

УДК 539.194

Е.И. ВОЙТ, А.В. ВОЙТ, В.К. ГОНЧАРУК, В.И. СЕРГИЕНКО

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ
ПЕНТАФТОРИДА МОЛИБДЕНА

В рамках нерелятивистского приближения метода ДВ- X_α исследовано геометрическое и электронное строение различных конфигураций пентафторида молибдена. В кластерном приближении показано, что для жидкой и газообразной фаз наиболее вероятно присутствие мономера MoF_5 с конфигурацией искаженной тригональной бипирамиды (симметрия C_{2v}) и циклического тримера $[\text{MoF}_5]_3$ (симметрия D_{3h}). Для кристаллического состояния подтверждена высокая вероятность существования циклических тетрамеров $[\text{MoF}_5]_4$ пониженной симметрии (D_{2h}). Значения рассчитанных геометрических параметров для наиболее устойчивых кластеров и данные об их устойчивости находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными.

В кристаллическом состоянии строение пентафторида молибдена представлено циклическим тетрамером состава $[\text{MoF}_5]_4$ [1]. Последний образован четырьмя искаженными октаэдрами, центральные атомы которых занимают углы практически правильного квадрата и октаэдры объединены в циклический тетрамер *цис*-мостиками F—Mo—F (рис. 1). Согласно [1] длины концевых связей Mo—F лежат в интервале 1,7—1,9 Å, а мостиковых — 2,0—2,1 Å, углы F—Mo—F практически не отличаются от 90° , а углы $\text{Mo—F}_{\text{мост}}—\text{Mo}$ близки к 180° .

Строение пентафторида молибдена в жидкой и газовой фазах рассматривалось многократно [2—11] с использованием, как правило, косвенных структурных данных (колебательная спектроскопия, масс-спектрометрия, тензометрия и т.д.). Поэтому данные о деталях строения фтормолибдатных группировок в газовой и жидкой фазах носят противоречивый характер.

Анализ результатов ИК и КР спектроскопических исследований привел авторов [2, 3] к выводу о присутствии в расплаве пентафторида молибдена мономеров, имеющих точечную группу симметрии D_{3h} . С другой стороны, анализ таких же данных, но полученных в отличных условиях, дает основание авторам [4, 5] для предположения о предпочтительности квадратно-пирамидального строения мономера (симметрия C_{4v}). Позднее [8—10] стала допускаться возможность существования в жидкой фазе полимерных форм пентафторида молибдена. В [10] предполагается объединение молекул MoF_5 в бесконечные цепочки мостиковыми атомами F, расположенными в *транс*-положении друг к другу. Тогда как Готкинс и другие [8] на основании результатов масс-спектрометрических исследований пришли к выводу о том, что пентафторид молибдена в расплаве построен из циклических ассоциатов $(\text{MoF}_5)_3$ симметрии D_{3h} .

Авторами [6] на основании анализа термодинамических свойств насыщенных паров MoF_5 было высказано предположение, что в газовой фазе пентафторид молибдена имеет димерное строение. Аналогичный вывод был получен в [7] на

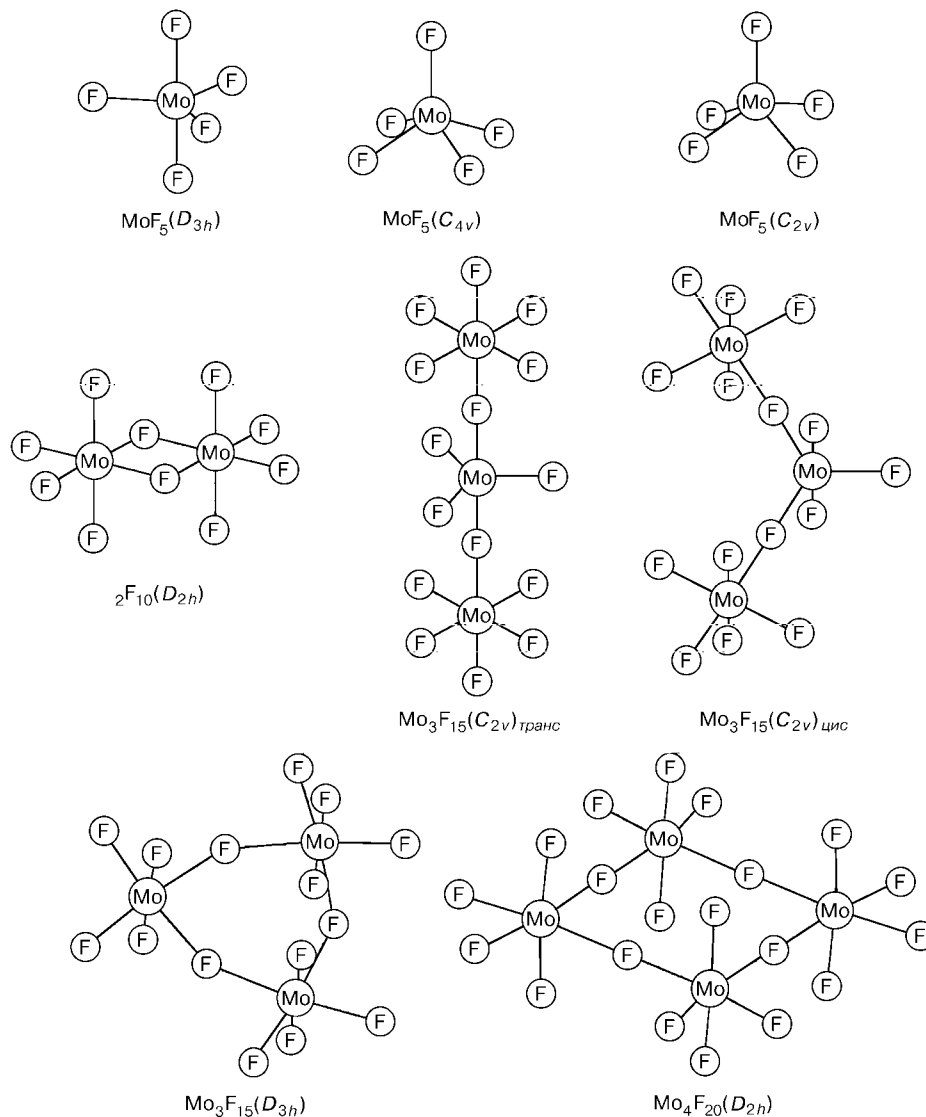


Рис. 1. Возможные геометрические конфигурации кластеров пентафторида молибдена

основе результатов исследования стабильности MoF_5 методами масс-спектрометрии и тензометрии. Насыщенный пар MoF_5 , согласно этим данным, состоит из молекул димера Mo_2F_{10} . Стандартная энтальпия образования димера из MoF_5 равна 2,25 эВ, а энергия диссоциации связей $\text{MoF}_5 \Rightarrow \text{MoF}_4 + \text{F}$ составляет 3,81 эВ и $\text{MoF}_6 \Rightarrow \text{MoF}_5 + \text{F} - 4,12$ эВ.

Последние, известные авторам публикации [11], снова заставляют пересмотреть вопрос о геометрическом строении молекулы MoF_5 в газовой фазе. Базируясь на результатах синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента, был сделан вывод, что основной формой существования MoF_5 в газовой фазе является мономер в форме искаженной тригональной бипирамиды (точная группа симметрии C_{2v}) с тремя типами неэквивалентных атомов фтора.

Следует отметить, что аналогичная модель строения пентагалогенида молибдена была ранее [12] предсказана на основании результатов квантовохимического моделирования геометрического строения изолированной молекулы MoCl₅.

Квантовохимические исследования галогенидных комплексов молибдена посвящены прежде всего оценкам значений колебательных частот высокосимметричных комплексов молибдена (VI) и анализу фотоэлектронных спектров подобных систем [13]. Данные об изучении свойств галогенидов пятивалентного молибдена квантовохимическими методами носят единичный характер [12].

В настоящей работе в рамках нерелятивистского приближения дискретно-вариационного метода (ДВМ- X_α) [14] проведено исследование геометрического и электронного строения пентафторида молибдена. Метод ДВ- X_α хорошо зарекомендовал себя при расчете геометрических параметров комплексов переходных металлов, оценке энергий образования разного рода ассоциатов и анализе характера химических связей в ковалентных и ионных фторидах [15, 16].

Аналізу были подвергнуты все известные структурные модели пентафторида молибдена во всех агрегатных состояниях. В качестве базиса использовались численные хартри-фоковские атомные орбитали, дополненные для молибдена поляризационными $5p$ -функциями слэтеровского типа ($\xi = 1,5$), а для фтора — диффузными $3d$ -функциями ($\xi = 2,0$). Все расчеты проводились в спин-поляризованном варианте вследствие наличия в системе неспаренных электронов. Параметр обмена (α) принимался равным взвешенному среднеарифметическому от атомных параметров обмена. Оптимизация геометрических параметров обсуждаемых моделей проводилась методом Нелдера—Мида [17]. Эффективные заряды на атомах, заселенности атомных орбиталей и заселенности перекрывания связей рассчитывались по Малликену.

МОНОМЕРЫ MoF₅

На первом этапе был рассчитан мономер MoF₅ в двух наиболее часто упоминаемых геометрических конфигурациях — тригональная бипирамида (D_{3h}) и тетрагональная пирамида (C_{4v}) (см. рис. 1). Геометрические параметры и электронные характеристики рассчитанных кластеров приведены в табл. 1. Более выгодной в энергетическом смысле ($\Delta E = 0,462$ эВ) оказалась квадратно-пирамидальная конфигурация (симметрия C_{4v}). Оптимизированные значения расстояний Mo—F в тригонально-бипирамидальной конфигурации (D_{3h}) практически не зависят от сорта атома F и лежат в пределах 1,83 — 1,84 Å. В кластере с симметрией C_{4v} различие оптимизированных расстояний (Mo—F_{акс}) и (Mo—F_{экви}) более выражено вследствие электростатического отталкивания лигандов: $R(\text{Mo—F}_{\text{экви}}) = 1,85$ Å, а $R(\text{Mo—F}_{\text{акс}}) = 1,80$ Å. Для этой конфигурации оптимизированное значение угла F_{акс}—Mo—F_{экви} близко к тетраэдрическому — 109,4°.

Результаты сравнения параметров электронной структуры конфигураций D_{3h} и C_{4v} и детальный анализ природы химических связей в них показывают присутствие влияния двух эффектов. С одной стороны, налицо стремление системы к увеличению перекрывания $4d$ -АО Mo и $2p$ -АО F, а с другой — возрастающее кулоновское отталкивание лигандов при переходе от D_{3h} -конфигурации к более выгодной C_{4v} . Как следует из анализа параметров электронного строения систем, указанный переход не сопровождается сколько-нибудь заметным увеличением средней заселенности связей центрального атома с лигандами ($\approx 0,14$ e), но сопровождается заметным возрастанием эффекта $4d_\sigma$ — $2p_\sigma$ -связывания, происходящего при одновременном возрастании электростатического отталкивания лигандов.

Т а б л и ц а 1

Геометрическое строение и электронная структура кластеров MoF₅

Параметр	MoF ₅ (D _{3h})	MoF ₅ (C _{4v})	MoF ₅ (C _{2v})
R(Mo—F _{экв})	1,84	1,85	1,89; 1,83
R(Mo—F _{акс})	1,83	1,80	1,80
α(F—Mo—F)		109,4	118,8; 107,5
Q Mo	1,463	1,454	1,440
Q F _{экв}	-0,293	-0,287	-0,281; -0,287
Q F _{акс}	-0,291	-0,305	-0,304
q(4d)Mo	4,061	4,085	4,091
q(5s)Mo	0,103	0,100	0,106
q(5p)Mo	0,325	0,317	0,325
q(2s)F _{экв}	1,947	1,947	1,948; 1,950
q(2s)F _{акс}	1,943	1,945	1,946
q(2p)F _{экв}	5,335	5,330	5,320; 5,327
q(2p)F _{акс}	5,335	5,349	5,342
P(Mo—F _{экв})	0,152	0,139	0,140; 0,150
P(Mo—F _{акс})	0,131	0,158	0,156
E _{ВЗМО} , эВ	-5,570	-6,005	-6,226
E _{НСМО} , эВ	-4,888	-5,030	-5,245
E _{total} , эВ	-4477,930	-4477,947	-4477,963

Основной вклад в увеличение связывания вносят молекулярные орбитали, построенные из 4d_{xy}-, 4d_{xz}-АО Мо и 2p_σ-АО экваториальных атомов фтора.

Как отмечалось выше, новейшие данные о строении MoF₅ в парах [11] предполагают более низкосимметричное строение MoF₅ в газовой фазе. Вариация геометрических параметров системы привела к обнаружению устойчивой конфигурации мономера, представляющей собой искаженную тригональную бипирамиду симметрии C_{2v}. Из табл. 1 видно, что найденная конфигурация является промежуточной между уже обсуждавшимися конфигурациями D_{3h} и C_{4v}. В терминологии искаженной тригональной бипирамиды угол между псевдоэкваториальными атомами фтора составляет 122,4°, а угол между псевдоаксиальными атомами фтора — 145,0°. Стремясь преодолеть кулоновское отталкивание, экваториальные атомы фтора смещаются из плоскости кластера C_{4v}. Два атома фтора приподнимаются над экваториальной плоскостью (R(Mo—F) = 1,83 Å), а два атома фтора уходят в промежуточное между аксиальным и экваториальным положение (R(Mo—F) = 1,89 Å). Особенностью полученной структуры молекулы MoF₅ является наличие трех типов связи Мо—F. Неспаренный электрон в MoF₅ (C_{2v}) занимает π-молекулярную орбиталь, делокализованную на молибдене и псевдоэкваториальных атомах фтора (рис. 2). Полная энергия указанной конфигурации существенно ниже, чем для обеих вышерассмотренных конфигураций (D_{3h} и C_{4v}). Энергетический выигрыш при переходе к кластеру (C_{2v}) от кластеров симметрии C_{4v} и D_{3h} —0,435 и —0,898 эВ соответственно достаточно велик, и это исключает возможность проявления эффекта псевдовращения в молекуле.

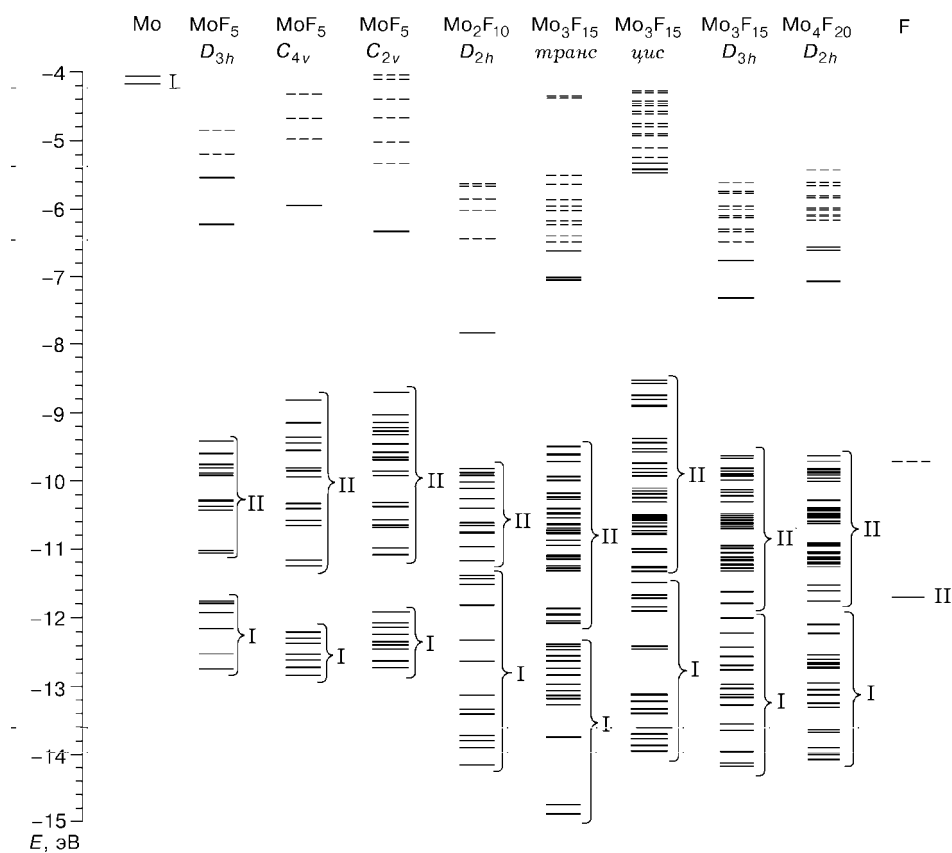


Рис. 2. Диаграммы молекулярных орбиталей кластеров пентафторида молибдена

Поиск возможных причин понижения симметрии мономера пентафторида молибдена приводит к заключению, что они связаны со значительным ослаблением отталкивания экваториальных лигандов на фоне незначительного (в среднем $\approx 0,004$ е) увеличения заселенности перекрывания $4d$ -АО Мо — $2p$ -АО F (см. табл. 1). Так как кластер C_{2v} оказался энергетически самым выгодным из числа рассчитанных нами мономеров, мы использовали его полную энергию для оценки устойчивости полимерных кластеров.

ДИМЕР [MoF₅]₂

Был рассчитан димер Mo₂F₁₀, образованный двумя октаэдрами, соединенными через ребро (см. рис. 1). Оптимизировались расстояния Mo—F, Mo—F_{мост} и угол F_{мост}—Mo—F_{мост}. Полученные значения геометрических параметров и некоторые параметры электронного строения димера приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, в структуре димера отчетливо выделяются мостиковые атомы фтора. Они располагаются на существенно большем расстоянии от центральных атомов, несут соответственно больший электронный заряд и характеризуются практически вдвое меньшей заселенностью перекрывания АО фтора и АО двух атомов молибдена. Энергия образования димера по пути реакции $2\text{MoF}_5 (C_{2v}) \Rightarrow \text{Mo}_2\text{F}_{10}$ равна $-1,990$ эВ. Таким образом, согласно нашим расчетам образование димера такой

Т а б л и ц а 2

Геометрическое строение и электронная структура кластеров $[\text{MoF}_5]_n$

Параметр	Mo_2F_{10} (D_{2h}) димер	Mo_3F_{15} (C_{2v}) транс	Mo_3F_{15} (C_{2v}) цис	Mo_3F_{15} (D_{3h}) кольцо	Mo_4F_{20} (D_{2h}) тетрамер
$R(\text{Mo}-\text{F}_{\text{экв}})$	1,82	1,84; 189	1,90; 1,88	1,89	1,83; 1,85
$R(\text{Mo}-\text{F}_{\text{акс}})$	1,82			1,84	1,80; 1,81
$R(\text{Mo}-\text{F}_{\text{мост}})$	2,00	2,00; 2,03	1,93; 2,06	2,06	2,09; 2,07
$\alpha(\text{F}-\text{Mo}-\text{F})$	50,43		121,7	174,2; 88,3	176,0; 88,5
Q_{Mo}	1,415	1,337; 1,453	1,293; 1,573	1,416	1,427; 1,433
$Q_{\text{F}_{\text{экв}}}$	-0,267	-0,290; -0,275	-0,304; -0,288	-0,264	-0,261; -0,264
$Q_{\text{F}_{\text{акс}}}$	-0,282	-0,292; -0,276	-0,307; -0,290	-0,280	-0,285; -0,284
$Q_{\text{F}_{\text{мост}}}$	-0,317	-0,325	-0,335	-0,329	
$q(4d)\text{Mo}$	4,110	4,019; 4,209	3,949; 4,198	4,054	4,051; 4,047
$q(5s)\text{Mo}$	0,130	0,139; 0,123	0,112; 0,134	0,156	0,145; 0,144
$q(5p)\text{Mo}$	0,312	0,341; 0,295	0,330; 0,335	0,330	0,343; 0,334
$q(2s)\text{F}_{\text{экв}}$	1,946	1,946; 1,950	1,944; 1,935	1,951	1,947; 1,948
$q(2s)\text{F}_{\text{акс}}$	1,942	1,947; 1,950	1,949; 1,936	1,947	1,944; 1,944
$q(2s)\text{F}_{\text{мост}}$	1,935	1,924	1,928	1,925	1,926
$q(2p)\text{F}_{\text{экв}}$	5,311	5,234; 5,333	5,349; 5,341	5,302	5,303; 5,306
$q(2p)\text{F}_{\text{акс}}$	5,327	5,316; 5,334	5,348; 5,341	5,323	5,330; 5,328
$q(2p)\text{F}_{\text{мост}}$	5,367	5,400	5,405	5,402	5,410
$P(\text{Mo}-\text{F}_{\text{экв}})$	0,141	0,162; 0,164	0,141; 0,112	0,156	0,146; 0,148
$P(\text{Mo}-\text{F}_{\text{акс}})$	0,171	0,160; 0,158	0,188; 0,121	0,170	0,174; 0,173
$P(\text{Mo}-\text{F}_{\text{мост}})$	0,085	0,112	0,314	0,106	0,113; 0,115
$E_{\text{ВЗМО}} \text{ эВ}$	-7,880	-6,662	-5,381	-6,814	-6,652; -6,692
$E_{\text{НСМО}} \text{ эВ}$	-6,474	-6,531	-5,291	-6,543	-6,224
$E_{\text{total}} \text{ а.е.}$	-8955,999	-13433,798	-13433,852	-13434,038	-17911,927
$\Delta E_{\text{полйм}} \text{ эВ}$	-1,990	2,476	1,067	-4,054	-2,040

структуры энергетически выгодно и, следовательно, вероятность его обнаружения в газовой и жидкой фазах велика.

Анализ параметров электронной структуры приводит к заключению, что при образовании димера ковалентность концевых связей повышается, а связи $\text{Mo}-\text{F}_{\text{мост}}$ становятся значительно более ионными по сравнению со связями в мономере. Как и следовало ожидать, наиболее существенную роль в формировании химических связей в димере играет взаимодействие $4d$ -, $5s$ -АО молибдена и $2p_{\sigma, \pi}$ -АО фтора. ВЗМО построена из $4d_{x^2-y^2}$ -АО Мо и $2p_{\sigma}$ -АО F.

ТРИМЕРЫ $[\text{MoF}_5]_3$

Рассмотрены три возможные конфигурации тримеров. Две из них представляли собой цепочечные структуры и одна — циклическую (см. рис. 1). Образование линейной цепочки из двух октаэдров и тригональной бипирамиды посредством транс-мостиков оказалось энергетически не оправданным. Энергетически более предпочтительной была изогнутая цепь Mo_3F_{15} , составленная из двух октаэдров и

тетрагональной пирамиды (см. рис. 1), соединенных вершинами в *цис*-положении. Рассчитанные параметры геометрического и электронного строения этих конфигураций приведены в табл. 2. Положительное значение энергии образования линейной цепочки (мостики в *транс*-положениях) по пути реакции $3\text{MoF}_5 \Rightarrow \text{Mo}_3\text{F}_{15}$ полностью отрицает возможность его обнаружения при нормальных условиях.

Образование изогнутой цепи посредством мостиков в *цис*-положении энергетически более выгодно по сравнению с линейной цепочкой, но тем не менее рассматриваемая *цис*-структура сохраняет свою неустойчивость к распаду на мономеры MoF_5 ($\Delta E = 1,067$ эВ). Основная причина нестабильности изогнутой конфигурации, как доказывает анализ состава МО и деталей электронной структуры, связана с возросшим кулоновским отталкиванием концевых лигандов. Поиск путей стабилизации тримерной конфигурации пентафторида молибдена привел к выводу о том, что преодолеть указанные выше трудности можно при переходе к циклическим структурам. При этом оптимальным со всех точек зрения оказался высокосимметричный циклический тример (D_{3h}), в котором (в отличие от цепочечных структур) все атомы молибдена имеют одинаковое искаженно-октаэдрическое окружение.

Оптимизированные геометрические параметры такого тримера (симметрия D_{3h}) приведены в табл. 2. Существенно отрицательное значение энергии образования ($\Delta E = -4,054$ эВ) циклического тримера из мономеров симметрии C_{2v} , на наш взгляд, убедительно доказывает ранее высказывавшееся [8] предположение о возможности образования циклических структур в пентафториде молибдена. Согласно расчетным данным эта конфигурация является наиболее выгодной из всех рассмотренных трехмерных ассоциатов. В ней наиболее равномерно распределена электронная плотность на лигандах, понижена ионность связи $\text{Mo}-\text{F}$, эффективный заряд центрального атома является одним из самых низких (см. табл. 1 и 2). Наибольший вклад в химическое связывание в обсуждаемой системе вносят МО, содержащие значительные вклады $2p_\sigma$ -АО мостиковых атомов фтора и $2p_\pi$ -АО аксиальных атомов фтора. Следует также отметить значительную роль эффекта дополнительного $2d_\pi-2p_\pi$ -связывания. Циклический тример имеет три неспаренных электрона, которые занимают ВЗМО симметрии A'_1, E' (состав $4d_{x^2-y^2}, 4d_{xy}$ -АО Мо и $2p_\pi$ -АО $\text{F}_{\text{экв}}$).

ТЕТРАМЕР [MoF₅]₄

В заключение в работе было исследовано электронное и геометрическое строение циклического тетрамера Me_4F_{20} , предложенного Эдвардсом [1] для кристаллов MoF_5 . Были рассмотрены два возможных варианта строения тетрамера — высокосимметричное (точечная группа D_{4h}) и низкосимметричное (точечная группа D_{2h}). Как показывает сопоставление полных энергий системы, предпочтительной является низкосимметричная конфигурация. Искажение геометрии тетрамера выражается в незначительном попарном изменении длин связей $\text{Mo}-\text{F}$ в про-тиволежащих октаэдрах. Наибольшее отличие имеют длины мостиковых связей (2,07 и 2,09 Å). Причины наблюдаемых геометрических искажений, возможно, связаны с наличием в рассматриваемом кластере двух неспаренных электронов, локализованных на МО симметрии B_{2u} и B_{3u} , построенных из основных вкладов $2p_\sigma$ -орбиталей экваториальных атомов фтора и $4d_{x^2-y^2}$ атомных орбиталей молибдена. При этом в B_{2u} и B_{3u} МО дают вклады атомные орбитали только эквивалентных пар атомов молибдена и связанных с ними атомов фтора.

Согласно результатам проведенных расчетов (см. табл. 2), связи Mo—F_{акс} наклонены внутрь кольца на угол 2°, а связи Mo—F_{экв} отклоняются в сторону кольца на 0,5° от положений, характерных для изолированного октаэдра. Найденные при оптимизации геометрии тетрамера расстояния Mo—F_{акс}, Mo—F_{экв}, Mo—F_{мост} удовлетворительно совпадают с кристаллографическими данными.

Отрицательное значение (–2,041 эВ) энергии образования циклического тетрамера (симметрии D_{2h}) из мономеров (симметрии C_{2v}) допускает стабильность указанной структурной конфигурации не только в кристаллическом состоянии, где возможно проявление эффектов дополнительной стабилизации структуры, но и в жидкой и, возможно, в газовой фазах, где подобные эффекты существенно слабее или вовсе отсутствуют.

Исследование структур, характерных для кристаллического состояния пентафторида молибдена, представляет большой интерес по многим причинам, и в частности из-за антиферромагнитных свойств кристаллического MoF₅. Мы предполагаем провести дополнительные детальные квантовохимические исследования электронного строения и свойств кристаллического пентафторида молибдена в последующих работах.

МО всех комплексов можно разделить на группу валентных орбиталей, играющих наибольшую роль в образовании комплекса, и группу МО, практически не участвующих в связывании. На рис. 2 показаны только валентные орбитали, включающие группу связывающих МО ($4d$ -АО Мо, $2p$ -АО F), обозначенную цифрой I, группу слабосвязывающих и несвязывающих МО ($2p_{\sigma}$ -, $2p_{\pi}$ -АО F), обозначенную цифрой II. Группа ВМО, занятая неспаренными электронами, и группа НСМО состоят из максимального вклада (более 90 %) $4d$ -АО Мо с небольшой примесью $2p$ -АО F.

Таким образом, проведенное исследование приводит к выводам, что в газовой фазе наряду с мономерами (наиболее вероятной из которых является искаженная тригонально-бипирамидальная конфигурация C_{2v}) возможно присутствие циклических трех- и четырехмерных ассоциатов. Для конденсированных состояний преимущественными, видимо, являются полимерные ассоциаты, причем приоритетными будут те из них, где структурные позиции атомов молибдена эквивалентны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-03-33353).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Edwards A.J., Peacock R.D., H. Small R.W. // J. Chem. Soc. – 1962. – P. 4486 – 4491.
2. Quелlette T.J., Ratchliffe C.T., Sharp D.W.A. // J. Chem. Soc. – 1969. – А, N 16. – P. 2351 – 2354.
3. Peacock R.D., Sleight T.P. // J. Fluor. Chem. – 1971/1972. – P. 243 – 245.
4. Acquista N., Abramowitz S. // J. Chem. Phys. – 1973. – 58, N 12. – P. 5484 – 5488.
5. Bates J.B. // Spectrochim Acta. – 1969. – 27А. – P. 1255 – 1258.
6. Douglas T.B. // J. Chem. Thermodynamics. – 1977. – 9. – P. 1165 – 1179.
7. Kleinschmidt P.D., Lau K.H., Hilderbrand D.L. // J. Chem. Therm. – 1979. – 11. – P. 765 – 772.
8. Готкинс И.С., Гусаров А.В., Первов В.С., Буцкий В.Д. // Тез. Докл. V Всесоюз. симпоз. по химии неорганических фторидов. – Днепропетровск, 1978. – С. 92.
9. Falconer W.E., Jones G.R., Sunder W.A. // J. Fluor. Chem. – 1974. – 4. – P. 213 – 234.
10. Икорский В.Н., Халдоиниди К.А. // Тез. Докл. VI Всесоюз. симпоз. по химии неорганических фторидов. – Новосибирск, 1981. – С. 50.

11. *Гуричева Н.И., Краснова О.Г., Гуричев Г.В.* // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 1. – С. 68 – 77.
12. *Faegri K., Martinsen K-G., Strand T.G. Volden H.V.* // Acta Chem. Scand. – 1993. – **47**. – P. 547 – 553.
13. *Guillot F., Dezernaud-Dandine C., Tronc M. et al.* // Chem. Phys. – 1995. – **191**. – P. 289 – 302.
14. *Gutsev G.L, Levin A.A.* // Chem. Phys. – 1980. – **51**, N 3. – P. 459.
15. *Гуцев Г.Л., Болдырев А.И.* // Координац. химия. – 1985. – **11**, № 4. – С. 1985.
16. *Ионова Г.В., Першина В.Г., Герасимова Г.А. и др.* // Журн. неорган. химии. – 1996. – **41**, № 7. – С. 1190 – 1197.
17. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. – М.: Мир, 1975. – С. 163 – 172.

*Институт химии ДВО РАН
пр. 100-летия Владивостока
Владивосток 690022*

*Статья поступила
13 марта 1998 г.*

