья поступила  
16 декабря 1997 г.