

УДК 539.27:539.194

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГЕТИКИ  $\beta$ -ДИКЕТОНАТОВ.  
XV. СОСТАВ ПЕРЕГРЕТЫХ ПАРОВ И СТРОЕНИЕ МОНОМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ  
ТРИС-ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ДИСПРОЗИЯ, ГОЛЬМИЯ,  
ЭРБИЯ И ИТТЕРБИЯ

© 2008 Н.В. Твердова<sup>1</sup>, Г.В. Гиричев<sup>1\*</sup>, В.В. Рыбкин<sup>1</sup>, С.А. Шлыков<sup>1</sup>, Н.П. Кузьмина<sup>2</sup>,  
И.Г. Зайцева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Статья поступила 13 ноября 2007 г.

Молекулярное строение *трис*-гексафторацетилацетонатов диспрозия, гольмия, эрбия и иттербия  $(M(\text{гфа})_3, M = \text{Dy, Ho, Er, Yb})$  исследовано в рамках синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента, а также квантово-химически. Для всех комплексов  $M(\text{гфа})_3$  определены структурные параметры  $r_a, r_g$  и  $r_{hl}$ . Установлено, что координационный полиэдр  $\text{LnO}_6$  имеет конфигурацию симметрии  $D_3$ . В экспериментах по перегреву паров  $\text{Dy}(\text{гфа})_3, \text{Ho}(\text{гфа})_3$  и  $\text{Yb}(\text{гфа})_3$  установлены молекулярные формы, присутствующие в паре при разной степени его перегрева.

**Ключевые слова:** газовая электронография, DFT, масс-спектрометрия, молекулярная структура, *трис*-гексафторацетилацетонат, РЗЭ.

Данная работа продолжает серию исследований  $\beta$ -дикетонатов лантанидов [1–4] с целью изучения их структуры, термического поведения и посвящена электронографическому и квантово-химическому исследованию молекул *трис*-гексафторацетилацетонатов диспрозия, гольмия, эрбия и иттербия.

Из огромного числа  $\beta$ -дикетонатов, содержащих в качестве центрального атома металла  $f$ -элементы с разными лигандами, к настоящему времени экспериментально и теоретически наиболее изученными оказались *трис*-комплексы дивалоилметанатов лантанидов  $\text{Ln}(\text{дпм})_3$ , где  $\text{дпм} = \text{C}(\text{CH}_3)_3\text{—CO—CH—CO—C}(\text{CH}_3)_3$ . Первые электронографические исследования данного класса соединений, включающих 8 молекул, были выполнены Шибатой и соавт. в 1986 г. [5–7]. Позднее [1–4] было показано, что японские авторы имели неточные представления о структуре этих молекул.\*\*

Среди гексафторацетилацетонатов РЗЭ,  $M(\text{гфа})_3$ , где  $\text{гфа} = \text{CF}_3\text{—C}(\text{O})\text{—CH—C}(\text{O})\text{—CF}_3$ , молекулярная структура в газовой фазе изучена лишь для комплексов иттрия [8], гадолиния [9] и лютеция [10]. Заметим, что кристаллическая структура  $\text{Ln}(\text{гфа})_3$  неизвестна. Дополнительная структурная информация о гексафторацетилацетонатах РЗЭ позволит в целом составить общую картину строения этого класса молекул и может оказаться полезной для предсказания или объяснения поведения этих соединений в различных газофазных процессах.

Авторами работ [8–13] было отмечено, что насыщенные и перегретые пары гексафторацетилацетонатов РЗЭ в той или иной степени олигомеризованы (обнаружены мономерные, димерные и тримерные формы), а соотношение между различными формами в паре зависит от

\* E-mail: girichev@isuct.ru

\*\* Ошибочность заключений, сделанных авторами [5–7] о строении координационного полиэдра  $\text{MO}_6$ , детально обсуждалась в работе [4].

атома металла, температуры пара. Данное обстоятельство существенно затрудняет изучение структуры молекулярных форм в рамках традиционного электронографического эксперимента, поэтому часть настоящей работы была посвящена исследованию состава пара  $\text{Ln}(\text{гфа})_3$  и поиску условий, оптимальных для изучения геометрического строения мономера.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы  $\text{Ln}(\text{гфа})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln} = \text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ , были синтезированы по методике [ 14 ]. Индивидуальность полученных соединений подтверждена данными элементного анализа на металл, ИК-спектроскопического и масс-спектрометрического анализов.

Исследование паров  $\text{Dy}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Ho}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Er}(\text{гфа})_3$  и  $\text{Yb}(\text{гфа})_3$  проводили на комплексе ЭМР-100/АПДМ-1, позволяющем осуществлять синхронный электронографический и масс-спектрометрический эксперимент, а также автономные масс-спектрометрические измерения [ 15, 16 ]. Масс-спектры исследовали в диапазоне  $m/e = 1\text{—}2300$  а.е.м. при энергии ионизирующих электронов 50 эВ.

Электронографическому эксперименту предшествовали исследования по перегреву паров вышеупомянутых соединений. На основании анализа зависимости масс-спектра перегретого пара от температуры были выбраны условия, при которых мономерные формы  $\text{Dy}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Ho}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Er}(\text{гфа})_3^*$  и  $\text{Yb}(\text{гфа})_3$  являются единственными в паре. В экспериментах по перегреву паров использовали двухтемпературную эффузионную ячейку (рис. 1). Обе камеры ячейки располагались в автономных печах сопротивления и были снабжены термопарами ВР-5/20. Препарат помещали в низкотемпературную камеру, выполненную из никеля, которая сообщалась по никелевому капилляру с высокотемпературной камерой из стали X18H10T, наполненной стружкой из того же материала для предотвращения прямого пролета молекул, поступающих из низкотемпературной камеры. Перегретые пары изучали при фиксированной температуре нижней камеры, обеспечивающей требуемое давление насыщенного пара, в то время как температуру верхней камеры изменяли. Температуру камеры с препаратом поддерживали равной 94, 98, 100 °С, а максимальная температура верхней камеры составляла 380, 318 и 381 °С для  $\text{Dy}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Ho}(\text{гфа})_3$  и  $\text{Yb}(\text{гфа})_3$  соответственно.

В парах комплексов  $\text{Ln}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Ln} = \text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$  [ 13 ],  $\text{Yb}$ , при одинаковой температуре верхней и нижней камер эффузионной ячейки обнаружены ионы, содержащие от одного до трех атомов металла. С ростом температуры интенсивность ионных токов, относящихся к формам, содержащим два и три атома металла, снижается, и в диапазоне температур 189—260, 180—220, 180—200, 163—223 °С для  $\text{Dy}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Ho}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Er}(\text{гфа})_3$  [ 13 ],  $\text{Yb}(\text{гфа})_3$  соответственно доминирующей формой является мономер  $\text{Ln}(\text{гфа})_3$ . Для съемки электронограмм была выбрана температура, при которой в паре присутствовал лишь мономер  $\text{Ln}(\text{гфа})_3$ . При этом использовали ту же эффузионную ячейку и тот же режим эффузии, что и в экспериментах по изучению температурной зависимости состава пара. Одновременно со съемками электронограмм проводили запись масс-спектров исследуемого пара с целью контроля и поддержания заданного состава пара. Длину волны электронов определяли по дифракционной картине кристаллического стандарта  $\text{ZnO}$ , съемки которой проводили непосредственно до и после получения электронограмм исследуемого вещества.

Основные условия синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента приведены в табл. 1. Относительная интенсивность основных ионных токов в масс-спектрах, записанных одновременно со съемкой электронограмм, приведена в табл. 2. Электронограммы были отфотометрированы с помощью автоматического микроденситометра [ 17 ].

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

С определения стартовых значений структурных параметров и среднеквадратичных амплитуд колебаний при МНК анализе приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеянных электронов, а также для расчета колебательных поправок к межъядерным расстоя-

\* Насыщенные и перегретые пары  $\text{Er}(\text{гфа})_3$  исследованы авторами работы [ 13 ].

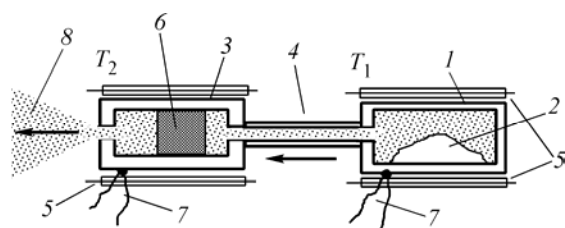


Рис. 1. Двойная двухтемпературная эффузионная ячейка: 1 — низкотемпературная камера (температура постоянная), 2 — твердый образец, 3 — высокотемпературная камера (температура изменяется), 4 — капилляр, 5 — нагреватели, 6 — стальная стружка, 7 — термопары, 8 — молекулярный пучок

ниям предварительно были выполнены квантово-химические расчеты строения и силового поля вышеупомянутых комплексов методами HF и V3LYP с использованием пакета программ GAUSSIAN-98 [18]. Во всех расчетах для атомов C, O, H и F был использован базис 6-31G\* [19], для атомов РЗЭ были выбраны разработанные Штутгартской группой базисы, основанные на использовании эффективных остовных потенциалов: квазирелятивистские ECPXXMWB [20] (для атомов Ln так называемые "Large core" ECP, которые относят 4f-орбитали в остов, и только 11 электронов на орбиталях 5s, 5p, 5d и 6s рассматриваются как валентные). Молекулярные структуры Ln(гфа)<sub>3</sub>, M = Dy, Ho, Er, Yb, были оптимизированы в предположении симметрии D<sub>3</sub>. Отсутствие мнимых частот колебаний свидетельствовало о том, что рассматривае-

Т а б л и ц а 1

Условия съемки электронограмм и соответствующих им масс-спектров перегретого пара трис-гексафторацетилацетонатов диспрозия, гольмия, эрбия и иттербия

Параметр	Dy(гфа) <sub>3</sub>		Ho(гфа) <sub>3</sub>		Er(гфа) <sub>3</sub>		Yb(гфа) <sub>3</sub>	
Расст. сопло ячейки—фотопластинка, мм	338	598	338	598	338	598	338	598
Интенсивность электрон. пучка, мкА	1,55	0,78	1,35	0,64	1,32	0,36	1,46	0,95
Иониз. напряжение, В	50(1)	50(1)	50(1)	50(1)	50(1)	50(1)	50(1)	50(1)
Темп. верхней камеры эффуз. ячейки, град.	221(5)	220(5)	187(5)	187(5)	182(5)	180(5)	183(5)	184(5)
Темп. нижней камеры эффуз. ячейки, град.	104(5)	108(5)	95(5)	100(5)	91(5)	94(5)	106(5)	106(5)
Длина волны быстрых электронов, Å	0,04355(9)	0,04373(6)	0,04505(4)	0,04432(5)	0,04294(6)	0,04430(7)	0,04430(9)	0,04464(9)
Среднее время экспозиции эл.-грамм, с	90	80	90	80	90	50	90	80
Остат. давл. в дифр. камере, мм рт. ст.	1,4·10 <sup>-6</sup>	1,8·10 <sup>-6</sup>	1,4·10 <sup>-6</sup>	1,8·10 <sup>-6</sup>	1,4·10 <sup>-6</sup>	2,9·10 <sup>-6</sup>	1,1·10 <sup>-6</sup>	1,8·10 <sup>-6</sup>
$s_{\min}^{\div}$ $\div s_{\max}/\Delta s$ (Å <sup>-1</sup> )	2,3÷ ÷27,3/0,1	1,2÷ ÷15,4/0,1	2,2÷ ÷26,3/0,1	1,2÷ ÷14,9/0,1	2,3÷ ÷27,6/0,1	1,2÷ ÷15,1/0,1	2,2÷ ÷26,7/0,1	1,1÷ ÷15,0/0,1

мые конфигурации отвечают минимуму на поверхности потенциальной энергии. Силовые поля молекул  $\text{Ln}(\text{гфа})_3$ , где  $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ , рассчитанные методом HF, были использованы для оценки обобщенных среднеквадратичных амплитуд колебаний при температуре электронографического эксперимента с учетом нелинейности связи между декартовыми и внутренними колебательными координатами по программе Shrink [21]. Рассчитанные величины параллельных амплитуд колебаний  $l_{\text{расч}}$  для основных термов сопоставлены с экспериментальными значениями в табл. 3.

Интерпретацию электронографических данных *трис*-гексафторацетилацетоната РЗЭ проводили в предположении модели геометрического строения молекул  $\text{Ln}(\text{гфа})_3$  с симметрией  $D_3$  (рис. 2). Модель включала 12 независимых параметров: 5 расстояний  $\text{Ln}-\text{O}1$ ,  $\text{O}1-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{C}_r$ ,  $\text{C}_r-\text{F}1$ ,  $\text{C}_r-\text{H}$ , 5 валентных углов  $\angle\text{O}1\text{LnO}2$ ,  $\angle\text{LnO}1\text{C}$ ,  $\angle\text{O}1\text{CC}_r$ ,  $\angle\text{CC}_r\text{F}1$ ,  $\angle\text{F}1\text{C}_r\text{F}2$ , и 2 двугранных угла  $\varphi$  и  $\gamma$ , где  $\varphi$  — угол поворота лигандов вокруг оси  $C_2$ , проходящей через атомы  $\text{Ln}-\text{C}_r$ , а  $\gamma$  — угол вращения групп  $\text{CF}_3$  относительно оси, проходящей через атомы  $\text{C}-\text{C}_r$ . Поскольку межъядерные расстояния  $\text{C}-\text{C}_r$  и  $\text{C}-\text{C}_r$  близки друг к другу, они не могут быть надежно уточнены в рамках анализа МНК при их одновременном и независимом варьировании. Поэтому разница между их величинами была заимствована из квантово-химических расчетов и в процессе анализа МНК не варьировалась. Кроме этого, для описания геометрии асимметричной группы  $\text{CF}_3$  были использованы полученные в квантово-химических расчетах значения разницы между расстояниями  $\text{C}_r-\text{F}(1)$  и  $\text{C}_r-\text{F}(2)=\text{C}_r-\text{F}(3)$ , а также между углами  $\angle\text{CC}_r\text{F}(1)$  и  $\angle\text{CC}_r\text{F}(2)=\angle\text{CC}_r\text{F}(3)$ . Межъядерное расстояние  $\text{C}_r-\text{H}$  дает малый вклад в функцию интенсивности рассеяния электронов  $sM(s)$ , поэтому межъядерное расстояние и амплитуда колебания для термина  $\text{C}_r-\text{H}$  были приняты равными рассчитанным теоретически.

Т а б л и ц а 2

Интенсивность токов основных ионов в масс-спектрах  $\text{Dy}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Ho}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Er}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Yb}(\text{гфа})_3$

Молекулярная формула иона	Массовое число	Относительная интенсивность ионного тока, %*			
		$\text{Dy}(\text{гфа})_3^{**}$ , $T = 110^\circ\text{C}$	$\text{Dy}(\text{гфа})_3^{***}$ , $T = 221^\circ\text{C}$	$\text{Ho}(\text{гфа})_3^{**}$ , $T = 106^\circ\text{C}$	$\text{Ho}(\text{гфа})_3^{***}$ , $T = 187^\circ\text{C}$
Мономерная группа					
$[\text{CF}_3]^+$	69		63		69
$[\text{L}]^+$	207	16	17	8	11
$[\text{LnL}-\text{CF}_3]^+$	$\text{Ln}+138$		20		9
$[\text{LnL}-\text{CF}]^+$	$\text{Ln}+176$	31	64	36	70
$[\text{LnLF}]^+$	$\text{Ln}+226$	27	36	23	30
$[\text{LnL}_2-\text{CF}_2]^+$	$\text{Ln}+364$	100	100	100	100
$[\text{LnL}_2]^+$	$\text{Ln}+414$	62	65	61	70
$[\text{LnL}_3-\text{CF}_3]^+$	$\text{Ln}+552$	33	53	39	58
$[\text{LnL}_3]^+$	$\text{Ln}+621$	51	34	53	39
Димерная группа					
$[\text{Ln}_2\text{L}_5-8\text{CF}_2]^+ / [\text{Ln}_2\text{L}_3\text{F}_2]^+$	$\text{Ln}_2+635 / \text{Ln}_2+659$	31		36	
$[\text{Ln}_2\text{L}_5-4\text{CF}_2]^+ / [\text{Ln}_2\text{L}_4\text{F}]^+$	$\text{Ln}_2+835 / \text{Ln}_2+847$	36		48	
$[\text{Ln}_2\text{L}_5-2\text{CF}_2]^+$	$\text{Ln}_2+935$	11			
$[\text{Ln}_2\text{L}_5]^+$	$\text{Ln}_2+1035$	276		268	
Тримерная группа					
$[\text{Ln}_3\text{L}_7\text{F}-10\text{CF}_2]^+$	$\text{Ln}_3+968$	9			
$[\text{Ln}_3\text{L}_7\text{F}-8\text{CF}_2]^+ / [\text{Ln}_3\text{L}_5\text{F}_2]^+$	$\text{Ln}_3+1068 / \text{Ln}_3+1073$	18		23	
$[\text{Ln}_3\text{L}_7\text{F}-4\text{CF}_2]^+ / [\text{Ln}_3\text{L}_6\text{F}]^+$	$\text{Ln}_3+1268 / \text{Ln}_3+1261$			5	
$[\text{Ln}_3\text{L}_7\text{F}-2\text{CF}_2]^+$	$\text{Ln}_3+1368$				
$[\text{Ln}_3\text{L}_7\text{F}]^+$	$\text{Ln}_3+1468$	9		11	

Молекулярная формула иона	Массовое число	Относительная интенсивность ионного тока, %			
		Er(гфа) <sub>3</sub> [13], T = 93 °C	Er(гфа) <sub>3</sub> ***, T = 181 °C	Yb(гфа) <sub>3</sub> **, T = 102 °C	Yb(гфа) <sub>3</sub> ***, T = 183 °C
Мономерная группа					
[CF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	69		40	26	52
[L] <sup>+</sup>	207		7		11
[LnL—CF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	Ln+138		9		10
[LnL—CF] <sup>+</sup>	Ln+176	31	47	35	56
[LnLF] <sup>+</sup>	Ln+226	17	14	10	12
[LnL <sub>2</sub> —CF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Ln+364	100	100	100	100
[LnL <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Ln+414	43	62	68	63
[LnL <sub>3</sub> —CF <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	Ln+552	34	56	56	59
[LnL <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	Ln+621	53	40	51	38
Димерная группа					
[Ln <sub>2</sub> L <sub>5</sub> —8CF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> /[Ln <sub>2</sub> L <sub>3</sub> F <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Ln <sub>2</sub> +635/Ln <sub>2</sub> +659	43		7	
[Ln <sub>2</sub> L <sub>5</sub> —4CF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> /[Ln <sub>2</sub> L <sub>4</sub> F] <sup>+</sup>	Ln <sub>2</sub> +835/Ln <sub>2</sub> +847	51		12	
[Ln <sub>2</sub> L <sub>5</sub> —2CF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Ln <sub>2</sub> +935				
[Ln <sub>2</sub> L <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	Ln <sub>2</sub> +1035	224		84	
Тримерная группа					
[Ln <sub>3</sub> L <sub>7</sub> F—10CF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Ln <sub>3</sub> +968				
[Ln <sub>3</sub> L <sub>7</sub> F—8CF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> /[Ln <sub>3</sub> L <sub>5</sub> F <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Ln <sub>3</sub> +1068/Ln <sub>3</sub> +1073	26		7	
[Ln <sub>3</sub> L <sub>7</sub> F—4CF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> /[Ln <sub>3</sub> L <sub>6</sub> F] <sup>+</sup>	Ln <sub>3</sub> +1268/Ln <sub>3</sub> +1261	12		3	
[Ln <sub>3</sub> L <sub>7</sub> F—2CF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Ln <sub>3</sub> +1368	10		3	
[Ln <sub>3</sub> L <sub>7</sub> F] <sup>+</sup>	Ln <sub>3</sub> +1468	9		1	

\* Приведены ионы с относительной интенсивностью, превышающей величину 4 % (исключая тримерную группу Yb(гфа)<sub>3</sub>).

\*\* Пар при одинаковой температуре верхней и нижней камер эффузионной ячейки.

\*\*\* Перегретый пар (записано во время съемки электронограмм).

Величины зависимых межъядерных расстояний определяли в рамках  $r_{hl}$ -структуры. Переход от параметров  $r_a$  к  $r_{hl}$  осуществляли в соответствии с формулой  $r_{hl} = r_a + D$ ,  $D = l^2/r + \langle \Delta r \rangle$ .

Анализ МНК функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния  $sM(s)$  проводили по модифицированной программе KCED-35, алгоритм которой сходен с описанным в работе [22]. Уточнение амплитуд колебаний для термов с близкими межъядерными расстояниями осуществляли посредством их варьирования в группах. Разбиение амплитуд колебаний на группы проводили в соответствии с принадлежностью термов к определенным пикам на кривой радиального распределения  $f(r)$ .

Наибольшие коэффициенты корреляции межъядерных расстояний и углов приведены в табл. 4.

На рис. 3 и 4 приведены графики функций  $sM(s)$  и  $f(r)$ .

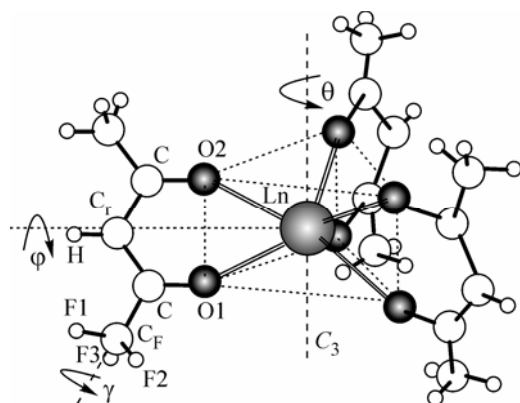


Рис. 2. Модель молекулы Ln(гфа)<sub>3</sub> симметрии  $D_{3h}$

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные и полученные в ходе анализа МНК амплитуды колебаний для основных термов молекул  $\text{Ln}(\text{гфа})_3$ , где  $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}^*$

Параметр	$\text{Dy}(\text{гфа})_3$		$\text{Ho}(\text{гфа})_3$		$\text{Er}(\text{гфа})_3$		$\text{Yb}(\text{гфа})_3$	
	$l_{\text{экср}}$	$l_{\text{расч}}$	$l_{\text{экср}}$	$l_{\text{расч}}$	$l_{\text{экср}}$	$l_{\text{расч}}$	$l_{\text{экср}}$	$l_{\text{расч}}$
$\text{Ln—O1}$	0,098(4)	0,087	0,086(4)	0,084	0,093(4)	0,083	0,084(5)	0,082
$\text{O1—C}$	0,041(4) $p_1^{***}$	0,040	0,037(5) $p_1$	0,040	0,037(5) $p_1$	0,040	0,032(5) $p_1$	0,040
$\text{C—C}_r$	0,055 ( $p_1$ )	0,055	0,050( $p_1$ )	0,053	0,050( $p_1$ )	0,053	0,046( $p_1$ )	0,053
$\text{C—C}_F$	0,050 ( $p_1$ )	0,049	0,046( $p_1$ )	0,049	0,046( $p_1$ )	0,049	0,041( $p_1$ )	0,049
$\text{C}_F\text{—F}^{**}$	0,044 ( $p_1$ )	0,043	0,040( $p_1$ )	0,043	0,040( $p_1$ )	0,043	0,036( $p_1$ )	0,043
$\text{Ln}\cdots\text{C}_r$	0,117(16)	0,101	0,120(10) $p_2$	0,096	0,123(11) $p_2$	0,096	0,088(10) $p_2$	0,096
$\text{Ln}\cdots\text{C}$	0,096(11)	0,089	0,109( $p_2$ )	0,085	0,111( $p_2$ )	0,085	0,082( $p_2$ )	0,084
$\text{Ln}\cdots\text{C}_F$	0,107(5)	0,108	0,109(13)	0,103	0,106(14)	0,102	0,092(11)	0,101
$\text{O1}\cdots\text{O2}$	0,123(8)	0,143	0,120(10)	0,135	0,127(9)	0,134	0,129(10)	0,133

\* В качестве погрешности для амплитуд колебаний принята величина  $3 \sigma_{\text{МНК}}$ .

\*\* Средняя величина.

\*\*\*  $p_i$  — признак вариации в общей группе  $i$ .

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В парах изучаемых комплексов при равных температурах верхней и нижней камер эффузионной ячейки обнаружены ионы, содержащие от одного до трех атомов металла. Наиболее интенсивные ионы, присутствующие в парах при данных условиях, были  $[\text{LnL}_2\text{—CF}_2]^+$ ,  $[\text{LnL}_2]^+$ ,  $[\text{Ln}_2\text{L}_5]^+$ ,  $[\text{Ln}_3\text{L}_7\text{F—8CF}_2]^+$ , где L — лиганд (см. табл. 2). Можно отметить, что в масс-спектрах всех изученных в данной работе соединений при сопоставимой степени перегрева паров зарегистрированы преимущественно ионы одинаковой стехиометрии. Данное обстоятельство может свидетельствовать об отсутствии заметной роли  $f$ -электронов в образовании химической связи.

Замечено, что состав насыщенных паров  $\text{Ln}(\text{дпм})_3$  и  $\text{Ln}(\text{гфа})_3$  комплексов существенно отличается. В отличие от гфа-комплексов в насыщенных и перегретых парах  $\text{La}(\text{дпм})_3$  не были зарегистрированы олигомерные формы [23], в то время как это соединение в твердой фазе димеризовано [24]. Согласно [25—

27], кристаллы дпм-комплексов второй половины лантанидного ряда построены из мономерных молекул симметрии  $D_{3h}$ . Особенности кристаллического строения трис-дипивалоилметанатов Ln и поведения этих соединений при испарении позволяют сделать вывод о том, что объемные трет-бутильные группы, в отличие от групп  $\text{CF}_3$ , лучше экранируют атом металла, препятствуя олигомеризации, что отчетливо проявляется в строении кристаллов дпм-комплексов второй половины ряда

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты корреляции межъядерных расстояний и углов для молекул трис-гексафторацетилацетонатов диспрозия, гольмия, эрбия и иттербия

Параметр	$\text{Dy}(\text{гфа})_3$	$\text{Ho}(\text{гфа})_3$	$\text{Er}(\text{гфа})_3$	$\text{Yb}(\text{гфа})_3$
$\text{Ln—O1/C—C}_r$	−0,7871	−0,7081	−0,7351	−0,5724
$\text{Ln—O1}/\angle\text{CC}_F\text{F1}$	0,7179	0,6668	0,6771	0,6784
$\text{Ln—O1}/\angle\text{F1C}_F\text{F2}$	−0,8864	−0,8563	−0,8609	−0,7952
$\angle\text{O1LnO2}/\angle\text{LnO1C}$	−0,9034	−0,9128	−0,9267	−0,9169
$\angle\text{LnO1C}/\angle\text{O1CC}_F$	0,7429	0,7129	0,7707	0,7235
$\angle\text{CC}_F\text{F1}/\text{C—C}_r$	−0,7229	−0,6088	−0,5864	−0,6017
$\angle\text{F1C}_F\text{F2}/\text{C—C}_r$	0,8084	0,7693	0,7709	0,6621
$\angle\text{CC}_F\text{F1}/\angle\text{F1C}_F\text{F2}$	−0,7735	−0,7703	−0,8136	−0,7769

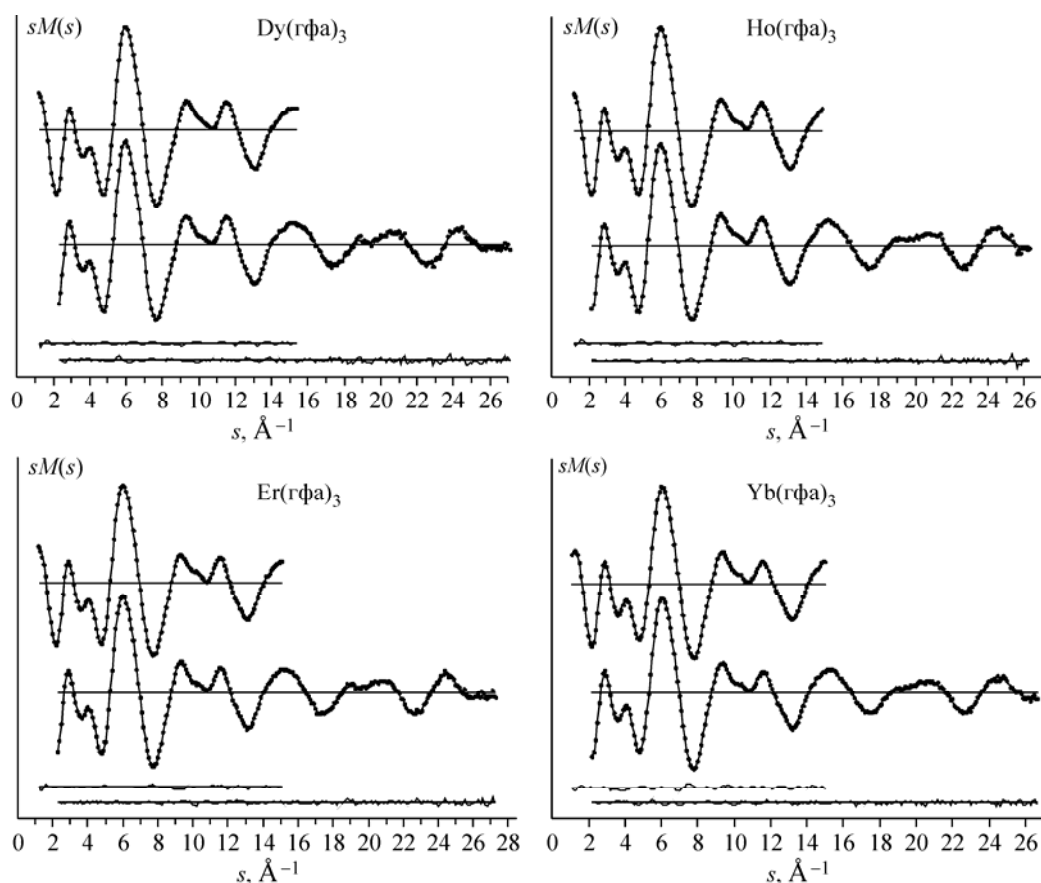


Рис. 3. Функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния  $sM(s)$  молекул  $\text{Ln}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Ln} = \text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ : экспериментальные (точки), теоретические (линия) для модели  $D_3$ , а также функции разности  $\Delta sM(s)$

лантанидов. Однако для металлов из начала ряда в силу их больших эффективных атомных радиусов димеризация в конденсированной фазе все же наблюдается [28, 29]. Сведения о структуре кристаллической фазы гфа-комплексов лантанидов в литературе отсутствуют, что связано, по-видимому, с трудностью выращивания монокристаллов.

При перегреве паров  $\text{Ln}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Ln} = \text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$  [13],  $\text{Yb}$ , было установлено, что с ростом температуры происходит снижение интенсивности ионных токов, относящихся к формам, содержащим два и три атома металла, которые перестают существовать в газовой фазе при температурах камеры перегрева выше 189, 180, 180, 163 °C для  $\text{Dy}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Ho}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Er}(\text{гфа})_3$  [13],  $\text{Yb}(\text{гфа})_3$  соответственно.

Интересной особенностью зарегистрированных масс-спектров всех комплексов является то, что под действием электронного удара ( $U_{\text{иониз}} = 50 \text{ В}$ ) образуются ионы, свидетельствующие о замещении одного или двух лигандов на атомы F. О замещении гфа-лиганда атомами F сообщается в работах [30, 31] для комплексов  $\text{M}(\text{гфа})_3$ , где  $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Al}$ , там же дано объяснение возможности образования связи  $\text{M}-\text{F}$ .

В результате выполненного структурного анализа установлено, что мономерные молекулы  $\text{Ln}(\text{гфа})_3$ , где  $\text{Ln} = \text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ , подобно молекулам  $\text{Er}(\text{дпм})_3$  [2],  $\text{Yb}(\text{дпм})_3$  [4] и  $\text{Lu}(\text{дпм})_3$  [3], имеют симметрию  $D_{3h}$  с окружением центрального атома, близким к антипризматическому, и с плоским строением хелатных фрагментов. Величина  $\theta$  — относительного угла поворота верхнего и, соответственно, нижнего треугольников  $\text{O}-\text{O}-\text{O}$  фрагментов  $\text{LnO}_6$  от их положения в модели  $D_{3h}$  — соответствует стереохимической модели Киперта [32]. Отмечено, что замена радикала-заместителя  $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$  в дпм-комплексах на менее объемные группы  $\text{R}=\text{CF}_3$

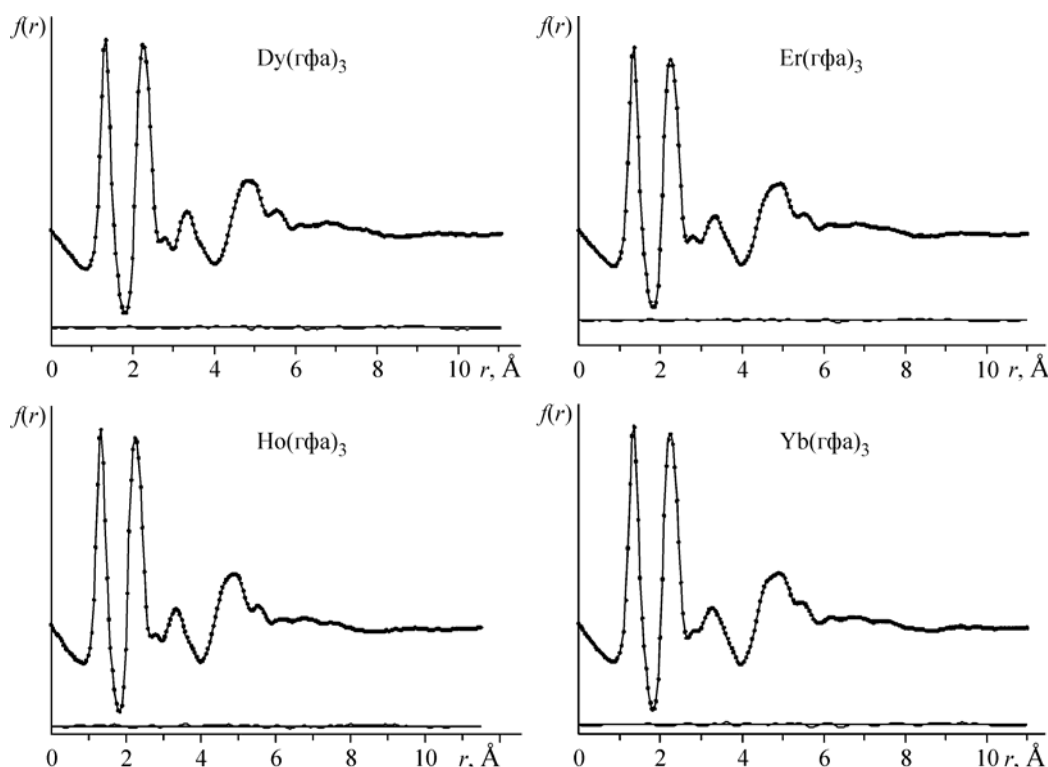


Рис. 4. Кривые радиального распределения  $f(r)$ , соответствующие экспериментальным функциям  $sM_{\text{эксп}}(s)$ , (точки) и теоретическим функциям  $sM_{\text{теор}}(s)$  (линия) для молекул  $\text{Ln}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ , а также функции разности  $\Delta f(r)$  для симметрии  $D_3$

в гфа-комплексах не приводит к заметным изменениям строения координационного полиэдра, о чем свидетельствуют близкие значения угла  $\theta$ : 20,7(8), 20,4(2), 22,2(1,5) $^\circ$  для  $\text{Er}(\text{дпм})_3$  [ 2 ],  $\text{Yb}(\text{дпм})_3$  [ 4 ] и  $\text{Lu}(\text{дпм})_3$  [ 3 ], с одной стороны, и 19,1(0,7), 20,1(0,6), 20,1(0,3) $^\circ$  для  $\text{Er}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Yb}(\text{гфа})_3$  и  $\text{Lu}(\text{гфа})_3$  [ 10 ] — с другой.

Напомним, что для комплексов  $\text{Er}(\text{дпм})_3$  и  $\text{Lu}(\text{дпм})_3$  строение координационного полиэдра  $\text{LnO}_6$  в свободной молекуле ( $D_3$ -симметрия) [ 2, 3 ] существенно отличается от строения в кристалле ( $D_{3h}$ -симметрия) [ 26, 27 ], при этом величина межъядерного расстояния  $\text{Ln}-\text{O}$  и параметры лигандов остаются практически одинаковыми. Строение фрагмента  $\text{LnO}_6$  в виде правильной тригональной призмы в кристаллических  $\text{Er}(\text{дпм})_3$  и  $\text{Lu}(\text{дпм})_3$  может способствовать, по мнению авторов [ 2 ], более плотной упаковке молекул в кристалле, а небольшая величина барьера рацемизации  $\sim 10$  кДж/моль [ 2, 4 ] — являться причиной разного строения полиэдра.

При замене атома металла в ряду  $\text{Ln}(\text{гфа})_3$ , где  $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ , отличия в геометрии комплексов отмечены только для параметров, описывающих строение полиэдров  $\text{LnO}_6$ , при этом геометрические параметры лиганда (гфа) остаются практически неизменными (табл. 5). Параметры, полученные из электронографического эксперимента и DFT расчета, находятся в удовлетворительном согласии. Наибольшее расхождение наблюдается для значения угла поворота трифторметильных групп  $\gamma$  (табл. 6). Одна из возможных причин расхождения — низкий потенциальный барьер вращения трифторметильных групп\* и, как следствие, неудовлетворительное описание нежестких мод гармоническим силовым полем.

\* Недавние исследования внутреннего вращения радикалов заместителей в  $\beta$ -дикетонатах [ 33 ] показали, что группы  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  и  $-\text{CF}_3$  имеют приблизительно одинаковые невысокие барьеры вращения.



Структурные параметры молекул Ln(гфа)<sub>3</sub>, где Ln = Dy, Ho, Er, Yb, по результатам анализа МНК функций молекулярной составляющей интенсивности рассеяния<sup>a,b</sup>

Параметр	Dy(гфа) <sub>3</sub>		Ho(гфа) <sub>3</sub>		Er(гфа) <sub>3</sub>		Yb(гфа) <sub>3</sub>	
	$r_g, \angle_{hl}$	$D_{расч}$	$r_g, \angle_{hl}$	$D_{расч}$	$r_g, \angle_{hl}$	$D_{расч}$	$r_g, \angle_{hl}$	$D_{расч}$
Ln—O1*	2,260(10)	0,0112	2,246(8)	0,0104	2,233(8)	0,0103	2,208(7)	0,0104
O1—C*	1,253(8)	–0,0004	1,254(7)	–0,0003	1,260(8)	–0,0003	1,254 (7)	–0,0003
C—C <sub>r</sub> *	1,413(7)	–0,0095	1,414(6)	–0,0086	1,407(6)	–0,0086	1,417 (5)	–0,0086
C—C <sub>F</sub>	1,540(7)	0,0016	1,542(6)	0,0016	1,535(6)	0,0016	1,545 (5)	0,0016
C <sub>F</sub> —F* <sup>h</sup>	1,346(3)	0,0014	1,344(3)	0,0014	1,344 (3)	0,0014	1,344 (3)	0,0014
Ln···C <sub>r</sub>	3,740(13)	0,0351	3,708(13)	0,0324	3,697(12)	0,0324	3,651 (11)	0,0328
Ln···C	3,259(10)	0,0295	3,255(10)	0,0273	3,239(10)	0,0273	3,204 (8)	0,0276
Ln···C <sub>F</sub>	4,594(12)	0,0446	4,584(12)	0,0412	4,562(12)	0,0412	4,544(11)	0,0414
O1···O2	2,709(27)	0,0132	2,707(22)	0,0129	2,712(25)	0,0129	2,723 (19)	0,0134
∠O1LnO2*	73,6(0,4)		74,1(0,4)		74,8(0,4)		76,1(0,3)	
∠CC <sub>r</sub> C	118,7(2,0)		120,8(0,5)		120,2(0,5)		121,0(0,5)	
∠LnO1C*	136,2(1,3)		136,7(1,0)		135,8(1,1)		135,5(0,8)	
∠O1CC <sub>F</sub> *	116,9(1,0)		116,4(0,8)		116,1(0,8)		116,4(0,7)	
∠CC <sub>F</sub> F* <sup>h</sup>	111,0(0,3)		111,0(0,2)		111,1(0,3)		110,6(0,2)	
$b^c$	1,198(4)		1,205(3)		1,214(4)		1,233(3)	
$\varphi^{*d}$	27,7(2,4)		27,8(3,0)		26,9(3,2)		27,9(2,8)	
$\theta^e$	19,2(0,6)		19,4 (0,7)		19,1(0,7)		20,1(0,6)	
$\gamma^{*f}$	20,7(3,1)		18,8 (2,6)		20,3(2,8)		17,7(2,1)	
$R_f^g$	4,5 %		3,8 %		4,0 %		4,0	

\* Независимые параметры;

<sup>a</sup> величины межъядерных расстояний (в Å), углы ( $\angle_{hl}$ ) в град.;

<sup>b</sup> в скобках приведены величины полных погрешностей для межъядерных расстояний, которые рассчитывались по формуле  $\sigma = (\sigma_{масш}^2 + (2,5\sigma_{МНК})^2)^{1/2}$ , где  $\sigma_{масш} = 0,002r$ , для углов принято  $\sigma = 3\sigma_{МНК}$ ;

<sup>c</sup>  $b$ -нормированный координационный размер  $b = r(O\cdots O)/r(M—O)$ ;

<sup>d</sup>  $\varphi$  — угол поворота лигандов вокруг своей оси  $C_2$  относительно их положения в  $D_{3h}$ -модели;

<sup>e</sup>  $\theta$  — угол поворота верхней и нижней треугольных граней  $O\cdots O\cdots O$  координационного полиэдра  $LnO_6$  от их положения в  $D_{3h}$ -модели;

<sup>f</sup>  $\gamma$  — угол поворота группы  $CF_3$  от положения, в котором связь  $C_F—F$ , лежащая в плоскости хелатного кольца, "заслоняет" связь  $C—C_r$  лиганда;

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

<sup>h</sup> средняя величина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 04-03-32661а и 07-03-00656а) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-9574.2006).

Т а б л и ц а 6

Величины основных структурных параметров молекул  $\text{Ln}(\text{гфа})_3$ ,  $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ , по данным расчетов B3LYP/"Large core" ECP, 6-31G\* и метода газовой электронографии<sup>a,b</sup>

Параметр	$\text{Dy}(\text{гфа})_3$		$\text{Ho}(\text{гфа})_3$		$\text{Er}(\text{гфа})_3$		$\text{Yb}(\text{гфа})_3$	
	DFT $r_e$	$\Delta\Gamma^{a,b}$ $r_{h1}$	DFT $r_e$	$\Delta\Gamma^{a,b}$ $r_{h1}$	DFT $r_e$	$\Delta\Gamma^{a,b}$ $r_{h1}$	DFT $r_e$	$\Delta\Gamma^{a,b}$ $r_{h1}$
$\text{Ln—O1}$	2,300	2,267(10)	2,284	2,253(8)	2,272	2,239(8)	2,248	2,215(7)
$\text{C—O1}$	1,267	1,251(8)	1,267	1,253(7)	1,267	1,259(8)	1,268	1,253(7)
$\text{C—C}_r$	1,400	1,401(7)	1,400	1,403(6)	1,399	1,396(6)	1,399	1,407(5)
$\text{O1}\cdots\text{O2}$	2,772	2,717(27)	2,776	2,715(22)	2,767	2,719(25)	2,763	2,730(19)
$\text{C—C}_F$	1,538	1,540(7)	1,539	1,542(6)	1,538	1,535(6)	1,538	1,545(5)
$\text{C}_F\text{—F}^c$	1,348	1,346(3)	1,344	1,345(3)	1,344	1,344(3)	1,344	1,345(3)
$\text{Ln—C}_r$	3,777	3,771(13)	3,755	3,737(13)	3,746	3,725(12)	3,717	3,682(11)
$\angle\text{O1LnO2}$	74,1	73,6(0,4)	74,9	74,1(0,4)	75,0	74,8(0,4)	75,9	76,1(0,3)
$\angle\text{CC}_r\text{C}$	121,3	118,7(2,0)	121,4	120,8(0,5)	121,2	120,2(0,5)	121,2	121,0(0,5)
$\angle\text{O1CC}_F$	113,8	116,9(1,0)	113,8	116,4(0,8)	113,8	116,1(0,8)	113,8	116,4(0,7)
$\angle\text{CC}_r\text{F}^c$	110,6	111,0(0,3)	110,6	111,0(0,2)	110,6	111,1(0,3)	110,6	110,6(0,2)
$\angle\text{LnO1C}$	135,4	136,2(1,3)	135,0	136,7(1,0)	135,1	135,8(1,1)	134,7	135,5(0,8)
$b^d$	1,206	1,198(4)	1,215	1,205(3)	1,218	1,214(4)	1,230	1,233(3)
$\varphi^d$	26,6	27,7(2,4)	28,0	27,8(3,0)	27,2	26,9(3,2)	27,9	27,9(2,8)
$\theta^d$	18,7	19,2(0,6)	19,8	19,4 (0,7)	19,4	19,1(0,7)	20,1	20,1(0,6)
$\gamma^d$	0,0	20,7(3,1)	0,0	18,8(2,6)	0,0	20,3(2,8)	0,0	17,7(2,1)

<sup>a</sup> Величины межъядерных расстояний (в Å), углы ( $\angle_{h1}$ ) в град.

<sup>b</sup> В скобках приведены величины полных погрешностей для межъядерных расстояний, которые считывали по формуле  $\sigma = (\sigma_{\text{масш}}^2 + (2,5\sigma_{\text{МНК}})^2)^{1/2}$ , где  $\sigma_{\text{масш}} = 0,002r$ , для углов принято  $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$ .

<sup>c</sup> Средняя величина.

<sup>d</sup> Пояснение к структурным параметрам см. табл. 5.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giricheva N.I., Belova N.V., Shlykov S.A. et al. // J. Mol. Struct. – 2002. – **605**. – P. 171 – 176.
2. Гуричева Н.И., Белова Н.В., Гуричев Г.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 5. – С. 843 – 850.
3. Belova N.V., Girichev G.V., Hinchley S.H. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2004. – P. 1715 – 1718.
4. Girichev G.V., Giricheva N.I., Haaland A. et al. // Inorg. Chem. – 2006. – **45**. – P. 5179 – 5186.
5. Shibata S., Iijima K., Kimura S. // J. Mol. Struct. – 1985. – **131**. – P. 113.
6. Shibata S., Iijima K., Inuzuka T. // Ibid. – 1986. – **140**. – P. 65.
7. Shibata S., Iijima K., Inuzuka T. et al. // Ibid. – **144**. – P. 351.
8. Гуричев Г.В., Рыбкин В.В., Твердова Н.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 5. – С. 871 – 879.
9. Гуричев Г.В., Твердова Н.В., Шлыков С.А. и др. // Там же. – 2006. – **47**, № 6. – С. 1082 – 1088.
10. Гуричев Г.В., Твердова Н.В., Гуричева Н.И. и др. // Журн. физ. химии. – 2007. – **81**, № 4. – С. 1 – 8.
11. Алиханян А.С., Малкерова И.П., Кузьмина Н.П. и др. // Журн. неорганич. химии. – 1999. – **44**, № 6. – С. 969.
12. Rogachev A.Yu., Minacheva L.Kh., Sergienko V.S. et al. // Polyhedron. – 2005. – **24**(6). – P. 723.
13. Гуричев Г.В., Шлыков С.А., Гуричева Н.И. и др. // Журн. физ. химии. – 2007. – **81**, № 4. – С. 615 – 619.
14. Чугаров Н.В., Кузьмина Н.П., Баттистон Дж., Джербази Р. // Координац. химия. – 2000. – **26**, вып. 7. – С. 483 – 488.

15. *Гуричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. – 1984. – **2**. – С. 187.
16. *Гуричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф.* // Там же. – 1986. – **4**. – С. 167.
17. *Гуричев Е.Г., Захаров А.В., Гуричев Г.В., Базанов М.И.* // Изв. вузов. Технология текстильной пром-ти. – 2000. – **2**. – С. 142 – 146.
18. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann Jr. R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., and Pople J.A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998. Gaussian 98, Revision A.3.*
19. *Petersson G.A., Al-Laham M.A.* // J. Chem. Phys. – 1991. – **94**. – P. 6081. *Petersson G.A., Bennett A., Tensfeldt T.G. et al.* // Ibid. – 1988. – **89**. – P. 2193.
20. *Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H.* // Theor. Chim. Acta. – 1989. – **75**. – P. 173. *Dolg M., Stoll H., Preuss H.* // Ibid. – 1993. – **85**. – P. 441.
21. *Sipachev V.A.* // J. Mol. Struct. – 2001. – **67**. – P. 567 – 568.
22. *Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stolevik R.* // Acta Chem., Scand. – 1969. – **23**. – P. 3224.
23. *Гуричев Г.В., Белова Н.В., Шлыков С.А. и др.* // Журн. неорган. химии. – 2003. – **48**, № 4. – С. 639.
24. *Мартыненко Л.И., Кузьмина Н.П., Григорьев А.Н.* // Там же. – 1998. – **43**, № 7. – С. 1131.
25. *Mode V.A., Smith G.S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1969. – **31**. – P. 1857. *Erasmus C.S., Boeyens J.C.A.* // Acta Crystallogr. – 1970. – **B26**. – P. 1843.
26. *De Villiers J.P.R., Boeyens J.C.A.* // Ibid. – 1971. – **B27**. – P. 2335.
27. *Onuma S., Hironao I., Shibata S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1976. – **49**, N 3. – P. 644.
28. *Mode V.A., Smith G.S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1969. – **31**. – P. 1857.
29. *Erasmus C.S., Boeyens J.C.A.* // Acta Crystallogr. – 1970. – **B26**. – P. 1843.
30. *Reichert C., Bancroft G.M., Westmore J.B.* // Canad. J. Chem. – 1970. – **48**. – P. 1362.
31. *Clobes A.L., Morris M.L., Koob R.D.* // Org. Mass Spectrom. – 1971. – **5**. – P. 633.
32. *Кутерт Д.* Неорганическая стереохимия. Шестикоординационные соединения типа [M(бидентатный лиганд)<sub>3</sub>]. – М.: Мир, 1985. – С. 117 – 137. (Inorganic Stereochemistry. – Berlin, Heidelberg, N. Y.: Springer-Verlag, 1982).
33. *Белова Н.В., Гуричев Г.В., Оберхаммер Х.* // III Школа-семинар "Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул", Иваново: ИвГУ, 2007. – С. 39 – 40.