

УДК 539.194

**НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ
И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ДИМЕРОВ β -ДИКЕТОНАТОВ ИТТРИЯ
 $Y_2(MDA)_6$ И $Y_2(HFA)_6$**

© 2007 В.В. Слизнев, С.Б. Лапшина, Г.В. Гиричев*

*Ивановский государственный химико-технологический университет**Статья поступила 12 декабря 2006 г.*

Неэмпирическим методом Хартри—Фока, а также с учетом корреляции электронов по теории функционала плотности (DFT/B3LYP) с использованием эффективных псевдопотенциалов для описания атомных остовов и двухэкспонентных валентных базисов, дополненных поляризационными функциями, исследовано строение *трис*-комплексов $Y(MDA)_3$, $Y(HFA)_3$ и их димерных форм $Y_2(MDA)_6$ и $Y_2(HFA)_6$ ($MDA = C_3O_2H_3$; $HFA = C_5O_2F_6H$). Впервые строение молекул $Y(HFA)_3$, $Y_2(MDA)_6$ и $Y_2(HFA)_6$ изучено в данной работе. Равновесной конфигурацией мономера $Y(HFA)_3$ является структура с координационным полиэдром $[YO_6]$, имеющим форму искаженного октаэдра, с плоскими хелатными фрагментами и с заместителями CF_3 , в которых связь C—F заслоняет связь C—C в хелатном фрагменте. Величина барьера внутреннего вращения одной группы CF_3 составляет $\sim 3,0$ кДж/моль (DFT/B3LYP). Показано, что вращения групп CF_3 в молекуле $Y(HFA)_3$ можно считать взаимонезависимыми. Равновесными конфигурациями димеров $Y_2(MDA)_6$ и $Y_2(HFA)_6$ являются структуры симметрии C_1 и C_2 соответственно (DFT/B3LYP). Строение координационного полиэдра $[Y_2O_{12}]$ в конфигурациях симметрии C_1 и C_2 можно приближенно представить как сочетание восьми- и семикоординационных полиэдров или двух семикоординационных полиэдров соответственно. Изучена энергетическая стабильность димерных комплексов. Согласно данным, полученным методом DFT/B3LYP, энергия димеризации составляет $-80,8$ и $-62,3$ кДж/моль для $Y_2(MDA)_6$ и $Y_2(HFA)_6$ соответственно. Для равновесных конфигураций проведен расчет силовых полей и частот нормальных колебаний. Обсуждены тенденции изменения колебательных спектров при переходе $Y(MDA)_3 \rightarrow Y(HFA)_3$ и мономер \rightarrow димер. Проведено сопоставление с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: квантовая химия, неэмпирические расчеты, геометрическое строение, колебательные спектры, внутримолекулярные перегруппировки, β -дикетонаты, димер, переходные металлы.

Масс-спектрометрическое изучение состава газовой фазы над β -гексафторацетилацетонатами некоторых редкоземельных металлов [1—4] показало, что при температурах ниже 100 — 150 °C мономерные и димерные формы β -дикетонатов присутствуют в соизмеримых количествах. Авторы [2] измерили парциальное давление мономерных и димерных форм гексафторацетилацетоната иттрия ($Y(HFA)_3$) и определили энтальпию реакции димеризации, а также энтальпию сублимации мономерной и димерной форм.

Рентгеноструктурные исследования строения кристаллов, проведенные для дипивалоилметанатов Y [5], La, Pr, Nd, Eu [6], Sm, Gd, Tb и Dy [7], показывают, что элементарная ячейка кристалла содержит димеры с общей формулой $M_2(THD)_6$. По данным рентгеноструктурных исследований координационная сфера каждого атома металла состоит из семи атомов кислоро-

* E-mail: girichev@isuct.ru

да, и оба атома металла соединены двумя мостиковыми связями, проходящими через атом кислорода.

Таким образом, анализ известной нам литературы показал, что геометрическое строение существующих в газовой фазе димерных молекул до сих пор не изучено. В то же время информация о строении этих соединений крайне важна, поскольку димерные комплексы вносят довольно заметный вклад в состав газовой фазы β -гексафторацетилацетонатов многих редкоземельных металлов.

Целью настоящей работы является исследование строения димерных комплексов $Y_2(MDA)_6$ и $Y_2(HFA)_6$, где MDA — малоновый диальдегид ($O_2C_3H_3$), HFA — гексафторацетилацетон ($O_2C_3F_6H$): теоретический расчет геометрических параметров, силовых полей, колебательных спектров и энергетической стабильности основной и ряда альтернативных геометрических конфигураций молекул $Y_2(MDA)_6$ и $Y_2(HFA)_6$; вычисление геометрических и спектроскопических параметров мономеров $Y(MDA)_3$ и $Y(HFA)_3$, в том числе и величин барьеров внутреннего вращения заместителей CF_3 .

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Все расчеты проведены по версии PC GAMESS [8] программы GAMESS [9] с использованием ограниченного метода Хартри—Фока (RHF) и с учетом корреляции электронов по теории функционала электронной плотности (вариант DFT/B3LYP [10—12]). В состав атомных орбиталей, описанных при помощи эффективных потенциалов (релятивистский — на атоме Y) [13, 14], были включены электроны на орбиталях $1s^2$ (C, O, Y) и $2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ (Y). Валентные базисы ($\xi_s = \xi_p$) на атомах C, O (31G), $(8s8p5d) \rightarrow [4s4p3d]$ — Y взяты из работ [13,14], а базис на атоме H (31G) — из [15]. Во всех расчетах базисы на атомах C, O и H были дополнены поляризационными d - и p -функциями [16] с экспонентами $\xi_d = 0,8$ (C, O) и $\xi_p = 1,1$ (H).

Оптимизация геометрических параметров и расчет силовых постоянных проведены с использованием аналитически вычисленных значений градиентов полной энергии по декартовым координатам атомов в рамках методов, реализованных в программе GAMESS. Для мономеров с целью анализа силового поля и форм нормальных колебаний в естественных колебательных координатах было выполнено преобразование силовых постоянных из декартовых координат во внутренние колебательные координаты симметрии. Силовые постоянные равновесной конфигурации димера $Y_2(HFA)_6$ были получены в приближении DFT/B3LYP численным дифференцированием значений градиентов полной энергии по колебательным координатам симметрии. Градиенты по координатам симметрии были найдены преобразованием аналитически вычисленных в программе GAMESS значений градиентов полной энергии по декартовым координатам атомов. Преобразование градиентов и, в случае мономеров, силового поля, а также расчет силовых постоянных и колебательного спектра в гармоническом приближении были проведены при помощи программы ANOCOR [17].

Равновесной конфигурацией трис-комплекса $Y(MDA)_3$, как было показано в [18], является структура симметрии D_3 . Поэтому в данной работе расчеты молекулярных параметров $Y(MDA)_3$ были проведены только для этой структуры. Для трис-комплекса $Y(HFA)_3$ были рассмотрены две геометрические конфигурации симметрии D_3 и одна симметрии C_3 . Эти конфигурации различаются, главным образом, ориентацией групп CF_3 . Результаты расчетов для комплексов $Y(MDA)_3$ и $Y(HFA)_3$ приведены в табл. 1.

Детальное рассмотрение возможных конфигураций димера в рамках метода RHF было проведено на примере комплекса $Y_2(MDA)_6$. Опираясь на известные данные рентгеноструктурного исследования подобных соединений, можно ожидать, что равновесной конфигурацией димерной формы будет структура с двумя трехцентровыми [Y—O—Y] мостиковыми связями между семикоординированными атомами иттрия. Известно (см., например, [19]), что наиболее вероятное расположение семи атомов вокруг общего центра может быть представлено в виде трех неправильных полиэдров: пентагональной бипирамиды и двух одношапочных тригональных призм с шапочными вершинами над треугольной и квадратной гранями (рис. 1, *a–в*). В качестве стартовых нами были выбраны конфигурации, полученные различными комбина-

Т а б л и ц а 1

Значения¹⁾ геометрических параметров, заряда на атомах по Малликену (q) и порядка связей (Q) рассмотренных конфигураций молекул $Y(MDA)_3$ и $Y(HFA)_3$ по данным расчета методом DFT/B3LYP

Параметр	Y(HFA) ₃				Y(MDA) ₃
	$D_3^{2)}$ _{мин}	$D_3^{3)}$ _{седл}	$C_3^{4)}$ _{седл}		$D_3^{2)}$ _{мин}
			<i>a</i>	<i>б</i>	
$R_e(Y—O)$	2,277	2,277	2,263	2,292	2,280
$R_e(C—O)$	1,275	1,274	1,279	1,271	1,282
$R_e(C—C_r)$	1,421	1,420	1,416	1,425	1,424
$R_e(C—C_\beta)$	1,563	1,566	1,561	1,567	1,118 ⁵⁾
$R_e(C_r—H_r)$	1,097	1,099		1,098	1,102
$R_e(C_\beta—F_e)$	1,356	1,344	1,356	1,344	
$R_e(C_\beta—F)$	1,355	1,360	1,356	1,359	
	1,353	1,359	1,353	1,360	
$\alpha_e(OYO)$	75,3	75,5		75,5	76,9
$\alpha_e(YOC)$	135,2	135,0	135,5	134,5	133,9
$\alpha_e(CC_rC)$	120,3	120,7		120,6	122,4
$\alpha_e(C_\beta CC_r)$	119,0	116,9	119,1	116,7	117,1 ⁵⁾
$\alpha_e(F_e C_\beta C)$	112,4	111,8	112,4	111,8	
$\alpha_e(FC_\beta C)$	109,9	110,3	109,9	110,4	
	110,3	110,4	110,4	110,2	
$\chi_e(F_e C_\beta CC_r)$	2,1	179,8	2,4	180,0	
$\chi_e(FC_\beta CF_e)$	120,4	120,6	120,4	120,6	
2Θ	38,9	38,9		41,1	39,0
$q(Y)$	1,70	1,65		1,68	1,43
$q(O)$	-0,20	-0,19	-0,21	-0,18	-0,24
$q(C)$	-0,27	-0,28	-0,25	-0,29	-0,21
$q(C_r)$	0,45	0,42		0,44	0,39
$q(C_\beta)$	0,11	0,15	0,11	0,15	-0,04 ⁵⁾
$q(H_r)$	0,24	0,23		0,23	0,11
$q(F_e)$	-0,09	-0,06	-0,10	-0,06	
$q(F)$	-0,09	-0,11	-0,09	-0,11	
$Q(Y—O)$	0,31	0,32	0,32	0,31	0,37
$Q(C—O)$	1,61	1,62	1,59	1,64	1,57
$Q(C—C_r)$	1,07	1,12	1,15	1,04	1,16
$Q(C—C_\beta)$	0,87	0,82	0,88	0,81	0,93 ⁵⁾
$Q(C_r—H_r)$	0,94	0,93		0,94	0,93
$Q(C_\beta—F_e)$	1,13	1,17	1,13	1,17	
$Q(C_\beta—F)$	1,12	1,11	1,12	1,11	
h	0	18,6		8,7	0

¹⁾ Единицы измерения: межъядерные расстояния (R_e) — Å; валентные (α_e) и двугранные (χ_e) углы — град.; 2Θ (град.) — угол скручивания (угол между проекциями связей $Y—O$, входящих в один хелатный цикл, на плоскость, расположенную перпендикулярно к оси симметрии C_3); q и Q — в долях элементарного заряда (e); относительная энергия (h) — кДж/моль.

²⁾ Геометрическая конфигурация соответствует минимуму на ППЭ.

³⁾ Геометрическая конфигурация соответствует седловой точке 6-го порядка.

⁴⁾ Геометрическая конфигурация соответствует седловой точке 3-го порядка; в столбцах *a*) и *б*) приведены параметры половин одного и того же хелатного цикла, разделенного по линии $Y \cdots C_r$.

⁵⁾ $R_e(C—H)$, $\alpha_e(HCC_r)$, $q(H)$, $Q(C—H)$.

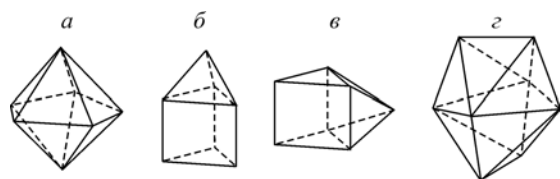


Рис. 1. Семи- и восьмикоординационные полиэдры: *a* — пентагональная бипирамида, *b* и *v* — одношапочные тригональные призмы с одношапочной вершиной над треугольной и квадратной гранями соответственно, *z* — тригональный додекаэдр

циями пар вышеперечисленных полиэдров с общим ребром и с различным расположением шести хелатных фрагментов. В ходе предварительного анализа были исключены геометрические конфигурации с близко расположенными хелатными фрагментами. В приближении RHF была выполнена оптимизация геометрических параметров для десяти различных структур молекулы $Y_2(MDA)_6$. Для двух наиболее энергетически выгодных конфигураций симметрии C_1 и C_2 была проведена оптимизация в приближении DFT/B3LYP, и для основной конфигурации были вычислены величины силовых постоянных и частот нормальных колебаний. Следует отметить, что наряду со структурами с трехцентровыми $[Y-O-Y]$ мостиковыми связями были рассмотрены четыре конфигурации, в которых роль мостика играет хелатный фрагмент $[Y-O-O-Y]$.

Для димера $Y_2(HFA)_6$ в рамках метода RHF нами были оптимизированы параметры геометрической конфигурации симметрии C_1 с трехцентровыми $[Y-O-Y]$ мостиковыми связями и двух структур с мостиками вида $[Y-O-O-Y]$. Оптимизация геометрических параметров конфигурации симметрии C_2 привела к непрерывному увеличению расстояния $Y \cdots Y$. Процесс оптимизации был остановлен при значении $R(Y \cdots Y)$ 7,8 Å и величине полной энергии димера, превышающей сумму полных энергий мономеров на 6,4 кДж/моль.

В приближении DFT/B3LYP оптимизация была проведена только для двух энергетически наиболее выгодных геометрических конфигураций симметрии C_1 и C_2 димера $Y_2(HFA)_6$. Значения силовых постоянных и частот нормальных колебаний были получены только для структуры симметрии C_2 .

Расчет значений порядков связей выполнен в соответствии с работами Майера (см. [20] и ссылки в ней).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Мономерная форма. Для мономерных форм $Y(MDA)_3$ и $Y(HFA)_3$ были рассмотрены геометрические структуры с координационным полиэдром $[YO_6]$, имеющим конфигурацию искаженного октаэдра. Величина искажения (угол 2Θ , см. табл. 1) довольно значительна и практически не зависит ни от природы заместителя, ни от его ориентации в пространстве. Хелатные циклы в обоих комплексах $Y(MDA)_3$ и $Y(HFA)_3$ являются плоскими с близкими значениями величин межъядерных расстояний и валентных углов.

Минимуму на ППЭ комплекса $Y(HFA)_3$ соответствует структура симметрии D_3 с заместителями CF_3 , в которых связь $C_\beta-F_e$ заслоняет связь $C-C_t$ (рис. 2, *a*). Другая структура симметрии D_3 , в которой связь $C_\beta-F_e$ в группе CF_3 закрывает связь $C-O$, а также конфигурация симметрии C_3 отвечают на ППЭ седловым точкам 6-го и 3-го порядков. Анализ нормальных колебаний показал, что формы колебаний, соответствующих мнимым частотам, отвечают поворотам групп CF_3 . Таким образом, относительные энергии седловых точек являются высотами барьеров одновременного поворота шести или трех групп CF_3 (см. табл. 1). Интересно, что при пересчете на один заместитель получаются близкие (3,1 и 2,9 кДж/моль) значения относительных энергий поворота одной группы CF_3 . Близость полученных величин указывает, очевидно, на то, что вращение заместителей можно считать взаимонезависимым. Небольшие различия геометрических параметров в рассмотренных структурах комплекса $Y(HFA)_3$ свидетельствуют о "жестком" вращении групп CF_3 .

Анализ распределения электронной плотности в рассмотренных конфигурациях мономеров показывает (см. табл. 1), что наблюдается перетекание электронной плотности с атома металла в хелатный фрагмент и заместители. Небольшая величина порядка связи $Y-O$ указывает

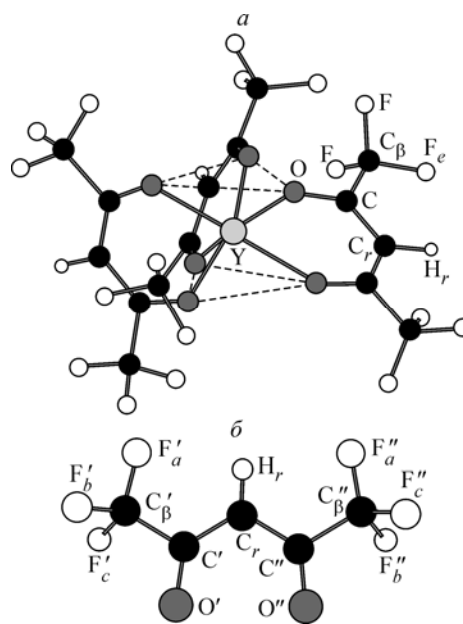
Рис. 2. Обозначения атомов в рассмотренной геометрической конфигурации молекулы $Y(HFA)_3$ (а) и в хелатных фрагментах димеров $Y_2(MDA)_6$ и $Y_2(HFA)_6$ (б)

на то, что связь между катионом металла и хелатным лигандом носит преимущественно ионный характер. Порядок связи $Q(C—O) \approx 1,6\bar{e}$ (см. табл. 1) свидетельствует об образовании полуторной связи $C—O$. Кроме того, вычисленное значение расстояния $R(C—O) \approx 1,28 \text{ \AA}$ лежит между величинами, характерными для двойной ($1,22$) и одинарной ($1,36 \text{ \AA}$) связи $C—O$. Связь $C—C_r$ в соответствии с ее длиной ($\approx 1,42 \text{ \AA}$) и порядком ($\sim 1,1\bar{e}$) можно разместить между полуторной и одинарной связями $C—C$ с длинами $1,40$ и $1,46 \text{ \AA}$ соответственно. Однако в этом случае длина связи не соответствует ее порядку: по длине связь близка к полуторной, а по порядку — к одинарной. Вычисленные длины связей $C—C_\beta$ ($\approx 1,56$) и $C_\beta—F$ ($\approx 1,35 \text{ \AA}$) отличаются от значений, характерных для этого типа связей ($1,52$ и $1,36 \text{ \AA}$ соответственно). В этом случае порядок связей изменяется соответствующим образом: $Q(C—C_\beta) \approx 0,8\bar{e}$ уменьшается, а $Q(C_\beta—F) \approx 1,1\bar{e}$ увеличивается по сравнению с одинарной связью. В целом, приведенные в табл. 1 значения порядка связей хорошо согласуются с вычисленными величинами межъядерных расстояний.

Отрицательный суммарный заряд группы CF_3 свидетельствует о том, что эта группа является акцептором электронов. В зависимости от ориентации группы CF_3 суммарный заряд заместителя изменяется в пределах $-0,13 \div -0,17\bar{e}$. Максимальное значение суммарного заряда заместителя в комплексе $Y(HFA)_3$ достигается в равновесной структуре со связью $C_\beta—F_e$, закрывающей связь $C—C_r$. Интересно, что в этом случае, как показал анализ, порядок связи $Q(C_r \cdots F_e)$ составляет $\sim 0,05\bar{e}$, и, следовательно, возникает незначительное перекрывание орбиталей атомов F_e и C_r . Результатом этого является, очевидно, энергетически более выгодная ориентация заместителя CF_3 относительно хелатного фрагмента.

Вычисленные величины частот колебаний и интенсивностей полос в ИК спектрах молекул $Y(MDA)_3$ и $Y(HFA)_3$ приведены в табл. 2 и 3. Смоделированные ИК спектры представлены на рис. 4. Данные табл. 2 и 3 показывают, что формы большинства колебаний, особенно в случае $Y(HFA)_3$, являются смешанными настолько, что невозможно отнести колебание к какому-либо одному типу естественных колебательных координат. В использованном нами наборе естественных колебательных координат можно выделить три группы координат, описывающих колебания кислород-углеродного каркаса хелатного фрагмента, координационного полиэдра и заместителей. Анализ полученных данных показывает, что смешивание происходит, в основном, внутри каждой группы координат. Однако в случае $Y(HFA)_3$ оказываются смешанными колебательные координаты координационного полиэдра и заместителей. Очевидно, именно по этой причине положение полос колебаний, относящихся к координационному полиэдру, и их интенсивность в значительной мере зависят от природы заместителя (см. рис. 4). С другой стороны, положения полос, относящихся к колебаниям хелатного фрагмента, должны мало изменяться при смене заместителя. Действительно, значения частот валентных колебаний (вблизи 1600 см^{-1} , см. рис. 4) хелатного фрагмента систематически возрастают при переходе от $Y(MDA)_3$ к $Y(HFA)_3$ не более чем на $\sim 40 \text{ см}^{-1}$.

Димерная форма. Энергетически наиболее выгодной конфигурацией димера $Y_2(MDA)_6$ по данным как RHF, так и DFT/B3LYP методов является структура симметрии C_1 с тремя трехцентровыми мостиковыми связями $[Y—O—Y]$ (см. рис. 3, а). Согласно результатам расчета методами DFT/B3LYP и RHF, конфигурация симметрии C_2 с двумя трехцентровыми мостиковыми связями $[Y—O—Y]$ (см. рис. 3, б) лежит выше основной структуры на $11,8$ и $10,2 \text{ кДж/моль}$



Значения частот гармонических колебаний (ω_i , см^{-1}), интенсивностей полос (указаны в скобках, км/моль) в ИК спектре и приближенное описание колебаний молекулы $Y(\text{MDA})_3$ по данным расчета методом DFT/B3LYP

ω_i	Приближенное описание	ω_i	Приближенное описание
	Тип симметрии a_1		Тип симметрии e
3192	$r(\text{C}_r\text{—H}_r)$	3191 (31)	$r(\text{C}_r\text{—H}_r)$
3016	$r(\text{C—H})$	3015 (84)	$r(\text{C—H})$
1673	$r(\text{C—O})+\delta(\text{HCC}_r)+r(\text{C—C}_r)$	3014 (261)	$r(\text{C—H})$
1382	$\delta(\text{HCC}_r)+r(\text{C—O})$	1648 (1981)	$r(\text{C—O})+\delta(\text{HCC}_r)+r(\text{C—C}_r)$
1031	$\rho(\text{H})$	1527 (251)	$r(\text{C—C}_r)+\delta(\text{HCC}_r)$
1012	$r(\text{C—C}_r)+\delta(\text{HCC}_r)$	1472 (17)	$r(\text{C—O})+\delta(\text{CC}_r\text{H}_r)+\delta(\text{HCC}_r)$
900	$\delta(\text{CC}_r\text{H}_r)+\delta(\text{YOC})$	1378 (415)	$\delta(\text{HCC}_r)+r(\text{C—O})$
378	$r(\text{Y—O})+\delta(\text{YOC})$	1329 (78)	$\delta(\text{HCC}_r)+r(\text{C—O})$
253	ξ	1120 (1)	$\delta(\text{CC}_r\text{H}_r)+r(\text{C—C}_r)+r(\text{C—O})$
186	$\delta(\text{YOC})+r(\text{Y—O})+\delta(\text{CC}_r\text{H}_r)$	1031 (0)	$\rho(\text{H})$
51	$\delta(\text{OYO})$	1010 (37)	$r(\text{C—C}_r)+\delta(\text{HCC}_r)$
	Тип симметрии a_2	992 (12)	$\rho(\text{H})+\rho(\text{H}_r)$
3015 (212)	$r(\text{C—H})$	899 (11)	$\delta(\text{CC}_r\text{H}_r)+\delta(\text{OYO})$
1538 (1031)	$r(\text{C—C}_r)+\delta(\text{HCC}_r)$	802 (49)	$\rho(\text{H}_r)+\xi$
1478 (8)	$r(\text{C—O})+\delta(\text{CC}_r\text{H}_r)+\delta(\text{HCC}_r)$	482 (22)	$\delta(\text{OYO})$
1337 (203)	$\delta(\text{HCC}_r)+r(\text{C—O})$	413 (152)	ξ
1120 (3)	$\delta(\text{CC}_r\text{H}_r)+r(\text{C—C}_r)+r(\text{C—O})$	368 (275)	$r(\text{Y—O})$
993 (3)	$\rho(\text{H})+\rho(\text{H}_r)$	265 (12)	$r(\text{Y—O})$
801 (13)	$\rho(\text{H}_r)+\xi$	251 (5)	ξ
480 (64)	$\delta(\text{YOC})$	234 (34)	$\delta(\text{OYO})+\delta(\text{CC}_r\text{H}_r)$
408 (14)	ξ	150 (17)	$\delta(\text{OYO})+\chi$
290 (18)	$r(\text{Y—O})$	47 (0)	$\delta(\text{OYO})$
114 (4)	$\chi+\delta(\text{OYO})$	34 (1)	$\chi+\delta(\text{OYO})$
44 (1)	$\delta(\text{OYO})+\chi$		

П р и м е ч а н и е. Частоты приведены в соответствии с колебательным представлением $\Gamma_{\text{vib}} = 11a_1 + 12a_2 + 23e$. Обозначения: r — изменение расстояния; δ — валентного угла (угол OYO — угол между связями Y—O , расположенными в разных циклах); $\rho(\text{X})$ — выход атома X из плоскости цикла; ξ — скручивание цикла по связи C—C_r ; χ — деформация цикла по линии $\text{O}\cdots\text{O}$. Первой указана координата, дающая наибольший вклад в вычисленное распределение потенциальной энергии по колебательным координатам. Координаты, дающие вклад менее 15 %, опущены.

соответственно. По данным метода RHF обе структуры соответствуют минимуму на ППЭ комплекса $Y_2(\text{MDA})_6$. Другие рассмотренные конфигурации молекулы $Y_2(\text{MDA})_6$ с трехцентровыми мостиковыми связями лежат выше равновесной структуры на $40 \div 70$ кДж/моль. Относительная энергия структур с мостиками вида $[\text{Y—O}\cdots\text{O—Y}]$ составляет $100 \div 180$ кДж/моль (метод DFT/B3LYP). Вычисленные равновесные величины геометрических параметров энергетически наиболее выгодных структур симметрии C_1 и C_2 приведены в табл. 4, 5. Согласно результатам расчета в приближениях RHF и DFT/B3LYP величина энергии димеризации комплекса $Y_2(\text{MDA})_6$ составляет $-78,4$ и $-80,8$ кДж/моль соответственно.

По данным расчетов в рамках метода RHF энергетически наиболее выгодной конфигурацией димера $Y_2(\text{HFA})_6$ является структура симметрии C_1 (см. рис. 3, а). Согласно расчетам в

Таблица 3

Значения частот гармонических колебаний (ω_i , cm^{-1}), интенсивностей полос (указаны в скобках, km/mol) в ИК спектре и приближенное описание колебаний молекулы $Y(HFA)_3$ по данным расчета методом DFT/B3LYP

ω_i	Приближенное описание	ω_i	Приближенное описание
	Тип симметрии a_1		Тип симметрии e
3251	$r(C_r-H_r)$	3251 (28)	$r(C_r-H_r)$
1682	$r(C-O)+r(C-C_r)$	1657 (1783)	$r(C-O)+r(C-C_r)$
1363	$r(C-C_\beta)+r(C-C_r)$	1566 (131)	$r(C-C_r)+\delta(CC_rH_r)+r(C-C_\beta)$
1220	$r(C_\beta-F_e)$	1478 (213)	$r(C-O)$
1183	$r(C_\beta-F)$	1357 (35)	$r(C-C_\beta)+r(C-C_r)+r(C_\beta-F)$
1119	$r(C_\beta-F)+r(C-C_r)$	1245 (308)	$\delta(CC_rH_r)+r(C-C_\beta)+\delta(FC_\beta C)+$ $+r(C_\beta-F_e)+r(C_\beta-F)$
949	$\delta(YOC)+\delta(CC_rH_r)$	1215 (1743)	$r(C_\beta-F_e)+r(C_\beta-F)+\delta(FC_\beta F_e)$
732	$\rho(C_\beta)+\varphi(CF_3)+\delta(FC_\beta C)+r(C_\beta-F)$	1201 (54)	$r(C_\beta-F_e)+r(C_\beta-F)+\delta(FC_\beta F_e)$
730	$\delta(FC_\beta C)+\rho(C_\beta)+r(C_\beta-F)+r(C_\beta-F_e)$	1182 (246)	$r(C_\beta-F)$
576	$\delta(FC_\beta F_e)+\delta(F_e C_\beta C)+r(Y-O)+r(C_\beta-F_e)$	1180 (904)	$r(C_\beta-F)$
498	$\delta(FC_\beta F_e)$	1142 (88)	$\delta(CC_rH_r)+r(C-C_r)+r(C-O)$
489	$\delta(FC_\beta F_e)+r(Y-O)+\delta(YOC)$	1106 (328)	$r(C_\beta-F)+r(C-C_r)+r(C-O)$
333	$\delta(F_e C_\beta C)+\delta(FC_\beta C)+\delta(YOC)$	948 (6)	$\delta(CC_rH_r)+\delta(YOC)$
259	$\delta(FC_\beta C)+\xi+\delta(FC_\beta F_e)$	879 (131)	$\rho(H_r)+\xi$
244	$r(C-C_\beta)+\delta(FC_\beta C)+r(C-C_r)+\delta(CC_rH_r)$	805 (5)	$r(C_\beta-F)+r(C-C_r)+r(C_\beta-F_e)$
155	$\delta(YOC)+r(Y-O)$	775 (9)	$\xi+\rho(C_\beta)+\delta(FC_\beta F_e)$
100	$\xi+\delta(OYO)+\rho(C_\beta)$	731 (2)	$\rho(C_\beta)+\delta(FC_\beta F_e)+\delta(FC_\beta C)$
85	$\delta(C_\beta CC_r)+r(Y-O)$	728 (44)	$\delta(FC_\beta C)+r(C_\beta-F)+r(C_\beta-F_e)+\delta(F_e C_\beta C)$
25	$\varphi(CF_3)$	645 (41)	$\delta(FC_\beta C)+\delta(YOC)+r(C_\beta-F_e)$
13	$\delta(OYO)+\xi$	579 (33)	$\delta(FC_\beta F_e)+\delta(F_e C_\beta C)+\delta(C_\beta CC_r)$
	Тип симметрии a_2	572 (36)	$\delta(FC_\beta F_e)+r(C_\beta-F_e)+r(Y-O)$
1568 (566)	$r(C-C_r)+\delta(CC_rH_r)$	514 (20)	$\delta(FC_\beta F_e)$
1495 (560)	$r(C-O)$	498 (0)	$\delta(FC_\beta F_e)$
1248 (1194)	$\delta(CC_rH_r)+r(C-C_\beta)+r(C_\beta-F_e)+r(C_\beta-F)$	482 (84)	$\delta(FC_\beta F_e)+r(Y-O)+\delta(YOC)$
1208 (420)	$r(C_\beta-F_e)+r(C_\beta-F)$	455 (1)	$\delta(FC_\beta F_e)+\delta(C_\beta CC_r)+\delta(F_e C_\beta C)$
1177 (147)	$r(C_\beta-F)$	345 (10)	$\delta(YOC)+\delta(FC_\beta C)+r(C-C_\beta)$
1142 (248)	$\delta(CC_rH_r)+r(C-C_r)+r(C-O)$	330 (21)	$\delta(F_e C_\beta C)+\delta(FC_\beta C)+\delta(YOC)$
879 (30)	$\rho(H_r)+\xi$	309 (10)	$\delta(FC_\beta C)+\xi$
805 (19)	$r(C_\beta-F)+r(C-C_\beta)+r(C_\beta-F_e)$	258 (0)	$\delta(FC_\beta C)+\xi+\varphi(CF_3)$
775 (1)	$\xi+\rho(C_\beta)$	249 (47)	$\delta(FC_\beta C)+r(Y-O)+\delta(C_\beta CC_r)+\delta(YOC)$
645 (158)	$\delta(FC_\beta C)+\delta(YOC)+r(C_\beta-F_e)$	243 (26)	$\delta(YOC)+\delta(CC_rH_r)$
578 (76)	$\delta(FC_\beta F_e)+\delta(F_e C_\beta C)+\delta(C_\beta CC_r)$	240 (98)	$r(C-C_\beta)+r(Y-O)+\delta(FC_\beta C)$
514 (3)	$\delta(FC_\beta F_e)$	154 (9)	$\chi+\delta(OYO)+\xi$
457 (2)	$\delta(FC_\beta F_e)+\delta(C_\beta CC_r)+\delta(YOC)$	109 (3)	$\delta(C_\beta CC_r)+r(Y-O)$
347 (9)	$\delta(YOC)+\delta(FC_\beta C)+r(C-C_\beta)$	97 (2)	$\xi+\delta(C_\beta CC_r)+r(Y-O)$
307 (1)	$\delta(FC_\beta C)+\xi$	93 (0)	$r(Y-O)+\xi+\delta(YOC)$
253 (2)	$\delta(F_e C_\beta C)+r(Y-O)+\delta(C_\beta CC_r)$	81 (1)	$\rho(C_\beta)+\xi+\delta(OYO)$
153 (3)	$r(Y-O)+\delta(C_\beta CC_r)+\delta(YOC)$	24 (0)	$\varphi(CF_3)$
129 (2)	$\chi+\xi+r(Y-O)$	19 (0)	$\delta(FC_\beta F_e)+\rho(C_\beta)$
73 (0)	$\rho(C_\beta)+\chi+\xi+\delta(OYO)$	14 (0)	$\delta(OYO)+\chi+\xi$
23 (0)	$\varphi(CF_3)+\rho(C_\beta)$	10 (0)	$\delta(OYO)+\chi$
17 (0)	$\delta(OYO)+\chi$		

Примечание. Частоты приведены в соответствии с колебательным представлением $\Gamma_{vib} = 20a_1 + 21a_2 + 41e$. Обозначения колебательных координат указаны в примечании к табл. 2; $\varphi(CF_3)$ — поворот группы CF_3 .

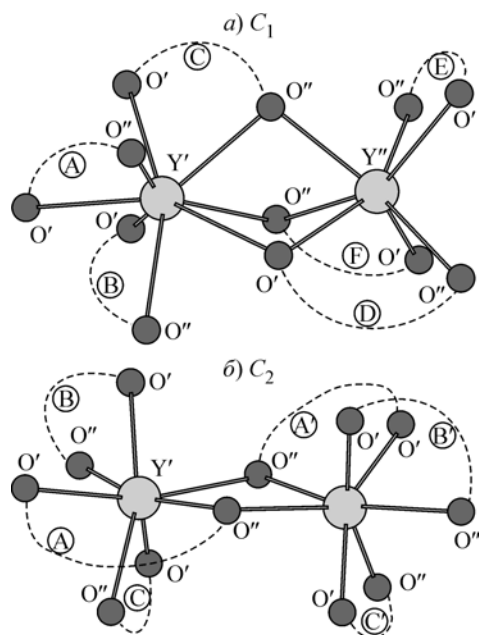


Рис. 3. Обозначения атомов во фрагменте $[Y_2O_{12}]$ димеров $Y_2(MDA)_6$ и $Y_2(HFA)_6$ для геометрических конфигураций симметрии C_1 (а) и C_2 (б). Указаны места присоединения (пунктирные линии) и обозначения хелатных фрагментов

приближении RHF (см. выше) структура симметрии C_2 является, по-видимому, энергетически не стабильной. Относительная энергия еще двух оптимизированных в приближении RHF геометрических конфигураций с мостиками вида $[Y-O-O-Y]$ составляет ~ 135 кДж/моль. Энергия димеризации комплекса $Y_2(HFA)_6$ по данным метода RHF составляет всего $-7,9$ кДж/моль.

В отличие от результатов, полученных методом RHF, данные расчета в приближении DFT/B3LYP показывают, что основной структурой димера $Y_2(HFA)_6$ является конфигурация симметрии C_2 (см. рис. 3, б). Структура симметрии C_1 (см. рис. 3, а) лежит выше основной конфигурации на $36,5$ кДж/моль. Энергия димеризации $Y_2(HFA)_6$ составляет $-62,3$ кДж/моль. Полученные в рамках метода DFT/B3LYP значения равновесных геометрических параметров конфигураций C_2 и

Т а б л и ц а 4

Геометрические параметры координационного полиэдра $[Y_2O_{12}]$ в конфигурациях симметрии C_1 и C_2 комплексов $Y_2(MDA)_6$ и $Y_2(HFA)_6$ по данным расчета методом DFT/B3LYP

Параметр	$Y_2(MDA)_6$	$Y_2(HFA)_6$	Параметр	$Y_2(MDA)_6$	$Y_2(HFA)_6$
Конфигурация симметрии C_1					
$R_e(Y'-O'_A)$	2,333	2,322	$\alpha_e(O'_A Y' O'_C)$	77,7	79,5
$R_e(Y'-O''_A)$	2,310	2,307	$\alpha_e(O''_A Y' O'_C)$	88,6	90,9
$R_e(Y'-O'_B)$	2,323	2,317	$\alpha_e(O'_A Y'' O''_C)$	140,2	70,6
$R_e(Y'-O''_B)$	2,322	2,312	$\alpha_e(O''_A Y'' O''_C)$	78,1	142,1
$R_e(Y'-O'_C)$	2,333	2,315	$\alpha_e(O'_D Y' O''_C)$	65,4	63,1
$R_e(Y'-O''_C)$	2,488	2,661	$\alpha_e(O''_F Y' O''_C)$	64,2	63,8
$R_e(Y'-O'_D)$	2,494	2,508	$\alpha_e(O'_D Y' O'_F)$	65,2	72,0
$R_e(Y'-O'_F)$	2,545	2,562	$\alpha_e(O'_D Y'' O''_C)$	69,2	68,8
$R_e(Y''-O'_D)$	2,359	2,419	$\alpha_e(O''_F Y'' O''_C)$	68,2	70,0
$R_e(Y''-O''_D)$	2,284	2,290	$\alpha_e(O'_D Y'' O'_F)$	69,8	75,7
$R_e(Y''-O'_E)$	2,295	2,298	$\alpha_e(O'_D Y'' O''_D)$	75,6	74,1
$R_e(Y''-O''_E)$	2,315	2,277	$\alpha_e(O''_F Y'' O''_D)$	125,5	90,0
$R_e(Y''-O'_F)$	2,278	2,274	$\alpha_e(O'_F Y'' O'_F)$	76,2	75,0
$R_e(Y''-O''_F)$	2,390	2,439	$\alpha_e(O'_F Y'' O''_D)$	81,5	77,9
$R_e(Y''-O''_C)$	2,380	2,370	$\alpha_e(O'_E Y'' O''_E)$	75,8	73,6
$R_e(Y' \cdots Y'')$	3,765	3,766	$\alpha_e(O'_E Y'' O''_C)$	84,8	99,1
$\alpha_e(O''_A Y' O'_A)$	75,0	73,6	$\alpha_e(O'_E Y'' O''_D)$	80,1	82,5
$\alpha_e(O''_B Y' O'_B)$	76,7	73,7	$\alpha_e(O''_E Y'' O''_C)$	84,9	98,9
$\alpha_e(O'_A Y' O'_B)$	77,3	128,0	$\alpha_e(O''_E Y'' O'_F)$	79,5	75,8
$\alpha_e(O'_A Y' O''_B)$	77,6	137,9	$\alpha_e(Y' O''_C Y'')$	101,3	96,8
$\alpha_e(O''_A Y' O'_B)$	151,9	85,2	$\alpha_e(Y' O'_D Y'')$	101,7	99,7
$\alpha_e(O''_A Y' O''_B)$	101,1	73,3	$\alpha_e(Y' O''_F Y'')$	99,4	97,7
$\alpha_e(O'_C Y' O''_C)$	72,9	70,8			

О к о н ч а н и е т а б л . 4

Конфигурация симметрии C ₂					
R _e (Y'—O' _A)	2,323	2,338	α _e (O'' _B Y'O' _A)	79,2	86,6
R _e (Y'—O'' _A)	2,396	2,416	α _e (O'' _B Y'O'' _A)	153,5	157,1
R _e (Y'—O' _B)	2,287	2,313	α _e (O' _C Y'O'' _C)	76,7	74,1
R _e (Y'—O'' _B)	2,308	2,272	α _e (O' _C Y'O' _A)	152,4	149,5
R _e (Y'—O' _C)	2,298	2,286	α _e (O' _C Y'O'' _A)	120,9	97,3
R _e (Y'—O'' _C)	2,300	2,314	α _e (O'' _C Y'O' _A)	84,5	75,5
R _e (Y'—O'' _A)	2,427	2,451	α _e (O'' _C Y'O'' _A)	82,2	80,3
R _e (Y'...Y'')	4,008	3,988	α _e (O'' _A Y'O'' _A)	66,8	69,9
α _e (O'' _A Y'O' _A)	75,4	73,9	α _e (O'' _A Y'O' _B)	78,2	75,6
α _e (O'' _B Y'O' _B)	76,7	75,8	α _e (Y'O'' _A Y'')	112,4	110,0
α _e (O' _B Y'O' _A)	86,7	75,3	χ _e (Y'O'' _A O'' _A Y'')	169,5	-176,3
α _e (O' _B Y'O'' _A)	109,1	109,6			

П р и м е ч а н и е. Единицы измерения указаны в примечании к табл. 1. Относительные энергии (кДж/моль): Y₂(MDA)₆ — 0 (структура симметрии C₁), 11,8 (C₂); Y₂(HFA)₆ — 0 (C₂), 36,5 (C₁).

Т а б л и ц а 5

Геометрические параметры хелатных фрагментов в конфигурациях симметрии C₁ и C₂ комплекса Y₂(MDA)₆ по данным расчета методом DFT/B3LYP

Параметр	Хелатный фрагмент								
	A	B	C	D	E	F	A	B	C
	Симметрия C ₁						Симметрия C ₂		
R _e (C'—O')	1,271	1,278	1,266	1,295	1,282	1,275	1,267	1,285	1,281
R _e (C''—O'')	1,282	1,279	1,298	1,274	1,277	1,294	1,307	1,274	1,279
R _e (C'—C _T)	1,429	1,425	1,435	1,413	1,422	1,428	1,435	1,419	1,423
R _e (C''—C _T)	1,419	1,423	1,407	1,429	1,427	1,415	1,405	1,429	1,425
R _e (C'—H')	1,121	1,120	1,121	1,111	1,119	1,119	1,120	1,119	1,119
R _e (C _T —H _T)	1,102	1,102	1,102	1,102	1,102	1,102	1,102	1,102	1,102
R _e (C''—H'')	1,120	1,120	1,113	1,119	1,119	1,111	1,111	1,120	1,119
α _e (YO'C')	134,1	130,9	135,5	133,1	134,8	133,7	132,9	132,9	132,9
α _e (YO''C'')	134,5	131,1	130,1	135,4	134,2	130,2	129,2	132,4	132,8
α _e (C'C _T C'')	121,8	123,0	123,1	123,1	122,2	123,6	123,7	122,5	122,6
α _e (O'C'C _T)	126,6	127,0	126,8	125,9	126,4	126,7	126,6	126,6	126,6
α _e (O''C''C _T)	126,7	127,1	126,4	126,6	126,5	126,4	126,7	126,7	126,7
α _e (O'C'H')	116,6	116,5	116,9	116,1	116,4	116,5	116,9	116,3	116,4
α _e (O''C''H'')	116,3	116,3	116,3	116,6	116,6	115,7	115,9	116,6	116,5
α _e (C _T C'H')	116,7	116,5	116,4	118,0	117,2	116,8	116,5	117,1	117,0
α _e (C _T C''H'')	117,0	116,6	117,3	116,9	117,0	118,0	117,4	116,7	116,8
α _e (C'C _T H _T)	119,0	118,5	118,5	118,4	118,9	118,3	118,3	118,8	118,7
α _e (C''C''H _T)	119,1	118,5	118,2	118,5	118,8	118,0	118,0	118,7	118,7
χ _e (C'O'YO'')	10,7	20,7	-22,6	5,2	-3,6	18,4	-22,2	14,7	13,7
χ _e (C''O''YO')	-10,9	-18,9	22,3	-5,7	2,7	-16,9	23,6	-14,3	-13,2
χ _e (C _T C'O'Y)	-7,4	-16,6	15,5	-3,3	3,3	-13,7	14,3	-11,0	-10,3

П р и м е ч а н и е. Обозначения атомов в хелатных фрагментах приведены на рис. 2, б. Хелатные фрагменты обозначены на рис. 3. Единицы измерения указаны в примечании к табл. 1.

Т а б л и ц а 6

Геометрические параметры хелатных фрагментов в конфигурациях симметрии C_1 и C_2 комплекса $Y_2(HFA)_6$ по данным расчета методом DFT/B3LYP

Параметр	Хелатный фрагмент								
	Симметрия C_1						Симметрия C_2		
	A	B	C	D	E	F	A	B	C
$R_e(C'-O')$	1,274	1,276	1,258	1,292	1,276	1,264	1,255	1,272	1,275
$R_e(C''-O'')$	1,268	1,267	1,295	1,268	1,271	1,290	1,307	1,274	1,271
$R_e(C'-C_r)$	1,416	1,414	1,431	1,407	1,416	1,424	1,438	1,421	1,417
$R_e(C''-C_r)$	1,422	1,424	1,402	1,425	1,421	1,410	1,395	1,420	1,421
$R_e(C_r-H_r)$	1,096	1,096	1,097	1,098	1,097	1,098	1,097	1,097	1,096
$\alpha_e(YO'C')$	135,3	133,7	136,5	123,4	136,0	136,3	132,4	132,6	135,9
$\alpha_e(YO''C'')$	136,2	133,4	123,0	132,7	137,2	129,5	125,7	134,0	134,9
$\alpha_e(C'C_rC'')$	119,8	119,8	122,6	121,6	119,4	122,3	121,9	120,7	119,8
$\alpha_e(O'C_rC_r)$	127,5	127,5	127,3	127,1	127,1	126,7	126,6	127,5	127,2
$\alpha_e(O''C''C_r)$	127,2	127,1	128,2	126,7	126,6	128,4	128,2	127,5	127,3
$\alpha_e(C'C_rH_r)$	120,1	120,1	118,8	119,1	120,3	119,0	119,1	119,7	120,1
$\alpha_e(C''C_rH_r)$	120,1	120,1	118,6	119,3	120,3	118,6	119,0	119,6	120,1
$\chi_e(C'O'YO'')$	5,9	19,0	31,3	38,9	-3,6	-15,1	-29,4	14,2	8,6
$\chi_e(C''O''YO')$	-5,2	-23,7	-32,9	-28,3	4,5	8,2	33,7	-13,5	-8,3
$\chi_e(C_rC'O'Y)$	-4,7	-11,2	-20,1	-38,9	2,3	14,5	16,8	-10,9	-6,6
$R_e(C'-C_\beta')$	1,562	1,560	1,567	1,566	1,561	1,565	1,567	1,562	1,561
$R_e(C''-C_\beta'')$	1,563	1,564	1,560	1,564	1,563	1,563	1,557	1,563	1,563
$R_e(C_\beta'-F_a')$	1,355	1,355	1,357	1,358	1,355	1,357	1,356	1,355	1,355
$R_e(C_\beta'-F_b')$	1,355	1,361	1,352	1,360	1,356	1,351	1,349	1,359	1,357
$R_e(C_\beta'-F_c')$	1,360	1,355	1,354	1,343	1,355	1,354	1,356	1,353	1,356
$R_e(C_\beta''-F_a'')$	1,357	1,359	1,349	1,355	1,357	1,350	1,347	1,357	1,356
$R_e(C_\beta''-F_b'')$	1,357	1,357	1,355	1,355	1,352	1,358	1,375	1,353	1,354
$R_e(C_\beta''-F_c'')$	1,353	1,351	1,364	1,352	1,355	1,356	1,349	1,356	1,358
$\alpha_e(C'C_\beta'F_a')$	112,9	113,0	112,4	109,7	112,6	112,2	112,2	112,8	112,7
$\alpha_e(C'C_\beta'F_b')$	110,5	109,8	110,0	110,9	110,0	110,2	110,5	109,8	110,4
$\alpha_e(C'C_\beta'F_c')$	109,9	110,7	110,0	111,8	110,1	109,8	109,4	110,4	110,0
$\alpha_e(C''C_\beta''F_a'')$	112,5	112,3	112,9	112,3	112,2	111,8	113,2	112,5	112,7
$\alpha_e(C''C_\beta''F_b'')$	110,0	109,6	110,4	109,9	110,7	109,8	110,1	110,4	110,3
$\alpha_e(C''C_\beta''F_c'')$	110,4	111,1	109,7	110,0	109,8	111,9	110,4	109,9	110,0
$\alpha_e(O'C_rC_\beta')$	113,8	113,8	114,4	117,1	114,0	114,5	115,0	113,8	113,9
$\alpha_e(O''C''C_\beta'')$	114,0	114,5	115,4	114,2	114,4	117,5	114,7	113,8	113,9
$\alpha_e(C_rC_rC_\beta')$	118,7	118,8	118,3	115,8	119,0	118,8	118,3	118,7	118,9
$\alpha_e(C_rC_rC_\beta'')$	118,8	118,4	116,4	119,0	119,1	114,0	117,1	118,7	118,7
$\alpha_e(F_a'C_\beta'F_b')$	108,0	107,7	108,0	107,2	107,9	108,1	108,2	107,8	107,9
$\alpha_e(F_a'C_\beta'F_c')$	107,7	107,9	107,9	108,1	108,0	108,0	108,1	108,0	107,9
$\alpha_e(F_a''C_\beta''F_b'')$	108,0	107,7	108,2	108,0	108,0	107,9	107,2	107,9	108,0
$\alpha_e(F_a''C_\beta''F_c'')$	107,8	107,9	107,7	108,2	107,9	107,9	108,4	107,9	107,8
$\chi_e(F_a'C_\beta'C_r)$	-2,8	5,5	2,3	52,0	-0,1	-6,8	-14,6	1,9	-5,2
$\chi_e(F_a''C_\beta''C_r)$	-1,3	12,4	-25,0	1,6	-6,4	45,9	-22,5	-3,7	1,6

Примечание. Обозначения атомов в хелатных фрагментах приведены на рис. 2, б. Хелатные фрагменты обозначены на рис. 3. Единицы измерения указаны в примечании к табл. 1.

Т а б л и ц а 7

Частоты (ω_i , cm^{-1}) и интенсивности полос в ИК спектре (A_i , км/моль) равновесной конфигурации симметрии C_2 молекулы $Y_2(HFA)_6$ (DFT/B3LYP расчет)

ω_i	A_i	ω_i	A_i	ω_i	A_i	ω_i	A_i	ω_i	A_i	ω_i	A_i
Симметрия A											
3262	7	1210	349	808	3	515	5	269	12	95	2
3258	1	1202	12	807	1	515	1	265	1	92	0
2860	10	1186	256	774	0	500	0	263	9	88	1
1704	1	1183	118	774	1	499	0	253	30	84	0
1681	235	1179	16	765	12	498	0	249	0	81	0
1671	1117	1176	0	735	3	484	0	247	0	72	0
1594	221	1175	24	732	0	478	34	246	1	67	0
1575	25	1160	92	731	0	465	0	243	0	61	1
1572	214	1147	45	730	7	458	2	241	48	41	0
1504	15	1146	21	729	25	455	0	224	10	28	0
1501	286	1140	24	721	0	454	1	201	3	24	0
1473	56	1112	24	655	57	384	3	181	0	24	0
1361	18	1108	107	649	40	353	3	180	0	22	0
1359	18	1087	96	647	17	352	5	170	2	22	0
1346	4	951	4	581	57	334	14	158	0	18	0
1260	170	949	2	580	3	333	0	137	1	18	0
1251	326	945	0	578	0	331	2	132	0	17	0
1251	282	865	3	573	3	314	3	124	0	16	0
1229	17	863	4	572	14	312	1	115	0	16	0
1223	1	862	45	567	0	309	0	109	1	11	0
1221	1191	808	10	515	8	280	1	98	0	9	0
1217	343										
Симметрия B											
3289	3	1214	394	808	49	515	16	276	5	101	1
3262	10	1210	774	808	1	515	5	272	7	94	0
3258	21	1204	208	807	16	514	14	263	7	89	2
1699	511	1186	76	775	7	500	1	260	3	89	1
1678	565	1181	99	774	4	499	0	253	9	85	0
1668	339	1177	409	765	0	498	0	250	18	79	2
1595	703	1172	226	735	20	486	2	248	13	74	2
1574	595	1164	596	732	1	477	18	244	2	53	1
1570	210	1158	308	731	2	468	23	243	1	33	0
1504	638	1147	165	730	21	458	2	236	56	27	0
1495	165	1145	187	729	6	456	1	219	21	25	0
1467	486	1139	245	720	16	449	3	204	29	24	0
1361	5	1115	139	654	107	387	64	191	26	22	0
1359	17	1108	148	648	87	354	13	178	4	19	0
1347	66	1082	85	647	75	352	5	171	3	19	0
1260	626	951	1	580	55	336	2	152	4	18	0
1251	985	949	6	579	15	333	0	136	1	16	0
1249	291	944	9	577	67	331	11	125	3	15	0
1226	366	866	117	573	20	313	8	118	0	14	0
1223	356	864	45	571	3	311	4	113	0	11	0
1220	782	863	87	567	9	309	7	105	2		

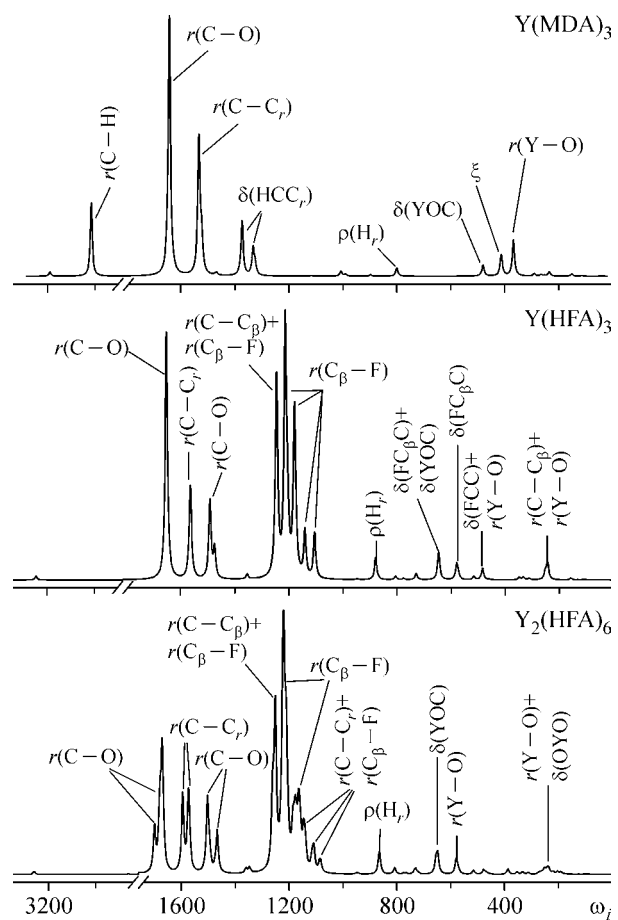


Рис. 4. Смоделированные ИК спектры равновесных конфигураций молекул $Y(MDA)_3$, $Y(HFA)_3$ и $Y_2(HFA)_6$; указаны колебательные координаты, дающие максимальный вклад в наиболее интенсивные полосы

C_1 приведены в табл. 4 и 6. Величины частот нормальных колебаний и интенсивностей полос в ИК спектре основной структуры димера $Y_2(HFA)_6$ представлены в табл. 7.

Интересно отметить, что теоретические значения величин относительных энергий и энергий димеризации комплекса $Y_2(MDA)_6$, полученных в приближении RHF, весьма близки к данным метода DFT/B3LYP. Однако в случае димера $Y_2(HFA)_6$ учет электронной корреляции приводит к совершенно иным результатам: меняется вид основной геометрической конфигурации, и величина энергии димеризации возрастает почти на порядок.

Таким образом, энергетически наиболее выгодными структурами рассмотренных нами димеров являются конфигурации симметрии C_1 (основная в $Y_2(MDA)_6$) и C_2 (основная в $Y_2(HFA)_6$). Строение координационного полиэдра $[Y_2O_{12}]$ в конфигурациях симметрии C_1 и C_2 можно приближенно

представить как сочетание восьми- и семикоординационных полиэдров или двух семикоординационных полиэдров соответственно. Восьми- и семикоординационные полиэдры представляют собой искаженные тригональный додекаэдр (см. рис. 1, з) и одношапочную тригональную призму (шапка над квадратной гранью, см. рис. 1, в). В конфигурации симметрии C_1 полиэдры соединены по треугольной грани, а в альтернативной структуре симметрии C_2 — по ребру. В структуре симметрии C_1 три мостиковых атома кислорода образуют почти правильный треугольник. Следует отметить, что, согласно [19], тригональный додекаэдр и одношапочная тригональная призма представляют собой наиболее вероятные расположения атомов в восьми- и семикоординационных соединениях.

Данные, приведенные в табл. 5 и 6, показывают, что в рассмотренных конфигурациях димеров наблюдается довольно заметное различие значений геометрических параметров в парах $(C'-O')$ и $(C''-O'')$, $(C'-C_r)$ и $(C''-C_r)$, $(C'-C'_\beta)$ и $(C''-C''_\beta)$ и т.п., описывающих строение одного и того же хелатного фрагмента. Разности длин связей $C-O$, $C-C_r$ и $C-C_\beta$ не превышают 0,052, 0,043 и 0,010 Å соответственно. Различие соответствующих длин связей $C_\beta-F$, входящих в различные группы CF_3 одного хелатного фрагмента, достигает 0,026 Å. Величины валентных углов различаются на несколько градусов. Приведенные выше максимальные значения разностей пар геометрических параметров зафиксированы во фрагменте А конфигурации симметрии C_2 , отвечающем за образование мостиковой связи между атомами иттрия в димере $Y_2(HFA)_6$. Следует отметить, что, несмотря на столь значительные различия величин геометрических параметров, средние значения длин связей $C-O$, $C-C_r$, $C-C_\beta$ и $C_\beta-F$ и валентных углов в одном и том же хелатном фрагменте димера близки к соответствующим параметрам хелатного фрагмента мономерной формы (см. табл. 1).

Величины частот колебаний и интенсивности полос в ИК спектре равновесной конфигурации димера $Y_2(HFA)_6$ приведены в табл. 7. Смоделированный ИК спектр комплекса $Y_2(HFA)_6$

представлен на рис. 4. Сопоставление ИК спектров мономера $Y(HFA)_3$ и димера $Y_2(HFA)_6$ (см. рис. 4) показывает, что при переходе от мономерной к димерной форме наблюдается расщепление соответствующих полос мономерной формы. Очевидно, расщепление полос связано, в первую очередь, с описанным выше искажением геометрического строения хелатного фрагмента и с понижением симметрии молекулярной системы. Интересно, что, несмотря на существенное искажение строения димера по сравнению с мономером, положение наиболее интенсивных полос в ИК спектре, связанных с колебаниями хелатного фрагмента и заместителей, остается неизменным. В то же время полосы, в которые основной вклад вносят колебания координационного полиэдра $[YO_6]$, заметно меняют свое положение при переходе к димерной форме (см. рис. 4).

СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Сравнение полученных нами данных для димера $Y_2(HFA)_6$ с результатами рентгеноструктурного исследования кристалла дипивалоилметаната иттрия (заместитель в β -положении — *трет*-бутильная группа) [5] свидетельствуют о подобии строения комплексов $Y_2(HFA)_6$ и $Y_2(THD)_6$. Расположение хелатных фрагментов, строение координационного полиэдра $[Y_2O_{12}]$ в димере $Y_2(THD)_6$ [5] такое же, как и в равновесной структуре комплекса $Y_2(HFA)_6$. Однако приведенные авторами [5] величины межъядерных расстояний $Y—O$ систематически ниже вычисленных нами значений. Наибольшее различие (0,131 Å) зафиксировано для значений расстояния $Y'—O''_A$ (см. рис. 3, б). Длины мостиковых связей ($Y'—O''_A$), как правило, превышают длины связей, не участвующих в образовании мостика ($Y'—O'_A$), и поэтому нам кажутся несколько необычными полученные авторами [5] практически одинаковые величины межъядерных расстояний ($Y'—O'_A$) и ($Y'—O''_A$).

Исследование [2] является единственной работой, в которой определена энтальпия диссоциации существующих в газовой фазе димеров $Y_2(HFA)_6$. Авторы [2] измерили парциальное давление мономерной и димерной форм в интервале температур 310—365 К и по вычисленному значению константы равновесия и принятому изменению энтропии ($146,4 \pm 21$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹) при $T = 341$ К определили энтальпию диссоциации димера, равную $77,4 \pm 12,0$ кДж/моль. Мы провели расчет значения энтальпии диссоциации по второму закону термодинамики с приведенными в [2] температурными показателями зависимости парциального давления мономерных и димерных форм и получили величину энтальпии диссоциации димера, равную $77,6 \pm 23,3$ кДж/моль при $T = 338$ К (середица температурного интервала). По-видимому, авторы [2] не воспользовались этой методикой расчета в силу довольно значительных погрешностей в коэффициентах, приводящих к весьма значительной погрешности в значении энтальпии реакции диссоциации.

Согласно проведенным нами в приближении DFT/B3LYP расчетам величина энергии диссоциации димера $Y_2(HFA)_6$ составляет 62,3 кДж/моль. Учет энергий нулевых колебаний мономерной и димерной форм приводит к значению энтальпии реакции диссоциации $\Delta_r H^0(0) = 56,7$ кДж/моль. Величина $\Delta_r H^0(T)$ при $T = 341$ К составляет 56,6 кДж/моль. Необходимые для вычисления $\Delta_r H^0(T)$ термодинамические функции мономера $Y(HFA)_3$ и димера $Y_2(HFA)_6$ были вычислены в приближении "жесткий ротатор — гармонический осциллятор" с использованием теоретических величин молекулярных параметров.

Сравнение с экспериментальными данными [2] показывает, что теоретическое значение энтальпии диссоциации занижено по сравнению с экспериментальной величиной на ~21 кДж/моль. Возможно, это различие является следствием использованных в настоящей работе теоретических приближений. С другой стороны, теоретическая и полученная по второму закону термодинамики величина энтальпии диссоциации с учетом погрешностей согласуются друг с другом. Таким образом, для более надежных предсказаний энергетических характеристик диссоциации димеров нужны как расчеты с применением более высоких теоретических приближений, так и более детальные экспериментальные исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-32661а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина Н.П., Семянников П.П., Мартыненко Л.И., Чьеу Тхн Нгует // Журн. неорган. химии. – 1991. – **36**, № 2. – С. 487 – 491.
2. Алиханян А.С., Малкеров А.С., Кузьмина Н.П. и др. // Там же. – 1999. – **44**, № 6. – С. 969 – 972.
3. Girichev G.V., Kuzmina N.P., Rogachev A.Yu. et al. // XXI Austin Symposium on Molecular Structure. – The university of Texas at Austin, USA, March 4–7, 2006. – Abstracts. – P. 84.
4. Гиричев Г.В., Твердова Н.В., Шлыков С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 6. – С. 1074 – 1080.
5. Luten H.A., Rees W.S.Jr., Goedken V.L. // Chem. Vap. Deposition. – 1996. – **2**. – P. 149.
6. Erasmus C.S., Boeyens J.C.A. // Acta Crystallogr. – 1970. – **B26**. – P. 1843 – 1854.
7. Mode V.A., Smith G.S. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1969. – **31**. – P. 1857.
8. Granovsky A.A., www <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
9. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**, N 11. – P. 1347 – 1363.
10. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5642.
11. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabrowski C.F., Frisch M.J. // Ibid. – 1994. – **98**. – P. 11623 – 11627.
12. Hertwig R.H., Koch W. // Chem. Phys. Lett. – 1997. – **268**. – P. 345 – 351.
13. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. // J. Chem. Phys. – 1984. – **81**, N 12. – P. 6026 – 6033.
14. Stevens W.J., Basch H., Krauss M., Jasien P. // Canad. J. Chem. – 1992. – **70**, N 2. – P. 612 – 630.
15. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // J. Chem. Phys. – 1971. – **54**. – P. 724 – 728.
16. Hariharan P.C., Pople J.A. // Theoret. Chim. Acta (Berl.). – 1973. – **28**. – P. 213 – 222.
17. Слизнев В.В., Лапшина С.Б., Гиричев Г.В. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 6. – С. 989 – 1000.
18. Слизнев В.В., Лапшина С.Б. // Там же. – 2007. – **48**, № 3. – С. 462 – 471.
19. Куперт Д. Неорганическая стереохимия. – М.: Мир, 1985.
20. Mayer I. // Int. J. Quant. Chem. – 1986. – **29**. – P. 477 – 483.