

Li-C-H

300

 $\text{CH}_3\text{Li}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$  ( D )

Brown T.L., Rogers M.T.,  
J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 11 8,  
1859-1861  
Получение и свойства ...

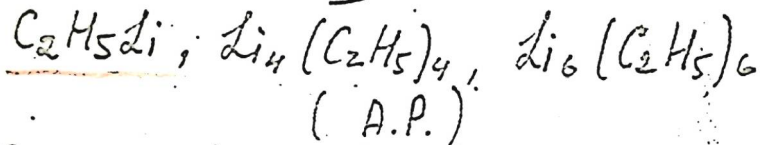
$C_2Li_2$ ,  $C_2LiH$  ( Yi )

Родионов А.П., Казенникова Г.В.,  
Талаласва Т.В., Шигорин Д.Н.,  
Кочетков К.А.

Докл. АН СССР, 1959, 123, № 1, 121-124  
Инфракрасные спектры и ...

1961

X-5327



Berkowitz J., Bafus D.A., Brown I.L.,

J. Phys. Chem., 1961, 65, 1380-1383

prex, 1962, 7532. B. 10



1965

X-412

 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}^7$ 

спектр

20 Б101. Инфракрасные спектры изотопно замещенных молекул этиллития. Родионов А. Н., Талалаева Т. В., Шигорин Д. Н., Родионова Г. Н., Кочешков К. А. «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1965, № 4, 604—610

Измерены ИК-спектры 5 изотопически замещ. молекул этиллития ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Li}^7$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}^6$ ,  $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{Li}^7$ ,  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{Li}^7$ ,  $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{Li}^7$ ) в парах (начало возгонки при  $p \approx 8 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. и  $t \approx 95^\circ$ ), р-рах (бензол, гексан и др.) и кристаллах (паста в вазелиновом масле и охлажд. до  $-70^\circ$  бензольный р-р) в области от 3500 до 400  $\text{cm}^{-1}$  с призмами LiF, NaCl, KBr. Установлена близость спектров этиллития в парах и р-рах и их заметное отличие от спектров кристаллов, на основании че-

X. 1965. 20

го делается предположение об изменении строения комплексов при переходе к кристаллам. Из сопоставления эксперим. и расчетных данных сделано отнесение основных полос к колебаниям групп  $\text{CH}_2\text{—Li}$ ,  $\text{C—C}$ ,  $\text{C—H}$  и др. При помощи частичного дейтерирования этильного радикала установлено, что сниженные частоты вал. кол.  $\text{C—H}$  ( $\text{C—D}$ ) относятся к  $\alpha\text{-CH}_2$  группам. Снижение частоты этого колебания объяснено изменением валентного состояния  $\alpha\text{-C}$ -атома из-за индуктивности влияния атома Li. Прослежено влияние изотопич. замещений и изменение агрегатного состояния на валентное колебание связи  $\text{C—C}$ .

Реферат авторов



Kettle S. F. A.

1966

Theoret. Chim. Acta 4(2),  
150-4.

Зеленков.

Степанов

A topological equivalent-orbital approach to the bonding in some tetrahedral molecules:  (see. P<sub>4</sub>)

1967

 $\text{LiC}_5\text{H}_5$ 

isopropyl  
hydrogen. n.b. yph

80279K Wave mechanical studies of cyclopentadienyl lithium structure ( $\text{LiC}_5\text{H}_5$ ). Janoschek, R.; Diercksen, G.; Preuss, H. (Univ. Giessen, Giessen, Ger.). *Int. J. Quantum Chem., Symp.* 1967, (No. 1), 205-8 (Ger). The  $\text{LiC}_5\text{H}_5$  was investigated for 11 different nuclear positions taking all 38 electrons into account, using the *Allgemeines Programmsystem*/self-consistent field-MO-LC(LCGO), where GO is Gaussian orbital, *Method*. For the min. a total energy of  $-196.231$  at. units, a bonding energy for the Li atom on the ring system of  $6.9$  ev. and an ionization energy of  $4.1$  ev. were found. The bond distance between the Li atom and the middle of the ring was  $1.68 \pm 0.05$  A. By using a quadratic approx. to the energy curve a force const. of  $k = 0.213 \times 10^6$  dynes/cm. and a corresponding frequency of  $\omega = 750$  cm.<sup>-1</sup> were calcd. The potential energy curve is given. RCTT

C.A. 1968. 69. 20

1968

BGP-4164-X

LiC:CH

Interfacing  
C. J. J. J. J.

108079a Electronic structure of lithium acetylene. Alain Villard (IBM Res. Lab., San Jose, Calif.). *J. Chem. Phys.* 48(5), 2012-16(1968)(Eng). A self-consistent field wavefunction has been calculated for LiC:CH by using the Linear Molecule Program of A. D. McLean and Yoshimine. Expectation values of a no. of one-electron operators are presented. Electronic structures of LiC:CH together with H<sub>2</sub>C<sub>2</sub> and HC:CF are discussed through the results of population anal. LiC:CH is a highly ionic compd. and long-range inductive effects play a major role in electronic transfers. RCJO

C.A. 1968. 68. 24

LiCCN

ВФ-4164-2

1968

10 Д129. Структура электронной оболочки ацетиленда лития. Veillard Alain. Electronic structure of lithiumacetylene. «J. Chem. Phys.», 1968, 48, № 5, 2012—2016 (англ.)

Методом Рутана рассчитаны энергия, волн. ф-ция и значения математич. ожидания ряда одноэлектронных операторов для состояния  $^1\Sigma^+$  ацетиленда лития LiCCN, принятого авторами за основное. Строение ядерного скелета предположено линейным. Расстояния C—C и C—H выбраны такими же, как в ацетилене, расстояние Li—C (3,5529 ат. ед.) найдено по минимуму энергии, интерполированной по четырем точкам. Расчеты проведены в базисе слейтеровских АО от 1s до 4f

ф. 1968. 10А



с несколькими вариантами базисных наборов, в которые некоторые АО входят 2—3 раза с разными показателями степени. Проанализировано влияние расширения базиса и оптимизации показателей степени на энергию. Анализ заселенностей LiCCN показал наличие большого положит. заряда на Li (0,78 ат. ед.) и отрицательного на соседнем C (0,62 ат. ед.). При раздельном анализе заселенностей  $\sigma$ - и  $\pi$ -МО обнаружен двусторонний перенос заряда. Проведен сравнительный анализ заселенностей HCCN, FCCN и LiCCN.

В. Хрустов

LiCCN

В. В. Рутан

ВФ - 4164-X

1968

22 Б41. Электронное строение литийацетилена.  
Veillard Alain. Electronic structure of lithiuma-  
cetylene. «J. Chem. Phys.», 1968, 48, № 5, 2012—2016  
(англ.)

Методом Рутана с использованием 6 различных ба-  
зисных наборов рассчитаны волновые функции, пол-  
ные, потенциальные, кинетические, орбитальные энер-  
гии, энергии диссоциации, вертикальные потенциалы  
ионизации, дипольные и квадрупольные моменты,  
атомные и орбитальные заселенности для LiCCN (I).  
Полученные результаты сопоставлены с ~~известными~~ ана-  
логичных расчетов ацетилена и фторацетилена. Обна-  
ружено, что I является высокоионным соединением и  
что большую роль в переносе электронов играют  
дальнодействующие индуктивные эффекты. Резюме

X. 1968. 22



$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ , 10<sup>9</sup> (Di) 1969  
 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ ;  $\text{Li}_2\text{CH}_2$ ;  $\text{MgCH}_2$  [x 857]

Krookner P.; Goubeau F.

Z. Anorg. Allg. Chem. 1969, 369(3-6),  
238-48.

Infrared and proton NMR spectro-  
scopic studies of alkyl-metal  
compounds.

ГОТЪ Ф. И.

10



10

CA, 1970, 72, NY, 16 932C

HCCLi

[4-2038]

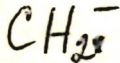
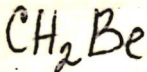
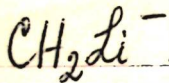
[1973]

Jug Karl

"Theor. Chim. acta"

1973, 31, n1, 63-73.

A new definition of atomic  
charges in molecules."



электр.  
структ.

x 1975 N 10.

\*4-8064

1974

10 Б29. Неэмпирические расчеты основных состояний  $\text{CH}_2\text{Li}^-$  и  $\text{CH}_2\text{Be}$ . Lamanna Ugo, Maestro Matso. Ab initio calculations for ground states of  $\text{CH}_2\text{Li}^-$  and  $\text{CH}_2\text{Be}$ . «Theor. chim. acta», 1974, 36, № 2, 103—108 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовских функций Li, Be, C/11s6p/H/4s1p, сгруппированном в Li, Be, C/4s2p/H/2s1p исследовано электронное строение  $\text{CH}_2\text{Li}^-$  (I),  $\text{CH}_2\text{Be}$  (II) и, для сравнения,  $\text{CH}_2$  (III) и  $\text{CH}_2^-$ . Приведены равновесная геометрия и энергетич. характеристики. Обнаружено, что I нестабилен по отношению к наиболее вероятным путям диссоциаций. II стабилен в триплетном  $^3B_1$ -состоянии. Теплота образования II в синглетном  $^1A_1$ -состоянии из Be( $^1S$ ) и III ( $^3B_1$ ) мала, однако это состояние II стабильно по отношению к диссоциации на Be( $^1S$ ) и III ( $^1A_1$ ). Для II и III проведен расчет частот нормальных колебаний, нулевой энергии и энтропийного вклада в свободную энергию образования, что подтвердило стабильность триплетного и незначит. стабильность синглетного состояний II. В. Л. Лебедев

44-8064-1X

(73)



\*4-8064

1974

 $\text{CH}_2\text{Li}^-$ 

6 Д187. Неэмпирические расчеты основных состояний  $\text{CH}_2\text{Li}^-$  и  $\text{CH}_2\text{Be}$ . Lamanna Ugo, Maestro Marco. Ab initio calculations for ground states of  $\text{CH}_2\text{Li}^-$  and  $\text{CH}_2\text{Be}$ . «Theor. chim. acta», 1974, 36, № 2, 103—108 (англ.)

расчет  
основн.  
сост.

В связи с исследованиями проблемы стабильности металлоорганич. соединений и, в частности, вопроса о стабилизации карбанионов атомом металла, проведены расчеты основных состояний  $\text{CH}_2\text{Li}^-$  (I) и  $\text{CH}_2\text{Be}$  (II) неэмпирич. методом ССП МО-ЛКАО в базе сгруппированных гауссовских ф-ций двухэкспонентного типа. Рассчитаны также всевозможные продукты разложения I и II:  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2^-$ ,  $\text{Li}^-$ ,  $\text{Be}^+$  (для Li и Be взяты литературные данные). Геометрия полностью оптимизирована, для уменьшения числа расчетов предварительно выполнены расчеты тех же молекул в приближении ППДП. Для II и  $\text{CH}_2$  было рассмотрено 2 состояния ( $^1\text{A}_1$  и  $^3\text{B}_1$ ). Для проверки атомного базиса были выполнены расчеты геометрии  $\text{CH}_3^-$ , результаты которых удовлет-

121

8081

4808

 $\text{CH}_2\text{Be}$  $\text{CH}_2^-$  $\text{CH}_2$ 
 $\text{CH}_3^-$   
(геом.).

P1975N6

ворительно согласуются с результатами наилучших расчетов. Несколько неожиданно основное состояние II найдено триплетным, аналогично  $\text{CN}_2$ . Молекула I не-стабильна по отношению к наиболее вероятным путям диссоциации. В случае II основное триплетное состояние найдено определенно стабильным, а также найдено, что низшее синглетное состояние обладает небольшой энергией образования по отношению к основным состояниям фрагментов. Для оценки энергии нулевых колебаний проведены расчеты силовых постоянных II и  $\text{CN}_2$  и в итоге с учетом колебательной поправки нижняя граница для энергии связи найдена  $-46,0$  и  $+0,5$  ккал/моль для  $^3B_1$  и  $^1A_1$  соответственно. Оценена также величина  $T\Delta S^\circ$  для II с учетом колебательного, вращательного и трансляционного вкладов,  $-5,96$  и  $-5,85$  ккал/моль для  $^1A_1$  и  $^3B_1$ . Сделан вывод, что I нестабильна, а II стабильна в триплетном основном состоянии и возможно обладает очень малой стабильностью в синглетном состоянии.

А. Багатурьянц

1976

 $C_2Li_2H_2$ 

23 Б62. Стабилизация перпендикулярных олефинов. Структура и барьеры вращения синглетного и триплетного 1,1-дилитийэтилена. Apeloig Yitzhak, Schleyer Paul v. R., Binkley J. Stephen, Pople John A. Stabilization of perpendicular olefins. The structures and rotational barriers of singlet and triplet 1,1-dilithioethylenes. «J. Amer. Chem. Soc.», 1976, 98, № 14, 4332—4334 (англ.)

мин / Е  
геометр

Методом ССП МО ЛКАО в базисах ОСТ-3ГФ и 4-31ГФ проведены расчеты плоской (I) и перпендикулярной (II) форм 1,1-дилитийэтилена и барьеров вращения I→II в синглетном —  $S(^1A_1)$  и триплетном —  $T(^3B_2$  для I и  $^3B_1$  для II) состояниях. Т-состояния рассчитаны в рамках неограниченного метода Хартри—Фока. Геометрия оптимизирована в базисе ОСТ-3ГФ и найдено для форм IS, IT, IIS, IIT соответственно:  $r(CC)=1,347; 1,368; 1,342$  и  $1,370\text{Å}$ ,  $r(CLi)=1,931; 1,987; 1,747$  и  $1,945\text{Å}$ ,  $r(CH)=1,087; 1,088; 1,092$  и  $1,089\text{Å}$ ,  $\angle LiCLi=119,8; 71,6; 108,8$  и  $74,2^\circ$ ,  $\angle CCH=125,5; 122,4; 123,6$  и  $122,3^\circ$ . Относительные энергии (энергия IS формы принята за 0) IIS формы состав-

х. 1976. №23

триплет

ляют  $-9,9$  ккал/моль (ОСТ-ЗГФ) или  $+0,8$  ккал/моль (ОСТ-4-ЗГФ), при этом учет ограниченного ( $3 \times 3$ ) конфигурац. взаимодействия в ОСТ-ЗГФ расчет результатов существенно не меняет. ИТ форма на 2,1 (ОСТ-ЗГФ) или 1,1 ккал/моль (ОСТ-4-ЗГФ) более устойчива, чем плоская ИТ. Т-состояния имеют почти идентичные углы и длины связей, при этом перпендикулярная форма II является единственным минимумом на потенциальной кривой вращения вокруг СС связи. Структуры IS и IIS различаются более значительно и обе соответствуют энергетич. минимумам вращения, однако барьер вращения между ними невелик и составляет 0,6 ккал/моль (ОСТ/ЗГФ) при угле поворота  $25^\circ$  относительно структуры I. Высокая стабильность форм II объяснена на основе формальной цвиттерионной структуры II. Анионная часть цвиттериона в этом случае стабилизирована делокализацией двух  $p_y$ -электронов (ось  $y$  перпендикулярна плоскости LiClI группы) с образованием псевдоароматич.  $CLi_2^+$  системы. Катионный центр стабилизирован сильным сверхсопряжением  $p_z$ -АО атома  $C_2$  через СС-связь с двумя колланарными CLi-связями. Расчеты показывают, что Т-состояния являются более стабильными, чем соотв-щие S на 34,6 ккал/моль (ОСТ-ЗГФ) и 32,4 (ОСТ-4-ЗГФ) для I и 26,8(34,3) для II, откуда следует, что основным состоянием 1,1-дидитийэтилена должен являться триплет.

И. Абонин



reor. comp ( $\text{CF}_2\text{Li}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Li}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Li}_2$ ,  
 $\text{C}_2\text{Li}_2$  u gr -) BX-472 <sup>1976</sup>

Maugh T. H., II,

Science, 1976, 194, v 4263, 413

Chemistry: unusual structures pre-  
dicted for carbon compounds.

Parkner, 1974, 1253.8

car. organ. 10 (9)



61221.4310

Ch, TC

40892

1976

 $\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$ 

X 9-15892

McLean W. Pedersen L.G., Jarnaglin R.C. Alkyl-metal surface complexes: methyl and lithium. "J.Chem.Phys.", 1976, 65, N 7, 2491-2500 (англ.)

0777. пек

730 737 7 6 9

ВИНИТИ

1976

CH<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>

3 Б46. Неэмпирические расчеты различных форм CH<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>. Nilssen Edwin Wisløff, Skancke Anne. Ab initio calculations on various forms of CH<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>. «J. Organometal. Chem.», 1976, 116, № 3, 251—256 (англ.).

кв. мех.  
расчет.

Неэмпирическим методом ССП с использованием двухэкспонентного базиса гауссовых функций *s*- и *p*-типа рассчитана молекула CH<sub>2</sub>Li<sub>2</sub> в четырех геометрич. конфигурациях — тетраэдрич. и трёх плоских симметрии *D*<sub>2h</sub> и *C*<sub>2v</sub>. Проводилась оптимизация геометрич. параметров всех четырех форм. Наименьшей энергии отвечает тетраэдрич. конфигурация. Плоские структуры оказываются менее стабильными на 8,7—43 ккал/моль. Отмечено, что разница в энергиях между тетраэдрич. и плоскими формами в данном случае меньше, чем для метана, и, следовательно, стабилизация плоских структур углеводородных соединений может в принципе достигаться за счет введения металл. заместителей. Приведены также результаты расчетов дипольных моментов и заселенностей, на основании анализа к-рых высказаны предположения о повышении устойчивости плоских форм по сравнению с соотв-щими формами молекулы метана.

А. В. Немухин

X. 1977. №3

LiCCM

1976

Politzer P., et al.

J. Phys. Chem. 1976, 80,  
N3, 283-87.

(анализ  
электр.  
распредел.)

(анализ) III.

1976

LiCN  
ArH<sub>2</sub>  
LiOH  
ArHCl<sub>2</sub>  
ArO<sub>2</sub>  
ArN<sub>2</sub>  
LiCN

88: 96740g Vibrational-rotational problem for molecular systems with two nonrigid degrees of freedom. Zhilinskii, B. I.; Istomin, V. A.; Stepanov, N. F. (USSR). *Tezisy Dokl. - Simp. Mol. Spektrosk. Vys. Sverkhvys. Razresheniya*, 3rd 1976, 87-9 (Russ). Edited by Lopasov, V. P. Akad. Nauk SSSR, Sib. Otd., Inst. Opt. Atmos.: Tomsk, USSR. Equations are derived for detg. the vibrational-rotational energy levels and for the corresponding wave functions for triat. mol systems, which can be described as mols. having a rigid 2-atom base and an atom much less freely moving about the rigid fragment. The vibrational-rotational states were calcd. for LiCH, LiOH, ArH<sub>2</sub>, ArHCl, ArO<sub>2</sub>, ArN<sub>2</sub>, and LiCN.

kb. rev. factor



(+6)



C.A., 1978, 88, N14

Li-C-H (соединения)

1974

2 Б35. Исследование электронного строения молекул методом молекулярных орбиталей. 35. Влияние  $\beta$ -заместителей на стабильность этильных и винильных катионов. Сопоставление с изоэлектронными метилборанами. Относительная роль сверхсопряжения и индуктивного эффекта. Arpeioig Yitzhak, Schleyer Paul R., Pople John A. Molecular orbital theory of the electronic structure of molecules. 35.  $\beta$ -Substituent effects on the stabilities of ethyl and vinyl cations. Comparison with isoelectronic methyl boranes. The relative importance of hyperconjugative and inductive effects. «J. Amer. Chem. Soc.», 1977, 99, № 18, 5901—5909 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах ОСТ—3ГФ и 4—31ГФ рассчитаны  $\beta$ -замещ. этильные  $\text{XCH}_2\text{—C}^+\text{H}_2$  и винильные  $\text{XCH—C}^+\text{H}$  катионы ( $\text{X}=\text{Li}$  (I), (II);  $\text{BeH}$  (III), (IV);  $\text{BH}_2$  (V), (VI);  $\text{CH}_3$  (VII), (VIII);  $\text{NH}_2$  (IX), (X);  $\text{OH}$  (XI), (XII);  $\text{F}$  (XIII), (XIV) — первая цифра относится к этильным, вторая — к винильным катионам). Для каждого этильного катиона рассматривались перпендикулярная (Пр) и заслонен-

2, 1978, №2

ная (Зс) конформации связи  $C-\overset{+}{C}$ , для заместителей  $BH_2$  и  $NH_2$ , кроме этого, рассматривались Пр и плоская конформации относительно связи  $C-X$ . Длины связей и валентные углы принимались равными их «стандартным» значениям, а группы  $BH_2$  и  $NH_2$  считались плоскими. Предположение о плоской геометрии аминогруппы мало существенно при оценке энергетич. эффектов, поскольку известно, что базис 4-31ГФ сильно занижает барьер инверсии в аммиаке (0,4 ккал/моль вместо эксперим. 5,8 ккал/моль), однако существенно облегчает анализ влияния этого заместителя в терминах  $\sigma$ - и  $\pi$ -компонент. Рассчитаны энергии изодесмич.

р-ций:  $XCH_2CH_2 + CH_3CH_3 \rightarrow XCH_2CH_3 + CH_3CH_2$  (I).  
Заместители Li, BeH,  $BH_2$  и  $CH_3$  стабилизируют Пр конформацию относительно Зс, разность энергий обеих конформаций убывает в рассматриваемом ряду от 49,8 ккал/моль в I, до 2,4 ккал/моль в VII. Здесь и

ниже все приведенные энергии относятся к расчетам в базисе 4-31ГФ. Остальные заместители стабилизируют Зс конформацию, причем различия в энергиях конформеров меньше (14 ккал/моль в XIII) и убывают в ряду XIII, XI, IX. Разность энергий Пр и Зс конформаций объясняется взаимодействием вакантной

2р-АО  $\overset{+}{C}$  с занятой орбиталью связи  $CX$ , к-рое максимально в Пр конформации и равно нулю (по симметрии) в Зс конформации. Энергия взаимодействия и барьер вращения (БВ) вокруг связи  $C-\overset{+}{C}$  меньше в случае электроотриц. заместителей, поскольку для них энергия орбитали  $\sigma_{CX}$  ниже, и, следовательно, она бо-

лее удалена от уровня 2р  $\overset{+}{C}$ , чем в случае электроположительных заместителей типа Li и BeH. Этот вывод подтверждается анализом орбитальных заселенностей различных конформаций и их изменений при варьировании заместителей. Энергии стабилизации этильного катиона  $\beta$ -заместителями ( $\Delta E$  р-ции I) равны (в ккал/моль): I 88,9, III 27,1, V 12,2, VII 7,4, IX 3,5, XI — 5,5, XIII — 17,0. Разность этой энергии в БВ вокруг связи

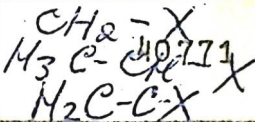
$C-\overset{+}{C}$  есть мера индуктивного эффекта заместителя. Отмечена линейная корреляция между БВ вокруг свя-

зей  $C-\overset{+}{C}$  и  $C-\overset{+}{B}$  в замещ. этиленах и изоэлектронных боранах, причем катионы в 2,3 раза более чувствительны к влиянию заместителей. БВ вокруг связей  $C-X$  ( $X=BH_2, NH_2$ ) сопоставлены со значениями рассчитанными ранее для нейтральных  $XCH_2CH_3$  и оказались значительно выше, чем в последних. Это различие связано с эффективным взаимодействием «через пространство» с вакантной 2р АО  $\overset{+}{C}$ . Энергии стабилизации винильных катионов  $\beta$ -заместителями, рассчитанные как

энергии изодесмических реакций  $XCHCH + CH_2CH_2 \rightarrow XCHCH_2 + CH_2CH$  убывают в том же порядке, что и в этильных катионах: II 89,0, IV 26,4, VI 13,9, VIII 10,9, X 5,4, XII — 10,8, XIV — 32,0, В. Фаустов



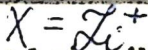
70505.1201  
Ch, Ph, TC



КВ.  
мех  
посл.

1977

Х 4-1834



Apeloig Yitzhak, Schleyer Paul v.R.,  
Pople J.A. Molecular orbital theory of  
the electronic structure of molecules. 33.  
The effect of  $\alpha$ -electropositive substi-  
tuents on the stabilities of carbenium  
ions. "J. Amer. Chem. Soc.", 1977, 99,  
N 5, 1291-1296 (англ.)

0864 пнк

837 839 855

ВИНИТИ



1977

Li · C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

геометрия  
и электр.  
свойства

5 Б36. Теоретическое исследование комплекса катиона лития с молекулой этилена. Беспалов В. Я. «Ж. орган. химии», 1977, 13, № 11, 2255—2257

Неэмпирическим методом Хартри—Фока—Рутаана с использованием нескольких различных базисов сгруппированных гауссовых функций исследовано геометрич. и электронное строение комплекса катиона лития с молекулой C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Энергия связи найдена равной 15,1 ккал/моль по данным расчета с наиболее широким базисом.

Резюме

2, N 5, 1978

$\text{CH} \equiv \text{CLi}$

#43 - 18370

1977

9 Д198. Электронная структура ацетиленида лития и родственных молекул. Hinchliffe Alan. The electronic structure of lithium acetylene and related molecules. «J. Mol. Struct.», 1977, 37, № 1, 145—152 (англ.)

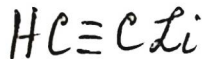
Методом ССП рассчитана электронная структура, электрич. моменты и диамагн. восприимчивости ацетиленида лития, ацетилена и иона  $\text{HC} \equiv \text{C}^-$ . В случае ацетиленида лития базис состоял из 109 элементарных гауссовых ф-ций, сгруппированных в 77 ф-ций. Параметры равновесной геометрии молекул были найдены в предварительных расчетах  $\text{CH} \equiv \text{CLi}$  методом ЧПДП. На основе полученных МО построены локализованные

Электронн.  
структ.

9/1977 N9

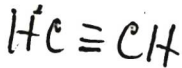
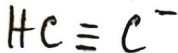
на связях орбитали и нарисованы орбитальные карты электронной плотности. Результаты указывают, что связь  $C-Li$  в ацетилениде лития является слабой и может быть объяснена слабым электростатич. взаимодействием между *sp*-орбиталью углерода и ионом  $Li^+$ . Построена также диффер. карта электронной плотности, показывающая изменение электронной плотности при образовании ацетиленда лития из  $HC\equiv C^-$  и  $Li^+$ . Рассчитанные характеристики ацетиленда лития сравнены с аналогичными результатами, полученными ранее для  $CH_3Li$  и  $H_2C=CHLi$ .

А. Дементьев



Хз - 18370

1977



Электр.  
строение

18 Б61. Электронное строение ацетиленида лития и родственных молекул. Hinchliffe Alan. The electronic structure of lithium acetylene and related molecules. «J. Mol. Struct.», 1977, 37, № 1, 145—152 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в большом гауссовском базисе проведены расчеты электронного строения  $\text{HC}\equiv\text{CLi}$  (I), ацетилена и  $\text{HC}\equiv\text{C}^-$  (II). Геометрия I была предварительно определена методом ЧПДП с полной оптимизацией геометрии и, кроме того, неэмпирич. расчетом в к-ром варьировалась длина связи

(42) 18

г. 1977 N 18

CLi. В результате были получены след. значения длин связей в I: CH 0,1099 нм, CC 0,1220 нм и CLi 0,19 нм. те же значения были приняты для связей CH и CC в II. Рассчитанная энергия гетеролитич. разрыва связи  $I \rightarrow II + Li^+$  689 кдж/моль меньше, чем энергия аналогич. ых реакций  $CH_3Li$  757 кдж/моль и  $H_2C=CHLi$  25 кдж/моль, рассчитанные ранее в том же базисе. Построены карты распределения электронной плотности (ЭП) дифференциальные карты ЭП (разность ЭП I и системы  $II + Li^+$ ) и на их основе обсужден характер связи CLi в I. На основании этих данных связывание CLi в I. может рассматриваться как результат слабого электростатич. взаимодействия между *sp*-гибридизованным атомом C и  $Li^+$ , а вклад  $P_\pi$  орбиталей Li в образование связи несуществен.

В. Фаустов

$\text{LiCH}=\text{CH}_2$

№ 4 - 18392

1977

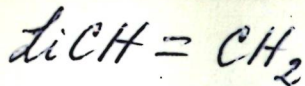
19 Б54. Электронное строение литий этилена ( $\text{LiCH}=\text{CH}_2$ ) и родственных соединений. Hinchliffe Alan. The electronic structure of lithium ethylene ( $\text{LiCH}=\text{CH}_2$ ) and related molecules. «J. Mol. Struct.», 1977, 37, № 2, 289—294 (англ.)

электр.  
строен.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе  $\text{H}[3,1]$ ,  $\text{Li}[4,3]$ ,  $\text{C}[5,4,2]$  рассчитаны  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$  (I),  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^-$  (II) и этилен (III). Геометрия I определена оптимизацией всех параметров в приближении ЧПДП, для II и III использовались те же значения длин связей и валентных углов, что и для I. Рассчитанная энергия гетеролитич. разрыва связи  $\text{C}-\text{Li}$  в I 725 кдж/моль ниже, чем соотв-щее значение в  $\text{CH}_3\text{Li}$  757 кдж/моль, полученное ранее в том же базисе. Рассчитаны орбитальные заселенности по Левдину, построены дифференциальные карты электронной плотности системы  $\text{I}-\text{II}+\text{Li}^+$  и на их основе обсужден характер связывания  $\text{CLi}$  в I. Сделан вывод, что связь  $\text{CLi}$  в I является слабой  $\sigma$ -связью между  $\text{Li}^+$  и  $\text{sp}^2\text{C}^-$  и что вклад  $\pi$ -связывания в орбитальную заселенность незначителен.

В. Фаустов

Х. 1977  
N 19



1977

\*4-18392

Электрон.  
структ.

10 Д171. Электронная структура литийэтилена ( $\text{LiCH}=\text{CH}_2$ ) и родственных молекул. Hinchliffe Alan. The electronic structure of lithium ethylene

( $\text{LiCH}=\text{CH}_2$ ) and related molecules. «J. Mol. Struct.», 1977, 37, № 2, 289—294 (англ.)

Проведены расчеты молекул  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHO}$  и  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  методом ССП МО с использованием больших базисных наборов.

Ф. 1977 N 10



LiHC (раств. в. н.) 1977

Лыжнев В. Н. BX-1182

Z. Naturforsch., 1977, B32, n11,  
1296-1303 (англ.)

Semempirical Calculations of -  
Chemical Shifts of Alkenes.  
(Заголовок не соответствует содержанию!)

РХХИИ., 1978, 6 5 52 10 (P)

LiCH

1977

6 Д272. Вариационный подход к решению колебательно-вращательной задачи для трехатомных молекул. Жилинский Б. И., Истомин В. А., Степанов Н. Ф. «Физ. молекул. Респ. межвед. сб.», 1977, № 5, 53—57 (рез. англ.)

Предложен вариационный метод решения колебательно-вращательной задачи для трехатомных молекул с двумя нежесткими степенями свободы. В отличие от предложенного ранее метода Бакнела — Хенди — Бойса развитый подход позволяет провести вычисление всех матричных элементов гамильтониана аналитическим образом. Метод применен к расчету колебательно-вращательных состояний молекул  $\text{LiCH}$  и  $\text{AgO}_2$ . Библ. 21.

Автореферат

□

Ф. 1978, № 6

У.С.Н.

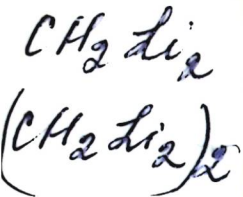
1978

Богдучев А. В.

Автореферат К.Х.Н.

структур. инал,  
потенци. поверхи.

1978

Структура  
и связь

2. 1979

№2

2 Б103. Структура и связь димеров  $\text{CH}_2\text{Li}_2$ . Jem-  
mis E. D., Schleyer P. R., Pople J. A. Structure  
and bonding of  $\text{CH}_2\text{Li}_2$  dimers. «J. Organometal.  
Chem.», 1978, 154, № 3, 327—335 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах  
ОСТ-3ГФ и ОСТ-4-31ГФ (5—21 для Li) проведены рас-  
четы мономерных и димерных форм  $\text{CH}_2\text{Li}_2$ . При рас-  
четах димеров учитывали возможность существования  
 $\text{CH}_2\text{Li}_2$  в плоской форме. Геометрич. параметры рас-  
смотренных структур оптимизировали в базисе  
ОСТ-3ГФ. Наиболее стабильным найден димер, в ко-  
тором два плоских фрагмента  $\text{CH}_2\text{Li}_2$  расположены  
взаимно перпендикулярно друг другу, так что атомы  
Li оказываются мостиковыми (энергия димеризации  
37 ккал/моль, 4-31-ГФ). Обсуждены возможные струк-  
туры ассоциатов более высокого порядка и высказано  
предположение, что их устойчивость должна возрастать  
по сравнению с димерами.

И. Абронин

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$  *number 6685* 1978.  
 $\text{LiCH}_3\text{-CH}_3\text{Li}$   
 $\text{LiCH}_3\text{CH}_2\text{F}$  Radom L. et al.

*kb. acc. pers.* *J. Mol. Struct.*  
*number 6685* 1978, 48, 431-440.  
*degrees of freedom*  
*acoustic*

Li-H<sub>2</sub>O, Li-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $\gamma$  (paccem reau. 1978  
Al-H<sub>2</sub>O emp., 20) B̄X-1454

Trenary M., Schaefer H. F., Kollman P. A.  
J. Chem. Phys., 1978, 68, 119, 4047-  
-4050 (accu.)

Electronic structure of  
Li-H<sub>2</sub>O and related neutral mole-  
cular complexes, including Fe-H<sub>2</sub>O.  
B̄X-1454

Proc. Roy. Soc., 1978, 11 2 253 10 (P)

LiCH<sub>3</sub><sup>+</sup>

Коммуна 9058 | 1979

кв. мех.  
ракет  
консерв  
и потрес.  
поверхн.

Богдеев А.И., Записки О.

М. структур. анализ,  
1979, 20(6), 961-74

AB INITIO расчеты  
поверхностей...  
(см. Li-Be; III)



Оттиск 8879

1979

7 Б48. 1,1-Дилитийэтилен. Олефин с основным триплетным состоянием и почти свободным вращением вокруг двойной связи. Laidig W. D., Schaefer H. F. 1,1-Dilithioethylene. A ground-state triplet olefin with nearly free rotation about the double bond. «J. Amer. Chem. Soc.», 1979, 101, № 24, 7184—7188 (англ.).

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в двухэкспоненциальном базисе для  $\text{C}(9s5p1d/4s2p1d)$ ,  $\text{Li}(9s4p/4s2p)$  и  $\text{H}(4s/2s)$  с полной оптимизацией геометрич. параметров проведены расчеты плоской синглетной (I), перпендикулярной синглетной (II), плоской триплетной (III) и перпендикулярной триплетной (IV) форм 1,1-дилитийэтилена. Расчетные значения длин  $\text{CC}$  связей составляют 1,356; 1,334; 1,322 и 1,323 Å,  $\angle\text{LiCLi}$  133,6; 104,1; 73,9 и 75,5°, а длины  $\text{CLi}$  связей 2,000; 1,866; 2,106 и 2,064 Å для I—IV соотв. Однодетерминантный ССП подход предсказывает наиболее устойчивую форму IV ( $\Delta E = 0,0$  ккал/моль), затем следует III (1,2 ккал/моль). II (28,4 ккал/моль) и I (29,3 ккал/моль).

$\Delta H; \Delta E;$   
молекуляр.  
энергетический  
потенциал  
кривая

Х. 1980 N 7



моль). Учет конфигурац. взаимодействия между всеми однократно и двукратно возбужденными конфигурациями не изменил порядок относит. устойчивости рассчитанных форм ( $\Delta E = 1,4$ ;  $14,0$ ; и  $15,5$  ккал/моль для IV—I, соотв.). И, наконец, учет поправки на вклады от несвязанных диаграм 4-го порядка по Дэвидсону («Int. J. Quant. Chem.», 1974, 8, 61) привела к след. величинам  $\Delta E$ :  $0,0$ ;  $1,4$ ;  $10,5$  и  $12,5$  ккал/моль. В рамках одностационарного ССП подхода рассчитаны потенциальные кривые вращения вокруг двойной связи. Для триплетного состояния величина барьера составляет  $\sim 1,4$  ккал/моль, при этом форма IV соответствует минимуму, а III — переходному состоянию. В синглетном состоянии обе формы, I и II, лежат в локальных минимумах, а переходное состояние находится на  $\sim 2,0$  ккал/моль выше I и достигается при угле поворота фрагментов HCN и LiClLi друг относительно друга  $\sim 40^\circ$ . В рамках анализа орбитальных энергий, малликовских заселенностей, рассчитанных дипольных моментов обсуждены некоторые особенности электронного строения рассмотренного соединения. И. Абронин



1980

7 B73. Геометрия и энергии изомеров дилитийэтилена и виниллития. Неэмпирическое исследование. Ar-  
oig Yitzhak, Clark Timothy, Kos Alexan-  
der J., Jemmis Eluvathingal D., Schleyer  
Paul V. R. Geometries and energies of dilithioethylene  
isomers and of vinyl lithium. An ab initio study. «Isr.  
J. Chem.», 1980, 20, № 1—2, 43—50 (англ.)

кв. мет. расст.  
геометрия

Методом Хартри—Фока с полной оптимизацией гео-  
метрии рассчитаны равновесные конфигурации и энер-  
гии виниллития, плоской и перпендикулярной форм  
1,1-дилитийэтилена, а также след. структур 1,2-дили-  
тийэтилена: ~~цис-, транс- и симм.~~ цис-мостиковой. Ис-  
пользованы базисные наборы ОСТ-3 ГФ либо 4—31 ГФ  
для углерода и 5—21 ГФ для лития. Нек-рые точки  
вблизи положений равновесия оценивались также с до-  
бавлением в базис поляризац. *d*-орбиталей на углероде.  
На примере молекулы виниллития отмечена сильная  
зависимость геометр. параметров от базиса. Пред-  
почтение отдано результатам, полученным с базисом  
4—31 ГФ (по сравнению с ОСТ-3 ГФ). Найдено, что

X. 1981 N 7

Д виниллитий на 11 ккал/моль стабильнее этиллития. Связь в виниллитии имеет более отчетливый ионный характер, чем в дилитиевых соединениях. Низшей энергией из 1,2-дилитийэтиленовых структур обладает транс-изомер в синглетном состоянии. Равновесный угол  $\text{CCLi}$  в этой конформации равен  $87^\circ$ . Мостиковый и цис-изомеры имеют энергии выше на 54 и 19 ккал/моль соотв. Триплетные состояния всех структур также расположены выше по энергии. Найдено, что цис-изомер термодинамически нестабилен по отношению к диссоциации на  $\text{Li}_2$  и ацетилен. Отмечено, что электростатич. модель не может объяснить относит. стабильность изомеров 1,2-дилитийэтилена.

А. В. Немухин

с  
РМ

$\text{LiCH}_3$  - ommueu 9879 | 1980

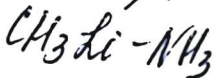
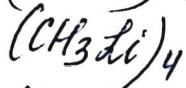
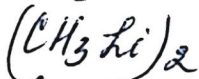
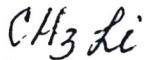
патент.  
гелатинус,  
д.л. ерхуки.  
дн. чезу

Bhargava S; et al.

Int. J. Quant. Chem.  
1980, 17, 907-914.

● (см.  $\text{LiBeH}_3$ ; III)

1980

кв. мех.  
расчет

✶

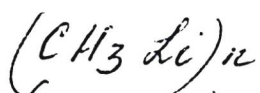
X. 1980 N24

24 Б64. Константы спин-спинового взаимодействия ЯМР  $^7\text{Li}-^{13}\text{C}$  и природа углерод — литиевой связи: расчеты методом МО в приближении ЧПДП. Clark T. Chandrasekhar J., Schleyer P. R.  $^7\text{Li}-^{13}\text{C}$  N. M. R. coupling constants and the nature of the carbon — lithium bond: INDO MO calculations. «J. Chem. Soc. Chem. Commun.», 1980, № 14, 672—673 (англ.)

Полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении ЧПДП в рамках теории конечных возмущений проведены расчеты прямых констант спин-спинового взаимодействия ЯМР  $^1J_{\text{AB}}$  ( $\text{A} = ^{13}\text{C}$ ,  $\text{B} = \text{H}$  или  $^7\text{Li}$ ) для  $\text{CH}_3\text{Li}$  (I),  $(\text{CH}_3\text{Li})_2$  (II),  $(\text{CH}_3\text{Li})_4$  в заслоненной (III) и шахматной (IV) конфигурациях и  $\text{CH}_3\text{Li}-\text{NH}_3$  (V). При расчетах использовались геометрич. параметры, полученные неэмпирически в базах ОСТ—3ГФ или ОСТ—6—31\*ГФ, а также полуэмпирически методом МПДП или экспериментальные. Ре-

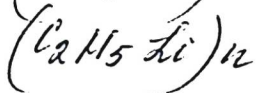
результаты расчетов показывают, что олигомеризация I приводит к уменьшению  $^1J_{\text{C-Li}}$  с  $\sim 115$  гс до 20—25 гс в II и до  $\sim 7$  гс в III или IV, что связывается с уменьшением s-характера C—Li-связи. С другой стороны, комплексообразование с  $\text{NH}_3$  практически не изменяет величины  $^1J_{\text{C-Li}}$ , что находится в соответствии с эксперим. данными о малом влиянии р-р-теля на величину  $^1J_{\text{C-Li}}$  в IV. Величины  $^1J_{\text{C-H}}$  мало зависят от степени олигомеризации или комплексообразования и находятся в пределах 50—60 гс. По мнению авторов, полученные результаты свидетельствуют о преимущественно ковалентном характере связи C—Li в исследованных соединениях.

И. А. Абронин



Communica 10187

1980.



Graham G., et al.

$n = 1-6$

J. Amer. Chem. Soc., 1980,  
102, 5759-66.

Electronic Structure of "

$C_2H_2$  liq

номер 10625

1980

Jug R., et al.

Theor. chim. acta, 1980,  
57, N2, 131-44.

кв. ме.  
рас.

сш. FH-III



$\text{CH}_2\text{Li}_2$

summa 10625 1980

Jug N, et al.

в. max.  
fact.,  
Г. М. Св. Св.

Theor. chim. acta, 1980,  
57, 42, 131-44

св. FF-III

$\text{LiCH}_2\text{CH}_2^\circ$

1980

Pross A., et al

E; кв. мех,  
расем

Tetrahedron, 1980, 36,  
N 13, 1999-2003.

1cm  $\text{HCH}_2\text{CH}_2^\circ$  III

$\text{LiCH}_2\text{CH}_2^-$  Commence 10634 | 1980.

Press A; et al.

sch. aux.  
jaeger,  
bapier  
kprujsen

Aust. J. Chem., 1980,  
33, 241-8

$C_2H_4 \dots LiH$

[common to 102] 1980

$C_2H_2 \dots LiH$

Szczesniak M. M.  
et al.

кв. мех.  
расст,  
сильнораз,  
сб - сб

Chem. Phys. Lett.,  
1980, 79 (2), 243-47.



(ан.  $H_3N \dots LiH$ ; III)

$\text{Li}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$

1981

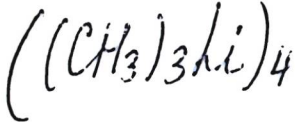
3 Б97. 1,2-Дилитийэтан. Молекулярно-орбитальное исследование. Kos Alexander J., Jemmis Eluvathingal D., von Ragué Schleyer Paul, Gleiter Rolf, Fischbach Ursula, Pople John A. 1,2-Dilithioethane. A molecular orbital study. «J. Amer. Chem. Soc.», 1981, 103, № 17, 4996—5002 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах ОСТ-3-21ГФ и 6-31ГФ\* с расчетом энергии корреляции в рамках процедуры Меллера—Плессета с учетом до 2-го порядка теории возмущений проведены расчеты различных возможных структур 1,2-дилитийэтана. Глобальному минимуму отвечает структура  $\text{C}_{2h}$  (I). Энергия дважды мостиковой структуры всего на 2 ккал/моль выше. Потенциальная Пв вращения вокруг С—С-связи характеризуется наличием минимума, соотв-щего гош-структуре, энергия к-рого на 8 ккал/моль выше, чем I. В рамках анализа орбитальных взаимодей-

расчет  
структур

Х. 1982, 19, №3.

ствий показано, что хотя исследованное соединение термодинамически нестабильно по отношению к диссоциации  $\text{Li}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ , литиевые заместители взаимно стабилизируют друг друга. Полученные результаты обсуждены в свете сравнения с потенциальной энергетич. гиперповерхностью незамещенного  $\text{C}_2\text{H}_6$ , а также структурой известных аналогичных Li- и B-орг. производных. И. Абронин



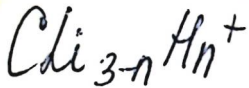
1981

96: 130103d Study of the chemical bond in tetrakis(methylithium)  $(CH_3Li)_4$ . Liu, Jingjiang; Pan, Jialai; Wang, Zumo (Dep. Chem., Nankai Univ., Tianjin, Peop. Rep. China). *Fenxi Kexue Xuebao* 1981, 1(1), 71-4 (Ch). By CNDO/II method, it is shown that mol.  $(Me_3Li)_4$  with Me on the surface is more stable than one with Me at the top. The bond order calcd. indicates that the Li-Li bonding is rather strong, being about 40% of that of  $Li_2$  mol.

неорем-  
тречем,  
смайлит.

и структура

C.A. 1982, 96, N16



$$n = 0-3$$

расчет  $\text{Li}, \text{Y}$ ,  
 $\Delta H$

X. 1982, 19, N 21

1982

21 Б59. Необычные стабильности, геометрии и электронные состояния литийзамещенных карбениевых ионов,  $\text{CLi}_{3-n}\text{H}_n^+$  ( $n=0-3$ ), и соответствующих радикалов. Chandrasekhar Jayaraman, Pople John A., Seeger Rolf, Seeger Ute, Schleyer Paul von Ragué. Remarkable stabilities, geometries, and electronic states of lithium-substituted carbenium ions,  $\text{CLi}_{3-n}\text{H}_n^+$  ( $n=0-3$ ), and the corresponding radicals. «J. Amer. Chem. Soc.», 1982, 104, № 13, 3651—3655 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах 3-21 ГФ, 4-31 ГФ (5-21 ГФ для Li), 6-31 ГФ\* и 6-31 ГФ\*\* и учетом энергии корреляции в рамках теории возмущений Меллера — Плессета до 4-го порядка проведены расчеты синглетных и триплетных состояний  $\text{CLi}_{3-n}\text{H}_n^+$  ( $n=0-3$ ) и соотв-щих радикалов. Расчеты триплетных и дублетных состояний проводились в формализме неограниченного метода Хартри—Фока, геометрич. параметры рассмотренных соединений пол-



ностью оптимизировались. Полученные результаты сви-  
 детельствуют о необычной электронной и геометрич.  
 структуре литийзамещ. катионов и радикалов. В част-  
 ности, показано, что  $\text{CLi}_3^+$  должен иметь искаженную  
 вследствие ян-теллеровского эффекта  $\text{C}_{2v}$  геометрию и  
 триплетное основное состояние. Последнее связывается  
 с возможностью многоцентровой делокализации  $\pi$ -элект-  
 ронов в указанном состоянии. Также триплетное основ-  
 ное состояние должен иметь и  $\text{CHLi}_2^+$ , но  $\text{CH}_2\text{Li}^+$  и  
 $\text{CH}_3^+$  имеют основным синглетное состояние. Расчеты  
 литийзамещ. радикалов воспроизвели экспериментально  
 наблюдаемое уменьшение Пт ионизации от 9,8 эВ для  
 $\text{CH}_3$  до 4,6 эВ для  $\text{CLi}_3$ . Исследовано влияние литиево-  
 го замещения на термодинамическую стабильность рас-  
 смотренных катионов и радикалов. Исходя из энергетич-  
 ки изодесмич. процессов  $\text{R}_n\text{H}_{n-3}\text{C}^{+(-)} + \text{CH}_4 \rightarrow$   
 $\rightarrow \text{R}_n\text{H}_{n-3}\text{CH} + \text{CH}_3^{+(-)}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{NH}_2$  или  $\text{Li}$ ) показано,  
 что  $\text{Li}$  почти также эффективно стабилизирует катион-  
 ный или свободнорадикальный центр, как и сильно  
 электроотриц.  $\text{NH}_2$ -группа.

И. Абронин

HCLi

1982

97: 98703g Studies on quixotic molecules: Part I - Molecular geometry, electronic structure and common properties of some hypothetical HAB molecules. Deb, B. M.; Mahajan, Geeta D. (Dep. Chem., Indian Inst. Technol., Bombay, 400 076 India). *Indian J. Pure Appl. Phys.* 1982, 20(5), 360-71 (Eng). INDO and CNDO/2 calcs. were done on the 8 new triat. hypothetical mols. HCLi, HBBe, HBLi, HCb, HNBe, HNB+, HBB-, and NaHLi+. Three permuted isomers of each species were examd. to arrive at the most stable structure. Equil. mol. structures and several common mol. properties are reported. Angular correlation diagrams and angular potential-energy curves were calcd. for the subsequent testing of certain current models of mol. geometry.

неоп. faciem  
cmprkm. u  
cmad.

⊗  
(47)

(CNDO/2, INDO):

C.A. 1982, 97, N12

$\text{CH}_3\text{Li}$   
 $(\text{CH}_3\text{Li})_2$  и др.

Оммух 14870 1982

12 Д180. Неэмпирические исследования метиллитиевых кластеров. Ab initio studies of methyllithium clusters. Herzig L., Howell J. M., Sapse A. M., Singman E., Snyder G. «J. Chem. Phys.», 1982, 77, № 1, 429—433 (англ.)

поиск,  
структура, E

ор. 1982, 18,  
N12

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах ОСТ-3ГФ, ОСТ-4-31ГФ и ОСТ-6-31ГФ исследовано электронное строение  $\text{CH}_3\text{Li}$  (I), его димера (II), тримера (III), тетрамера (IV) и пентамера (V). Проведена оптимизация геометрии. Из 4-угольных структур II наиболее стабильной оказалась ромбообразная с ориентацией  $sp^3$ -гибридных орбиталей атомов C навстречу друг другу, хотя структура с ориентацией этих орбиталей на атомы Li лишь на ~6 ккал/моль менее выгодна. Анализ карт электронной плотности показал, что в них имеется связь между атомами Li. Энергия стабилизации линейного III (в пересчете на димер) больше, чем для линейного II. Для IV наиболее выгодна тетраэдрич. структура с присоединением метильных групп к центрам граней Li-тетраэдра, найденная экспериментально, но в ней имеются только многоцентровые связи, а не связи

между атомами Li. Менее выгодна структура с симметричным присоединением пар метильных групп к двум противоположным ребрам Li-тетраэдра, которая, однако, была обнаружена экспериментально для тетрамера этиллития. Эта структура, по-видимому, может быть интермедиатом в процессе обмена атомами Li между двумя тетрамерами. Для V рассмотрены структуры с присоединением I к IV с образованием Li-связей (по типу водородных). Сделан вывод, что такие связи отсутствуют внутри олигомеров алкиллития, но могут образовываться в процессах взаимодействия между олигомерами.

В. Л. Л.

$(\text{LiCH}_3)_n$

1982

$n = 1-5$

расчет  
геометрии  
структур

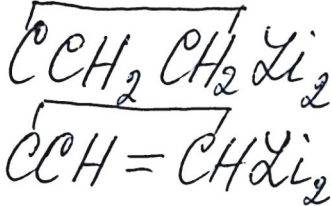
X. 1982, 19, N 24

24 Б98. Исследования неэмпирическими методами кластеров метиллития. Herzia L., Howell J. M., Sapse A. M., Singman E., Snyder G. Ab initio studies of methyllithium clusters. «J. Chem. Phys.», 1982, 77, № 1, 429—433 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах ОСТ-3, 4-31 и 6-31 ГФ проведены расчёты электронного строения кластеров метиллития (I) состава  $(\text{LiCH}_3)_n$ ,  $n = 1-5$ . Расчёты выполнены с оптимизацией всех геометрич. параметров. Приведены длины связей, валентные углы и полные энергии мономера I, рассчитанные с использованием разных базисных наборов. Для димера I рассмотрены 2-структуры. Отличительной особенностью первой является то, что  $sp^3$ -орбитали атомов C группы  $\text{CH}_3$  ориентированы прямо друг против друга (структура а), а во второй — эти орбитали атомов C направлены в сторону атомов Li соседнего мономера (б). Структура (а) является более стабильной

вследствие многоцентрового типа связывания в ней. Т. к. разница в энергии структур (а) и (б) мала, достаточно небольшого смещения  $\text{CH}_3$ -группы из равновесного положения в структуре а для превращения в структуру (б). Анализ карт электронной плотности структуры (б) показал существование области ненулевой электронной плотности между атомом Li одного мономера и атомом С другого, что свидетельствует о существовании так называемой литиевой связи. Для тримера I рассмотрена линейная структура. Рассчитанные длины связей, углы и относит. энергия (разность полных энергий системы и отдельных мономеров) сравнены с соответствующими характеристиками линейного димера I. В случае тетрамера I рассмотрены 4 структуры: 2 плоские октагональные и 2 тетраэдрические, включая структуру с симметрией  $D_{2d}$ , к-рая найдена экспериментально для тетрамера этиллития. Согласно расчётам, такая геометрия не может обеспечить высокую стабильность тетрамера I. Высказано предположение, что структура с симметрией  $D_{2d}$  может быть промежуточной в обмене атомами лития между тетрамерами I, к-рый, как следует из данных ЯМР, протекает с диссоциацией тетрамера в димеры с барьером приблизительно 11 ккал/моль. Наиболее стабильной конформацией тетрамера I является структура со след. геометрией (получена с использованием базиса ОСТ-4-31 ГФ):  $\text{Li}-\text{C}=2,20\text{\AA}$ ,  $\text{C}-\text{H}=1,10\text{\AA}$ ,  $\angle \text{X}-\text{C}-\text{H}=114,5^\circ$  ( $\text{X}$ —центр плоскости тетраэдра). В ней наблюдается многоцентровый тип связывания. Для пентамера I в базисе ОСТ-3 ГФ рассмотрены 2 структуры, отличающиеся способом связывания мономера I с наиболее стабильной конформацией тетрамера I. Отмечается, что литиевая связь между олигомерами может иметь природу, аналогичную H-связи, и по-видимому, такой тип связывания не реализуется внутри олигомеров.

И. Н. Сенчени



1982

Keese R.

Nachr. Chem., Techn.  
und Lab., 1982, 30, N10,  
844, 846 - 849.

расчёт  
коэфф.,  
структур

●  
(соч.  $\text{CF}_2\text{Li}_2$ ; 111)



HCLi

10m. 15870 1982

12 Б32. Исследование необычных молекул. Часть III. Критический анализ семи современных моделей для предсказания геометрии молекул на примере семнадцати гипотетических молекул. Studies on quixotic molecules. Part III. A critical examination of seven current models of molecular geometry through seventeen hypothetical molecules. Mahajan Geeta D., Deb B. M. «Indian J. Pure and Appl. Phys.», 1982, 20, № 7, 527—537 (англ.)

расчет  
геом., стр.

Проанализированы результаты расчетов методами ПДП/2 и ЧПДП след. 17 молекул HCLi, HVBe, HBLi<sup>-</sup>, HCB, HNBe, HNB<sup>+</sup>, HVB<sup>-</sup>, NaHLi<sup>+</sup>, LiB<sub>2</sub><sup>+</sup>, MgBe<sub>2</sub>, LiB<sub>2</sub><sup>-</sup>, MgB<sub>2</sub>, LiH<sub>3</sub><sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>-</sup>, CH<sub>5</sub><sup>-</sup>, HBO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, HBF<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Рассмотрено применение современных моделей для предсказания равновесных геометрич. конфигураций перечисленных молекул. Сделано заключение, что наилучшее согласие с результатами полуэмпирич. квантово-мех. расчетов даст модель, основанная на теореме

16

х. 1983, 19, N 12



Гельмана — Фейнмана, хотя она и не объясняет линейную равновесную структуру стабильной молекулы  $\text{NHLi}^+$ . Близкие результаты дает модель Малликена — Уолша. Существенно больше расхождений с результатами квантовомех. расчетов дают модели электростатич. сил, отталкивания валентных электронных пар (Гиллеспи) и нек-рые другие.

А. В. Немухин

$\text{CaH}_2\text{Li}^+$  [Отмечен 137802] 1982

геометр.,  
структура

Московская Т. Ф., Витков-  
ская Н. М. и др.,

Изв. АН СССР. Сер. хим.,  
1982, N 4, 891-895.

$\text{CaH}_2\text{Li}^+$

(Om. 17040)

?

Московская Т.З., Витков-  
ская Н.М.,

Ас;

Незмерительские расчеты  
средства мол-ли сизертежна  
к камню ну мител.

$\text{CH}_2\text{CHCHLi}_2$

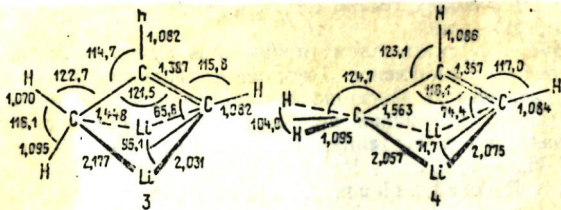
1982

18 Б64. Образование симметричного двойного мостика в дилитийпропене,  $\text{CH}_2\text{CHCHLi}_2$ . Schleyer Paul von Ragué, Kos Alexander J. Symmetrical double bridging in dilithiated propene,  $\text{CH}_2\text{CHCHLi}_2$ . «J. Chem. Soc. Chem. Commun.», 1982, № 8, 448—450 (англ.)

геометрия,  
структура,  
 $\Delta E$

Методами ССП МО ЛКАО в валентном приближении МДДП и неэмпирически в базисе 3—21ГФ с полной оптимизацией геометр. параметров проведены расчеты различных структур дилитийпропена (I), а также соотв-щих дианионов. Показано, что наиболее стабильными для I являются структуры с 1,3-двойным литиевым мостиком. При этом методы МДДП и 3—21ГФ дают противоположный порядок стабильности структур 3 и 4, однако в обоих случаях энергетическая разница

х. 1982, 19, 418.



между ними невелика и составляет, напр., для ОСТ-3—21ГФ расчета 0,7 ккал/моль. Причины стабилизации такого рода структур обсуждены в рамках анализа орбитальных взаимодействий. И. Абронин



1982

Spitznagel G.W.,  
Clark T., et al.

расчёт

геометр.

структ.

Ас, ΔН.

J. Comput. Chem.  
1982, 3, №3, 363-371.

(см.  $\text{HCH}_2^-$ ; III)

$(\text{CH}_3)_4\text{Li}_4$

1982

18 Б30. Исследование методом молекулярных орбиталей связи и строения медьорганических соединений. Stewart K. R., Lever J. R., Whangbo M.-H. Molecular orbital study of the bonding and structure of organocuprates. «J. Org. Chem.», 1982, 47, № 8, 1472—1474 (англ.)

Расширенным методом Хюккеля исследовано электронное строение соединений  $(\text{CH}_3)_4\text{Li}_4$  (I),  $(\text{CH}_3)_4\text{Li}_2\text{Cu}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{Cu}_4$ . Расчеты I выполнены также неэмпирич. методом ССП МО в базисе ОСТ-3 ГФ. Принято, что длины связей М—М и М—С равны соотв. 2,56 и 2,28 А, а скелет молекул имеет плоское квадратное строение (атомы С—в вершинах квадрата, а атомы М—на серединах сторон) или тетраэдрич. (как в случае I). Проанализирована природа связи металл—лиганд в рассмотренных системах. Найдено, что алкильная группа или гетеролиганд преимущественно связывается с атомом Cu а не с Li, что делает атом Li более положительным чем атом Cu. Полученные результаты позволяют объяснить селективное присоединение к  $\alpha, \beta$ -ненасыщ. карбонилам.

А. Багатурьянц

расчет  
кометрии,  
структ.,  
E

(+2)

x. 1982, 19,  
w/8

$\text{LiCH}_3^+$

1983

Baranov L. Ya, Boldy-  
rev A. I.

расчёт

результат,

спектр.

и. н., VI

Chem. Phys. Lett.,

1983, 96, N2, 218-222.

(ср.  $\text{LiBH}_4$ ; III)



$C_2H_2Li^+$

1983

24 Б105. Неэмпирические расчеты сродства молекулы ацетилена к катиону лития. Московская Т. Э., Витковская Н. М. «Ж. структур. химии», 1983, 24, № 3, 163—164

структура

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО проведены расчеты классич. и мостиковой структур иона  $C_2H_2Li^+$  в базисах ОСТ-4 ГФ и 6-31 ГФ с оптимизацией геометрии. Найдено, что расстояние литий—ацетилен в мостиковой структуре в базисе 6-31 ГФ получается на 0,2 Å больше, чем в базисе ОСТ-4 ГФ, однако рассчитанные энергии связи для этих двух структур различаются очень мало. Рассчитанная энергия сродства ацетилена к  $Li^+$  в базисе 6-31 ГФ значительно ниже (на 18—20 ккал/моль) чем в базисе ОСТ-4 ГФ, как для классической, так и для мостиковой структур. При этом относительная энергия структур меняется гораздо меньше (в базисе 6-31 ГФ мостиковая структура на 15 ккал/моль устойчивее).

А. Багатурьянц

X. 1983, 19, № 24

$C_2H_2Li^+$

1983

11 Д149. Неэмпирические расчеты сродства молекулы ацетилена к катиону лития. Москв-ская Т. Э., Витковская Н. М. «Ж. структур. химии», 1983, 24, № 3, 163—164

Проведены расчеты классической и мостиковой структур иона  $C_2H_2Li^+$  в базисах STO-4ГФ и 6-31ГФ. Рассчитаны полная энергия, сродство к катионам и относит. стабильность.

расчет  
структур

ср. 1983, 18, N 11

$C_2H_2Li^+$

1983

24 Б115. Неэмпирическое исследование комплексов ацетиленов с катионами щелочных металлов. Сообщ. 4. Винилиденные структуры и барьеры их изомеризаций. Московская Т. Э., Витковская Н. М., Трофимов Б. А. «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1983, № 9, 1972—1977

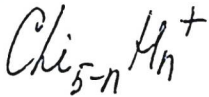
В рамках метода ССП МО ЛКАО в миним. базисе ОСТ—4ГФ исследована термодинамич. и кинетич. стабильность комплексов винилидена и ацетиленов с катионами щел. металлов. С этой целью выполнены неэмпирич. расчеты винилиденных комплексов  $C_2H_2M^+$  ( $M=Li, Na, K$ ) и профиля перегруппировки этих структур в мостиковые формы. Показано, что винилиденные структуры комплексов стабильны относительно распада на винилиден и катион  $M^+$ , но их полные энергии выше энергий мостиковых аналогов. Анализ профиля перегруппировки винилиденных структур показывает, что присутствие катиона снижает величину активац. барьера и энергию изомеризации винилидена в ацетилен.

Автореферат

расчет  
геометр.,  
структ.,  $\Delta E$

(+2) IX

X. 1983, 19, 124  $C_2H_2Na^+$ ,  $C_2H_2K^+$



расчет  $D_0$ ,  
геометр.,  
структ.,  $\Delta H$

х. 1983, 19, № 14.

1983

14 Б39. Стабилизированные литием ионы метанония  $\text{CLi}_{5-n}\text{H}_n^+$ . Теоретическое изучение. Lithium-stabilized methanonium ions,  $\text{CLi}_{5-n}\text{H}_n^+$ . A theoretical study. Schleyer Paul von Ragué, Tidor Bruce, Jemmis Eluvathingal D., Chandrasekhar Jayaraman, Würthwein Ernst-Ulrich, Kos Alexander J., Luke Brian T., Pople John A. «J. Amer. Chem. Soc.», 1983, 105, № 3, 484—488 (англ.)

Выполнены неэмпирич. расчеты литий замещ. катионов метанония  $\text{CH}_4\text{Li}^+$  (I),  $\text{CH}_3\text{Li}_2^+$  (II),  $\text{CH}_2\text{Li}_3^+$  (III),  $\text{CHLi}_4^+$  (IV) и  $\text{CLi}_5^+$  (V) с полной оптимизацией геометрии в базисах 3—21ГФ и 4—31ГФ (для атома Li 5—21ГФ). В базисе 3—21ГФ вычислены колебат. частоты и энергии нулевых колебаний I—V. Для I и II с равновесными геометриями, найденными в базисе 3—21ГФ, проведены расчеты в базисе 6—31ГФ\* как методом Хартри—Фока, так и с учетом корреляции по теории возмущений Мёллера — Плессета 2, 3 и 4 порядка. Для ионов I—V и  $\text{CH}_5^+$  в базисах 3—21ГФ и 4—31ГФ вычислены энергии диссоциации с потерей  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HLi}$  и  $\text{Li}_2$ . Найдено, что I представляет собой слабо связанный комплекс катиона  $\text{Li}^+$  с молекулой метана

(энергия диссоциации 11 ккал/моль). Ионы II—V — весьма прочные частицы, энергии их диссоциации по любому из перечисленных 5 путей не ниже 50 ккал/моль. Равновесная конфигурация (РК) I имеет симметрию  $C_{3v}$  и отвечает метану, литнированному по грани тетраэдра. Структура  $CH_4$ , литнированного по ребру ( $C_{2v}$ ), отвечает переходному состоянию миграции  $Li^+$  от одной грани к другой с барьером 1,8 ккал/моль. РК иона II — тригонально-бипирамидальная ( $D_{3h}$ ) с апикальными атомами Li и экваториальными H. Альтернативная структура симметрии C с углом  $LiCLi \approx 95^\circ$  на 3,4 ккал/моль менее стабильна и отвечает седловой точке. РК III ( $C_{2v}$ ) представляет собой искаженную тригон. бипирамиду. РК IV ( $C_{3v}$ ) отвечает тетраэдрическому  $CLi_4$ , протонированному по грани. Найдены 2 седловые точки с геометриями  $CLi_4$ , протонированного по ребру ( $C_{2v}$ ) и тетрагонально-пирамидальной ( $C_{4v}$ ), к-рые менее стабильны на 2,8 и 10,2 ккал/моль соотв. РК V тригонально-бипирамидальна ( $D_{3h}$ ), тетрагонально-пирамидальная ( $C_{4v}$ ) структура лежит выше всего на 0,8 ккал/моль и отвечает седловой точке. С помощью изодесмич. р-ций  $CH_m^+ + nCH_3Li \rightarrow CH_{m-n}Li_n^+ + nCH_4$  ( $m=3,5, 1 \leq n \leq m$ ) вычислены энергии стабилизации (ЭС) ионов  $CH_m^+$  при замещении H на Li. Найдено, что ЭС в ряду I—V возрастают от 146 до 243 ккал/моль и значительно превышают ЭС в ряду ионов карбения  $CLi_{3-n}H_n^+$ . Табулированы маллиkenовские заряды атомов в ионах I—V. Обсуждаются возможности эксперим. наблюдения II—V в конденс. средах.

В. Я. Беспалов

$\text{CLi}_{5-n}\text{H}_n$

( $n=0-4$ )

$\text{CLi}_{6-n}\text{H}_n$

( $n=0-5$ )

$D_0$ , геом., стр.,  
 $D_0$ ;

X. 1984, 19, N 3

1983

З Б1034.  $\text{CLi}_5$ ,  $\text{CLi}_6$  и родственные эффективно гипervalентные соединения элементов второго периода,  $\text{CLi}_{5-n}\text{H}_n$  и  $\text{CLi}_{6-n}\text{H}_n$ .  $\text{CLi}_5$ ,  $\text{CLi}_6$ , and the Related Effectively Hypervalent First-Row Molecules,  $\text{CLi}_{5-n}\text{H}_n$  and  $\text{CLi}_{6-n}\text{H}_n$ . Schleyer Paul von Ragué, Würthwein Ernst-Ulrich, Kaufmann Elmar, Clark Timothy. «J. Amer. Chem. Soc.», 1983, 105, № 18, 5930—5932 (англ.)

С помощью неэмпирич. расчетов методом МО ЛКАО ССП в базисе 3—21 ГФ проведена оптимизация геометрии для соединений  $\text{CLi}_{5-n}\text{H}_n$  ( $n=0-4$ ) и  $\text{CLi}_{6-n}\text{H}_n$  ( $n=0-5$ ). Большинство изученных молекул стабильно относительно потери Li,  $\text{Li}_2\text{HLi}$  и  $\text{H}_2$  (соотв-щие энергии диссоциации составляют 20—100 ккал/моль). Для нек-рых структур проведены расчеты полной энергии в базисе 6—31 ГФ, дополненном поляризац. функциями, и с учетом корреляц. эффектов во втором порядке теории возмущений Меллера—Плессета. Обсуж-

дена причина стабильности рассмотренных гипервалентных соединений. Показано, что верхняя заполненная МО  $4a_{1g}$  в  $CLi_6$  является связывающей по отношению к атомам Li и обуславливает стабильность каркаса из атомов металла вокруг центрального атома.

М. Гофман

сра





LiCH<sub>3</sub>

DM 20822

1989

11 Б1046. Изучение метиллития, метилбериллия и диметилбериллия с использованием двухэкспонентного псевдопотенциала. Double-zeta pseudopotential study of methyllithium, methylberyllium & dimethylberyllium. Bakhshi A. K. «Indian J. Chem.», 1984, A23, № 5, 369—371 (англ.)

Проведен квантовомех. расчет молекул метиллития LiCH<sub>3</sub>, метилбериллия HBeCH<sub>3</sub> и диметилбериллия Be(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Для валентных электронов использовано приближение плавающих сферич. гауссовых орбиталей, в рамках к-рого каждая МО аппроксимируется одной плавающей гауссовой функцией s-типа, координаты центра и экспоненциальный параметр к-рой оптимизируются при расчете молекулы. Влияние остовных электронов учтено с помощью модельного псевдопотенциала, включающего кулоновский член и двухэкспонентные гауссовы функции s- и p-типа. Все геометрич. параметры молекул оптимизированы. Полученные волновые функции использованы для определения импульсных распределений электронов, комптоновских профилей, средн. электр. поляризуемостей и магнитных восприимчивостей.

А. А. Сафонов

кв. мех.

расчет

Х. 1985, 19, № 11



$\text{CH}_2\text{Li}_2$

От. 20 266

1984

Б1044. Структура и связывание в дилитийметане. Structure and bonding in dilithiomethane. Bachrach S. M., Streitwieser A., Jr. «J. Amer. Chem. Soc.», 1984, 106, № 20, 5818—5824 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе 6—31 ГФ\*\* (без учета  $d$ -орбиталей для Li) проведены расчеты синглетного и триплетного состояний тетраэдрич. и плоской форм дилитийметана (I). Используются геометрич. параметры, полученные в базисе 4—31 ГФ\*. Расчеты триплетных состояний проведены в формализме неограниченного метода Хартри-Фока. Основными найдены триплетные состояния I, причем плоская конфигурация устойчивей тетраэдрич. примерно на 1 ккал/моль. Учет электронной корреляции в рамках метода конфигурац. взаимодействия приводит к тому, что наиболее устойчивой становится синглетная тетраэдрич. конфигурация I, однако энергии остальных рассмотренных структур отличаются от

коммент.,

Х. 1985, 19, N5

нее не более, чем на 6 ккал/моль. На основании проведенного анализа карт электронной плотности показано, что в синглетном состоянии I связи имеют преимущественно ионными. В триплетном состоянии существенную роль начинает играть двухцентровое Li—Li взаимодействие, а также трехцентровые связи, на основании чего было сделано заключение, что триплетное состояние I можно рассматривать как комплекс триплетного  $\text{CH}_2$  с  $\text{Li}_2$ .

И. Абронин

$(CH_3)_{n-1}Li_n^+$

Ommuck 18764

1984

$CH_3Li_3^+$

$CH_3Li_2^+$

$(n=2-4,$   
 $m=0-2)$

examples

Chinn F.W., Lazor R.G.,

Organometallics, 1984,  
3, N 1, 75-77.

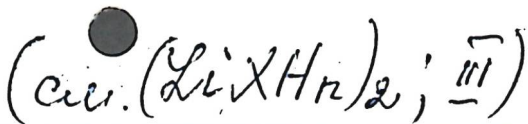


1984

Madoscek M., Solmajer  
T.

J. Am. Chem. Soc. 1984,  
106(6), 1854-6.

первый  
гипер-  
завис,  
ab initio.  
расчет

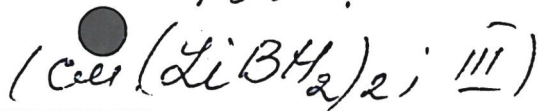




1984

Kaufmann Elmar,  
Clark Timothy, et al.

гомомер.,  
структ. J. Amer. Chem. Soc.,  
1984, 106, N6, 1856-  
-1858.



$(C_5H_5)Li$

1984

15 Б1052.  $\eta^5$ -Связывание между непереходными элементами и цикlopentadiенильными кольцами: исследование методом  $X_\alpha$ -рассеянных волн.  $\eta^5$  bonding between main-group elements and cyclopentadiene rings: an  $X_\alpha$ -scattered-wave study. Lattman M., Cowley A. H. «Inorg. Chem.», 1984, 23, № 2, 241—247 (англ.)

Методом ССП- $X_\alpha$ -рассеянных волн проведен расчет электронного строения и орбитальных энергий ионизации  $E_i$  цикlopentadiенильных комплексов непереходных металлов типа  $(C_5H_5)Li$  (I),  $(C_5H_5)In$  (II),  $(C_5H_5)BeH$  (III) и  $(C_5H_5)BeCl$  (IV). Высшей занятой найдена двухкратно вырожденная МО I—IV, локализованная, преимущественно, на лиганде  $C_5H_5$ . Анализ состава МО показал, что заполненные орбитали II—IV с симметрией  $a_1$ -типа слабо участвуют в связывании М с  $C_5H_5$ : в комплексе II эта орбиталь соответствует неподеленной электронной паре I, а в комплексах III, IV описывает связи Be—H и Be—Cl. На этой основе сделан вывод,

(9)

17 (73)

2.1984, 19, N 15

что для образования связи  $M-C_5H_5$  в нидо-структурах типа I—IV необходимо 6 кластерных электронов, что согласуется с правилами подсчета электронов Уэйда. Рассчитанные значения  $E_n$  II удовлетворительно согласуются с данными фотоэлектронных спектров; в случае IV расчет дает обр. порядок уровней  $\pi$ -орбитали кольца ( $4e_1$ ) и неподеленной пары атома Cl ( $3e_1$ ) по сравнению с эксперим. отнесением этих уровней.

О. В. Гриценко



$\text{CH}_4\text{-Li}$

[Om. 20 093a]

1984

2 Д116. Расчеты неэмпирическим методом самосогласованного поля внедрения атома лития в связь углерод — водород метана. Ab initio self-consistent field calculations of lithium atom insertion into a carbon-hydrogen bond of methane. McCaffrey John G., Poirier Raymond A., Ozin Geoffrey A., Csizmadia Imre G. «J. Phys. Chem.», 1984, 88, № 13, 2898—2902 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО КАО. в базисах ОСТ-3ГФ, 3-21ГФ и 6-31ГФ\*\* рассчитаны низшие  $^2A_1$  и  $^2E$ -состояния продукта внедрения атома, связь С—Н метана (симметрия  $C_{3v}$ ). Проведена

расчет  
стрен.



ф. 1985, 18, N2.



оптимизация геометрии. Для состояния  ${}^2E$  во всех базисах найдено, что конфигурация  $5a_1^2 1e^3$  выгоднее, чем  $1e^4 2e^1$ . Предполагалось, что перед внедрением, как и в случае Cu, происходит процесс  $\text{Li } ({}^2S) \rightarrow \text{Li } ({}^2P)$ . Обнаружено, что в состоянии  ${}^2A_1$  система лучше всего описывается как метильный радикал, взаимодействующий с Li H, и связь Li—C одноэлектронная. Для всех состояний базис ОСТ-3ГФ приводит к заниженным на 0,1—0,4 Å длинам связей Li—C в сравнении с другими базисами. В первом возбужденном состоянии  ${}^2E$  связь Li—C короче на  $\sim 0,3$  Å, а связи и C—H длиннее на  $\sim 0,1$  Å. В этом случае связь Li—C можно рассматривать как двухэлектронную. В барьер образования продуктов во всех случаях основной вклад вносит энергия разрыва связи C—H. Наиболее выгодным путем реакции является атака атома Li по связи C—H. Отмечено, что качественно аналогичные результаты получены при рассмотрении системы  $\text{CH}_4\text{—Cu}$  (Poirier R. A. et al. «Chem. Phys. Lett.», 1983, 101, 221). Библ. 21.

В. Л. Лебедев

$\text{Li}^+ - \text{C}_6\text{H}_6$

1984

Murthy A. S. N.,  
Ranganathan Shoba, et al.

vi;

Indian J. Pure and Appl.  
Phys., 1984, 22, N 7, 393-397.

(see Kovrunkov  $\text{Li}^+ \text{H}_2\text{O}$ ; III)

$\text{LiCH}_2^-$

1984

Szanişlo J.,

Tamassy-Zentei I.

ab initio  
расчёт,  
сверхъяд.  
Sp;

Acta Phys. Chem.  
Debrecina 1984,

● 25, 51-7.

(см.  $\text{LiCH}_3$ ; III)

CH<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>

1985

17 Б1065. Связывание, дипольный момент и распределение заряда в низших синглетном и триплетном состояниях молекулы CH<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>. The bonding, dipole moment, and charge distribution in the lowest singlet and triplet states of CH<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>. Alvarado-Swaigood A. E., Harrison J. F. «J. Phys. Chem.», 1985, 89, № 1, 62—67 (англ.)

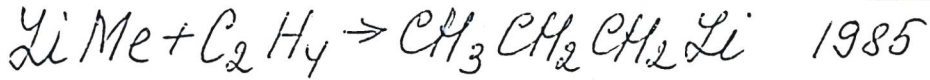
геометрия,  
структура,  
ε

Для плоской и тетраэдрич. конфигураций молекулы CH<sub>2</sub>Li<sub>2</sub> (геометрич. параметры определены ранее методом ССП) в низших синглетном и триплетном состояниях рассчитаны электронные плотности и дипольные моменты с учетом корреляц. эффектов. Расчеты проведены многоконфигурац. методом ССП, огранич. методом конфигурац. взаимодействия и обобщенным методом валентных схем. Изучение электронных распределений показало, что характер связывания в плоской конфигурации синглетного состояния отвечает соединению карбена с молекулой Li<sub>2</sub>, тогда как тетраэдрич. (равновесная) конфигурация соответствует классич.

X. 1985, 19, N 17.

структуре. В случае триплетного состояния МО открытой оболочки отвечают в основном одной  $p_{\pi}$ -орбитали атома углерода и диффузией МО, соотв. связевой ф-ции фрагмента  $Li_2$ . Указывается, что изменения дипольных моментов и полных энергий молекулы при изменении состояния и геометр. конфигурации ядер качественно согласуются с оценками метода ССП.

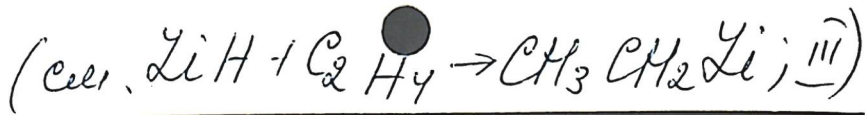
В. И. Пупышев



Houk K.N., Rondan N.G.,  
et al.

noted.

seep?., J. Amer. Chem. Soc.,  
 $\Delta H$ ; 1985, 107, N9, 2821-2823.





Houk K. N., Rondan N.  
G., et al.

потенц.

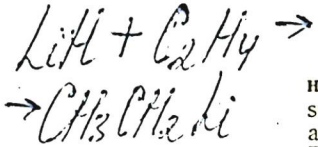
теор.,

$\Delta H$ ;

J. Amer. Chem. Soc.,  
1985, 107, N9, 2821-2823.



1985



22 Бi047. Переходные состояния реакций присоединения LiH и MeLi к этилену и ацетилену. Transition structures for additions of LiH and MeLi to ethylene and acetylene. Houk K. N., Rondan N. G., Schleyer Paul von Rague, Kaufmann E., Clark Timothy. «J. Amer. Chem. Soc.», 1985, 107, № 9, 2821—2823. (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базе 3—21 ГФ с варьированием всех независимых степеней свободы исследованы Пв потенциальной энергии р-ций 1,2-присоединения: LiH+этилен (I)→CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Li (1); LiH+ацетилен (II)→CH<sub>2</sub>=CHLi (2) и LiMe+I→CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Li (3). Для р-ции (2) расчеты повторены в базе 6—31 ГФ\*. Во всех р-циях 1-й стадией является образование Ин — мостикового комплекса симметрии C<sub>2v</sub>, в к-ром атом Li находится на расстоянии ~2,5 А от атомов С. Экзотермичность 1-й стадии в р-циях (1)—(3) соотв. 12,9; 11,7 и 12,1 ккал/моль. ПС всех р-ций характеризуются наличием плоскости симметрии. Найдены энергии активации для 1-й стадии прямой и обр. реакций.

В. И. Фаустов

переход. сост.  
ΔH<sub>1</sub>

ΔH<sub>2</sub>

x. 1985, 19, №22



LiC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

от 22120

1985

23 Б1272. Инфракрасный спектр молекулы LiC<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в твердом аргоне. Infrared spectrum of the LiC<sub>2</sub>H<sub>2</sub> molecule in solid argon. Manceron L., Andrews L. «J. Amer. Chem. Soc.», 1985, 107, № 3, 563—568 (англ.)

Исследованы спектры ИК-поглощения (350—2900 см<sup>-1</sup>) продуктов р-ций атомов Li с ацетиленом (A) и дейтерированным ацетиленом в матрице. Идентифицированы 4 комплекса состава LiA, LiA<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>A, (Li<sub>2</sub>A)'. Сделан вывод, что основным продуктом р-ции является комплекс LiC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, имеющий плоское строение с атомом Li, расположенным перпендикулярно двойной связи. Связи C—H находятся в цис-положении друг к другу. Для различных изотопных разновидностей молекулы LiC<sub>2</sub>H<sub>2</sub> рассчитаны гармонич. частоты вал. кол.  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ,  $\nu(\text{C—H})$  и  $\nu(\text{C—D})$  при разных величинах угла CCH. Наилучшее согласие с эксперим. частотами получено для угла 140°. Обсуждены возможное строение и природа связей в идентифицированных соединениях. При нагревании матрицы выше 30 К происходит разрушение полученных продуктов. Г. М. Курамшина

спектр,

Li

X. 1985, 19, N 23

$\text{Li C}_2\text{H}_2$

DM 22 120

1985

10 Л181. ИК-спектр молекулы  $\text{LiC}_2\text{H}_2$  в твердом аргоне. Infrared spectrum of the  $\text{LiC}_2\text{H}_2$  molecule in solid argon. Manceron Laurent, Andrews Lester. «J. Amer. Chem. Soc.», 1985, 107, № 3, 563—568 (англ.)

Исследованы ИК-спектры ( $3000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ) соединений, полученных при одновременном осаждении атомов  $\text{Li}$  и молекул ацетилена из газовой фазы в атмосфере аргона на охлаждаемую подложку  $\text{CsJ}$  при  $t\text{-ре } 15\text{ К}$ . Предположено, что основным продуктом реакции являются молекулы  $\text{LiC}_2\text{H}_2$ . При сопоставлении ИК-спектров изотопически замещенных ( $^6,^7\text{Li}$ ,  $\text{D}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) соединений установлена плоская конформация этих молекул с цис-конформацией связей  $\text{C—H}$  и углом в цепочке связей  $\text{C—C—H}$ , равным  $140 \pm 10^\circ$ . Наблюдаемое понижение частоты вал. кол. связи  $\text{C—C}$  в молекулах  $\text{LiC}_2\text{H}_2$  по сравнению с молекулами этилена приписано эффективному переносу электронной плотности между атомом  $\text{Li}$  и  $\pi$ -сопряженной системой фрагментов  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Обсуждены побочные продукты реакций с  $\text{C}_2\text{H}_2$  и пропином в твердом аргоне. Показано, что исследованные молекулы в матрицах нестабильны при  $t\text{-ре}$  выше  $30\text{ К}$ . Библ. 31.

И. В. А.

Ик спектр,  
 $\text{Li}$ , геометр,  
структура

ф. 1985, 18, № 10

$\text{LiC}_2\text{H}_2$

UM. 22120

1985

UM 22120

102: 69515p Infrared spectrum of the lithium acetylene molecule in solid argon. Manceron, Laurent; Andrews, Lester (Dep. Chem., Univ. Virginia, Charlottesville, VA 22901 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107(3), 563-8 (Eng). Simultaneous matrix deposition of Li atoms and  $\text{C}_2\text{H}_2$  mols. at high diln. in Ar on a CsI window maintained at 15 K produced new IR absorptions attributable to 4 different species. The main reaction product has a  $\text{LiC}_2\text{H}_2$  stoichiometry; isotopic studies ( $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{D}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HD}$ ,  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ ) of the 6 obsd. fundamentals show that the structure of  $\text{LiC}_2\text{H}_2$  is likely to be planar, with Li bridging the  $\pi$  system and cis C-H groups with CCH angles estd. to be  $140 \pm 10^\circ$ . The considerable weakening of the C-C bond is demonstrated by the position of the C-C stretching fundamental at  $1655 \text{ cm}^{-1}$  near the value for  $\text{C}_2\text{H}_4$ , which is explained by electron d. sharing between the  $\pi$  system of  $\text{C}_2\text{H}_2$  and Li rather than Li valence electron transfer into an antibonding  $\pi^*$  orbital of  $\text{C}_2\text{H}_2$ . The minor reaction products have different stoichiometries; the  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{H}_2$  spectrum is consistent with a more acute CCH angle and a Li bridging structure. Observations from the propyne-Li atom reaction are consistent with the products obsd. for acetylene. All the obsd. species are unstable on annealing the matrix above 30 K.

W. C. C. M. P.  
b

M. A. M. P.

C.A. 1985, 102, N8

CHLi

Chi<sub>2</sub>

теор.  
расчет

театные  
электрон.  
состоят.

D<sub>5</sub>H

[Om. 26557]

1986

Farras J., Olivella S.,  
Solé A., et al.,

J. Comput. Chem., 1986,  
7, N 4, 428-442.

$\text{LiCH}_3$

1986

Kaufmann Elmar,  
Tidor Bruce, et al.

u.n. J. Comput. Chem., 1986,  
7, N3, 334-344.

(see  $\text{LiH}$ ; III)

[Om. 24848]

1986

$Li(C_2H_4)_n$   
( $n=1,2,3$ )

Manceron L., Andrews L.,

J. Phys. Chem., 1986,  
90, N 19, 4514-4528.

Икенекм,  
смыкыра

$\text{Li}_2\text{C}_2\text{H}_4$  Om. 24848 1986

Manceron L., Andrews L.,

аксесор,  
отружув-  
ра

J. Phys. Chem., 1986,  
90, N 19, 4514 - 4528.



CH<sub>3</sub> Li      Dm 23 317      1986

Schiffer H., Ahlrichs R.,

CH<sub>3</sub>-Li  
crys,  
 $\Delta E$

Chem. Phys. Lett.,  
1986, 124, N 2, 172-176.



LiCHCNLi

1986

14 Б1067. Неэмпирическое исследование изомеров 1,2-дилитиоэтена и механизмов их взаимопревращения. 1,2-Dilithioethen-Isomere und die Mechanismen ihrer gegenseitigen Umwandlung, eine ab-initio-Untersuchung. Schlever Paul von Ragué, Kaufmann Elmar, Kos Alexander J., Clark Timothy, Pople John A. «Angew. Chem.», 1986, 98, № 2, 164—165 (нем.)

Неэмпирическим методом ССП в базисе 6-31ГФ\* исследована потенциальная Пв 1,2-дилитиоэтена  $\text{LiCHCN-Li}$ . Уточнение энергий проведено по теории возмущений Мёллера — Плессета 2-го порядка с учетом нулевых колебат. энергий, рассчитанных в базисе 3-21ГФ. Найдено 4 локальных минимума, из к-рых низший (I) имеет искаженную транс-планарную  $C_{2h}$ -конфигурацию. Для цис-изомера возможны симметричная неплоская ( $C_{2v}$ ), асимметричная планарная ( $C_s$ ) и ромбоидальная планарная ( $C_{2v}$ ) конфигурации (соотв. II—IV). Найдены также 3 переходных состояния (V—VII), отвечающие

расчет E,  
гометр. стр.

Х. 1986, 19, N 14.

взаимопревращениям  $I \rightleftharpoons IV$ ,  $II \rightleftharpoons IV$  и вырожденной перегруппировке эквивалентных структур III, причем последнее имеет классич. цис-конфигурацию симметрии  $C_{2v}$ . Энергии II—VII относительно I равны соотв. 1,6; 7,1; 9,5; 21,5; 12,8 и 21,2 ккал/моль. Расчетные результаты согласуются с наблюдаемой быстрой перегруппировкой  $II \rightarrow I$ .

В. Я. Беспалов



CH<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>

1987

107: 46553p The electronic and geometric structure of I. Dilithiomethane, CH<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>, and II. Various small cations containing scandium and chromium. Alvarado-Swaigood, Aileen Evelyn (Michigan State Univ., East Lansing, MI USA). 1986. 195 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms Int., Order No. DA8707089. From Diss. Abstr. Int. B 1987, 47(12), 4892-3.

спрухмупа,  
неор. пацен.

C.A. 1987, 107, 26

(coll. opm.)

$\text{LiC}_2\text{H}_2$

1987

75 Д98. Неэмпирическое КВ исследование структуры и связывания в комплексе  $\text{LiC}_2\text{H}_2$ . An ab initio cl investigation of structure and bonding in  $\text{LiC}_2\text{H}_2$  complexes. Pouchan Claude. «Chem. Phys.», 1987, 111, № 1, 87—95 (англ.)

Структура и энергии различных комплексов  $\text{LiC}_2\text{H}_2$  исследовались с помощью неэмпирич. МО расчетов. Аналитич. градиенты ССП использовались совместно с 2-экспоненц. базисом для нахождения положения и характеристики стационарных точек на энергетич. поверхности. Одноточечные КВ расчеты, использующие 2-экспоненц. (ДЭ) базис+диффузный и поляризационный (П) базис, проведены на стационарных точках ДЭ+П ССП. Найдено, что Li-винилиденный комплекс и цисмостиковый аддукт являются наиболее устойчивыми структурами, причем первый комплекс более ста-

(м.п.)

фв. 1987, 18, N 5

билен (на 2 ккал/моль). Найдено, что эти молекулы связаны энергией 5 и 3 ккал/моль соответственно относительно бесконечно разделенного Li и ацетилена. Приведены частоты гармонич. колебаний, которые подтверждают существование  $\text{LiC}_2\text{H}_2$ -комплексов, недавно наблюдавшихся в твердых аргоновых матрицах.

Л. Д. Б.

LiCaH<sub>2</sub>

от. 25522 1987

10 Б1083. Изучение строения и химической связи в комплексах  $\text{LiC}_2\text{H}_2$  неэмпирическим методом конфигурационного взаимодействия. An ab initio CI investigation of structure and bonding in  $\text{LiC}_2\text{H}_2$  complexes. Pou-  
chan Claude. «Chem. Phys.», 1987, 111, № 1, 87—95 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП в базисе 3—21\* ГФ исследованы фрагменты потенциальной Пв для р-ции присоединения атома Li к  $\text{C}_2\text{H}_2$ , отвечающие образованию нескольких стабильных конфигураций комплекса  $\text{LiC}_2\text{H}_2$ . Энергии в отдельных точках вычислялись в расширенных базисах 6—31\* ГФ с включением диффузных s- и p-АО на углероде и без них и с учетом КВ по теории возмущений Меллера—Плессета 2-го. порядка. Согласно расчету комплекс Li-винилиден (I) стабильнее симм. мостиковой конфигурации (II) на

М.А.

X. 1987, 19, N 10

2 ккал/моль и несимм. мостиковой конфигурации (III) на 6,8 ккал/моль. Расстояния C—Li в I, II и III равны 1,904; 2,014 и (1,93 и 2,276) Å. Энергии связи I и II по отношению к изолированным Li и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> равны 5 и 3 ккал/моль, а разность энергий ацетиленовой и винилиденовой структур ~40 ккал/моль. Вычисл. частоты нормальных колебаний подтверждают эксперим. данные об образовании конфигураций II в тв. Ag-матрицах.

Э. Д. Герман

$\text{LiC} \equiv \text{CH}$

[Дм. 28361]

1987

Витковская Н.М., Москов-  
ская Т.Э. и др.,

теорема  
расши-  
щения

Изв. АН СССР. Сер. хим.,  
1987, N 12, 2777-2782.



LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

1988

(UK, CXP)

, 109: 82400m Vibrational spectra of alkali metal cyclopentadienides and force field calculation of free cyclopentadienyl anion. Garkusha, O. G.; Garbuzova, I. A.; Lokshin, B. V.; Mink, J. (A. N. Nesmeyanov Inst. Org.-Elem. Compd., 117813 Moscow, USSR). *J. Mol. Struct.* 1988, 175, 165-70 (Eng). Raman IR spectra were studied for MC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (M = Li, Na, K) in solid state and their THF and HMPA solns. The vibrational frequencies of C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup> (Cp<sup>-</sup>) were obtained. The normal coordinate anal. of Cp<sup>-</sup> is presented. The force field of Cp<sup>-</sup> was calcd. by variation to a small extent of the PhH force field, which revealed proximity of their electronic structures. Anal. of the low-frequency spectrum showed that the interion stretching vibration dependent upon the cation mass is obsd. only in the IR spectrum, while the Raman spectrum exhibits the tilt doubly-degenerate vibration of the Cp-ring in spite of the fact that both vibrations are allowed in both IR and Raman spectra.

(+2) ☒

C.A. 1988, 109, N 10

NaC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
KC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

CHLi

1988

Moreno M., Lisch J. M.,  
et al.

in. J. Mol. Struct. Theo-  
chem., 1988, 164, N 1-2,  
17-24.

(comp. CH(CN); III)

Li Ca H<sub>2</sub>

(Dm. 29278)

1988

Nguyen M.T.,

ab initio  
pacem

J. Phys. Chem., 1988,

92, N 6, 1426-1428.

MCadi

(om. 29204)

1988

Oles A. M., Pflirsch F.,  
et al.

Kopplevius.  
Steprus,  
meop.  
pacrim

Chem. Phys., 1988,  
120, N1, 65-77.



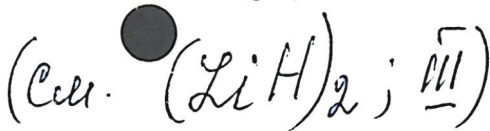


1988

Sannigrahi A. B.,  
Kar Tapas.

теорет.  
расчет  
структ.  
и связей.

THEOCHEM. 1988, 49,  
149-60.



$LiCH_2 - CH_2$

1989

12 Б1053. Анализ взаимодействия фрагментов в рамках неэмпирических расчетов МО неограниченным методом Хартри—Фока. Часть 5. Анализ конформационных зависимостей  $\beta$ -замещенных этильных радикалов с учетом орбитальных взаимодействий. Fragment interaction analysis in the framework of ab-initio UHF-MO computations. Part 5. Analysis of the conformational preferences in  $\beta$ -substituted ethyl radicals in terms of orbital interaction / Bernardi F., Bottoni A., Fossey J., Sorba J. // J. Mol. Struct. Theochem.— 1989.— 183, № 3—4.— С. 301—309.— Англ.

Неэмпирическим неограниченным методом ССП (НХФ) в базисах ОСТ-3ГФ и ОСТ-3ГФ\* рассчитаны радикалы  $XCH_2-\dot{C}H_2$  ( $X=Li, BeH, BH_2, CH_3, NH_2, OH, F, SiH_3, PH_2, SH$  и  $Cl$ ). Рассматривались ортогональная и заслоненная конформации ( $K_n$ ) и в рамках теории возмущенных МО исследовано взаимодействие фрагментов  $XCH_2-$  и  $-\dot{C}H_2$  и его роль в определении кон-

М-П.

410

12

X. 1989, N 12.

формац. энергий. Выделены члены, отвечающие стабилизирующим донорному и акцепторному взаимодействиям, а также отталкиванию занятых орбиталей. При  $X=\text{Li}$ ,  $\text{BeH}$ ,  $\text{BH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{PH}_2$ ,  $\text{SH}$  и  $\text{Cl}$  ортогональная  $\text{K}_n$  стабильнее заслоненной, причем при  $X=\text{Li}$  это обусловлено эффектами сопряжения; при  $X=\text{BeH}$  и  $\text{BH}_2$  акцепторными св-вами вакантной неподеленной пары; при  $X=\text{SH}$ ,  $\text{Cl}$  — акцепторными св-вами орбитали  $\sigma^* \text{C}-\text{X}$ , а при  $X=\text{SiH}_3$  и  $\text{PH}_2$  — отталкиванием занятых орбиталей. При  $X=\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$  (анти),  $\text{OH}$  (анти) и  $\text{F}$  разные взаимодействия примерно компенсируются, обуславливая малую разницу в энергиях конформеров (меньше 0,7 ккал/моль).

В. И. Фаустов

LiC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

1989

11 Б1125. Неэмпирические расчеты трех изомеров Li—C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Ab initio calculations on three isomers of LiC<sub>2</sub>H<sub>2</sub> / Pewestorf W., Koutecký J. // J. Mol. Catal.—1989.— 54, № 3.— С. 417—425.— Англ. Место хранения ГПНТБ СССР

В расширенных базисах АО методом ССП оптимизирована геометрическая конфигурация комплекса Li—C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Основное внимание уделено трем типам структур, существование к-рых ранее предсказывалось по эксперим. данным. Методом конфигурац. взаимодействия рассчитаны энергии указанных изомеров при фиксир. геометрии, а также сечения потенциальных Пв трех низших электронных состояний, описывающие сближение атома лития и жесткого фрагмента C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Сделан вывод, что наиболее устойчивы две структуры (обе — симметрии C<sub>2v</sub>, практически неразличимые по энергии, к-рые необходимо при более точных расчетах учитывать одновременно: π-комплекс изогнутого ацетилен

М.П.

X. 1990, N 11.



и винилиденовый комплекс. В обоих случаях связь описывается как результат взаимодействия фрагмента  $C_2H_2$  с атомом лития в состоянии  $^2P$ . Оценены частоты нормальных колебаний и сделан вывод, что к эксперим. данным по ИК-спектрам комплекса в матрицах наиболее близки частоты  $\pi$ -комплекса.

В. И. Пупышев



$\text{Li}_2\text{C}_2\text{H}_4$  [OM. 31545] 1989

$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_4)_n$  so s.p.,  
( $n=1,2,3$ )

review. J. Organomet. Chem.,  
1989, 361, N3, 283-288.

Structures and bonding  
of lithium ethylene complexes

$\text{LiCu}^+$

(от. 32685) 1989

Зюбин А.С., Чаркин О.П.,

потенц.  
поверхн.,  
медитир.  
расчеты

жс. структур. химии,  
1989, 30, № 21-26.

LiCaH

1990

18 Б1110. Квантово-химическое исследование возможности движения  $M^+$ ,  $M = \text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  вдоль тройной связи ацетилена / Матвеев Н. Ю. // 8-я конф. мол. ученых-химиков Иркут. ун-та, [Иркутск, 1990]: Тез. докл. — Иркутск, 1990. — С. 94. — Рус.

и.п.

Х. 1990, N 18



$\text{Li}^+ \cdot \text{CaH}_6$

(OM. 33175)

1990

Мусаев Д.Т., Чаркин О.Т.,

структура,  
стабильн.  
теорет.  
расчет.

Же. Неорган. химия,  
1990, 25, N 3, 689-698.

$(\text{CH}_3)_4\text{Li}_4$

От 38050

1995

23 Б148. Описание [электронной структуры]  $(\text{CH}_3)_4\text{Li}_4$  современным методом валентных схем. Modern valence-bond description of  $(\text{CH}_3)_4\text{Li}_4$  / Cooper David L., Gerratt Joseph, Karadakov Peter B., Raimondi Mario // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1995. — 91, № 19. — С. 3363—3365. — Англ.

В рамках современных представлений теории валентных связей с использованием спин-связанной концепции (//Adv. Chem. Phys. — 1987. — 69. — С. 319; //Chem. Rev. — 1991. — 91. — С. 929) исследована природа связывания тетрамера  $(\text{CH}_3)_4\text{Li}_4$ . Показано, что система имеет преимущественно ионный характер с некоторой делокализацией электронной плотности метильных групп к литиевому остову. Н. С.

электрон-  
спин-ра

X. 1996, N 23

$C_2H_5Li^+$

1995

F:  $C_2H_5Li^+$

P: 3

06.Д.0210. Сродство радикалов  $C[2]H[3]$  и  $C[2]H[5]$  к  $Li\{+\}$ .  
эмпирическое исследование комплексов  $Li\{+\}$ -радикал.  $Li\{+\}$  affinity of  
 $C[2]H[3]$  and  $C[2]H[5]$  radicals. Ab initio characterization of  $Li\{+\}$ -radical  
complexes / Fujii Toshihiro, Tokiwa Hiroaki, Ichikawa Hiroshi // J. Mol.  
Struct. Theochem. - 1995. - 339. - С. 209-217. Англ.

эмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе 6-31 ГФ\*\* с учетом  
электронной корреляции по МП2 исследовано электронное строение  
радикалов  $C[2]H[3]$  и  $C[2]H[5]$  и их комплексов с  $Li\{+\}$ . Энергии связей  
катионов с радикалами найдены равными 21,4 и 17,8 ккал/моль, что  
близко к значениям для комплексов  $Li\{+\}$  с аналогичными молекулами с  
заполненными оболочками. Включение в базис диффузных ф-ций и учет  
поправок на энергии нулевых колебаний несколько уменьшают энергии  
связей.

X. 1996, № 6

$C_2H_3Li^+$

1995

F:  $C_2H_3Li^+$

P: 3

06.Д.0210. Сродство радикалов  $C[2]H[3]$  и  $C[2]H[5]$  к  $Li\{+\}$ .  
эмпирическое исследование комплексов  $Li\{+\}$ -радикал.  $Li\{+\}$  affinity of  
 $C[2]H[3]$  and  $C[2]H[5]$  radicals. Ab initio characterization of  $Li\{+\}$ -radical  
complexes / Fujii Toshihiro, Tokiwa Hiroaki, Ichikawa Hiroshi // J. Mol.  
Struct. Theochem. - 1995. - 339. - С. 209-217. Англ.

эмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе 6-31 ГФ\*\* с учетом  
электронной корреляции по МП2 исследовано электронное строение  
радикалов  $C[2]H[3]$  и  $C[2]H[5]$  и их комплексов с  $Li\{+\}$ . Энергии связей  
катионов с радикалами найдены равными 21,4 и 17,8 ккал/моль, что  
близко к значениям для комплексов  $Li\{+\}$  с аналогичными молекулами с  
заполненными оболочками. Включение в базис диффузных ф-ций и учет  
поправок на энергии нулевых колебаний несколько уменьшают энергии  
связей.

Х. 1996, №6



1996

F: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Li<sub>2</sub>

P: 3

57. 13Б156. Эффекты электронной корреляции в системе C[6]H[6]Li[2] / Ермилов А. Ю., Пупышев В. И., Степанов Н. Ф. // Ж. физ. химии. - 1996. - 70, N 11. - С. 2019-2022. - Рус.

Методами ССП и конфигурационного взаимодействия изучены низколежащие состояния молекулы C[6]H[6]Li[2] симметрии D[6h] и C[6v]. Показано, что учет корреляции не изменяет принципиально выводов об электронном строении системы, характеризующейся относительной независимостью двух атомов лития, взаимодействующих с ароматическим ядром.

РМХ 1997

CH<sub>3</sub>Li

(Doc 39149)

1997

Douglas B. Grotjahn, et al.,

cmp-pa

J. Am. Chem. Soc., 1997,  
119, N 50, 12368-369

$\text{LiCH}_3$

1998

129:251758e The pure rotational spectrum of  $\text{LiCH}_3$  ( $X^1A$ ). Allen, M. D.; Pesch, T. C.; Robinson, J. S.; Apponi, A. J.; Grotjahn, D. B.; Ziurys, L. M. (Department of Astronomy and Steward Observatory, Department of Chemistry, University of Arizona, Tucson, AZ 85721-0065 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1998, 293(5,6), 397-404 (Eng), Elsevier Science B.V.. The pure rotational spectrum of Li monomethyl,  $\text{LiCH}_3$ , in its  $X^1A$  ground electronic state was measured using millimeter/sub-millimeter direct absorption techniques. Spectra of  $\text{LiCD}_3$  and  $^6\text{LiCH}_3$  were recorded as well. These species were synthesized in the gas phase by the reaction of Li vapor, produced in a Broida-type oven, and  $\text{Me}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Me}_2\text{Hg}$  or  $\text{CH}_3\text{I}$ . Transitions were recorded in the 90-505 GHz range for  $J = 2\ 1$  to  $J = 11\ 10$  and  $K = 0$  up to  $K = 10$ . Rotational and centrifugal distortion consts. were detd. for each isotopomer, as well as an  $r_0$  structure for  $\text{LiCH}_3$ .

(X<sup>1</sup>A)  
уточн. транс.  
чекерп

C. A. 1998,

129, N 19

LiCCH

1998

$X^1\Sigma$  Franck-Condon

130: 116623n Rotational spectroscopy of LiCCH ( $X^1\Sigma$ ) in its ground and  $v_5$  vibrational states. Apponi, A. J.; Brewster, M. A.; Ziurys, L. M. (Steward Observatory, Department of Astronomy, Department of Chemistry, The University of Arizona, Tucson, AZ 85721-0065 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1998, 298(1-3), 161-169 (Eng), Elsevier Science B.V.. The pure rotational spectrum of LiCCH ( $X^1\Sigma$ ) in its ground and  $v_5$  vibrational states was recorded using direct absorption, millimeter/sub-millimeter spectroscopy at 105-538 GHz. For the main isotopomer, 21 transitions were measured for the ground state and 10 transitions each for the excited levels  $v_5 = 1, 2$ , and 3, where l-type doubling was resolved. Several transitions were also recorded for  $^6\text{LiCCH}$ ,  $\text{Li}^{13}\text{CCH}$ ,  $\text{LiC}^{13}\text{CH}$ , and  $\text{LiCCD}$ . All were obsd. in their natural abundances except for  $\text{LiCCD}$ . Rotational, l-type doubling and vibration-rotation consts. were detd. for LiCCH, as well as  $r_e$  and  $r_0$  structures.

C. A. 1999, 130, N9

LiCCH

1998

130: 58556e Structures of solvent-free, monomeric LiCCH, NaCCH, KCCH. Grotjahn, Douglas B.; Apponi, Aldo J.; Brewster, Matthew A.; Xin, Ju; Ziurys, Lucy M. (Department of Chemistry, San Diego State University, San Diego, CA 92182-1030 USA). *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998, 37(19), 2678-2681 (Eng), Wiley-VCH Verlag GmbH. The authors report the first structural characterization of alkynyl alkali metal compds. in a monomeric state. The title mols. [MCCH (M = Li, Na, K)] are the simplest alkynyl derivs. of each metal, and thus are ideally suited for a direct comparison of expt. and theory. Each was made in a monomeric form in the absence of other ligands in the gas-phase, and each structure was detd. by millimeter/submillimeter spectroscopy.

cmp-ra,  
mm. cnekmp

☐ (72)

C.A. 1999, 130, N5