

УДК 539.27:539.194

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГЕТИКИ β -ДИКЕТОНАТОВ.
XVIII. МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ *трис*-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ХРОМА
И КОБАЛЬТА ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ
И МЕТОДА ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

Н.В. Твердова¹, Г.В. Гиричев¹, С.А. Шлыков¹, Н.П. Кузьмина², А.А. Петрова¹,
И.Г. Зайцева²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ ТД и КХП
E-mail: g.v.girichev@gmail.com

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Статья поступила 30 октября 2012 г.

Молекулярное строение *трис*-ацетилацетонатов хрома и кобальта исследовано в рамках синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента, а также квантово-химически. Установлено, что молекулы имеют симметрию D_3 с межъядерными расстояниями $r_{\text{hl}}(\text{Cr—O}) = 1,960(4) \text{ \AA}$ и $r_{\text{hl}}(\text{Co—O}) = 1,893(4) \text{ \AA}$. Квантово-химические расчеты методами DFT с различными базисными наборами дают структуру, удовлетворительно согласующуюся с найденной в эксперименте. Рассмотрены изменения структурных параметров в β -дикетонатных комплексах хрома и кобальта, лиганды которых отличаются различными заместителями: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CF}_3$.

Ключевые слова: *трис*-ацетилацетонаты, хром, кобальт, молекулярная структура, газовая электронография, квантовая химия, масс-спектр.

В последнее время интерес к β -дикетонатам металлов вновь возрос в силу уникальных свойств данных соединений и широких перспектив их использования, например, в качестве катализаторов, прекурсоров для получения тонких пленок и наноструктур, новых материалов со специфическими магнитными свойствами и т.п. [1]. В связи с этим сведения об их строении важны не только в теоретическом, но и в практическом отношении. Например, знание строения молекул β -дикетонатов металлов может оказаться полезным для предсказания или объяснения поведения этих соединений в различных газофазных процессах.

К настоящему времени экспериментально и теоретически наиболее изученными из огромного числа β -дикетонатов, содержащих в качестве центрального атома металла *sp*-, *d*- и *f*-элементы с разными лигандами, оказались *трис*-комплексы дипивалоилметанатов [2–9] и гексафторацетилацетонатов РЗЭ [10–15] ($\text{dpm} = \text{C}(\text{CH}_3)_3\text{—CO—CH—CO—C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{hfa} = \text{CF}_3\text{—CO—CH—CO—CF}_3$ соответственно, где *dpm* и *hfa* — обозначения лиганда). Нужно отметить, что первоначально электронографические исследования β -дикетонатов металлов носили фрагментарный характер за исключением работ S. Shibata и соавт. (1986), выполненных в Японии. Ими был исследован ряд дипивалоилметанатов лантанидов $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, включающий 8 молекул [2–4]. Позднее в серии работ [6–9] было показано, что модель строения координационного полиэдра LnO_6 (симметрия C_3), предложенная авторами [2–4], оказалась неточной.

Молекулярная структура *трис*-комплексов ацетилацетонатов металлов $\text{M}(\text{acac})_3$ (где $\text{acac} = \text{CH}_3\text{—CO—CH—CO—CH}_3$) была изучена методом рентгеноструктурного анализа для боль-

шого числа комплексов: $\text{Al}(\text{acac})_3$ [16], $\text{Ga}(\text{acac})_3$ [17], $\text{Sc}(\text{acac})_3$ [16], $\text{V}(\text{acac})_3$ [18], $\text{Cr}(\text{acac})_3$ [19, 20], $\text{Co}(\text{acac})_3$ [19, 21, 22], $\text{Mn}(\text{acac})_3$ [23], $\text{Fe}(\text{acac})_3$ [19]. Однако к настоящему времени лишь для одного соединения, $\text{Sc}(\text{acac})_3$ [24], содержащего в качестве лиганда ацетилацетон, электронографически установлено строение молекул в свободном от коллективного взаимодействия состоянии.

В этой связи нами было предпринято квантово-химическое и электронографическое исследование *трис*-ацетилацетонатов хрома и кобальта с целью установления характерных структурных особенностей молекул этих соединений, а также поиска закономерностей, позволяющих предсказать аналогичные характеристики β -дикетонатных комплексов других металлов или комплексов, лиганды которых отличаются различными заместителями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_3$ были синтезированы на кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ. Синтез соединения $\text{Co}(\text{acac})_3$ проводили по методике [25] согласно реакции: $2\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{Hacac} \rightarrow 2\text{Co}(\text{acac})_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

К суспензии 1 г $2\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,0034 моль) [26] в 20 мл 96 % этанола приливали 0,5 мл Hacac (0,0051 моль). При этом создавался 50%-й избыток Hacac . Для гомогенизации реакционной смеси приливали двукратный избыток этанола. Затем в реакционную смесь добавляли 0,5 мл 30%-го раствора H_2O_2 ($\approx 0,017$ моль), что составляет 5-кратный избыток, и нагревали в колбе с обратным холодильником при 60 °С, постоянно перемешивая, в течение 2 ч. Образовавшиеся темно-зеленые кристаллы промывали водой, высушивали и очищали сублимацией. Синтез $\text{Cr}(\text{acac})_3$ был выполнен по методике [27]. Состав и индивидуальность полученных соединений были подтверждены данными элементного, ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов.

Электронограммы паров $\text{Cr}(\text{acac})_3$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$ были зарегистрированы на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [28, 29] при температурах 386 К и 423 К соответственно. Исследованные соединения испаряли из эффузионных ячеек, изготовленных из нержавеющей стали X18H10T и молибдена для соединений хрома и кобальта соответственно. Температуру ячейки измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР-5/20. Электронограммы снимали с двух расстояний сопло ампулы—фотопластинка $L_1 = 598$ мм и $L_2 = 338$ мм. Длину волны электронов определяли по дифракционной картине кристаллического стандарта ZnO , съемки которой проводили непосредственно до и после получения электронограмм исследуемого вещества. Электроно-

Т а б л и ц а 1

Условия съемки электронограмм и соответствующих им масс-спектров паров $\text{Cr}(\text{acac})_3$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$

Параметр	$\text{Cr}(\text{acac})_3$		$\text{Co}(\text{acac})_3$	
	L_1	L_2	L_1	L_2
Расстояние сопло ячейки—фотопластинка (L), мм	338	598	338	598
Интенсивность электронного пучка, мкА	1,1	0,8	1,1	0,6
Ионизирующее напряжение, В	50	50	50	50
Температура верхней камеры эффузионной ячейки, °С	110(5)	116(5)	149(5)	151(5)
Длина волны быстрых электронов, Å	0,04106(3)	0,04147(1)	0,04210(3)	0,04233(3)
Среднее время экспозиции электронограмм, с	90	80	70	50
Остаточное давление в дифракционной камере, мм рт. ст.	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
s_{\min} — s_{\max} / шаг сканирования Δs , Å ⁻¹	2,8—28,8 / 0,1	1,5—16,3 / 0,1	2,4—28,1 / 0,1	1,2—15,6 / 0,1
Число пластинок исследуемого вещества	6	6	6	6

Т а б л и ц а 2

Масс-спектр паров Cr(асас)₃ и Со(асас)₃, записанный одновременно со съемками электронограмм

Ион*	<i>m/e</i>	<i>I</i> _{отн.} , %** (<i>L</i> ₁ = 598 мм) <i>U</i> _{иониз} = 50 В	<i>I</i> _{отн.} , %** (<i>L</i> ₂ = 338 мм) <i>U</i> _{иониз} = 50 В	[37] <i>U</i> _{иониз} = 50 В	[38]
[CoO] ⁺	75	3	3	—	—
[CoOC] ⁺	87	4	4	—	—
[CoOC ₂ H] ⁺	100	4	4	—	—
[CoL—(OC ₂ H ₂) ⁺	116	3	2	—	—
[CoL—(CH ₃) ⁺	143	10	10	7	14
[CoL] ⁺	158	66	67	66	92
[CoL ₂ —(OC ₃ H ₇) ⁺	198	3	3	—	—
[CoL ₂ —(C ₃ H ₆) ⁺ или [CoL ₂ —(OC ₂ H ₂) ⁺	215	3	3	—	1
[CoL ₂ —(CH ₃) ⁺	242	56	58	47	65
[CoL ₂] ⁺	257	100	100	100	100
[CoL ₃ —(OC ₃ H ₅) ⁺	299	10	11	6	—
[CoL ₃ —(C ₃ H ₆) ⁺ или [CoL ₃ —(OC ₂ H ₂) ⁺	314	4	4	2	—
[CoL ₃ —(CH ₃) ⁺	341	6	7	4	—
[CoL ₃] ⁺	356	41	42	29	18
[CrL—(C ₃ H ₃) ⁺	112	2	2	—	—
[CrL—(CH ₃) ⁺	136	3	3	4	1
[CrL] ⁺	151	44	51	45	13
[CrLOH] ⁺	168	13	15	12	3
[CrL ₂ —(CH ₃) ⁺	235	5	6	5	5
[CrL ₂] ⁺	250	100	100	100	100
[CrL ₃] ⁺	349	35	38	23	19

* При расшифровке масс-спектров приняты следующие атомные массы (а.е.м.): Cr — 52, Со — 59, О — 16, С — 12, Н — 1.

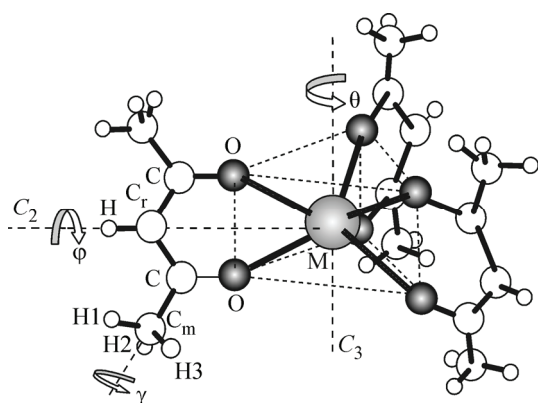
** Приведены ионные токи с относительной интенсивностью 1 и более.

граммы были отсканированы с помощью автоматизированного микрофотометра MD-100. Основные условия синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента приведены в табл. 1.

В данной работе при исследовании молекул Cr(асас)₃ и Со(асас)₃ был применен комплексный подход, основанный на совместном использовании двух взаимодополняющих экспериментальных методов — газовой электронографии и масс-спектрометрии. В масс-спектре паров, зарегистрированных одновременно со съемками электронограмм исследованных соединений, были обнаружены ионы с массой, равной массе молекулярного иона [M(асас)₃]⁺, и более легкие ионы. Ионы, которые могли бы быть отнесены к летучим примесям, зарегистрированы не были. Значения относительной интенсивности основных ионных токов в масс-спектре паров исследованных комплексов, зарегистрированных одновременно со съемкой электронограмм, приведены в табл. 2.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Оптимизацию геометрии молекул Cr(асас)₃ и Со(асас)₃ выполняли при помощи пакета программ GAUSSIAN 03 [30] методами HF, B3LYP и BP86 (UHF, UB3LYP и UBP86 в случае Cr(асас)₃) с базисными наборами: 6-31G*, 6-311G*, 6-311++G*, cc-pvtz в разной комбинации

Рис. 1. Модель молекулы $M(acac)_3$, симметрия D_{3h}

метод/базис. Для молекул $Cr(acac)_3$ и $Co(acac)_3$ были проверены четыре модели с симметрией D_{3h} , D_3 , C_{2v} и C_2 . Первоначально оптимизация структуры двух комплексов была проведена методом HF с использованием базисного набора 6-31G* для четырех типов симметрии — D_{3h} , D_3 , C_{2v} и C_2 .

Основываясь на выводах, сделанных в работах [19, 31—34], оптимизацию геометрии комплекса $Co(acac)_3$ выполняли исходя из предположения, что низкоспиновое состояние является основным.

Силовые поля молекул $Cr(acac)_3$ и $Co(acac)_3$, рассчитанные методом BP86/6-311++G* (Cr, Co), cc-pvtz (O, C, H), были использованы для оценки среднеквадратичных параллельных амплитуд колебаний и колебательных поправок к межъядерным расстояниям $\Delta r = r_{h1} - r_a$ при температуре электронографического эксперимента с помощью программы Shrink [35, 36].

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Интерпретацию электронографических данных проводили для модели геометрического строения молекулы $M(acac)_3$ с симметрией D_3 . Модель включала 12 независимых параметров (рис. 1): 5 расстояний $M-O$, $O-C$, $C-C_r$, $C_m-H(1)$, C_r-H , 5 валентных углов $\angle OMO$, $\angle МОС$, $\angle OCC_m$, $\angle CC_mH(1)$, $\angle H(1)C_mH(2)$ и 2 двугранных угла ϕ и γ , где ϕ — угол поворота лигандов вокруг оси C_2 , проходящей через атомы $M-C_r$, а γ — угол вращения CH_3 -групп относительно оси, проходящей через атомы $C-C_m$. Поскольку межъядерные расстояния $C-C_r$ и $C-C_m$ близки друг к другу, они не могут быть надежно уточнены как независимые параметры в рамках схемы анализа МНК. Поэтому разницу между величинами этих расстояний заимствовали из квантово-химических расчетов и в процессе анализа МНК не варьировали. Кроме этого для описания геометрии асимметричной группы CH_3 использовали полученные в квантово-химических расчетах значения разницы между расстояниями $C_m-H(1)$ и $C_m-H(2) = C_m-H(3)$, а также между углами $\angle CC_mH(1)$ и $\angle CC_mH(2) = \angle CC_mH(3)$.

Т а б л и ц а 3

Структурные параметры молекул $Cr(acac)_3$ и $Co(acac)_3$
по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов¹

Параметр	DFT ²		ГЭ			
	Расстояние, Å	r_c	r_{h1}	r_g	l	$l_{выч}$
1	2	3	4	5	6	7
			$Cr(acac)_3$			
$Cr-O^*$	1,978	1,960(4)	1,970(4)	0,070(2)	0,067	-0,00771
$O-C^*$	1,270	1,279(3)	1,279(3)	0,047(2)	0,043	0,00192
$C-C_r^*$	1,400	1,404(3)	1,397(3)	0,053(2)	0,048	0,00893
$C-C_m$	1,507	1,509(3)	1,512(3)	0,057(2)	0,052	-0,00011
C_m-H1^*	1,087	1,098(6)	1,103(6)	0,084(3)	0,079	0,00177
C_m-H2	1,091	1,102(6)	1,106(6)	0,086(3)	0,081	0,00201
C_m-H3	1,091	1,102(6)	1,106(6)	0,086(3)	0,081	0,00201
$O \cdots O$	2,792	2,840(8)	2,801(8)	0,107(2)	0,106	0,04384
$O \cdots O$	2,802	2,770(12)	2,782(12)	0,145(2)	0,144	-0,00452
$O \cdots O$	2,793	2,707(20)	2,770(20)	0,150(2)	0,149	-0,05577
$Cr \cdots Cr$	3,318	3,273(8)	3,279(8)	0,077(6)	0,087	-0,00392
$Cr \cdots C$	2,935	2,896(6)	2,902(6)	0,075(2)	0,074	-0,00330

О к о н ч а н и е т а б л . 3

1	2	3	4	5	6	7
Cr...C _m	4,281	4,250(9)	4,241(9)	0,082(5)	0,086	0,01047
b ³	1,411	1,449(1)				
Углы, град.	∠OCrO*	∠CrOC*	∠CC _r C	∠OCC _r	∠OCC _m *	∠CC _m H*
DFT	89,8	127,9	124,1	125,2	115,1	110,3
ГЭ	92,9(0,1)	125,5(0,3)	124,3(0,4)	125,9(0,3)	114,4(0,4)	112,0(1,4)
Углы, град.	∠HC _m H*	∠φ ^{4*}	∠θ ⁵	∠γ ^{6*}		
DFT	108,6	35,4	30,0	0,0		
ГЭ	109,4(9,6)	37,1(0,7)	32,4(0,5)	18,7(24,0)		

$$R_f^7 = 5,2 \%$$

Co(acac) ₃						
Co—O*	1,902	1,893(4)	1,894(4)	0,063(2)	0,064	0,00174
O—C*	1,268	1,274(3)	1,276(3)	0,044(4)	0,042	-0,00026
C—C _r *	1,398	1,401(3)	1,404(3)	0,049(4)	0,048	-0,00193
C—C _m	1,509	1,510(3)	1,512(3)	0,054(4)	0,053	-0,00019
C _m —H1*	1,087	1,071(11)	1,075(11)	0,085(4)	0,084	0,00248
C _m —H2	1,091	1,074(11)	1,079(11)	0,092(4)	0,090	0,00348
C _m —H3	1,091	1,074(11)	1,079(11)	0,092(4)	0,091	0,00344
O...O	2,813	2,797(8)	2,812(8)	0,096(4)	0,096	-0,01181
O...O	2,642	2,623(11)	2,628(11)	0,126(4)	0,125	0,00037
O...O	2,662	2,668(20)	2,642(20)	0,125(4)	0,124	0,03232
Co...C _r	3,193	3,206(8)	3,171(8)	0,084(7)	0,084	0,03697
Co...C	2,821	2,822(6)	2,800(6)	0,072(4)	0,071	0,02442
Co...C _m	4,180	4,178(9)	4,153(9)	0,094(5)	0,084	0,02747
b ³	1,479	1,477(1)				
Углы, град.	∠OCoO*	∠CoOC*	∠CC _r C	∠OCC _r	∠OCC _m *	∠CC _m H*
DFT	95,4	124,5	124,0	125,8	114,5	110,3
ГЭ	95,2(0,1)	124,9(0,3)	123,2(0,4)	125,9(0,3)	114,4(0,5)	111,2(2,4)
Углы, град.	∠HC _m H*	∠φ ^{4*}	∠θ ⁵	∠γ ^{6*}		
DFT	108,7	36,1	32,9	0,0		
ГЭ	109,3(12,2)	35,6(0,7)	32,5(0,5)	0,9(17,0)		

$$R_f^7 = 5,7 \%$$

¹ Нумерация атомов представлена на рис. 1. В скобках приведены величины полных погрешностей для межъядерных расстояний, которые рассчитывались по формуле $\sigma = (\sigma_{\text{масш}}^2 + (2,5\sigma_{\text{МНК}})^2)^{1/2}$, где $\sigma_{\text{масш}} = 0,002r$, для амплитуд колебаний и углов принято $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$.

² B3LYP/6-311++G*(M), cc-pVTZ (O, C, H).

³ b — нормированный координационный размер: $b = r(\text{O}\cdots\text{O})/r(\text{M}-\text{O})$.

⁴ φ — угол поворота лигандов вокруг своей оси C₂ относительно их положения в D_{3h}-модели.

⁵ θ — угол поворота верхней и нижней треугольных граней координационного полиэдра MO₆ от положения в D_{3h}-модели.

⁶ γ — угол поворота СН₃-группы от положения, в котором связь C_m—H, лежащая в плоскости хелатного фрагмента, "заслоняет" связь C—C_r лиганда.

$$R_{\text{фактор}}^7 = \frac{\sum_i^n \omega_i(s_i)[s_i M_{\text{эксп}}(s_i) - k_M s_i M_{\text{теор}}(s_i)]^2}{\sum_i^n \omega_i(s_i)[s_i M_{\text{эксп}}(s_i)]^2}, \quad \omega_i \text{ — весовая функция, } k_M \text{ — масштабный множитель.}$$

* Независимые параметры.

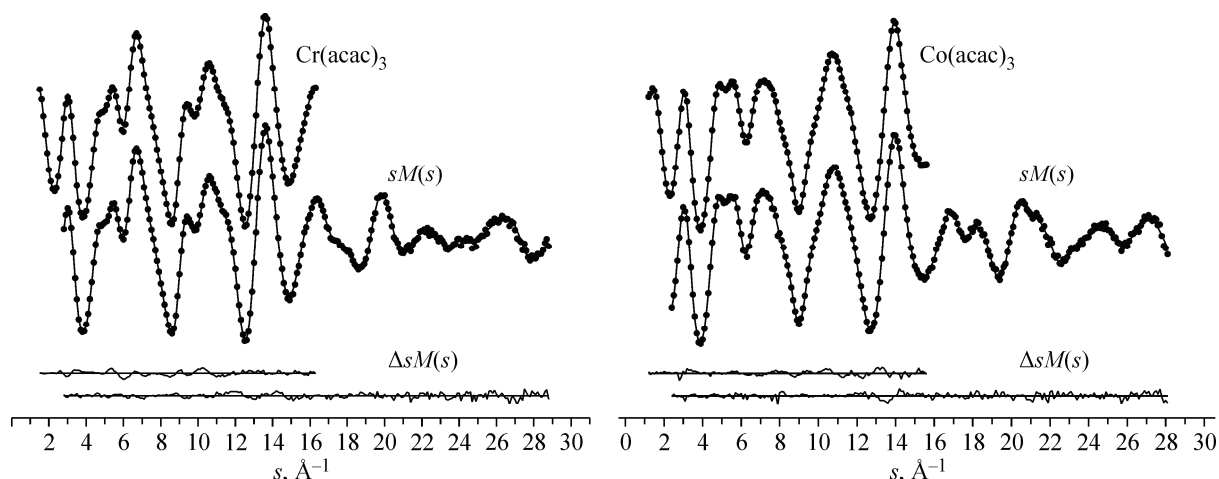


Рис. 2. Функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ для молекул $\text{Cr}(\text{acac})_3$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$: экспериментальные (точки), теоретические (линия), а также разностная функция $\Delta sM(s)$ (модель симметрии D_3)

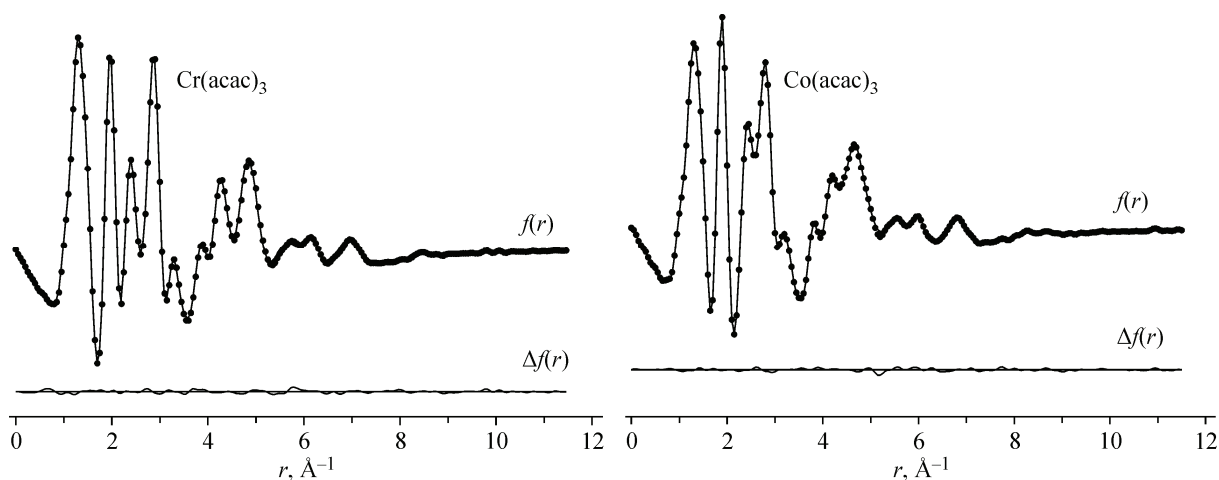


Рис. 3. Экспериментальная (точки) и теоретическая (линия) функции радиального распределения $f(r)$ для молекул $\text{Cr}(\text{acac})_3$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$, а также разностная функция $\Delta f(r)$ (модель симметрии D_3)

Анализ МНК функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния проводили по модифицированной программе KCED-35. Стартовые величины для межъядерных расстояний, валентных и торсионных углов были взяты из результатов расчетов структуры в приближении BP86/6-311++G* (Cr, Co), cc-pvtz (O, C, H).

Уточнение амплитуд колебаний для термов с близкими межъядерными расстояниями осуществляли посредством их варьирования в группах. Окончательные значения структурных параметров представлены в табл. 3. На рис. 2 и 3 приведены графики функций приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ и кривые радиального распределения $f(r)$ соответственно для исследованных молекул.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Масс-спектрометрическое исследование состава пара над *трис*-ацетилацетонатами хрома и кобальта. В парах $\text{Cr}(\text{acac})_3$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$ при температуре электронографического эксперимента ионы с массой, превышающей массу молекулярного иона $[\text{ML}_3]^+$, где L — лиганд, обнаружены не были, что указывает на мономерный состав пара. Наиболее интенсивные ионы,

присутствующие в масс-спектрах паров исследованных комплексов хрома и кобальта при данных условиях, имели стехиометрию $[ML_3]^+$, $[ML_2]^+$, $[ML]^+$ и в случае $Co(acac)_3$ $[CoL_2-(CH_3)]^+$. В табл. 2 представлен масс-спектр паров $Cr(acac)_3$ и $Co(acac)_3$, зарегистрированный одновременно со съемками электронограмм. Можно отметить, что для обоих соединений, $Cr(acac)_3$ и $Co(acac)_3$, масс-спектры, записанные с двух расстояний сопло ампулы—фотопластинка $L_1 = 598$ мм и $L_2 = 338$ мм, хорошо согласуются как между собой, так и с результатами масс-спектрометрических исследований, выполненных в конце 60-х годов [37, 38].

Чтобы удостовериться, что в парах $Co(acac)_3$ в момент регистрации электронограмм присутствует только одна *трис*-форма комплекса кобальта, предварительно был выполнен масс-спектрометрический анализ данного соединения при различных величинах ионизирующего напряжения. Масс-спектры паров $Co(acac)_3$, записанные при нескольких величинах $U_{иониз}$ в области от 50 до 7 В, показали, что при $U_{иониз} < 15$ В иону $[Co(acac)_3]^+$ соответствует наиболее интенсивный пик, а при $U_{иониз} < 9$ В этот пик является единственным в масс-спектре. Эти эксперименты свидетельствуют, что все ионы с массой, меньшей массы молекулярного иона $[M(acac)_3]^+$, обнаруженные в момент регистрации электронограмм ($U_{иониз} = 50$ В), образовались в результате диссоциативной ионизации *трис*-формы $M(acac)_3$ под действием электронного удара.

2. Геометрическое строение молекул $Cr(acac)_3$ и $Co(acac)_3$ по данным методов квантовой химии. Оптимизацию геометрии $M(acac)_3$, $M = Cr, Co$ выполняли при симметрии D_{3h} , D_3 , C_{2v} и C_2 . Согласно результатам DFT расчетов, модель симметрии D_3 представляет минимум на поверхности потенциальной энергии*. Модель C_2 -симметрии оказалась выше по энергии, чем D_3 -модель, всего лишь на 0,17/0,34 и 0,10/0,36 кДж/моль по данным расчетов V3LYP/6-311G* (Cr/Co) и V3LYP/6-311++G* (Cr/Co), cc-pvtz (O, C, H) для обоих комплексов соответственно. Сравнение геометрических параметров структур оптимизированных при симметрии D_3 и C_2 молекул $M(acac)_3$, где $M = Cr, Co$, показало, что величины межъядерных расстояний и валентных углов остаются практически неизменными, различие составляет менее 0,001 Å для расстояний и 1° для валентных углов. Незначительное различие в энергиях двух конфигураций симметрии D_3 и C_2 , а также очень близкие значения структурных параметров обеих моделей позволяют заключить, что оптимизация $M(acac)_3$, $M = Cr, Co$, выполненная при C_2 -симметрии, привела к структуре D_3 -симметрии. Модели с призматическим строением координационного полиэдра MO_6 (симметрия D_{3h} и C_{2v}) отвечают седловой точке на поверхности потенциальной энергии.

Кипертом были предложены два наиболее вероятных механизма перегруппировки оптически активных *трис*-комплексов β-дикетонатов [39]. Первый механизм осуществляется путем вращения треугольной грани вокруг оси третьего порядка C_3 . Второй механизм заключается во вращении треугольной грани вокруг одной из псевдоосей C_3 . Независимо от механизма перегруппировки энергия рацемизации будет снижаться при уменьшении b , а переходное состояние будет принимать строение тригональной призмы (рис. 4).

Результаты квантово-химических расчетов комплексов $M(acac)_3$, $M = Cr, Co$, согласуются с представлениями Киперта и показывают снижение относительной энергии переходной конформации, имеющей симметрию D_{3h} или C_{2v} , с уменьшением нормированного координационного размера b при переходе от комплекса кобальта к комплексу хрома. Согласно результатам расчетов V3LYP/6-311++G* (M), cc-pvtz (O, C, H), относительная энергия симметрии D_{3h} и C_{2v} уменьшается от 288,8 и 270,4 кДж/моль для $Co(acac)_3$ до ~154,9 и 136,5 кДж/моль для $Cr(acac)_3$ соответственно. Нормированный координационный размер для этих комплексов Co/Cr составляет 1,377/1,336 Å; 1,396/1,345 Å в случае симметрии D_{3h} и C_{2v} соответственно. Отметим, что оптимизация геометрии комплексов $Ln(dpm)_3$, где $M = La, Lu$ при симметрии D_3 и D_{3h} [9], показала, что относительная энергия переходной конформации, имеющей симметрию D_{3h} , возрастает от 1 кДж/моль для $La(dpm)_3$ до ~10 кДж/моль для $Lu(dpm)_3$. Полученные данные наглядно демонстрируют стереохимическую "нежесткость" комплексов $Ln(dpm)_3$, где $M = La, Lu$, по

* Для $Cr(acac)_3$ электронное состояние в случае D_3 -симметрии — 4A_1 и C_2 -симметрии — 4B .

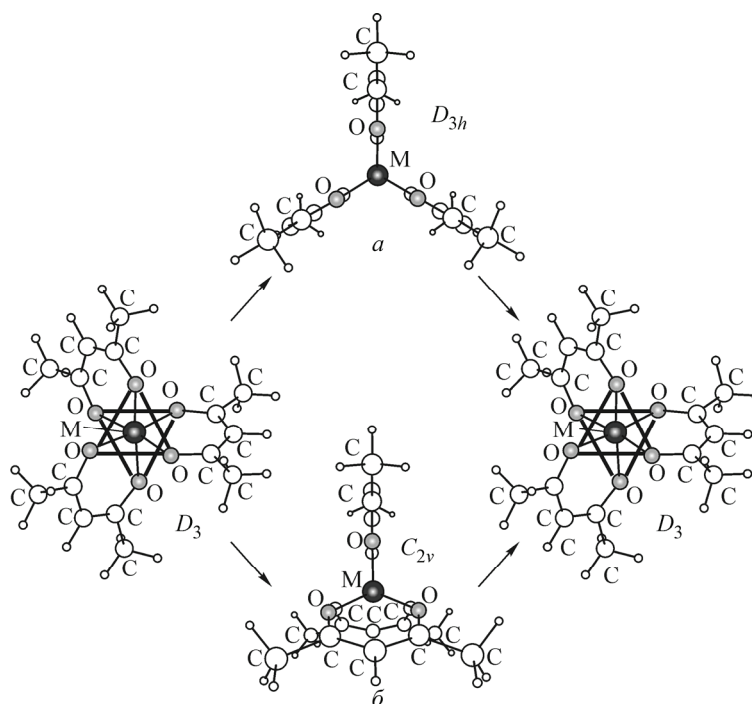


Рис. 4. Механизмы рацемизации *tris*(бидентатных) комплексов: вращение вокруг оси C_3 (а), вращение вокруг псевдооси C_3 (б)

сравнению с $M(\text{асас})_3$, $M = \text{Cr}, \text{Co}$. Низкие барьеры внутримолекулярной перегруппировки в $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ можно объяснить большим ионным радиусом металла, а также величинами нормированного координационного размера, которые в $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ ($b = 1,143 \text{ \AA}$ для $\text{La}(\text{dpm})_3$, $b = 1,234 \text{ \AA}$ для $\text{Lu}(\text{dpm})_3$) значительно меньше, чем в исследованных комплексах хрома и кобальта.

Можно отметить, что барьер перегруппировки оптически активных комплексов $M(\text{асас})_3$, $M = \text{Cr}, \text{Co}$, путем вращения треугольной грани вокруг одной из псевдоосей C_3 (C_{2v} -симметрия) оказался ниже барьера рацемизации путем вращения треугольной грани вокруг оси третьего порядка C_3 (D_{3h} -симметрии) в среднем на 26 кДж/моль. Сравнение структурных параметров двух призматических моделей симметрии D_{3h} и C_{2v} показало, что средние величины геометрических параметров модели C_{2v} -симметрии близки к параметрам D_{3h} -симметрии, причем нормированный координационный размер в модели D_{3h} -симметрии на $0,01 \text{ \AA}$ меньше, чем в модели C_{2v} .

Сравнение геометрических параметров двух моделей симметрии D_{3h} и D_3 показывает, что расстояние $M\text{—O}$ увеличивается при переходе от модели D_3 к D_{3h} в случае обоих комплексов, причем для комплекса кобальта это увеличение оказалось в среднем на $0,034 \text{ \AA}$ больше. Удлинение межъядерного расстояния $M\text{—O}$ в модели D_{3h} приводит к значительным изменениям валентных углов $\angle\text{ОМО}$, $\angle\text{МОС}$, $\angle\text{СС}_r\text{С}$, которое составляет в среднем 5° , а также уменьшению нормированного координационного размера b . Другие параметры лиганда остаются практически неизменными для двух моделей симметрии D_3 и D_{3h} .

Оптимизированные геометрические параметры *tris*-комплексов хрома и кобальта для модели симметрии D_3 приведены в табл. 4. Следует отметить хорошее согласие для большинства геометрических параметров, полученных при расчетах с использованием разных гибридных функционалов и базисных наборов. Различие для межъядерных расстояний и валентных углов составило менее $0,015 \text{ \AA}$ и 1° соответственно.

3. Геометрическое строение молекул $\text{Cr}(\text{асас})_3$ и $\text{Co}(\text{асас})_3$ по данным метода газовой электронографии. В результате выполненного структурного анализа было установлено, что молекулы $\text{Cr}(\text{асас})_3$ и $\text{Co}(\text{асас})_3$ имеют симметрию D_3 . Оптимизированные параметры вместе

Т а б л и ц а 4

Молекулярные параметры $\text{Cr}(\text{acac})_3$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$ по данным DFT расчетов для модели симметрии D_3 ¹

Пара- метр	$\text{Cr}(\text{acac})_3$				$\text{Co}(\text{acac})_3$				
	UB3LYP/ 6-311G*	UB3LYP/ 6-311++G*(Cr), cc-pvtz (O, C, H)	UBP86/ 6-311G*	UBP86/ 6-311++G*(Cr), cc-pvtz(O, C, H)	Para- метр	B3LYP/ 6-311G*	B3LYP/ 6-311++G*(Co), cc-pvtz (O, C, H)	BP86/ 6-311G*	BP86/ 6-311++G*(Co), cc-pvtz (O, C, H)
Cr—O	1,975	1,978	1,968	1,972	Co—O	1,896	1,902	1,895	1,904
O—C	1,272	1,270	1,285	1,284	O—C	1,270	1,268	1,283	1,281
C—C _r	1,403	1,400	1,410	1,406	C—C _r	1,401	1,398	1,408	1,405
C—C _m	1,510	1,507	1,514	1,511	C—C _m	1,511	1,509	1,516	1,514
C—H ²	1,092	1,090	1,101	1,099	C—H ²	1,092	1,090	1,101	1,098
O···O	2,786	2,792	2,809	2,814	O···O	2,804	2,813	2,838	2,848
Cr···C _r	3,323	3,318	3,315	3,311	Co···C _r	3,197	3,193	3,188	3,186
∠OCrO	89,7	89,8	91,1	91,0	∠OCoO	95,4	95,4	97,0	96,9
∠CrOC	128,1	127,9	127,3	127,2	∠CoOC	124,8	124,5	123,6	123,4
∠OCC _r	125,2	125,2	125,2	125,1	∠OCC _r	125,8	125,8	125,9	125,9
∠CC _r C	123,7	124,1	124,0	124,4	∠CC _r C	123,6	124,0	124,0	124,4
∠OCC _m	115,0	115,1	114,9	115,0	∠OCC _m	114,4	114,5	114,1	114,3
∠C _m CC _r	119,9	119,7	120,0	119,9	∠C _m CC _r	119,9	119,7	120,0	119,8
∠CC _m H ²	110,5	110,3	110,6	110,4	∠CC _m H ²	110,4	110,3	110,5	110,3
b ³	1,411	1,411	1,427	1,427	b ³	1,479	1,479	1,497	1,496
∠φ ³	35,6	35,4	35,8	34,5	∠φ ³	36,2	36,1	36,4	36,2
∠θ ³	30,1	30,0	30,8	30,5	∠θ ³	33,0	32,9	33,8	33,7
∠γ ³	0,0	0,0	0,0	0,0	∠γ ³	0,0	0,0	0,0	0,0

¹ Величины межъядерных расстояний в Å, углы в град. Нумерация атомов представлена на рис. 1.² Средняя величина.³ Пояснения к структурным параметрам см. в сносках к табл. 3.

с экспериментальными результатами, полученными при интерпретации электронографических данных для комплексов $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, представлены в табл. 3. Рассчитанные квантово-химически параметры хелатного фрагмента удовлетворительно согласуются с экспериментальными, полученными в результате структурного анализа. Расхождение величин не превышает 0,02 Å для межъядерных расстояний между связанными атомами и 3° для валентных углов.

Экспериментально установленная структура координационного полиэдра MO_6 свободных молекул $\text{Cr}(\text{acac})_3$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$ неплохо согласуется с результатами теоретических расчетов, на что указывают близкие величины нормированного координационного размера b и угла поворота θ (см. табл. 3). Изменение структурного параметра θ при переходе от комплекса хрома к комплексу кобальта невелико как по данным DFT расчетов, так и эксперимента (см. табл. 3 и 4). Мы склонны считать, что линейная тенденция увеличения угла θ с уменьшением расстояния M—O возможна, но не может быть надежно установлена методом газовой электронографии.

Найденные в настоящей работе углы поворота метильных групп от положения, в котором лежащая в плоскости лиганда связь $\text{C}_m\text{—H}$ "заслоняет" связь C—C_r хелатного фрагмента, со-

Сравнение основных структурных параметров молекул $M(acac)_3$, $M(dpm)_3$ и $M(hfa)_3$, где $M = Cr, Co$, по данным B3LYP/6-311G* расчетов и значения зарядов (q) на атомах по данным NBO анализа¹

Параметр	Cr(acac) ₃	Cr(dpm) ₃	Cr(hfa) ₃	Co(acac) ₃	Co(dpm) ₃	Co(hfa) ₃
M—O	1,975	1,971	1,972	1,896	1,894	1,892
O—C	1,272	1,274	1,263	1,270	1,271	1,261
C—C _r	1,403	1,404	1,395	1,401	1,403	1,394
C—C _m ²	1,510	—	—	1,511	—	—
C—C _t ²	—	1,542	—	—	1,544	—
C—C _f ²	—	—	1,539	—	—	1,540
O···O	2,786	2,757	2,766	2,804	2,786	2,793
∠OMO	89,7	88,7	89,1	95,4	94,7	95,1
∠MOC	128,1	129,4	127,7	124,8	125,7	124,0
∠OCC _r	125,2	124,3	127,4	125,8	125,0	128,0
∠CC _r C	123,7	123,9	120,8	123,6	123,9	120,8
∠OCC _m ²	115,0	—	—	114,4	—	—
∠OCC _t ²	—	113,9	—	—	113,3	—
∠OCC _f ²	—	—	113,2	—	—	112,6
b ³	1,411	1,399	1,403	1,479	1,471	1,476
∠φ ³	35,6	35,1	35,9	36,2	36,0	36,5
∠θ ³	30,1	29,4	30,0	33,0	32,5	33,0
q(M)	+1,696	+1,699	+1,696	+1,469	+1,474	+1,467
q(O)	-0,692	-0,703	-0,651	-0,647	-0,659	-0,607
q(C)	+0,536	+0,550	+0,441	+0,528	+0,541	+0,433
q(C _r)	-0,482	-0,488	-0,450	-0,487	-0,494	-0,456
q(C _m)	-0,617	—	—	-0,613	—	—
q(C _t)	—	-0,083	—	—	-0,079	—
q(C _f)	—	—	+1,067	—	—	+1,070

¹ Величины межъядерных расстояний в Å, углы в град. Нумерация атомов представлена на рис. 1.

² C_m, C_t, C_f — обозначения атомов углерода в группах —C_mH₃, —C_t(CH₃)₃—C_fF₃.

³ Пояснение к структурным параметрам см. табл. 3.

ставляют $\gamma = 18,7$ (24,0)° и $\gamma = 0,9$ (17,0)° для комплексов хрома и кобальта соответственно. По-видимому, эти значения не следует относить к равновесной конфигурации статической модели, а, скорее, нужно воспринимать как величину, отражающую динамику крутильных колебаний групп CH₃, недостаточно корректно описываемую моделью малых гармонических колебаний даже в рамках заложенного в программу SHRINK подхода, учитывающего нелинейность связи декартовых и внутренних координат при решении колебательной задачи.

Согласно существующим в литературе представлениям [40], введение заместителя CF₃, обладающего акцепторными свойствами, может приводить к ослаблению связи металл—лиганд, а введение групп C(CH₃)₃ — к ее упрочнению, благодаря донорному характеру последней. Однако результаты теоретических расчетов не показывают заметных изменений межъядерного расстояния $r(M—O)$ при смене лиганда (acac)₃—(dpm)₃—(hfa)₃ (табл. 5). Вывод о слабом влиянии заместителя —C(CH₃)₃ на величину связи металл—лиганд подтверждают и полученные методом газовой электронографии межъядерные расстояния $r(Sc—O)$ в комплексах Sc(acac)₃ — 2,076(4) Å [24] и Sc(dpm)₃ — 2,066(5) Å [5].

В рамках NBO-анализа были получены распределения эффективных зарядов на атомах в комплексах $M(acac)_3$, $M(dpm)_3$, $M(hfa)_3$, где $M = Cr, Co$ (см. табл. 5). Заряды на атомах металла исследованных комплексов значительно меньше формального $3+$. Этот факт демонстрирует присутствие ковалентного вклада в связь металл—лиганд. Следует отметить, что величины эффективных зарядов на атомах O, La, Lu в молекулах $La(dpm)_3$, $Lu(dpm)_3$ [9] значительно выше, чем в аналогичных комплексах хрома и кобальта, что свидетельствует в пользу большей ионности связи $Ln-O$.

Величины зарядов на атоме металла и атомах лиганда меняются слабо при введении разных заместителей. Однако незначительное увеличение зарядов на атомах C и C_T в случае комплексов (dpm) и их уменьшение на тех же атомах в случае комплексов (hfa) свидетельствует об индуктивном влиянии групп CF_3 и $C(CH_3)_3$. Таким образом, можно заключить, что индуктивный эффект распространяется лишь на хелатные фрагменты, практически не затрагивая координационного полиэдра MO_6 . Действительно, заметные различия между комплексами (dpm) и (hfa) наблюдаются для параметров лиганда: $\angle CC_T C$, $\angle OCC_T$, $\angle MOC$ и $r(C-O)$, $r(C-C_T)$ (см. табл. 5).

Можно отметить, что изменения, затрагивающие структурные параметры лиганда $\angle OCC_T$, $r(C-O)$, $r(C-C_T)$, при введении более электроотрицательного заместителя в случае комплексов hfa хрома и кобальта аналогичны изменениям, наблюдаемым в замещенных бензолах. Согласно [41], в замещенных бензолах угол, наиболее близкий к заместителю (ипсо-угол, $\angle CCC$), зависит от электроотрицательности заместителя. Наиболее электроотрицательный заместитель ведет к увеличению ипса-угла вследствие ослабления отталкивания связывающих пар C—C от связывающей пары C — "заместитель", и наоборот, малоэлектроотрицательный заместитель, как CH_3 -группа, уменьшает его. Длины связей C—C, образующие ипса-угол, также меняются в зависимости от величины этого угла: при уменьшении угла CCC связи C—C становятся длиннее, при увеличении, наоборот, они короче. Можно отметить, что в исследованных комплексах $M(acac)_3$, $M(dpm)_3$, $M(hfa)_3$, где $M = Cr, Co$, углы $\angle CC_T C$, $\angle MOC$ и расстояния $r(C-O)$, $r(C-C_T)$ меняются в соответствии с изменением ипса-угла $\angle OCC_T$.

При замене центрального атома в ряду $Sc-Cr-Co$ в случае комплексов $M(acac)_3$ наблюдается уменьшение межъядерного расстояния $M-O$ и увеличение угла $\angle OMO$, обусловленное уменьшением размера атома металла. Другие отличия, наблюдаемые в геометрии комплексов при смене металла, касаются только величин углов φ и θ , которые зависят от параметров $M-O$, $\angle OMO$ и определяют строение координационного полиэдра MO_6 . Геометрические параметры лиганда практически не меняются при замене центрального атома металла в ряду $Sc-Cr-Co$.

Кристаллическая структура комплексов $Cr(acac)_3$ и $Co(acac)_3$ представлена в работах [19—22]. В кристалле $Cr(acac)_3$ и $Co(acac)_3$ [19—22] геометрия координационного полиэдра молекул согласуется с моделью Киперта и мало меняется при переходе в газовую фазу, в отличие, например, от комплекса $Er(dpm)_3$ [42]. В кристалле координационный полиэдр ErO_6 имеет строение тригональной призмы. При этом величина межъядерного расстояния $r(Er-O)$ и параметры лиганда остаются практически одинаковыми как в свободной молекуле, так и в кристалле $Er(dpm)_3$ [7]. Можно отметить, что комплекс $La(dpm)_3$ является еще одним примером, строение координационного полиэдра которого существенно меняется при переходе в газовую фазу [6]. Согласно [43], в твердой фазе это соединение димеризовано.

Сравнение геометрических параметров исследованных комплексов, полученных методом газовой электронографии, с данными рентгеноструктурного анализа (табл. 6) показывает, что для обоих комплексов Cr и Co наблюдается удовлетворительное согласие как структурных параметров хелатного фрагмента, так и параметров b и θ , описывающих строение координационного полиэдра. Максимальное расхождение составляет не более $0,02 \text{ \AA}$ для расстояний и 2° для углов. Можно отметить, что, согласно [31], в кристалле молекулы $Co(dpm)_3$ и $Co(acac)_3$ имеют практически одинаковое геометрическое строение, отличие касается лишь упаковки молекул в кристаллической ячейке.

Геометрические параметры молекул $M(acac)_3$, $M=Cr, Co$,
полученные методами рентгеноструктурного анализа и газовой электронографии¹

Параметр	Cr(acac) ₃ ЭГ, r _{h1} [наст. работа]	Cr(aa) ₃ X-ray [20]	Cr(aa) ₃ X-ray [19]	Co(acac) ₃ ЭГ, r _{h1} [наст. работа]	Co(aa) ₃ X-ray [22]	Co(aa) ₃ X-ray [21]
M—O	1,960(4)	1,951(7)	1,953(3)	1,893(4)	1,888	1,898(8)
O—C	1,279(3)	1,263(16)	1,260(6)	1,274(3)	1,267	1,296(14)
C—C _r	1,404(3)	1,388(21)	1,385(7)	1,401(3)	1,382	1,382(18)
C—C _m	1,509(3)	1,517(4)	1,511(6)	1,510(3)	1,494	1,544(19)
O...O	2,840(8)	2,786	2,787	2,797(8)	2,817	2,850
∠OMO	92,9(0,1)	91,1(0,6)	91,1(1,2)	95,2(0,1)	96,5	97,3(0,3)
∠CC _r C	124,3(0,4)	125,0(1,0)	125,0(0,4)	123,2(0,4)	125,5	123,6(1,0)
∠MOC	125,5(0,3)	126,9(0,9)	126,7(0,3)	124,9(0,3)	123,4	121,8(0,8)
b ²	1,449(1)	1,428	1,427	1,477(1)	1,492	1,501
θ ²	32,4(0,5)	30,8	—	32,5(0,5)		

¹ Нумерация атомов представлена на рис. 1. В скобках приведены величины полных погрешностей для межъядерных расстояний, которые рассчитывали по формуле $\sigma = (\sigma_{\text{масш}}^2 + (2,5\sigma_{\text{МНК}})^2)^{1/2}$, где $\sigma_{\text{масш}} = 0,002r$, для амплитуд колебаний и углов принято $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$.

² Пояснение к структурным параметрам см. табл. 3.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 годы № П986.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов. – М.: Наука, 1985.
2. Shibata S., Iijima K., Kimura S. // J. Mol. Struct. – 1985. – **131**. – P. 113 – 119.
3. Shibata S., Iijima K., Inuzuka T. // J. Mol. Struct. – 1986. – **140**. – P. 65 – 69.
4. Shibata S., Iijima K., Inuzuka T., Kimura S., Sato T. // J. Mol. Struct. – 1986. – **144**. – P. 351 – 357.
5. Белова Н.В., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Твердова Н.В., Кузьмина Н.П., Зайцева И.Г. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 6. – С. 1001 – 1007.
6. Giricheva N.I., Belova N.V., Shlykov S.A., Girichev G.V., Vogt N., Tverdova N.V., Vogt J. // J. Mol. Struct. – 2002. – **605**. – P. 171 – 176.
7. Гиричева Н.И., Белова Н.В., Гиричев Г.В., Твердова Н.В., Шлыков С.А., Кузьмина Н.П., Зайцева И.Г. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 5. – С. 843 – 850.
8. Belova N.V., Girichev G.V., Hinchley S.H., Kuzmina N.P., Rankin D.W.H., Zaitzeva I.G. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2004. – P. 1715 – 1718.
9. Girichev G.V., Giricheva N.I., Haaland A., Kuzmina N.P., Samdal S., Strenalyuk T.N., Tverdova N.V., Zaitseva I.G. // Inorg. Chem. – 2006. – **45**. – P. 5179 – 5186.
10. Гиричев Г.В., Рыбкин В.В., Твердова Н.В., Шлыков С.А., Кузьмина Н.П., Зайцева И.Г. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 5. – С. 871 – 879.
11. Гиричев Г.В., Твердова Н.В., Шлыков С.А., Рыбкин В.В., Кузьмина Н.П., Рогачев А.Ю. // Журн. структур. химии – 2006. – **47**, № 6. – С. 1082 – 1089.
12. Твердова Н.В., Гиричев Г.В., Рыбкин В.В., Шлыков С.А., Кузьмина Н.П., Зайцева И.Г. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1041 – 1051.
13. Гиричев Г.В., Твердова Н.В., Гиричева Н.И., Шлыков С.А., Кузьмина Н.П., Рогачев А.Ю. // Журн. физ. химии. – 2007. – **81**, № 4. – С. 672 – 679.
14. Belova N.V., Girichev G.V., Hinchley S.L., Kuzmina N.P., Rankin D.W.H., Zaitzeva I.G. // J. Mol. Struct. – 2005. – **779**. – P. 23 – 29.

15. Rybkin V.V., Tverdova N.V., Girichev G.V., Shlykov S.A., Kuzmina N.P., Zaitseva I.G. // J. Mol. Struct. – 2011. – **1006**. – P. 173 – 179.
16. Diaz-Acosta I., Baker J., Cordes W., Pulay P. // J. Phys. Chem. – 2001. – **A105**, N 1. – P. 238 – 244.
17. Dymock K., Palenik G.J. // Acta Crystallogr. – 1974. – **B30**. – P. 1364 – 1366.
18. Morosin B., Montgomery H. // Acta Crystallogr. – 1969. – **B25**. – P. 1354 – 1359.
19. Diaz-Acosta I., Baker J., Hinton J.F., Pulay P. // Spectrochim. Acta – 2003. – **A59**, N 2. – P. 363 – 377.
20. Morosin B. // Acta Crystallogr. – 1965. – **19**. – P. 131 – 137.
21. Hon P.K., Pfluger C.E. // J. Coord. Chem. – 1973. – **3**, N 1. – P. 67 – 76.
22. Kruger G.J., Reynhardt E.C. // Acta Crystallogr. – 1974. – **B30**. – P. 822 – 824.
23. Stults B.R., Marianelli R.S., Day V.W. // Inorg. Chem. – 1979. – **18**, N 7. – P. 1853 – 1858.
24. Белова Н.В., Гуричева Н.И., Гуричев Г.В., Шлыков С.А., Твердова Н.В., Кузьмина Н.П., Зайцева И.Г. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 1. – С. 61 – 68.
25. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Auflagt 8. Bd.59 "Kobalt". Teil B. – P. 639.
26. Stites J.G., McCarty C.N., Quill L.L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1948. – **70**. – P. 3142 – 3143.
27. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. – М.: Мир, 1986. – Т. 5. – С. 1622.
28. Гуричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф. // Приборы и техника эксперимента. – 1984. – № 2. – С. 187 – 190.
29. Гуричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф. // Приборы и техника эксперимента. – 1986. – № 4. – С. 167.
30. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr. T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
31. Ahmed M.A.K., Fjellvag H., Kjekshus A., Dietzel P.D.C. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2008. – **634**. – P. 247 – 254.
32. Jarret H.S. // J. Chem. Phys. – 1957. – **27**, N 6. – P. 1298 – 1304.
33. Poulos T.L., Kraut J. // J. Biol. Chem. – 1980. – **255**, N 17. – P. 8199 – 8205.
34. Cotton F.A., Wilkinson G. / N. Y., L., Sydney: John Wiley & Sons, 1966.
35. Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. – 2001. – **567-568**. – P. 67.
36. Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. – 1985. – **121**. – P. 143.
37. Bancroft G.M., Reichert C., Westmore J.B. // Inorg. Chem. – 1968. – **7**, N 5. – P. 870 – 874.
38. Macdonald C.G., Shannon J.S. // Aust. J. Chem. – 1966. – **19**. – P. 1545 – 1566.
39. Кунепт Д. Неорганическая стереохимия. – М.: Мир, 1985.
40. Thomas B.G., Morris M.L., Hilderbrand R.L. // Inorg. Chem. – 1978. – **17**, N 10. – P. 2901 – 2905.
41. Гиллеспи Р., Харгиттау И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. – М.: Мир, 1992.
42. De Villiers J.P.R., Boeyens J.C.A. // Acta Crystallogr. – 1971. – **B27**. – P. 2335 – 2340.
43. Martynenko L.I., Kuz'mina N.P., Grigor'ev A.N. // Rus. J. Inorg. Chem. – 1998. – **43**, N 7. – P. 1038 – 1046.