

Исследование электронного строения комплексов Льюиса методом функционала плотности

© Поleshchuk^{1*+} Олег Хемович, Фатеев² Александр Владимирович,
Утелбаева³ Акмарал Болысбековна, Ермаханов³ Мырзабек Нысанбекулы
и Саидахметов³ Пулат Абилтаевич

¹ Кафедра естественно-научного образования. Юргинский технологический институт Томского политехнического университета. Ул. Ленинградская, 26. г. Юрга, 652055. Россия.

Тел.: (9138) 29-14-54. E-mail: poleshch@tspu.edu.ru

² Кафедра органической химии. Томский государственный педагогический университет.
пр. Комсомольский, 75. г. Томск, 634041. Россия. Тел.: (9528) 85-70-25.

E-mail: fateevav@tspu.edu.ru

³ Кафедры теории и методики преподавания химии и физики. Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова. пр. Тауке хана, 5. г. Шымкент. Республика Казахстан.

Тел.: (701) 608-03-35. E-mail: myrza1964@mail.ru

* Ведущий направления; + Поддерживающий переписку

Ключевые слова: функционал плотности; квадрупольное взаимодействие; приближение Клопмана; разделение энергии; галогениды металлов; триоксид серы; интергалогены.

Аннотация

Методом функционала плотности проведены квантово-химические расчеты комплексов галогенидов металлов I, IV и V групп, галогенов и интергалогенов, комплексов триоксида серы с рядом лигандов различной донорной способности. Впервые теория функционала плотности, включенная в программные пакеты Гауссиан и АФП применена одновременно. Показано, что геометрические параметры, вращательные постоянные и колебательные частоты в ИК спектрах, полученные из расчетов методами Гауссиан и АФП, согласуются с данными микроволновой спектроскопии в газовой фазе. Полноэлектронный базис DGDZVP и приближение ZORA показали хорошие результаты в вычислении констант квадрупольного взаимодействия на атомах азота, галогенов и металлов. Впервые найдены корреляции между зарядовым донированием и рассчитанными энергиями связей в комплексах галогенов и SO₃. Отмечено значительное отличие между комплексами галогенов и триоксида серы с одной стороны и галогенидов металлов с другой. На основании анализа разделения энергии в рамках метода АФП и приближения Клопмана впервые показано, что химическая связь в комплексах галогенидов металлов и интергалогенов в основном является электростатической, в то время как в комплексах триоксида серы присутствует большой вклад ковалентного взаимодействия.

Введение

Соединения переходных металлов, содержащих в качестве центрального атома платину, золото, сурьму, олово, титан, тантал и ниобий, были изучены экспериментально методами микроволновой спектроскопией и ядерным квадрупольным резонансом (ЯКР), а также Мёссбауровским эффектом.

Были определены такие параметры, как константы квадрупольного взаимодействия (ККВ) и химические сдвиги на ядрах ³⁵Cl, ⁷⁹Br, ¹²⁷I, ⁹³Nb, ¹⁸¹Ta, ¹¹⁹Sn, ¹²¹Sb, ¹⁹⁷Au и ¹⁹⁵Pt.

Широкое применение в химии ЯКР и Мёссбауровской спектроскопии основано на чувствительности экспериментальных параметров к исследуемым изменениям в электронной плотности вблизи ядер [1]. ККВ и изомерные сдвиги являются одновременно функцией и ядерных и электронных свойств молекулярных систем, которые комбинируются таким путем, что невозможно получить независимую количественную информацию обоих видов свойств с помощью ЯКР и Мёссбауровской спектроскопий. Как правило, нас интересуют электронные

свойства и поэтому ядерные параметры принимаются постоянными. Сверхтонкие параметры наиболее часто используются для сравнения электронных свойств различных молекул.

Ковалентные эффекты и экранирование одних электронов другими также влияет на электронное окружение ядра и может быть отражено в изменениях изомерных сдвигов [2].

Изучение распределения электронной плотности в молекулах, содержащих тяжелые центральные атомы, в основном основывается на полуэмпирических вычислениях. Хорошим тестом различных неэмпирических методов может быть качество рассчитанных ЯКР и Мёссбауэровских параметров, таких как ККВ и химические сдвиги.

Обычно такой анализ выполнялся на основании приближения Дейли-Таунса [3], которое позволяет сравнивать экспериментальные константы ЯКВ и заселенность локализованных орбиталей, центрированных на атомах, содержащих квадрупольные ядра. В соответствии с этим подходом считается, что:

- внутренние инертные электроны рассматриваемого атома не вносят вклад в градиент электрического поля, отклонение внутренних оболочек от сферических в расчет не принимается;
- константы ЯКР обусловлены только *p*-электронами валентного уровня исследуемого атома. Вклад связывающих орбиталей может быть разделен на ряд атомных и перекрывающихся вкладов, последними можно пренебречь;
- вклады электронов других атомов полностью компенсируются соответствующими ядерными вкладами. Вклад от одного валентного *p*-электрона принимается за константу для каждого типа атома.

В результате главная идея приближения Дейли-Таунса заключается в том, что основной вклад в градиент электрического поля вносят валентные *p*-электроны рассматриваемого атома.

Кроме того, мы обнаружили, что лучшие значения констант квадрупольного взаимодействия (то есть близкие к экспериментальным результатам) могут быть вычислены с использованием полноэлектронных базисных состояний. В ранних работах нами были рассчитаны константы ЯКР неэмпирическими методами с использованием программ HONDO и GAUSSIAN'94 [4, 5] для тяжелых ядер, таких как йод, олово, сурьма в комплексах, содержащих эти элементы. Точные вычисления градиента электрического поля на атомах йода олова и сурьмы показали, что использование псевдопотенциала для этих атомов не приводит к надежным значениям констант ЯКВ.

Целью настоящей работы является сравнение экспериментальных и рассчитанных на основе теории функционала плотности констант квадрупольного взаимодействия на ядрах в комплексах переходных и непереходных элементов, таких как интергалогены, трехокись серы, галогенидов олова, сурьмы, титана, золота, меди, серебра, золота, ниобия и тантала.

Экспериментальная часть

Большинство вычислений проводилось с использованием пакета программ Гауссиан'98W [6]. Для комплексов SO₃ оптимизация геометрии была выполнена на основе теории функционала плотности с применением функционала B3PW91 [7] в сочетании с диффузными и поляризационными функциями 6-311+G(df,pd). Оптимизация геометрии для комплексов галогенов и интергалогенов была выполнена с использованием функционала плотности BHandHLYP [7] в сочетании с таким расширенным стандартным базисным набором как aug-cc-pVTZ и электронно-ядерной релятивистской корреляцией PP, содержащей базисный набор для йода.

Геометрия этих комплексов также была оптимизирована с использованием функционала плотности B3LYP [8] с базисным набором 6-311G(d) (10s9p5d). Эти результаты использовались для вычисления колебательных частот. Для металлов мы использовали (6s5p3d) Stuttgart-Dresden (SD) базисный набор – релятивистский эффективный ядерный потенциал в комбинации с (2f1g) функциями для переходных металлов, а также полноэлектронный базисный набор DGDZVP [9]. Использование полноэлектронного базисного набора (например, 6-31+G(d)) для легких атомов находится в хорошем соотношении точности и эффективности.

Функционал B3LYP с описанными базисными наборами был оптимален. С другой стороны известно, что почти все функционалы плотности хуже воспроизводят ККВ атомов переходных элементов по сравнению с гибридным функционалом BHandHLYP [10], в котором точная обменная

Константы ядерного квадрупольного взаимодействия для всех ядер были рассчитаны на основе собственных значений тензора ГЭП. Экспериментальные значения электрического квадрупольного момента ядер были взяты из работы [11].

Для анализа характера связывания в комплексах мы выбрали приближение натуральных орбиталей связи. Так для комплексов SO_3 энергии связи были рассчитаны с коррекцией энергии в нулевой точке, как разница между энергией оптимизированного комплекса и суммой энергий оптимизированных мономеров, то есть

$$D_e = -E(B-SO_3)_{\text{опт.}} - [E(SO_3)_{\text{опт.}} + E(B)_{\text{опт.}}] \quad (1),$$

где $B = NH_3, HCN, (HCN)_2, CH_3CN, HCCCN, (CH_3)_3N, Py$.

Так как базисный набор, используемый в этих вычислениях, является достаточно большим, то существование даже маленькой ошибки суперпозиции базисного набора для расчетных энергий диссоциации маловероятно [12]. Аналогичным образом находилась энергия связи и для остальных типов комплексов.

Геометрия некоторых соединений была также оптимизирована с использованием программы АФП'2004. Мы использовали обменный функционал OPTX [13], объединенный с PBE корреляционным функционалом [14], и полноэлектронным TZP базисным набором Слейтеровских орбиталей, использующим приближение замороженного остова по отношению к остовным электронам.

Скалярные релятивистские эффекты были рассмотрены, используя регулярное приближение нулевого порядка ZORA. Для комплексов золота мы выполнили и нерелятивистское и скалярное релятивистское ZORA вычисления [15-17].

Чтобы оценить вклады в донорно-акцепторную связь между акцепторами и некоторыми основаниями Льюиса, был осуществлен анализ разделения энергии [18], в рамках программы АФП [19, 20]. Согласно этой схеме, энергия формирования комплекса D-A из двух фрагментов D и A может быть разложена следующим образом:

$$D_e = \Delta E_{\text{подг}} + \Delta E_{\text{взаимод}} \quad (2),$$

где $\Delta E_{\text{подг}}$ – энергия подготовки, связанная с искажением геометрии обоих фрагментов от их устойчивой геометрии до геометрии, которую они имеют, когда комплекс уже сформирован. $\Delta E_{\text{взаимод}}$ – энергия взаимодействия между этими искаженными фрагментами.

Этот член может быть далее разложен на три вклада:

$$\Delta E_{\text{взаимод}} = \Delta E_{\text{Паули}} + \Delta E_{\text{элстат}} + \Delta E_{\text{орб}} \quad (3),$$

где $\Delta E_{\text{Паули}}$ – энергия отталкивания Паули, которая является результатом отталкивания заполненных орбиталей двух фрагментов. $\Delta E_{\text{элстат}}$ – член электростатической энергии, который является результатом взаимодействия между обоими фрагментами с исходной электронной плотностью, то есть той самой плотностью, которую имел бы в отсутствие одного другого фрагмент. $\Delta E_{\text{орб}}$ – орбитальная компонента взаимодействия, связанная со стабилизацией системы, включающая как перенос заряда, так и поляризацию.

Результаты и их обсуждение

1. Геометрические параметры комплексов

Структура и связывание в Льюисовских кислотно-основных комплексах долго были предметом большого химического интереса [21].

Так большинство комплексов SO_3 и галогенов классифицируют как системы, в которых дативные связи являются промежуточными между Ван-дер-ваальсовым взаимодействием и полностью сформированными химическими связями [22].

Хотя изначально в центре изучения была молекулярная структура, как сообщается в работе [22], полученные данные ядерных сверхтонких констант привели к дополнительной информации об электронных распределениях [23].

Таким образом, как класс, эти комплексы показали интересную структурную химию и обеспечили необычную перспективу в исследовании молекулярных физических свойств частиц, имеющих связь, промежуточную между Ван-дер-ваальсовым и химическим взаимодействием.

1.1. Комплексы SO₃

В качестве эталонного теста наших расчетов мы используем данные микроволновых спектроскопических исследований группы проф. Леопольда [24-27] в газовой фазе донорно-акцепторных комплексов, сформированных из азотсодержащих доноров NH₃, HCN, (HCN)₂, CH₃CN, HCCCN, (CH₃)₃N, Py с SO₃ (рис. 1). Все эти доноры имеют различные основности и мягкости. Поэтому интересным представляется теоретическое исследование этих комплексов с общей кислотой и сравнение их структурных и электронных свойств в этом ряду.

В табл. 1 представлены экспериментальные и рассчитанные значения основных геометрических параметров изученных молекул.

Табл. 1. Данные структурных параметров и дипольные моменты SO₃-В комплексов

Частица	$r_{N-S(N-H)}$, Å		\angle_{NSO} , град.		μ , D	
	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет
HCN-SO ₃	2.577	2.538	91.8	92.4	4.42	4.9
HCCCN-SO ₃	2.567	2.520	91.7	92.5	-	6.3
(HCN) ₂ -SO ₃	2.470	2.430	92.2	93.1	8.64	9.6
CH ₃ CN-SO ₃	2.466	2.395	92.0	93.5	6.06	6.9
H ₃ N-SO ₃	1.957	2.053	97.6	97.1	6.20	6.3
Py-SO ₃	1.915	1.983	98.9	97.8	-	9.1
(CH ₃) ₃ N-SO ₃	1.912	1.997	100.1	98.8	7.11	7.1
(HCN) ₂	2.23	2.21	-	-	6.55	6.9
(HCN) ₃	2.17	2.15	-	-	10.6	11.1
	2.18	2.16				

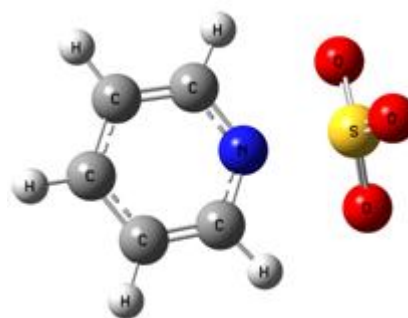


Рис. 1. Оптимизированная структура SO₃Py на уровне теории В3PW91/6-311+G(df,pd)

Сравнение геометрических параметров, рассчитанных методом В3PW91/6-311+G(df,pd), с экспериментальными данными для комплексов показывает, что длины связей азот-сера и валентные углы NSO были хорошо определены этим теоретическим методом (рис. 2). Анализ приводит к следующей корреляции между экспериментальными и вычисленными длинами связей:

$$R(\text{расч.}) = 0.46 + 0.79 R(\text{эксп.}) \quad (r = 0.991; s = 0.03; n = 9) \quad (4),$$

где r – коэффициент корреляции, s – стандартное отклонение, и n – число соединений.

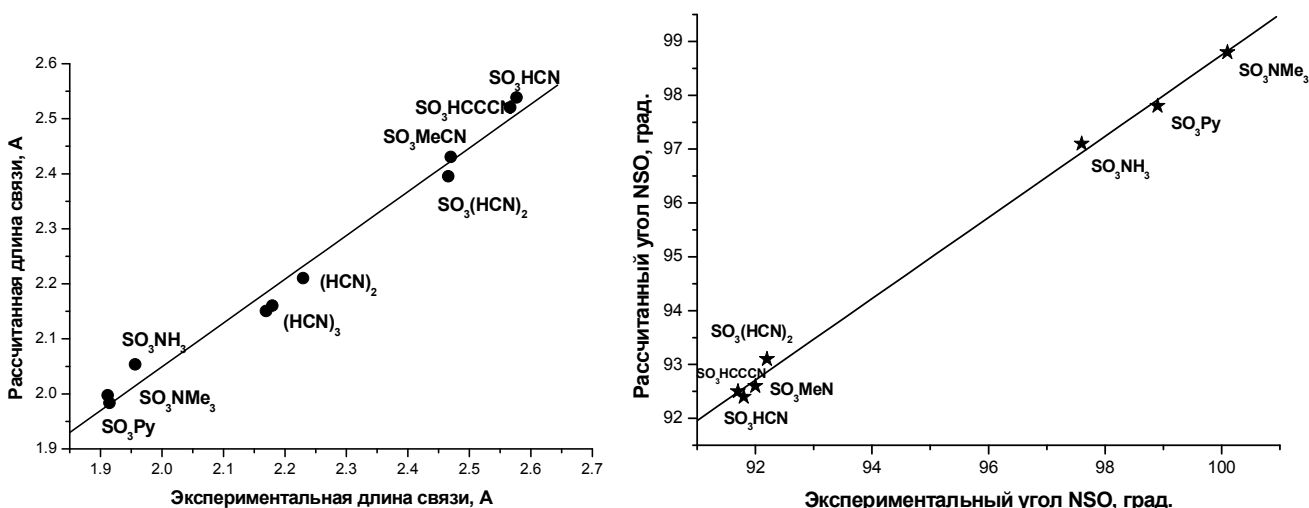


Рис. 2. Корреляции между экспериментальными и вычисленными В3PW91/6-311+G(df,pd) длинами связей и валентными углами NSO в SO₃ комплексах

Можно увидеть, что, используя наш метод расчета, мы получили хорошее согласие между экспериментальными и рассчитанными электрическими дипольными моментами (табл. 1). Межмолекулярные длины связей и электрические дипольные моменты охватывают

1.2. Комплексы галогенов и интергалогенов

Галогены X₂ и интергалогены XY формируют донорно-акцепторные комплексы В-Х₂, и В-ХУ с широким кругом Льюисовских оснований В (рис. 3).

Табл. 2. Экспериментальные и рассчитанные методом VHandHLYP/aug-cc-pVTZ (Å) длины связей XY-В σ-комплексов

Молекула	R _{В-У} ^{эксп.}	R _{В-У} ^{расч.}	R _{Х-У} ^{расч.}
Cl ₂ NH ₃	2.730	2.685	2.024
Cl ₂			1.992
ClFNH ₃	2.376	2.348	1.674
BrClNH ₃	2.627	2.579	2.191
BrCl			2.141
BrFNH ₃		2.402	1.824
Br ₂ NH ₃	2.720	2.670	2.326
ClFMeCN	2.561	2.579	1.634
ClFH ₂ CO	2.523	2.531	1.687
ClFC ₂ H ₃ F	2.719	2.788	1.620
ClFCH ₄	3.278	3.286	1.617
ClFMe ₃	2.09	2.285	1.694
I ₂	2.667**		2.687
ICl	2.321**		2.324
IBr	2.470**		2.472
IClAr	3.576	3.761	2.325
IClCO	3.011	2.960	2.339
IClH ₂ O	2.838	2.766	2.337
IClH ₂ S	3.154	3.126	2.406
IClHCN	2.850	2.759	2.380
IClNH ₃	2.711	2.600	2.396
IClC ₂ H ₂	3.115	3.112	2.388
IClC ₂ H ₄	3.033	2.990	2.406
I ₂ Py	2.31	2.644	2.710
IClPy	2.29	2.519	2.398
IBrPy	2.26	2.571	2.541
I ₂ NMe ₃	2.27	2.660	2.737

**Значения X-У длин связи.

***В+С и В-С значения вращательных констант.

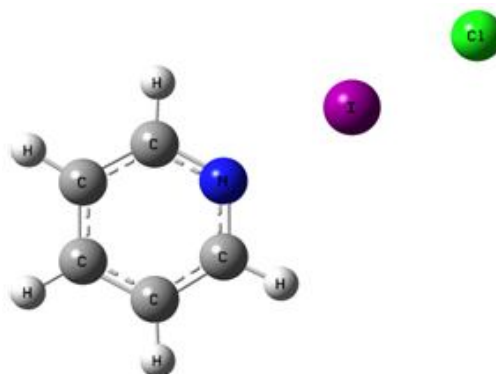


Рис. 3. Оптимизированная структура IClPy на уровне теории VHandHLYP/aug-cc-pVTZ

В своей классификации донорно-акцепторных комплексов Малликен [28, 29] отличал два главных типа: внешние (слабые) комплексы В-ХУ, имеющие только незначительный перенос электронного заряда при образовании комплекса и внутренние (сильные) комплексы [ВХ]⁺-У⁻, в которых есть существенный перенос заряда.

Формирование последнего соединения вообще рассматривается как показатель сильного донорно-акцепторного взаимодействия. В работе [30] предполагалось, что относительные акцепторные силы галогенов по отношению к данному основанию Льюиса В при образовании В-ХУ располагаются в ряд ICl > BrCl > I₂ > Br₂ > Cl₂. Изменяя XY, мы рассматривали изменения в характере В-ХУ взаимодействия в газовой фазе.

Сравнение геометрических параметров, рассчитанных с помощью VHandHLYP/aug-cc-pVTZ уровня теории, с экспериментальными данными группы проф. Легона для комплексов, содержащих молекулы галогенов и интергалогенов, даны в табл. 2.

Анализ полученных результатов ведет к следующей корреляции между всеми рассчитанными и экспериментальными В-У и Х-У длинами связей для изученных комплексов (рис. 4):

$$R(\text{расч.}) = 0.12 + 0.94 R(\text{эксп.}) \quad (r = 0.990; s = 0.04; n = 23) \quad (5)$$

Согласие наблюдаемых и рассчитанных длин связей и 'галоген-галоген', и 'лиганд-галоген' (межмолекулярная), и коэффициент перед R, близкий к единице, являются признаком высокой надежности вычислений на уровне aug-cc-pVTZ теории.

Из табл. 2 видно, что межмолекулярные длины связей, полученные из микроволновой спектроскопии, близки к рассчитанным. Однако, рассчитанные значения для XYPy комплексов далеки от экспериментальных значений, которые были получены рентгеноструктурным анализом.

Очевидно, что точность определения межмолекулярных длин связей в твердом теле – трудный вопрос, и экспериментальные измерения были сделаны достаточно давно [31-33]. Вероятно, что различия с нашими вычислениями могут быть не столь серьезными, как они выглядят.

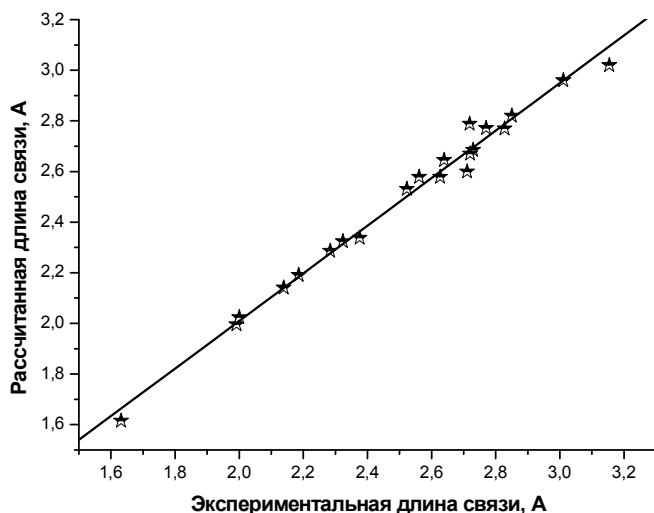


Рис. 4. Корреляция между экспериментальными и вычисленными BHandHLYP/ aug-cc- pVTZ длинами связей XY-B комплексов

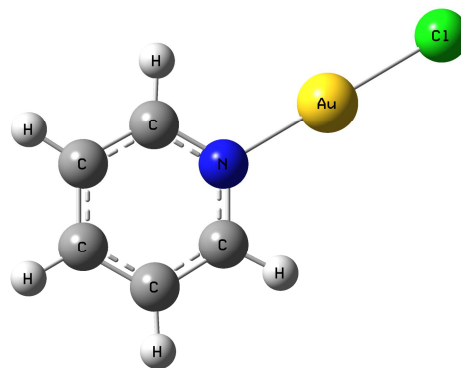


Рис. 5. Оптимизированная структура AuClPy на уровне теории B3LYP/SDD

1.3. Комплексы элементов I группы

Линейная структура хорошо известна для комплексов металлов, и золото(I), медь(I) и серебро(I) формируют большое число таких комплексов (рис. 5).

Табл. 3. Длины связей (Å) в комплексах $HalM-L$, полученные с помощью микроволновой спектроскопии и вычисленные методом B3LYP/SDD для соединений Au и Ag, и методом BHandHLYP/6-311+G(3df,3pd) для соединений Cu

Соединение	$R_{M-X}^{экс.}$	$R_{M-X}^{расч.}$	$R_{M-L}^{экс.}$	$R_{M-L}^{расч.}$
AuF	1.918	1.961		
AuFCO	1.909	1.928	1.847	1.866
AuCl	2.199	2.268		
AuClCO	2.217	2.259	1.884	1.901
AuClAr	2.198	2.261	2.469	2.655
AuClKr	2.210	2.264	2.522	2.657
AuBr	2.318	2.390		
AuBrCO	2.337	2.318	1.892	1.910
AgCl	2.281	2.324		
AgClCO	2.253	2.284	2.013	2.009
AgClAr	2.280	2.313	2.610	2.756
AgBr	2.393	2.436		
AgBrCO	2.373	2.400	2.027	2.022
AgBrAr	2.393	2.427	2.640	2.787
CuF	1.745	1.781		
CuFCO	1.736	1.758	1.764	1.833
CuFAr		1.773	2.220	2.325
CuCl	2.051	2.105		
CuClCO	2.056	2.096	1.796	1.871
CuClAr		2.101	2.270	2.388
CuBr	2.173	2.232		
CuBrCO	2.182	2.225	1.802	1.882
CuBrAr		2.228	2.300	2.410

Рассчитанные длины связей металл-лиганд и металл-хлор для всех $HalM-L$ комплексов представлены в табл. 3 вместе с доступными экспериментальными данными. Хорошо известно, что теория функционала плотности имеет тенденцию занижать силу межатомного взаимодействия в системах такого вида.

Однако в наших расчетах было обнаружено хорошее согласие между теорией (B3LYP) и экспериментом (точные структурные данные для CuCl, CuBr, CuClCO, CuBrCO, AuClCO, AuCl, ArClCO, ArCl в газовой фазе доступны в работах [34-38]). В этих же работах приведены MP2 результаты для некоторых соединений.

Например, рассчитанные методом MP2 значения, сообщенные Антесом и Фортунелли [39] для длины связи Au-Cl в AuClCO равна 2.266 и 2.265 Å соответственно, а длина связи Au-C равна 1.872 и 1.864 Å. MP2 значения аналогичного комплекса серебра AgClCO равны 2.254 Å для Ag-Cl и 1.947 Å для Ag-C связи. Функционал B3LYP, используемый здесь, несколько переоценивает (на 0.03-0.07 Å) длины связей по сравнению с экспериментальными значениями.

Кроме того, данные табл. 3 показывают аномальную тенденцию не только для связи металл-лиганд, что было замечено Антесом [40],

но также для связи металл-хлор. Известно, что самые длинные связи обычно наблюдаются у соединений серебра в 1 группе [41].

Можно предположить, что эта аномальная тенденция может быть частично связана с различной величиной релятивистского эффекта в серии комплексов Cu, Ag, Au [42]. Так как был использован релятивистский эффективный ядерный потенциал, то наиболее важный релятивистский эффект был учтен.

Из табл. 3 также можно увидеть, что в большинстве комплексов длина связи Au-Cl при комплексообразовании возрастает (около 0.02 Å в AuXCO), тогда как длины связей Ag-Cl и Cu-F уменьшаются в соответствующих карбонильных комплексах (AgXCO: -0.02 – -0.03 Å; CuFCO: -0.009 Å).

Только для карбонильных комплексов Cu-Cl и Cu-Br было обнаружено очень маленькое увеличение длины связи Cu-X (Cl: 0.005, Br: 0.009 Å).

Фактически в слабо связанных донорно-акцепторных системах в таких как, MXCO, длина связи M-X ожидаемо увеличивается во всех случаях при комплексообразовании.

Вышеописанные результаты могут быть объяснены только тем, что методы функционала плотности недооценивают донорно-акцепторные взаимодействия (изменение гибридизации атома металла и перераспределение атомных зарядов при комплексообразовании).

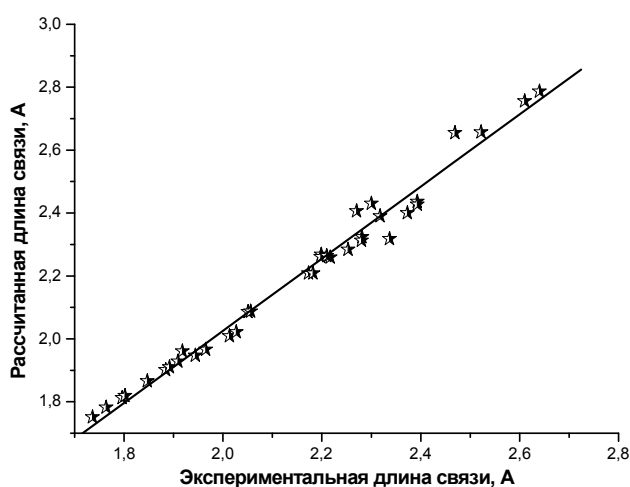


Рис. 6. Корреляция между рассчитанными B3LYP/SDD и экспериментальными длинами связей для соединений Au, Ag и Cu

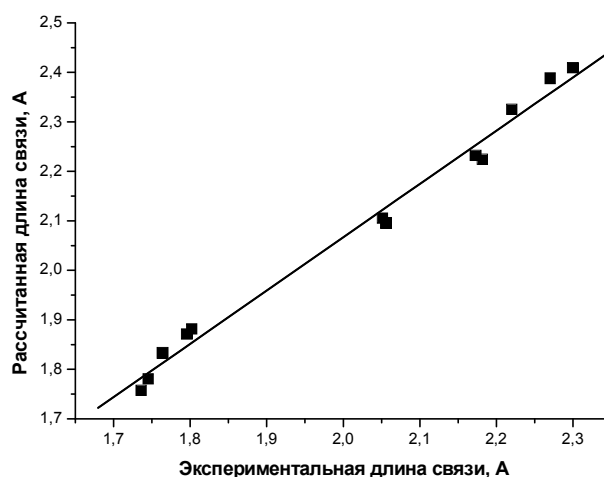


Рис. 7. Корреляция между рассчитанными BHandHLYP/6311+G(3df,3pd) и экспериментальными длинами связей для соединений Cu

Анализ ведет к следующей корреляции между вычисленными и экспериментальными длинами связей для изучаемых соединений:

$$R^{\text{расч.}} = -0.3 + 1.15 R^{\text{эсп.}} \quad (r = 0.990; s = 0.04; n = 23) \quad (6)$$

для соединений Au и Ag (рис. 6) и

$$R^{\text{расч.}} = -0.1 + 1.1 R^{\text{эсп.}} \quad (r = 0.994; s = 0.03; n = 12) \quad (7)$$

для соединений меди (рис. 7).

Необходимо заметить, что эти корреляции действительно для всех исследуемых соединений, что демонстрирует качество выполненных вычислений. Кроме того, для соединений элементов I группы мы использовали новый полноэлектронный базис DGDZVP, разработанный специально для расчетов с использованием функционала плотности. Расчет методом B3LYP/DGDZVP привел к несколько лучшей зависимости длин связей:

$$R^{\text{расч.}} = 0.13 + 0.92 R^{\text{эсп.}} \quad (r = 0.998; s = 0.014; n = 27) \quad (8)$$

2. Колебательные частоты и вращательные постоянные

Мы выполнили сравнение рассчитанных и экспериментальных колебательных ИК-частот S-O и N-S связей в соединениях SO₃, SO₃-N₂, SO₃-CO и SO₃-N(CH₃)₃. Была получена следующая корреляция между экспериментальными и рассчитанными частотами:

$$\omega(\text{эксп.}) = 48 + 0.97 \omega(\text{расч.}) \quad (r = 0.999; s = 9; n = 16) \quad (9)$$

Использование некоторых экспериментальных частот колебаний ряда соединений элементов I группы в ИК спектрах и рассчитанных методом B3LYP/DGDZVP позволило также получить хорошую зависимость:

$$\omega(\text{эксп.}) = 9 + 1.1 \omega(\text{расч.}) \quad (r = 0.990; s = 18; n = 15) \quad (10)$$

Кроме того, используя тот же самый базис мы рассчитали некоторые известные комплексы пятихлористой сурьмы с органическими лигандами и провели сравнение валентных и деформационных колебаний ИК-частот:

$$\omega(\text{эксп.}) = 16 + 0.98 \omega(\text{расч.}) \quad (r = 0.999; s = 17; n = 28) \quad (11)$$

Видно, что используемый полноэлектронный базис DGDZVP позволяет с хорошей точностью оценивать частоты колебаний практически для всех видов комплексов.

Колебательные частоты X-Y и N-I связей для комплексов XY₂ и I₂NMe₃ представлены в табл. 4. Экспериментальные данные были взяты из работы [31, 32]. Была получена следующая корреляция между экспериментальными и рассчитанными частотами:

$$\omega(\text{эксп.}) = 32 + 0.9 \omega(\text{расч.}) \quad (r = 0.980; s = 16; n = 11) \quad (12)$$

Табл. 4. Сравнение экспериментальных колебательных частот (ω), в см⁻¹, для изолированных молекул XY₂ комплексов с вычисленными B3LYP/6-311G(d) методом

Молекула	Эксп. (X-Y)	Расч. (X-Y)	Эксп. (N-I)	Расч. (N-I)
I ₂	215	209		
ICl	384	363		
IBr	268	257		
I ₂ Py	184	177	118	96
IClPy	274	303	147	125
IBrPy	205	217	134	111
I ₂ NMe ₃	205	188	145	113

Использование базиса DGDZVP позволило получить корреляционную зависимость для обеих групп комплексов галогенов и оксида серы одновременно:

$$\omega(\text{эксп.}) = 9.1 + 1.04 \omega(\text{расч.}) \quad (r = 0.998; s = 20; n = 24) \quad (13)$$

Важно обратить внимание на то, что во всех случаях корреляции действительны для всех изученных комплексов, несмотря на различные лиганды, и что стандартное отклонение меньше, чем 2%.

Кроме того, из табл. 5 следует, что в ряду XY комплексов наблюдается замечательное согласие между экспериментальными и рассчитанными значениями вращательных констант (B₀), и усредненная ошибка меньше, чем 4%:

$$B_0(\text{расч.}) = 10.7 + 0.99 B_0(\text{эксп.}) \quad (r = 0.9999; s = 34; n = 22) \quad (14)$$

Подобная зависимость (табл. 7) получена также и для SO₃ комплексов со средней ошибкой менее чем 3%:

$$B_0(\text{расч.}) = -38 + 1.05 B_0(\text{эксп.}) \quad (r = 0.9999; s = 14; n = 7) \quad (15)$$

Из табл. 6 видно, что рассчитанные значения констант вращения (B₀) для комплексов металлов немного занижены, но корреляция между экспериментальными и рассчитанными значениями вполне удовлетворительная (рис. 8):

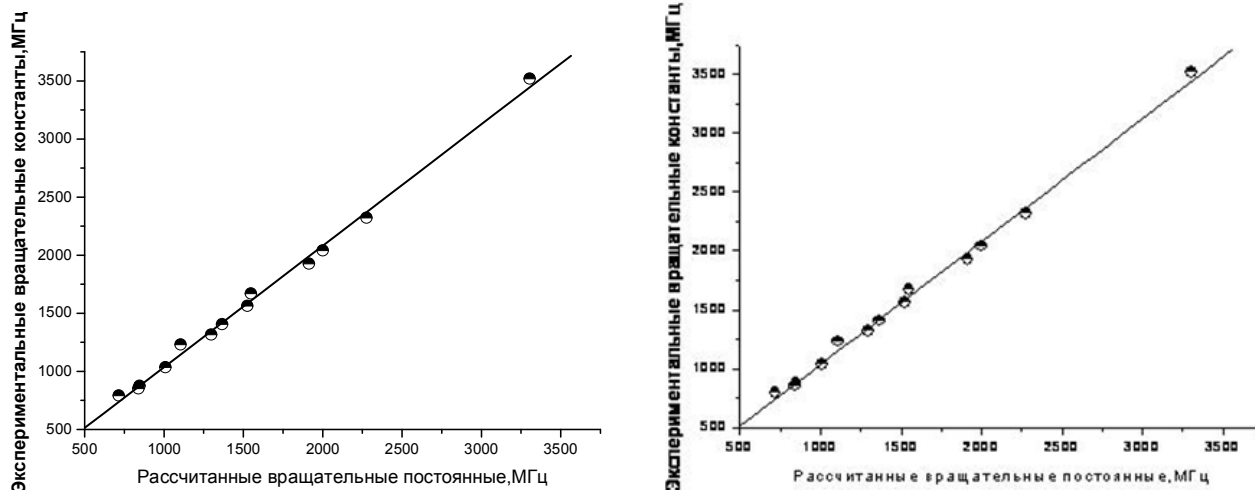
$$B_0(\text{расч.}) = 15.1 + 0.95 B_0(\text{эксп.}) \quad (r = 0.998; s = 49; n = 13) \quad (16)$$

Табл. 5. Экспериментальные и рассчитанные методом BHandHLYP/aug-cc-pVTZ (Å) вращательные константы (МГц) XY-B π-комплексов

Молекула	$B_0^{\text{расч.}}$	$B_0^{\text{эсп.}}$	Молекула	$B_0^{\text{расч.}}$	$B_0^{\text{эсп.}}$
Cl ₂ NH ₃	1895	1890	IClAr	692	743
Cl ₂	7257	7288	IClCO	903	888
ClFNH ₃	3316	3328	IClH ₂ O	1545	1517
				1532	1511
BrClNH ₃	1801	1815	IClH ₂ S	1993	1925
				0.5	0.5
BrCl	4551	4559	IClHCN	987	972
ClFMeCN	919	919	IClNH ₃	1608	1604
ClFH ₂ CO	1835	1909	IClC ₂ H ₂	35780	35611
	1914	2000		1142	1146
				1107	1109
ClFNMe ₃	1311	1393	IClC ₂ H ₄	25091	24915
				1137	1127
				1104	1093
ICl	3412	3414			
	3412	3398			

Табл. 6. Экспериментальные и рассчитанные B3LYP/SDD вращательные константы (МГц) для комплексов галогенидов металлов

Соединение	$B_0(\text{эсп.})$	$B_0(\text{расч.})$	Соединение	$B_0(\text{эсп.})$	$B_0(\text{расч.})$
AuCl	3519	3306	CuFCO	2320	2278
AuBr	1669	1549	CuClCO	1563	1527
AuClAr	1230	1106	CuBrCO	1034	1011
AuClKr	791	716	AgFCO	1926	1915
AuClCO	1404	1367	AgClCO	1316	1299
AuFCO	2040	2002	ArBrCO	852	840
AuBrCO	874	848			

**Рис. 8.** Корреляция между экспериментальными и рассчитанными методами B3LYP/SDD и B3LYP/DGDZVP вращательными константами для комплексов галогенидов металлов

Использование DGDZVP базиса привело к меньшему стандартному отклонению:

$$B_0(\text{расч.}) = -1.3 + 1.05 B_0(\text{эсп.}) \quad (r = 0.999; s = 37; n = 13) \quad (17)$$

Полученные оптимизированные структуры позволили нам провести расчеты ККВ атомов металлов, галогенов и азота для ряда комплексов в рамках настоящего исследования.

3. Результаты расчетов параметров ядерного квадрупольного взаимодействия

Вращательный спектр химических соединений позволяет получить сверхтонкую структуру, как результат взаимодействий между электрическим квадрупольным моментом ядер и

ГЭП [43]. Также можно получить константы ККВ из данных ЯКР и мессбауэровской спектроскопии. Если происходит какое-либо значительное изменение в электронной структуре, например образование новой химической связи, эти изменения будут отражаться через ГЭП на квадрупольных ядрах, а также в их константах ККВ.

Преимущество в исследовании В-XY, где X и Y – F, Cl, Br или I, относительно комплексов SO₃ состоит в том, что атомы Cl, Br и I имеют квадрупольные ядра, и поэтому вращательные спектры частиц с этими атомами показывают ядерную квадрупольную сверхтонкую структуру. Анализ сверхтонкой структуры ведет к ГЭП на каждом ядре галогена и через сравнение ГЭП в комплексе и свободном галогене мы приходим к изменениям в степени перераспределения электрического заряда, которое сопровождает формирование комплекса.

Фактически, значения межмолекулярного электронного переноса Δq(B-X) и внутримолекулярного электронного переноса Δq(X-Y) были оценены на основании применения простой модели Дейли-Таунса к экспериментальным ККВ [44]. После этого можно сделать вывод о типе (внешний или внутренний) комплекса.

Спектроскопические свойства, полученные с помощью сверхзвуковой струи, когда смесь двух компонентов В и А на аргоновом носителе расширяются через крошечное отверстие в вакуум, относятся к изолированной молекуле и поэтому наиболее соответствуют для сравнения с результатами неэмпирических вычислений высокого уровня.

Изменения ККВ галогенов ICl, ClF, F₂, Cl₂, BrCl, BrF, и Br₂, вызванные вводом основания В до его равновесного положения в В-XY, представляют специфический интерес, потому что через константы квадрупольного взаимодействия в комплексе легко вычисляются градиенты электрического поля на ядрах, к которым они относятся.

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений ККВ в комплексах галогенов с аминами было выполнено в работе [45] и в ряде работ Карпфеном [46-49]. Было показано, что применение диффузных и поляризационных функций приводит к хорошему согласию экспериментальных и рассчитанных свойств, таких как длина связи, ККВ и энергия связи.

Приблизительно в то же самое время использовалось приближение ZORA для оценки ГЭП и, следовательно, констант ядерного квадрупольного взаимодействия в некоторых молекулах с заполненной оболочкой [50]. В частности, использование этого приближения для двухатомных галогенидов дает результаты, которые находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Микроволновые спектры MX-L (M = Au, Ag, Cu; X = Cl, Br; L = лиганд) комплексов и ККВ для ядер Cu, Au, Cl и Br изученных комплексов были представлены проф. Герри с соавторами [34-38].

Таким образом, основой расчета ККВ молекул, содержащих большое число квадрупольных ядер, явилось наличие значительного числа экспериментальных исследований микроволновых спектров.

3.1. Комплексы SO₃

Мы провели вычисления ККВ азота и получили корреляцию между экспериментальными [24-27] и рассчитанными ККВ для SO₃ комплексов (рис. 9):

$$e^2Q_{zz}^N(\text{расч.}) = -0.09 + 1.05e^2Q_{zz}^N(\text{эксп.}) \quad (r = 0.989; s = 0.2; n = 18) \quad (18)$$

Сравнение значений ККВ, рассчитанных в базисном наборе 6-311+G(df,pd) и с использованием АФП пакета с экспериментальными данными для комплексов SO₃ показало, что величины констант квадрупольного взаимодействия азота завышены для обоих методов расчета (табл. 7). Корреляционная зависимость между рассчитанными АФП и экспериментальными ККВ азота выражается как:

$$e^2Q_{zz}^N(\text{расч.}) = -0.05 + 0.96 e^2Q_{zz}^N(\text{эксп.}) \quad (r = 0.970; s = 0.3; n = 11) \quad (19)$$

И коэффициент корреляции, и стандартное отклонение показывают, что последняя корреляция (с использованием АФП расчетов) несколько хуже.

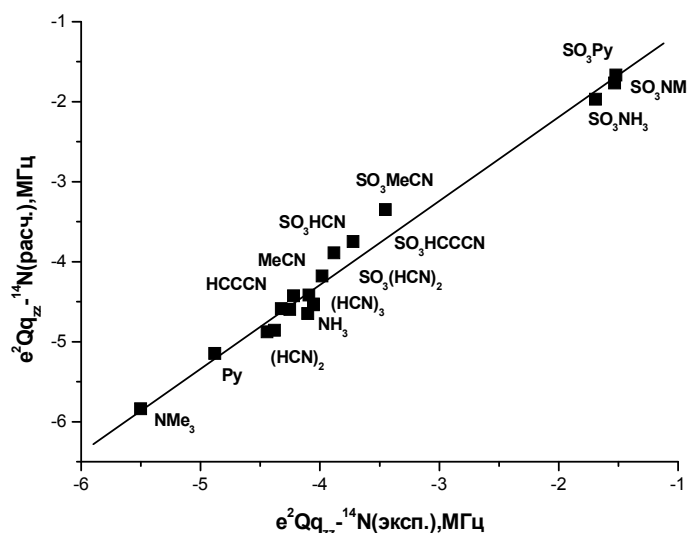


Рис. 9. Корреляция между экспериментальными и вычисленными ВЗРW91/6311+G(df,pd) значениями ККВ азота в SO₃ комплексах

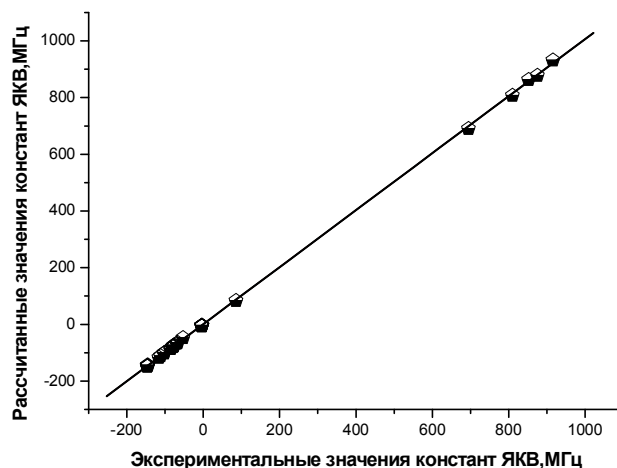


Рис. 10. Корреляция между экспериментальными и вычисленными BHandHLYP/aug-cc-pVTZ значениями ККВ XY-B (XY, B = Cl, Br, N) комплексов

Табл. 7. Физические свойства комплексов SO₃

Частица	$e^2Qq_{zz}^N$, МГц			Константы вращения, МГц	
	Эксп.	Гаусс.	АФП	эксп.	теор.
H ₃ N·SO ₃	-1.69 (-4.09)	-1.97 (4.42)	-1.85 (-4.43)	4378	4189
(CH ₃) ₃ N·SO ₃	-1.53 (-5.50)	-1.77 (5.84)	-1.85 (-5.73)	1633	1585
HCN·SO ₃	-3.98 (-4.02)	-4.18 (-4.93)	-3.68 (-4.37)	409	445
Py·SO ₃	-1.52 (-4.88)	-1.67 (-5.15)	-1.43 (-4.82)	856 747	833 730
CH ₃ CN·SO ₃	-3.45 (-4.22)	-3.35 (-4.43)	-2.82 (-3.86)	1016	1038
HCCCN·SO ₃	-3.72 (-4.32)	-3.75 (-4.59)	-3.25 (-4.02)	655	665
(HCN) ₂ ·SO ₃	-3.88 (-4.10)	-3.89 (-4.65)	-3.39 (-4.11)	409	419
(HCN) ₃	-4.05	-4.54			
	-4.25	-4.60			
	-4.44	-4.88	-4.34		
	-4.38	-4.86			

В скобках приведены значения ККВ в основаниях.

3.2. Комплексы галогенов и интергалогенов

Из табл. 8 мы видим, что рассчитанные и экспериментальные значения ККВ галогенов и азота практически совпадают, и существует хорошая корреляция между экспериментальными [51-59, 43] и рассчитанными значениями ККВ в комплексах галогенидов и интергалогенидов (рис. 10, уравнение 20):

$$e^2Qq \text{ (расч.)} = 0.7 + 1.005 e^2Qq \text{ (эксп.)} \quad (r = 0.9999; s = 3.4; n = 35) \quad (20)$$

Должно быть указано, что корреляция экспериментальных (вращательная спектроскопия) и теоретических значений, обозначенная уравнением (20), сохраняется для всех трех взаимодействующих ядер ¹⁴N, ³⁵Cl, и ⁷⁹Br. Интересен тот факт, что единственное экспери-

ментальное значение ^{35}Cl -ККВ в ICIPy комплексе, полученное ЯКР, значительно отличается от рассчитанного значения, как и геометрические параметры.

Табл. 8. Экспериментальные и рассчитанные методом VHandHLYP/aug-cc-pVTZ ККВ XY-В $\pi\sigma$ -комплексов (МГц)

Молекула	e^2Qq		Молекула	e^2Qq	
	расч. Cl, Br, I, N	экс. Cl, Br, I, N		расч. Cl, Br, I, N	экс. Cl, Br, I, N
Cl ₂ NH ₃	-116.52	-115.78	IBr	699	697
	-100.00	-101.79		-2783	-2731
Cl ₂	-110.96	-111.79	IClAr	-85.27	-84.14
				-2958	-2900
ClFNH ₃	-146.95	-145.88	IClCO	-78.82	-79.84
				-2938	-2954
BrClNH ₃	932.4	915.55	IClH ₂ O	-76.81	-78.17
	-84.2	-86.05		-3022	-3032
BrCl	878.5	875.3	IClH ₂ S	-74.22	-76.06
	-101.02	-102.5		-2890	-2900
BrFNH ₃	1098		IClHCN	-4.95	-4.01(0)
				-76.19	-77.04
				-3044	-3031
Br ₂ NH ₃	863.0	852.5	IClNH ₃	-3.36(0)	-2.99(0)
	690.6	695.3		-67.00	-68.93
				-2980	-3073
ClFCH ₃ CN	-4.53	-3.75	IClC ₂ H ₂	-78.99	-77.93
	-147.28	-146.68		-2925	-2959
ClFH ₂ CO	-147.8	-145.9	IClC ₂ H ₄	-72.88	-76.42
				-2867	-2969
ClFC ₂ H ₃ F	-144.4	-144.43	I ₂ Py	-4.52(0.35)	-2.58(0.28)
				-1509	-1370
				-2634	-2634
ClFCH ₄	-143.79	-142.48	IClPy	-3.85(0.44)	-1.80(0.19)
				-63.70	-42.3
				-3003	-3095
ClFN(CH ₃) ₃	-4.16	-3.10(0)	IBrPy	-4.01(0.45)	-1.91(0.20)
	-142.5	-136.29		532	-
I ₂	-2475*	-2157	I ₂ N(CH ₃) ₃	-2872	-2971
				-4.42(0)	-3.2(0)
				-1854	-1261
ICl	-85.75	-85.88			
	-2953	-2928			

* Значения констант ККВ для ядер йода вычислены в базисном наборе DGDZVP. Параметры асимметрии для ядер азота даны в скобках.

Это можно объяснить, например, погрешностью экспериментального определения [60]. Также мы получили корреляцию ККВ атомов йода комплексов ICIL в базисном наборе DGDZVP:

$$e^2Qq(\text{экс.}) = 1600 + 1.55 e^2Qq(\text{расч.}) \quad (r = 0.983; s = 75; n = 17) \quad (21)$$

ККВ некоторых соединений галогенов были также вычислены с использованием АФП программы, и эти результаты приведены в табл. 9.

Сравнение констант ККВ, рассчитанных в aug-cc-pVTZ базисном наборе и с использованием АФП пакета, с экспериментальными данными для этих соединений показало, что значения ККВ для азота были завышены для обоих методов вычисления (табл. 8, 9), как и для комплексов триоксида серы. Aug-cc-pVTZ базисный набор хорошо воспроизводит ККВ галогенов, а 3-21G* базис занижает их для йода. Программа АФП наоборот, завышает ККВ для йода. Однако, рассчитанные нами с использованием псевдопотенциала (SDD) значения ККВ для атомов йода, были близки к нулю, как для ядер тяжелых металлов [61].

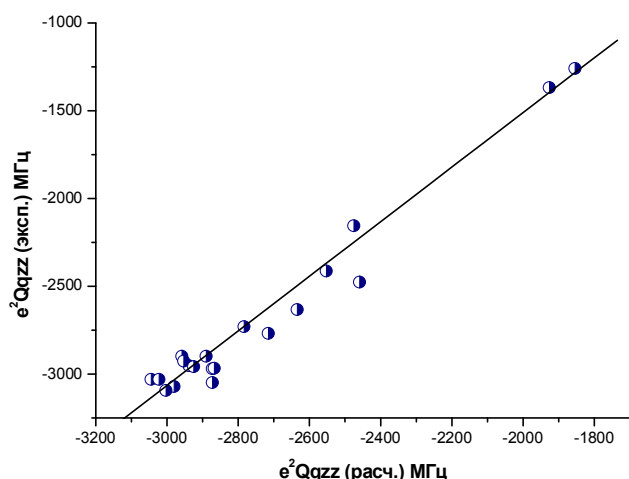


Рис. 11. Корреляция между экспериментальными и рассчитанными значениями ККВ атомов йода методом B3LYP/DGDZVP

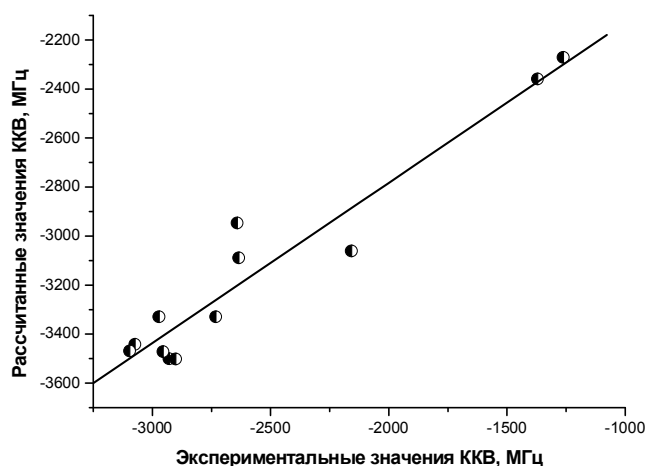


Рис. 12. Корреляция между экспериментальными и вычисленными с приближением ZORA в АФП значениями ККВ атомов йода

Табл. 9. Экспериментальные и вычисленные с помощью АФП значения ККВ (МГц)

Соединение	Ядро	$e^2Qq_{Cl, Br, I, N}^{расч.}$	$e^2Qq_{Cl, Br, I, N}^{эксп.}$
I ₂	¹²⁷ I	-3062	-2157
I ₂ NMe ₃	¹²⁷ I	-2272	-1261
I ₂ Py	¹²⁷ I (связ.)	-2948	-2641
	¹⁴ N	-3.78	-3.2(0)*
	¹²⁷ I	-2360	-1370
ICl	¹²⁷ I (связ.)	-3099	-2634
	¹⁴ N	-3.234(0.16)	-2.58(0.28)
	³⁵ Cl	-91.00	-85.88
IClAg	¹²⁷ I	-3502	-2928
	³⁵ Cl	-90.36	-84.14
IClCO	¹²⁷ I	-3503	-2900
	³⁵ Cl	-83.50	-79.84
IClNH ₃	¹²⁷ I	-3473	-2954
	³⁵ Cl	-71.80	-68.93
	¹²⁷ I	-3443	-3073
IClPy	¹⁴ N	-3.06(0.02)	-2.99(0)
	³⁵ Cl	-68.97	-42.3
	¹²⁷ I	-3470	-3095
IBr	¹⁴ N	-2.88(0.11)	-1.80(0.19)
	⁷⁹ Br	787	697
IBrPy	¹²⁷ I	-3330	-2731
	⁷⁹ Br	599	-
	¹²⁷ I	-3330	-2971
	¹⁴ N	-3.04(0.14)	-1.91(0.20)

* Параметр асимметрии для ядер атома азота дан в скобках.

Очевидно, это происходит из-за поляризации внутренних, заполненных орбиталей (эффект Штернхаймера) [62].

В этом случае электростатический потенциал около квадрупольных ядер нарушает сферическую симметрию закрытой оболочки и вызывает квадрупольный момент во внутреннем электронном слое. Взаимодействие между валентными электронами и этим вызванным квадрупольным моментом приводит к изменению ККВ. Кроме того, в градиент электрического поля вблизи ядра вносит вклад эффект валентных электронов.

Релятивистские псевдопотенциалы, применяемые в Gaussian, не очень хорошо воспроизводят эффект внутренних занятых орбиталей. Из наших расчетов, можно сделать вывод, что

ККВ сильно зависят от качества используемого базисного набора и учета остовных электронов.

С другой стороны, использование полноэлектронного базисного набора DGDZVP (21) и приближения ZORA в АФП (22) дает приемлемые значения ККВ для ядер йода, и по сравнению между собой и с экспериментальными данными (табл. 8, 9). Отношение между рассчитанными АФП и экспериментальными ККВ йода (рис. 12) выглядит следующим образом:

$$e^2Qq = -1475 + 0.65 e^2Qq \quad (r = 0.961; s = 125; n = 12) \quad (22)$$

Необходимо здесь отметить, что для атома йода применение базисного набора DGDZVP дает существенно лучшие результаты, чем приближение ZORA, что, по-видимому, связано с лучшим учетом остовных электронов.

3.3. Комплексы металлов

Для таких комплексов были предложены две различные схемы связывания [63]. Ион M^+ формально имеет оболочку nd^{10} , и простое объяснение предполагает донирование от лигандов на свободные $6s$ и $6p_z$ орбитали атома металла (ось z лежит вдоль оси связи хлор-металл-лиганд).

В альтернативной схеме, включающей образование двух sd_{z^2} гибридных орбиталей (одной пустой и одной заполненной), предполагается, что занятая гибридная орбиталь лежит в плоскости xy , а донирование имеет место в пустую гибридную орбиталь, расположенную вдоль оси z .

Эти две схемы предсказывают различные тенденции для квадрупольных расщеплений золота: первая предсказывает зарядовое донирование на p_z орбиталь сферического иона d^{10} , дающее увеличение квадрупольного расщепления с увеличением σ -донорной силы лиганда.

Вторая модель подразумевает донирование от лиганда на sd_{z^2} гибридную орбиталь и как следствие уменьшение квадрупольного расщепления с увеличением σ -донорной силы лиганда. В обеих моделях σ донирование может происходить от d_{xy} и d_{yz} орбиталей.

К сожалению, интерпретация ККВ в комплексах трудна для частиц, содержащих переходные металлы, особенно для тяжелых металлов, таких как Au, Ag и Cu. Значения ККВ для ^{35}Cl , ^{79}Br , ^{63}Cu , ^{197}Au в MXL комплексах были сообщены и обсуждены ранее [35, 36]. В основном мы были заинтересованы изменениями значений ККВ меди, хлора и брома при комплексообразовании. Можно предполагать, что эти изменения будут достаточно большими, так как ГЭП очень чувствителен даже к небольшим изменениям в электронной плотности вокруг центра металл-лиганд.

Антес и другие [41] установили, что ГЭП атома Cl в металл-карбонильных комплексах элементов I группы наиболее чувствителен к изменениям в молекулярном окружении и даже правильно предсказывает тенденцию в стабильности связи металл-лиганд. Хотя согласие с экспериментом было замечательным для AuClCO и CuClCO комплексов, оно было достаточно слабым для мономеров, поэтому согласие для комплексов может быть отчасти случайным.

Табл. 10, 11 содержат константы ККВ ^{35}Cl и ^{79}Br для ряда частиц Au(I), Ag(I), Cu(I).

Константы ККВ ядер галогена некоторых связанных систем, которые были получены на основании спектров ЯКР в твердом теле, также включены в табл. 10. Аналогично исследованиям Антеса, теоретически полученные константы ККВ галогенов находятся в большем согласии с экспериментальными в случае карбонильных комплексов по сравнению со свободным акцептором. Возможно, это связано с более значительным отклонением длин связей металл-галоген в акцепторах, чем в карбонильных комплексах.

Для комплексов всех трех металлов величины констант взаимодействия значительно уменьшаются при комплексообразовании, что соотносится с электронным донированием от лиганда, например CO, к MX фрагменту акцептора.

Для карбонильных комплексов изменение значительно больше, чем для комплексов благородных газов, хотя меньше, чем для MX_2^- . Эти тенденции хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Табл. 10. Экспериментальные (ЯКР и микроволновая спектроскопия) и рассчитанные V3LYP/SDD методом ККВ для соединений Au и Ag (МГц)

Соединение	e^2Qq ^{35}Cl , ^{79}Br ,		Соединение	e^2Qq ^{35}Cl , ^{79}Br ,	
	эксп.	расч.		эксп.	расч.
AuCl	-61.99	-62.36	AuClPO(CH ₃) ₃	29.4*	33.3
AuClAr	54.05	57.19	AuClS(CH ₃) ₂	34.0*	40.0
AuClKr	52.01	54.09	AuClPy	35.4*	41.3
AuClCO	-36.39	-36.23	AuI	-1708	-1535
AuCl ₂ ⁻	-35.0	-34.61	AgCl	-36.45	-40
AuBr	492.3	483.0	AgClAr	34.48	38.84
AuBrAr	428.5	443.0	AgClCO	-28.15	-28.9
AuBrCO	285.1	284.4	AgCl ₂ ⁻	-16.7	-24.3
AuBr ₂ ⁻	202.3	263.0	AgBr	297.1	324.8
AuClP(CH ₃) ₃	28.7*	33.5	AgBrAr	278.9	308.8
AuClPPh ₃	30.74*	37.64	AgBrCO	223.9	230.7

* данные ЯКР при нулевом параметре асимметрии.

Табл. 11. Экспериментальные (ЯКР и микроволновая спектроскопия) и рассчитанные ККВ (МГц) методом VHandHLYP/6-311+G(3df,3pd) для соединений Cu

Соединение	e^2Qq ^{35}Cl , ^{79}Br		e^2Qq ^{63}Cu	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.
CuCl	-32.1	-27.8	16.2	10.1
CuClAr	-28.0	-24.9	33.2	17.0
CuClCO	-21.5	-19.1	70.8	41.4
CuCl ₂ ⁻	-19.3	-16.6	61.4	34.9
CuBr	261.2	258	12.8	7.8
CuBrAr	225.6	232	29.9	15.2
CuBrCO	171.6	179	67.5	39.6
CuBr ₂ ⁻	152.8	147	57.7	33.3
CuF			22.0	17.4
CuFAr			38.1	21.9
CuFCO			75.4	45.9

Теоретически полученные и экспериментальные константы ЯКР- ^{35}Cl для AuClP(CH₃)₃, AuClPPh₃, AuClPO(CH₃)₃, AuClPy, AuClS(CH₃)₂ комплексов представлены в табл. 10.

В этом случае согласие несколько хуже, так как ЯКР-спектры чувствительны к межмолекулярному взаимодействию в твердых телах. Тем не менее, общая тенденция изменения значений частот ЯКР та же самая.

На основании этих результатов были получены следующие корреляции между экспериментальными (микроволновая спектроскопия [34-38] и ЯКР [64]) и вычисленными ККВ для всех атомов галогенов:

$$e^2Qq(\text{расч.}) = 0.1 + 1.03 e^2Qq(\text{эксп.}) \quad (r = 0.999; \text{sd} = 10; n = 20) \quad (23)$$

для соединений Au и Ag (рис. 13) и

$$e^2Qq^X(\text{расч.}) = 3.0 + 0.99 e^2Qq^X(\text{эксп.}) \quad (r = 0.999; \text{sd} = 5; n = 8) \quad (24)$$

$$e^2Qq^{\text{Cu}}(\text{расч.}) = 0.3 + 0.6 e^2Qq^{\text{Cu}}(\text{эксп.}) \quad (r = 0.990; \text{sd} = 2; n = 11) \quad (25)$$

для соединений меди (рис. 14).

Важно заметить, что такие корреляции справедливы для всех комплексов металлов, рассчитанных одним и тем же методом.

Вычисленные величины ЯКВ для атомов золота, полученные из наших вычислений методом V3LYP/SDD, как и для атомов йода в соединениях, были близки к нулю и поэтому не показаны.

Практически нулевые вычисленные величины ККВ также объясняются поляризацией внутренних заполненных орбиталей [63].

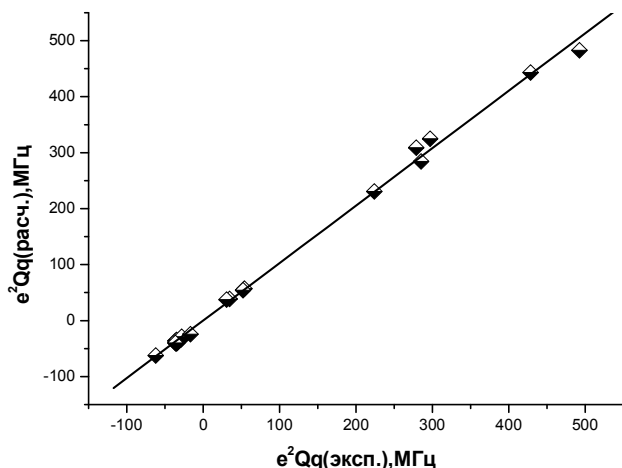


Рис. 13. Корреляция между экспериментальными и вычисленными B3LYP/SDD ККВ ^{35}Cl , ^{79}Br для соединений Au, Ag и Cu

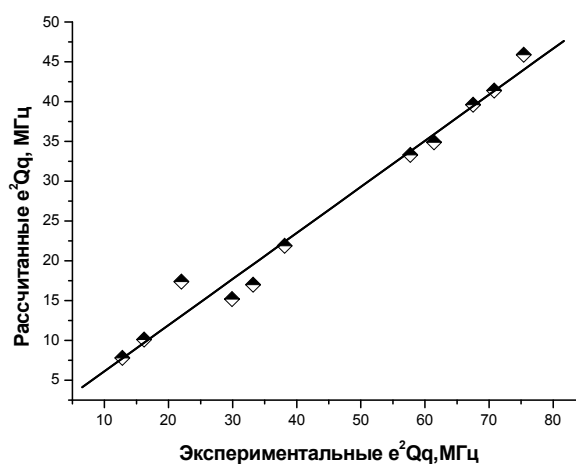


Рис. 14. Корреляция между экспериментальными и вычисленными BHandHLYP/6-311+G(3df,3pd) ККВ ^{63}Cu для соединений меди

Влияние фактора Штенхаймера особенно важно для ионных кристаллов, то есть для соединений с большой степенью ионности связи.

Для исследуемых комплексов мы наблюдали значительную ионность всех донорно-акцепторных и металл-лиганд связей до 80%, полученную из расчетов методом натуральных орбиталей связи. Релятивистский псевдопотенциал возможно не воспроизводит достаточно хорошо эффект внутренних заполненных орбиталей. Из наших вычислений можно сделать вывод, что ККВ сильно зависит от качества используемого базисного набора и уровня обработки остова. В это же время использование расширенных полноэлектронных базисных наборов для соединений меди дает приемлемые величины ККВ, сравнимые с экспериментальными данными (табл. 11, уравнение 25).

Величины ККВ ядер галогенов и золота из АФП вычислений представлены в таблице 12. Комплексообразование обуславливает основные изменения в константах ККВ Au.

Эти изменения являются показателями образования новых химических связей, даже когда лигандами являются благородные газы [34].

Когда в качестве лиганда выступает карбонил CO, изменения в ККВ металла намного больше и даже превосходят изменения для ионов AuX_2^- , что нехарактерно для порядка изменения ККВ галогенов в этих же комплексах. Подобная тенденция для центрального атома наблюдалась и в комплексах меди (табл. 11). Это может быть объяснено обратным донированием от металла к лиганду, что будет подробно рассмотрено ниже. Из наших данных видно, что согласие между экспериментальными и вычисленными величинами ККВ галогенов в приближении ZORA (рис. 15) немного хуже, чем при расчете B3LYP/SDD уровня (уравнение 23):

$$e^2Qq^X(\text{расч.}) = 24 + 1.02 e^2Qq^X(\text{эксп.}) \quad (r = 0.999; s = 33; n = 10) \quad (26)$$

Сравнение между нерелятивистскими и ZORA результатами ККВ галогенов (табл. 12) показывает, что релятивистские эффекты важны для градиента электрического поля галогена вследствие большого релятивистского изменения в электронной плотности молекулы [41].

Кроме того, особенно важно, что вычисленные ККВ ядер золота с использованием программы АФП в отличие от B3LYP/SDD вычислений близки к экспериментальным данным (табл. 12):

$$e^2Qq^{\text{Au}}(\text{расч.}) = 239 + 0.7 e^2Qq^{\text{Au}}(\text{эксп.}) \quad (r = 0.979; s = 67; n = 13) \quad (27)$$

для результатов ZORA и

$$e^2Qq^{\text{Au}}(\text{расч.}) = 68 + 0.5 e^2Qq^{\text{Au}}(\text{эксп.}) \quad (r = 0.987; s = 36; n = 13) \quad (28)$$

Табл. 12. Экспериментальные (микроволновая спектроскопия) и вычисленные методом OPTX/TZP ККВ (МГц) для соединений Au

Соединение	$e^2Qq, ^{197}\text{Au}$			$e^2Qq, ^{35}\text{Cl}, ^{79}\text{Br}, ^{127}\text{I}$		
	эксп.	нерелят. расчеты	ZORA	эксп.	ZORA	нерелят. расчеты
AuF	-53	-151	248	-	-	-
AuFAr	-333	-229	109	-	-	-
AuFCO	-1006	-625	-552	-	-	-
AuCl	9.6	-86	209	-61.99	-59.5	-31.9
AuClAr	-260	-167	95	-54.05	-54.8	-30.1
AuClKr	-250	-213	16	-52.01	-52.6	-29.1
AuCl ₂ ⁻	-765	-437	-300	-35.0	-35.6	-21.2
AuClCO	-1026	-602	-574	-36.39	-34.5	-19.4
AuBr	37	-63	200	492.3	535	298.5
AuBrAr	-217	-140	106	428.5	490	278.2
AuBr ₂ ⁻	-790	-406	-282	202.3	301	185.3
AuBrCO	-999	-578	-554	285.1	304	178.0
AuI	78	-32	188	-1708	-1710	-919

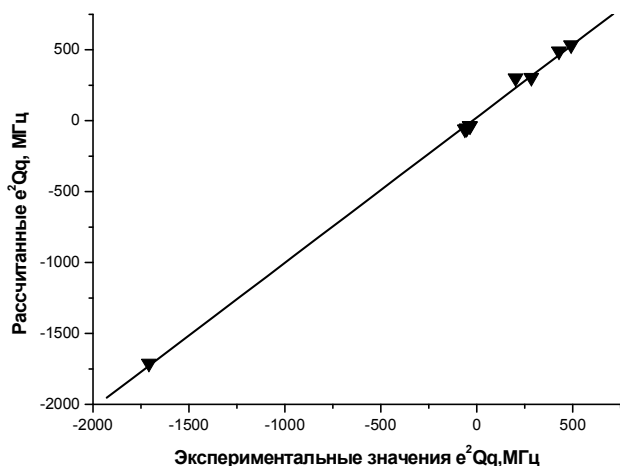


Рис 15. Корреляция между экспериментальными и рассчитанными OPTX/TZP(ZORA) ККВ ^{35}Cl , ^{79}Br и ^{127}I для соединений Au

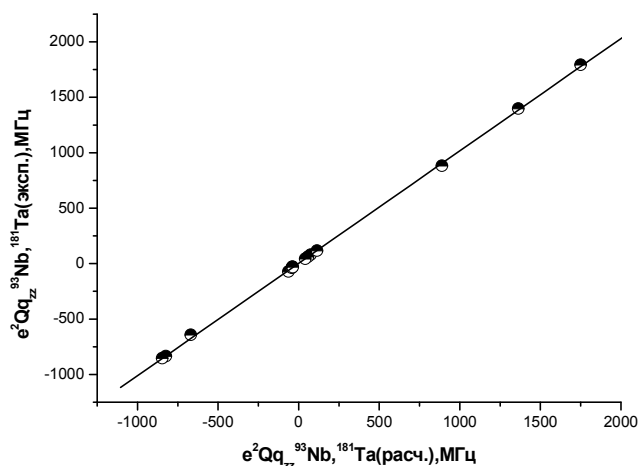


Рис 16. Зависимость между экспериментальными и рассчитанными методом OPTX(ZORA) константами квадрупольного взаимодействия ^{93}Nb и ^{181}Ta ЯКР для соединений ниобия и тантала

для нерелятивистского базисного набора. Возможно не очень высокое качество этих корреляций (большое стандартное отклонение) происходит из-за большой чувствительности градиента электрического поля к размеру базисного набора, особенно в области ядра [65], и к обменно-корреляционному потенциалу [66].

В то же время использование приближения ZORA в АФП дает близкие значения ККВ атомов металлов (Sb, Nb, Ta) по сравнению с экспериментальными данными (Таблица 13). С использованием подхода ZORA были обнаружены хорошие корреляции между рассчитанными и экспериментальными константами ЯКВ для комплексов, содержащих атомы сурьмы, ниобия и тантала:

$$e^2Qq_{zz}^{\text{Nb,Ta}}(\text{эксп.}) = 2.9 + 1.01e^2Qq_{zz}^{\text{Nb,Ta}}(\text{расч.}) \quad (r = 0.9999; s = 13; n = 14) \quad (29)$$

$$e^2Qq_{zz}^{\text{Sb}}(\text{эксп.}) = -3.2 + 1.7e^2Qq_{zz}^{\text{Sb}}(\text{расч.}) \quad (r = 0.994; s = 20; n = 6) \quad (30)$$

Корреляция для атомов ниобия и тантала включает в себя хлорсодержащие комплексы и галогенидные димеры (табл. 13).

Табл. 13. Экспериментальные ЯКР и рассчитанные в приближении ZORA константы квадрупольного взаимодействия в соединениях ниобия, сурьмы и тантала (МГц)

Соединение	ККВ ^{93}Nb , ^{181}Ta , ^{121}Sb	ККВ ^{93}Nb , ^{181}Ta , ^{121}Sb	$\nu^{35}\text{Cl}$, ^{79}Br , ККВ ^{127}I	$\nu^{35}\text{Cl}$, ^{79}Br , ККВ ^{127}I
	эксп.	расч. ZORA	эксп.	расч. ZORA
Nb ₂ Cl ₁₀	78	76	17.0	19.0
Nb ₂ Br ₁₀	60	59	140.3	126.3
Nb ₂ I ₁₀	41	42	461.6	630.5
Nb ₂ F ₁₀	116	115	-	-
NbCl ₅ ·OPCl ₃	-73	-62	15.8	18.3
NbCl ₅ ·NCCH ₃	-30	-38	16.4	19.5
NbCl ₅ ·O(CH ₃) ₂	-41	-41	15.6	17.6
NbCl ₅ ·NCC ₆ H ₅	-33	-35	16.1	19.1
Ta ₂ Cl ₁₀	1792	1751	17.8	19.0
Ta ₂ Br ₁₀	1396	1365	148.2	139.8
Ta ₂ I ₁₀	881	890	494.4	560.7
TaCl ₅ ·OPCl ₃	-837	-823	16.6	17.4
TaCl ₅ ·NCCH ₃	-645	-668	17.1	18.1
TaCl ₅ ·O(CH ₃) ₂	-854	-845	-	16.9
SbCl ₅ ·NCCH ₃	-216.3	-124.3	26.1	30.3
SbCl ₅ ·OPCl ₃	-199.3	-122.0	26.5	30.8
SbCl ₅ ·OSMe ₂	-231	-99.5	25.8	31.4
SbCl ₅ ·OPMe ₃	-142.0	-77.4	24.6	29.6
SbCl ₅ ·NCC ₆ H ₅	-206	-123	26.2	30.1
SbCl ₅	84.5	68.3	29.2	31.1
Sb ₂ Cl ₁₀	173	89	25.6	28.2

4. Анализ разложения энергии (АРЭ)

Достаточно хорошее согласие между экспериментальными и рассчитанными методами функционала плотности физико-химическими параметрами дает возможность оценить электронные и энергетические характеристики комплексных соединений различных типов.

Так Френкинг [67] и Тимошкин [68] с соавторами показали, что линейная корреляция между переносом заряда и энергией связи, основанная на приближении Малликена, не действительна для комплексов галогенидов металлов III и V групп элементов. Используя анализ разложения энергии, включенный в программу АФП, нами была проанализирована межмолекулярная связь в SO₃-В, XY-В и хлоридных комплексах.

Энергетические составляющие могут быть идентифицированы с тремя главными компонентами химической связи, то есть с отталкиванием Паули, электростатическим притяжением и ковалентным взаимодействием. Френкинг и соавторы [69] предложили, чтобы член $\Delta E_{\text{элстат}}$ использовался для оценки силы электростатического связывания, а $\Delta E_{\text{орб}}$ – для ковалентного связывания.

Табл. 14, 15 представляют расчеты, выполненные с применением АРЭ для комплексов триоксида серы и интергалогенов, соответственно. Анализ разложения энергии показывает, что эффекты поляризации дают существенные вклады как в перераспределение электронной плотности, так же как и в полную энергию связи.

Таким образом, теоретически нет никакой причины ожидать, что в комплексах должны существовать линейные отношения между энергией связи и количеством переносимого заряда.

Однако, орбитальная компонента взаимодействия энергии связи ($E_{\text{орб}}$) является связанной со степенью переноса заряда.

Уравнение (31) дает количественное выражение соотношению между энергией переноса заряда и количеством перенесенного заряда, вычисленным в приближении натуральных атомных орбиталей для SO₃-В комплексов:

$$E_{\text{орб}} = 0.5 - 287 \Delta q/e \quad (r = 0.998; s = 3; n = 7) \quad (31)$$

Табл. 14. Анализ разложения энергии SO₃ комплексов (все значения в ккал/моль)

Комплекс	$\Delta E_{\text{подг}}$	$\Delta E_{\text{Паули}}$	$\Delta E_{\text{элстат}}$	$\Delta E_{\text{орб}}$	D_e
HCN·SO ₃	0.86	22.44	-13.25	-10.57	0.52
HCCCN·SO ₃	0.94	23.4	-13.57	-11.13	0.36
(HCN) ₂ ·SO ₃	0.67	31.42	-18.79	-16.08	2.78
CH ₃ CN·SO ₃	1.72	35.15	-21.05	-18.22	2.4
NH ₃ ·SO ₃	6.51	125.26	-76.37	-71.53	16.13
Py·SO ₃	9.98	153.33	-90.53	-89.73	16.95
NMe ₃ ·SO ₃	11.55	162.94	-97.37	-97.49	20.37

Табл. 15. Анализ разложения энергии комплексов йода и анализ натуральных орбиталей связи (ккал/моль)

Комплекс	$\Delta E_{\text{подг.}}$	$\Delta E_{\text{Паули}}$	$\Delta E_{\text{элстат}}$	$\Delta E_{\text{орб полн}}$	D_e	$R_{B-Y}^{\text{рас.}}$	$E_{ij}^{(2)}$
IClAg	0.0	0.1	0.0	-0.2	0.1	4.433	1.0
IClCO	0.7	67.8	-34.3	-36.5	2.3	2.413	13.5
I ₂ Py	0.4	48.6	-32.1	-25.6	8.7	2.564	36.4
IBrPy	1.7	44.9	-31.3	-24.9	9.6	2.576	45.2
I ₂ NMe ₃	1.8	50.0	-33.2	-28.4	9.7	2.601	40.2
IClNH ₃	1.3	45.2	-32.6	-24.1	10.1	2.576	53.5
IClPy	1.9	59.4	-40.9	-31.5	11.1	2.475	56.8

Среди 7 комплексов, изученных в этой работе, межмолекулярные энергии связи которых охватывают диапазон энергии от 0.5 до 20 ккал/моль, мы действительно находим линейную корреляцию между $E_{\text{орб}}$ и Δq с превосходным коэффициентом корреляции.

Член $\Delta E_{\text{элстат.}}$ во всех комплексах близок к члену $\Delta E_{\text{орб}}$ (табл. 14), хотя для слабо связанных комплексов электростатические взаимодействия имеют тенденцию быть немного больше, чем ковалентные. Из этого следует, что электростатические и ковалентные взаимодействия дают сопоставимые вклады в донорно-акцепторную S-B связь в этих комплексах.

Значения энергии связи, рассчитанные с использованием АФП пакета в этих комплексах отличаются от полученных с использованием ВЗРW91/6-311+G (df,pd). Однако, изменения при переходе от одного комплекса к другому подобны, что и показано в уравнении:

$$D_e^{\text{ADF}} = -4.5 + 0.83 D_e^{6-311+G(\text{df,pd})} \quad (r = 0.990; s = 1.4; n = 7) \quad (32)$$

Несмотря на недостаточное количество экспериментальных значений для энергий диссоциаций этих комплексов, можно сделать вывод, что значения, рассчитанные обоими методами достаточно разумны и близки к экспериментальным энергиям связи, как и в случае комплексов BF₃ с соответствующими основаниями [70]. В XY-B комплексах член $\Delta E_{\text{элстат.}}$ преобладает над членом $\Delta E_{\text{орб}}$ (табл. 15). Из этого следует, что связывание Y-B в этих комплексах более электростатическое, чем ковалентное.

Экспериментальные межмолекулярные длины связей I-B находятся в хорошем согласии с рассчитанными АФП и Гауссиан (табл. 15 и 2), кроме IClAg и IClCO комплексов. Рассчитанные АФП значения энергии связей в этих комплексах близки к результатам в BHandHLYP/aug-cc-pVTZ методе, как показано в уравнении:

$$D_e^{\text{АФП}} = -0.1 + 0.9 D_e^{\text{aug-cc-pVTZ}} \quad (r = 0.995; s = 0.5; n = 7) \quad (33)$$

Из табл. 15 можно также увидеть, что энергия связи, рассчитанная АФП, близка к экспериментальному значению для I₂Py комплекса (-7.4 ÷ -8.6 ккал/моль [71]) и для комплекса I₂NMe₃ (-12.0 ккал/моль [72]).

Как видно из табл. 16, во всех комплексах хлоридов металлов I группы элементов электростатическая компонента энергии связи значительно преобладает над орбитальной компонентой. Поэтому такие донорно-акцепторные связи лучше описываются как ионные, чем как ковалентные. Аналогичная картина наблюдается и в случае комплексов хлоридов элементов IV и V групп (табл. 17).

Табл. 16. Анализ разделения энергии для комплексов хлоридов металлов I группы, ккал/моль

Комплекс	$\Delta E_{\text{подг.}}$	$\Delta E_{\text{Паули}}$	$\Delta E_{\text{элстат.}}$	$\Delta E_{\text{орб.}}$	$D_e^{\text{АФП}}$	$D_e^{\text{Гаус}}$
ОС-AgCl	-0.1	99.7	-77.6	-44.5	-22.5	24.6
ОС-CuCl	0.0	96.0	-80.5	-56.7	-41.2	36.0
ОС-AuCl	-0.2	176.9	-139.4	-86.0	-48.7	46.4
Py-AgCl	0.4	68.7	-66.2	-24.7	-21.8	27.5
Py-CuCl	0.7	77.4	-80.5	-33.9	-36.3	38.3
Py-AuCl	0.7	111.1	-102.6	-46.5	-37.3	40.7
Me ₃ PO-AgCl	1.0	49.6	-49.5	-20.2	-19.1	26.0
Me ₃ PO-CuCl	1.7	60.3	-63.6	-28.6	-30.2	36.2
Me ₃ PO-AuCl	1.9	72.8	-67.4	-34.6	-27.3	33.6
Me ₂ S-AgCl	0.2	64.1	-59.4	-27.2	-22.3	25.5
Me ₂ S-CuCl	0.6	67.0	-66.4	-34.6	-33.4	32.9
Me ₂ S-AuCl	0.6	106.9	-96.4	-50.8	-39.7	39.5

Табл. 17. Анализ разделения энергии для комплексов хлоридов металлов IV и V групп, ккал/моль

Комплекс	$\Delta E_{\text{подг.}}$	$\Delta E_{\text{Паули}}$	$\Delta E_{\text{элстат.}}$	$\Delta E_{\text{орб.}}$	$D_e^{\text{АФП}}$	$D_e^{\text{Гаус}}$
NbCl ₅ -SMe ₂	5.1	60.5	-44.3	-29.5	8.2	12.2
SnCl ₄ -[(SMe ₂) ₂]	35.5	151.7	-108.4	-86.8	8.0	11.7
TiCl ₄ -[(SMe ₂) ₂]	54.8	112.0	-94.5	-69.8	-2.5	6.1
SbCl ₅ -SMe ₂	7.9	83.2	-54.3	-48.9	12.1	13.5
SbCl ₅ -OPMe ₃	11.1	128.0	-94.0	-65.7	20.6	25.4
SbCl ₅ -OC(CH ₃) ₂	6.3	74.2	-51.9	-37.4	8.8	12.3
SbCl ₅ -NCCH ₃	4.8	72.4	-49.1	-34.1	6.0	9.9
SbCl ₅ -O(C ₂ H ₅) ₂	9.1	73.9	-52.3	-36.6	5.9	8.5
SbCl ₅ -OPCl ₃	4.1	46.2	-30.7	-20.9	1.3	5.3
SbCl ₅ -OSCl ₂	2.2	15.7	-10.0	-6.2	-1.7	0.7
SbCl ₅ -OS(CH ₃) ₂	9.8	120.4	-87.5	-60.6	17.9	23.9
SbCl ₅ -Py	9.4	109.3	-79.6	-56.6	17.5	20.0
SbCl ₅ -O(CH ₂) ₄	6.5	84.7	-61.1	-40.7	10.6	14.5

5. Анализ натуральных орбиталей связи

5.1. Комплексы SO₃

Исследуя комплексы триоксида серы, мы получили корреляции между величиной электронного переноса (Δq), который, в некотором смысле, является прямой мерой ковалентной части взаимодействия, с энергетической щелью (ΔE) между неподеленной электронной парой донора и НСМО акцептора (рис. 17) с одной стороны, и с энергиями связей с другой стороны (рис. 18) [73]. Оказалось, что орбитальная энергетическая щель действительно полезный фундаментальный параметр, с которым коррелируют простые физические свойства этих комплексов.

Как видно из табл. 18, рассчитанные энергии связи увеличиваются от HCN-SO₃ к (CH₃)₃N-SO₃ в результате уменьшения энергетической щели.

Длина связи S-O очень чувствительна к силе донорно-акцепторного взаимодействия в этих комплексах.

Слабо связанные комплексы 1-4 имеют длины связей S-O, как в изолированной молекуле SO₃. Однако сильно связанные комплексы 5-7 имеют значительно более длинные межатомные расстояния S-O. Рис. 19 показывает зависимость между рассчитанными длинами связей S-O комплексов 1-7 с рассчитанными энергиями связей D_0 (таблица 18). Ясно видна корреляция между силой донорно-акцепторного взаимодействия и удлинением S-O связи.

Подобная корреляция, но менее точная, была отмечена ранее [70] для комплексов BF₃. Мы думаем, что эта зависимость связана с зависимостью между зарядом (вычисленным в приближении натуральных атомных орбиталей) на атомах кислорода и рассчитанными энергиями связи:

$$D_0 = -146 - 189[q_O/e] \quad (r = 0.990; s = 1.5; n = 8) \quad (34)$$

Табл. 18. Энергии связывания и энергетическая щель SO_3 комплексов

Комплекс	D_e , ккал/ моль	D_0 , ккал/ моль	ΔE , эВ	$R_{\text{S-O}}$, Å
$\text{HCN}\cdot\text{SO}_3$	6.3	4.2	7.5	1.437
$\text{HCCCN}\cdot\text{SO}_3$	6.4	5.2	7.6	1.437
$(\text{HCN})_2\cdot\text{SO}_3$	8.2	7.0	7.4	1.437
$\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{SO}_3$	9.4	7.8	6.9	1.438
$\text{H}_3\text{N}\cdot\text{SO}_3$	22.1	18.4	4.1	1.444
$\text{Py}\cdot\text{SO}_3$	25.4	23.1	4.0	1.448
$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{SO}_3$	32.1	28.7	2.7	1.451

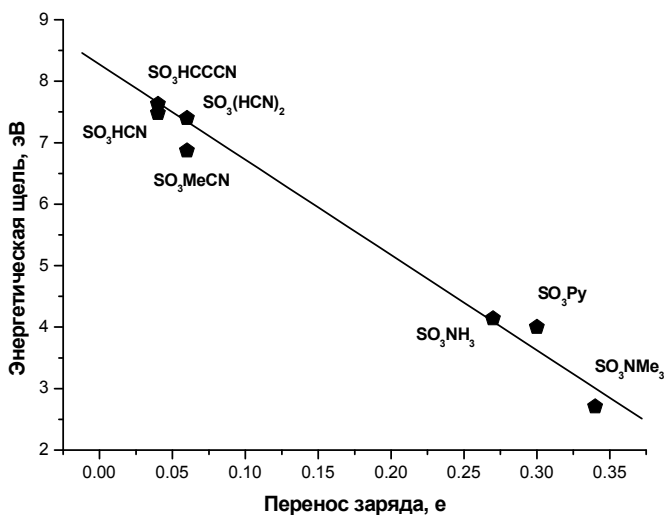


Рис. 17. Корреляция между величиной энергетической щели и переносом заряда в SO_3 комплексах

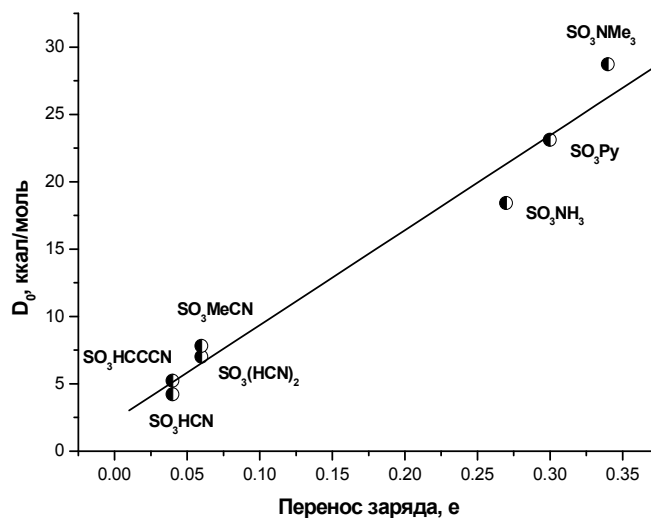


Рис. 18. Корреляция между энергией связывания и переносом заряда для комплексов SO_3

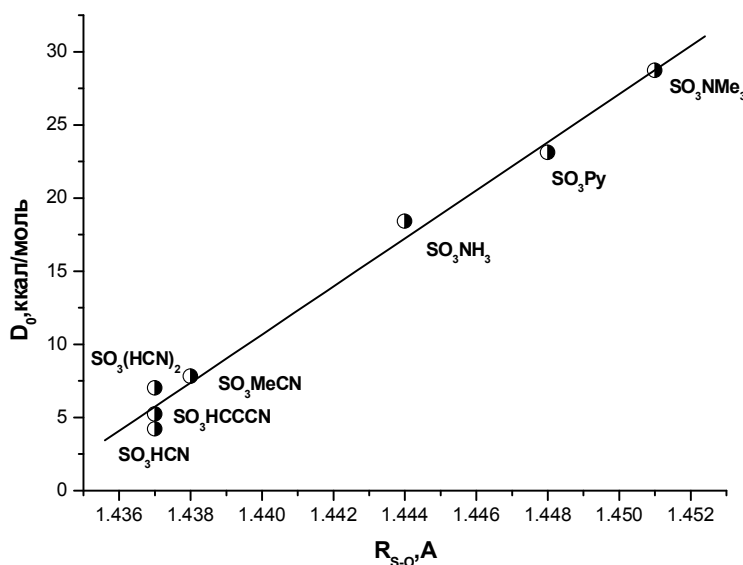


Рис. 19. Корреляция между энергией связывания и длиной связи S-O

Как видно из табл. 19, индексы Виберга связи S-O близки для комплексов и молекулы SO_3 (1.425). Уменьшение индексов Виберга связано с увеличением отрицательного заряда на атоме кислорода и положительного заряда на атоме серы, рассчитанных в приближении натуральных орбиталей связи. Таким образом, связь S-O становится более полярной и приближается к одинарной, особенно в сильных комплексах. Этот вывод был сделан ранее на основании рентгеноструктурных исследований и с помощью электронной и флуоресцентной спектроскопии [68] для комплексов непереходных элементов [74].

Табл. 19. Изменения эффективного заряда, вычисленное по Малликену, методом натуральных орбиталей связи и методом атома в молекуле (в e) и индексы Виберга, рассчитанные ВЗРW91/6-311+G(df,pd) при комплексообразовании^[a]

Параметр/L	HCN	HCCCN	(HCN) ₂	CH ₃ CN	NH ₃	Pu	(CH ₃) ₃ N
$\Delta q(D \rightarrow A)^{Малл.}$	0.04	0.04	0.08	0.08	0.31	0.23	0.27
$\Delta q(D \rightarrow A)^{NBO}$	0.04	0.04	0.06	0.06	0.27	0.30	0.34
$\Delta q_s^{Малл.}$	0.1	0.10	0.11	0.11	0.31	0.20	0.27
Δq_s^{NBO}	-0.05	-0.05	-0.06	-0.06	-0.07	-0.09	-0.08
$\Sigma \Delta q_o^{Малл.}$	-0.06	-0.06	-0.03	-0.03	0	0.03	0
$\Sigma \Delta q_o^{NBO}$	0.09	0.09	0.12	0.12	0.34	0.39	0.42
W_{N-S}	0.05	0.05	0.08	0.09	0.31	0.35	0.37
W_{O-S}	1.408	1.406	1.400	1.397	1.331	1.303	1.296

^[a]Донорно-акцепторное зарядовое донирование $\Delta q(D \rightarrow A)$; изменение частичного атомного заряда q на атоме серы (Δq_s), суммарное изменение частичных атомных зарядов на всех кислородных атомах акцептора (Δq_o); индекс Виберга (порядок) донорно-акцепторной связи (W_{N-S}). Отрицательный знак Δq соответствует уменьшению электронной плотности на атомах при комплексообразовании.

Рассматривая табл. 19 и 1 можно прийти к выводу, что электронный перенос коррелирует с межмолекулярной длиной связи; чем больше перенос заряда, тем короче межмолекулярное расстояние.

Необходимо заметить, что в анализе натуральных орбиталей связи электронная волновая функция интерпретируется в терминах набора занятых Льюисовских и незанятых не Льюисовских локализованных орбиталей [75].

Эффекты делокализации могут быть идентифицированы из недиагональных элементов матрицы оператора Фока в базисе натуральных орбиталей связи. Силы этих делокализованных взаимодействий, $\Delta E_{ij}^{(2)}$, оценены с точки зрения теории возмущения второго порядка.

Известно (из модели Малликена [29] и наших NBO энергий взаимодействия второго порядка этих комплексов (табл. 18)), что $LP(B) \rightarrow \pi^*_{SO_3}$ (LP = неподеленная электронная пара, B = координированный атом N или O) донорно-акцепторное взаимодействие является основным источником межмолекулярного переноса заряда.

Соответственно, должна существовать корреляция между энергией такого взаимодействия (табл. 20) и энергией связи, в рамках подхода АФП:

$$D_e^{АФП} = 5.4 + 0.2 \Delta E_{ij}^{(2)} \quad (r = 0.998; s = 0.7; n = 7) \quad (35)$$

Существование соотношения, описанного уравнением (35), свидетельствует о том факте, что ковалентному члену межмолекулярного взаимодействия для этих комплексов главным образом соответствует член донорно-акцепторной орбитальной энергии резонанса ΔE_{ij} .

Кроме того, необходимо заметить, что, как следует из табл. 20, слабые и сильные комплексы отличаются с точки зрения характера формирования донорно-акцепторной связи.

Для слабосвязанных комплексов самые сильные орбитальные взаимодействия осуществляются через вовлечение неподеленных электронных пар атома азота основания, в то время как в случае сильно связанных комплексов определяющее взаимодействие вовлекает N-S связывающую орбиталь или неподеленную электронную пару атома кислорода акцептора.

С точки зрения подхода Клопмана [76] коэффициенты при ковалентном и электростатическом членах показывают, что во вкладах в энергию комплексообразования SO_3 комплексов ковалентные взаимодействия сопоставимы с электростатическими. Оценка электростатических и орбитальных вкладов ведет к уравнению:

$$D_e = -12 - 8q_r q_s / r_{B-S} + 12 (C_r^m)^2 C_s^n / (E_m - E_n) \quad (r = 0.998; s = 0.5; n = 6) \quad (36)$$

В этих корреляциях мы использовали расчетные параметры, характеризующие донорные и акцепторные свойства свободных фрагментов следующим образом: натуральный заряд (НАО) на координирующем атоме донора (q_r) и акцепторных атомах (q_s), энергии ВЗМО донора (E_m) и НСМО акцептора (E_n), степень делокализации ВЗМО $(C_r^m)^2$ и НСМО $(C_s^n)^2$, и r_{B-S} - длина координационной связи B-S.

Табл. 20. Анализ методом натуральных орбиталей связи для SO₃ комплексов

Комплекс	Заселенность донорной орбитали, e	Гибридизация атома S, %			E _{ij} ⁽²⁾ , ккал/моль	Взаимодействие между орбиталями
		s	p	d		
HCN-SO ₃	1.942	33.1	65.3	1.6	8.1	LP(N)→BD*(S-O)
HCCCN-SO ₃	1.937	32.1	66.3	1.6	8.6	LP(N)→BD*(S-O)
(HCN) ₂ -SO ₃	1.920	31.2	67.0	1.8	13.1	LP(N)→BD*(S-O)
CH ₃ CN-SO ₃	1.906	33.0	65.3	1.7	15.4	LP(N)→BD*(S-O)
H ₃ N-SO ₃	1.888	17.7	43.5	38.8	93.1	BD(N-S)→BD*(S-O)
Py-SO ₃	1.851	16.4	46.8	36.8	105.4	BD(N-S)→BD*(S-O)
(CH ₃) ₃ N-SO ₃	1.751	12.5	85.1	2.4	142.8	LP(O)→BD*(N-S)

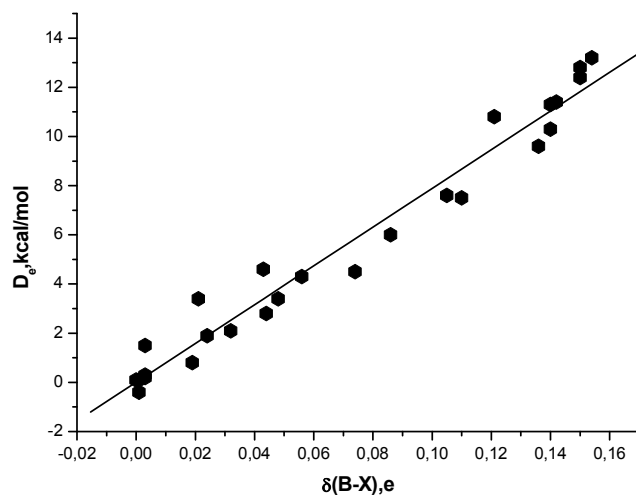
Таким образом, подход Клопмана и разделения энергии находятся в хорошем согласии при оценке вкладов ковалентных и электростатических взаимодействий в энергию связи данного типа комплексов. То есть, в принципе приближение Клопмана позволяет выполнить качественную оценку природы межмолекулярной связи в комплексах различных типов.

5.2. Комплексы галогенов и интергалогенов

Табл. 21 содержит межмолекулярные энергии связей, рассчитанные BHandHLYP/aug-cc-pVTZ методом при оптимизированной геометрии В-ХУ комплексов, а также перенос заряда при комплексообразовании.

Табл. 21. Вычисленные на основании натуральных орбиталей связи методом BHandHLYP/aug-cc-pVTZ связывающие энергии и перенос заряда для комплексов галогенов и интергалогенов

Комплекс	Δq^{NBO} , e	D _e , ккал/моль
ICHCN	0.036	5.5
ClFHCN	0.021	3.4
F ₂ HCN	0	0.1
BrFNH ₃	0.154	13.2
ICINH ₃	0.140	11.3
ClFNH ₃	0.136	9.6
BrClNH ₃	0.105	7.6
Br ₂ NH ₃	0.086	6.0
Cl ₂ NH ₃	0.056	4.3
F ₂ NH ₃	0.019	0.8
ICICO	0.044	2.8
ClFCO	0.024	1.9
ClFCH ₃ CN	0.032	2.1
F ₂ CH ₃ CN	0.001	-0.4
ClFN(CH ₃) ₃	0.150	12.8
I ₂ N(CH ₃) ₃	0.142	11.4
F ₂ N(CH ₃) ₃	0.057	1.3
IClPy	0.150	12.4
IBrPy	0.140	10.3
I ₂ Py	0.121	10.8
F ₂ H ₂ CO	0.003	0.3
ClFC ₂ H ₃ F	0.003	1.5
ClFCH ₄	0.001	0.1
IClC ₂ H ₂	0.048	3.4
IClC ₂ H ₄	0.074	4.5
IClAr	0.003	0.2
IClH ₂ O	0.043	4.6
IClH ₂ S	0.11	7.5

**Рис. 20.** Корреляция между электронным переносом (НОС) и D_e во всех ХУ-В комплексах**Табл. 22.** Значения электронного переноса и длин связи для комплексов галогенов

Комплекс	Δq^{NBO} , e	R _{B-Y} ^{расч.} , Å	D _e , ккал/моль
BrFNH ₃	0.154	2.402	13.2
ICINH ₃	0.140	2.600	11.3
ClFNH ₃	0.136	2.348	9.6
BrClNH ₃	0.105	2.579	7.6
Br ₂ NH ₃	0.086	2.670	6.0
Cl ₂ NH ₃	0.056	2.685	4.3
F ₂ NH ₃	0.019	-	0.8

Энергии связи для галоген-связанных комплексов с данным Льюисовским основанием являются меньшими, чем те, которые включают галогениды металлов как кислоты Льюиса [77].

Рассчитанные энергии связи (D_e) для этих комплексов являются строго коррелированными со степенью электронного переноса от основания к ближнему (внутреннему) атому

галогена [78]. $\Delta q(B \rightarrow X)$ (электронный перенос был рассчитан из атомных зарядов q_X , полученных из приближения NBO) (табл. 21, рис. 20). Эта корреляция между степенью $\Delta q(B \rightarrow X)$ электронного заряда, переданного от В к X, и рассчитанными энергиями связей для галогенсодержащих комплексов контрастируют с ситуацией, найденной для комплексов переходных металлов и металлов главной группы [67].

Согласно нашим вычислениям в XY-B комплексах изменения электронного заряда существенны только на тех двух атомах, которые непосредственно участвуют в межмолекулярной связи, тогда как в комплексах галогенидов металлов такие изменения заметны на всех атомах.

Из табл. 22 можно увидеть, что электронный перенос коррелирует с межмолекулярной длиной связи; чем больше перенос заряда, тем короче межмолекулярное расстояние.

Аналогичная картина наблюдается и в комплексах SO_3 . Хорошо известно из модели Малликена и нашего анализа методом связывающих орбиталей энергии взаимодействия второго порядка этих $\pi\sigma$ -комплексов, что $LP(B) \rightarrow \sigma^*_{XY}$ (LP = неподеленная электронная пара, $B = N, C, Ag$ координированный атом лиганда) донорно-акцепторное взаимодействие служит источником такого межмолекулярного переноса заряда. В результате мы получили корреляцию между энергией такого взаимодействия и энергией связи из АФП:

$$D_e^{ADF} = 0.2 + 0.2 \Delta E_{ij}^{(2)} \quad (r = 0.978; s = 1.0; n = 7) \quad (37)$$

Существование уравнения (37) свидетельствует о том факте, как и для комплексов триоксида серы, что в основном член $\Delta E_{ij}^{(2)}$ донорно-акцепторной энергии орбитального резонанса определяет ковалентный член межмолекулярного взаимодействия для этих комплексов.

Также, мы можем рассмотреть эти комплексы с точки зрения подхода Клопмана. Наши расчеты показывают, что, относительно энергии комплексообразования в $ICl-B$, F_2-B и $XY-NH_3$ комплексах ионные взаимодействия играют более важную роль, чем в $ClF-B$ комплексах, где орбитальный и зарядовый факторы сопоставимы. Оценка вкладов зарядового и орбитального контроля ведет к уравнениям:

Для F_2-B :

$$D_e = 0.4 - 1.5q_r q_s / R_{B-Y} + 0.3(C_r^m)^2 (C_s^n)^2 / (E_m - E_n) \quad (r = 0.991; s = 0.05; n = 5) \quad (38)$$

Для $XY-NH_3$:

$$D_e = -7 - 56q_r q_s / R_{B-Y} + 9(C_r^m)^2 (C_s^n)^2 / (E_m - E_n) \quad (r = 0.945; s = 2; n = 6) \quad (39)$$

Для $ClF-B$:

$$D_e = -6 - 19q_r q_s / R_{B-Y} + 15(C_r^m)^2 (C_s^n)^2 / (E_m - E_n) \quad (r = 0.973; s = 1; n = 8) \quad (40)$$

Для $ICl-B$:

$$D_e = 8 - 132q_r q_s / R_{B-Y} + 8(C_r^m)^2 (C_s^n)^2 / (E_m - E_n) \quad (r = 0.972; s = 1; n = 6) \quad (41)$$

Ясно, что описание межмолекулярной связи с точки зрения подхода Клопмана в $ICl-B$ комплексах является близким к результатам разделения энергии, который позволяет использовать первое приближение для качественного описания природы химической связи.

Это согласуется с гипотезой, представленной в работе [72], согласно которой электростатический компонент энергии остается доминирующим в соединениях галогенов I_2 , IBr и ICl со всеми возможными типами оснований.

Результаты, полученные здесь, указывают, что относительные акцепторные силы галогенов по отношению к стандартному Льюисовскому основанию В, выбранному здесь как NH_3 , при формировании В-XY располагаются в следующей последовательности: $BrF > ICl > ClF > BrCl > Br_2 > Cl_2 > F_2$.

Этот результат хорошо согласуется с экспериментальным порядком, установленным микроволновой спектроскопией на основании экспериментальных значений силовых постоянных связей [43]. Кроме того, все вышеупомянутые результаты указывают, что В- F_2 комплексы относятся к внешнему типу, в то время как В- ClF и В- ICl комплексы, по-видимому, лучше описываются как комплексы внутреннего типа.

5.3. Комплексы хлоридов переходных и непереходных элементов

В nv -комплексах хлоридов металлов источником переноса заряда в основном является $LP(B) \rightarrow BD^* M-Cl$ (LP = неподеленная электронная пара, $B = N, C, S, O$ координированный атом лиганда, BD^* -разрыхляющая орбиталь акцептора) донорно-акцепторное взаимодействие.

Для характеристики электронного переноса мы использовали изменения в эффективных атомных зарядах, полученные из анализа заселенностей натуральных орбиталей связи. Эти изменения эффективных зарядов представлены в табл. 23.

Табл. 23. Результаты анализа
в комплексах хлоридов металлов

Комплекс	Δq_{Cl} , e	$\Delta q_{металл}$, e	$\Delta q(D \rightarrow A)$, e	D_e , ккал/моль
AuClCO	0.06	-0.02	0.04	-46.4
AuClPy	0.09	0.06	0.15	-40.7
AuClS(CH ₃) ₂	0.10	0.16	0.26	-39.5
AuClOP(CH ₃) ₃	0.10	0.04	0.14	-33.6
AgClCO	-0.03	0.07	0.04	-24.6
AgClPy	0.01	0.08	0.09	-27.5
AgClS(CH ₃) ₂	0.01	0.16	0.17	-25.5
AgClOP(CH ₃) ₃	0.03	0.04	0.07	-26.0
CuClCO	0.0	0.01	0.01	-36.0
CuClPy	0.04	0.04	0.08	-38.3
CuClS(CH ₃) ₂	0.03	0.14	0.17	-32.9
CuClOP(CH ₃) ₃	0.05	0.03	0.08	-36.2
SbCl ₅ OPCl ₃	0.07	-0.02	0.05	-5.9
SbCl ₅ NCCH ₃	0.15	-0.01	0.14	-11.0
SbCl ₅ OS(CH ₃) ₂	0.28	-0.08	0.20	-25.2
SbCl ₅ OP(CH ₃) ₃	0.28	-0.09	0.19	-26.5
SbCl ₅ OSeCl ₂	0.10	-0.03	0.07	-6.6
SbCl ₅ O(CH ₂) ₄	0.20	-0.05	0.15	-16.3
SnCl ₄ [OS(CH ₃) ₂] ₂	0.42	-0.09	0.33	-29.3
SnCl ₄ [OSeCl ₂] ₂	0.12	-0.04	0.08	-1.7
SnCl ₄ [OP(CH ₃) ₃] ₂	0.40	-0.12	0.28	-37.6
TiCl ₄ [NCCH ₃] ₂	0.15	0.21	0.36	-13.6
TiCl ₄ [OC(CH ₃) ₂] ₂	0.28	0.07	0.35	-17.4
TiCl ₄ Py ₂	0.29	0.11	0.40	-17.9
TiCl ₄ [OS(CH ₃) ₂] ₂	0.44	0.09	0.53	-30.4
TiCl ₄ [OPCl ₃] ₂	0.14	0.12	0.26	-2.2
NbCl ₅ OPCl ₃	0.05	0.08	0.13	-7.1
NbCl ₅ NCCH ₃	0.06	0.12	0.18	-14.7
NbCl ₅ OS(CH ₃) ₂	0.22	0.04	0.26	-23.7
NbCl ₅ S(CH ₃) ₂	0.11	0.22	0.33	-12.4

Отрицательный знак Δq соответствует уменьшению электронной плотности на атомах при комплексообразовании.

Во всех комплексах переходных элементов положительный заряд на центральном атоме уменьшается. Исключение составляют комплексы с карбонилем CO, в которых электронный перенос не соотносится с энергией донорно-акцепторной связи.

В таких системах стабилизация комплекса наряду с прямым донированием, происходит за счет обратного донирования, то есть переноса электронной плотности от неподеленной электронной пары металла на антисвязывающую орбиталь лиганда: $LP \rightarrow BD^*(C-O)$, что видно из анализа натуральных орбиталей связи (табл. 24).

В то же самое время положительный заряд на центральном атоме в комплексах непереходных элементов наоборот увеличивается. Такое перераспределение электронной плотности при комплексообразовании наблюдается экспериментально в рентгеноэлектронных спектрах комплексов галогенидов сурьмы и олова на основании сдвигов внутренних уровней [79].

В принципе энергия связи для каждого акцептора изменяется закономерно в зависимости от донорной силы лиганда, однако между переносом заряда и энергией связи для комплексов всех акцепторов корреляционная зависимость практически отсутствует.

Вместе с тем, в отличие от комплексов галогенов и SO₃ [80], в комплексах металлов не наблюдается также корреляции между энергией орбитального резонанса $\Delta E_{ij}^{(2)}$ и энергией связи (рис. 21) [81].

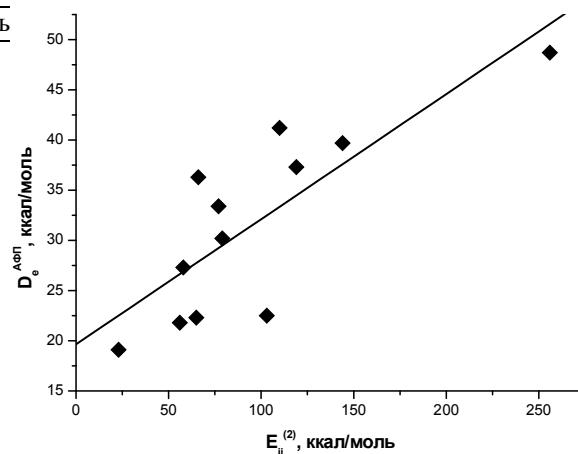


Рис. 21. Корреляция между энергией возмущения второго порядка и энергией комплексообразования в комплексах галогенидов металлов

Корреляционное уравнение этой зависимости выражается следующим образом:

$$D_e^{АФП} = 19.6 + 0.12 \Delta E_{ij}^{(2)} \quad (r = 0.80; sd = 5.8; n = 12) \quad (42)$$

С точки зрения приближения Клопмана наши расчеты показывают близкое соотношение вкладов электростатического и ковалентного взаимодействий для комплексных хлоридов Au(I) и Au(III):

Для комплексов AuClL

$$D_e = -23 - 8 q_L/R_{Au-L} + 12C^2/E_{НОМО} \quad (r = 0.95; s = 2; n = 9) \quad (43)$$

Для комплексов AuCl₃L

$$D_e = -9 - 8 q_L/R_{Au-L} + 14C^2/E_{НОМО} \quad (r = 0.94; s = 3; n = 6) \quad (44)$$

На основании теории мягких и жестких кислот и оснований [76] эти соединения золота являются мягкими. С другой стороны комплексы титана, ниобия и тантала имеют больший электростатический вклад в донорно-акцепторную связь.

$$D_e = 12 - 29 q_L/R_{Nb-L} + 1C^2/E_{НОМО} \quad (r = 0.94; s = 2; n = 5) \quad (45)$$

$$D_e = 14 - 44 q_L/R_{Ta-L} + 2C^2/E_{НОМО} \quad (r = 0.96; s = 2; n = 5) \quad (46)$$

$$D_e = 4 - 69 q_L/R_{Ti-L} + 2C^2/E_{НОМО} \quad (r = 0.98; s = 2; n = 6) \quad (47)$$

Подобные зависимости были получены также для комплексов непреходных элементов, таких как олово и сурьма, в которых ковалентное связывание сравнимо по энергии с электростатическим [4]:

$$D_e = 98 - 15 q_L/R_{Sn-L} + 18C^2/E_{НОМО} \quad (r = 0.98; s = 5; n = 5) \quad (48)$$

$$D_e = -2 - 1 q_L/R_{Sb-L} + 2C^2/E_{НОМО} \quad (r = 0.95; s = 2; n = 8) \quad (49)$$

Табл. 24. Орбитальные взаимодействия в комплексах золота, серебра и меди

Комплекс	Орбитальное взаимодействие D-A	$E_{ij}^{(2)}$, ккал/моль	Заселенность акцепторной орбитали, e
AuClCO	LP (C) →BD* (Au-Cl)	256	0.34
	LP (Au) →BD* (CO)	20	0.14
	LP (Au) →BD* (CO)	20	0.14
AuClOP(CH ₃) ₃	LP (O) →BD* (Au-Cl)	58	0.15
AuClS(CH ₃) ₂	LP (S) →BD* (Au-Cl)	144	0.31
AuClPy	LP (N) →LP* (Au)	119	0.6
AgClCO	LP (C) →BD* (Ag-Cl)	103	0.2
	LP (Ag) →BD* (O-C)	10	0.08
	LP (Ag) →BD* (O-C)	10	0.08
AgClOP(CH ₃) ₃	LP (O) →BD* (Ag-Cl)	23	0.08
AgClS(CH ₃) ₂	LP (S) →BD* (Ag-Cl)	65	0.19
AgClPy	LP (N) →LP* (Ag)	56	0.39
CuClCO	LP (C) →BD* (Cu-Cl)	110	0.21
	LP (Cu) →BD* (O-C)	12	0.1
	LP (Cu) →BD* (O-C)	12	0.1
CuClOP(CH ₃) ₃	LP (O) →BD* (Cu-Cl)	79	0.2
CuClS(CH ₃) ₂	LP (S) →BD* (Cu-Cl)	77	0.14
CuClPy	LP (N) →LP* (Cu)	66	0.39

Таким образом, приближение Клопмана с точки зрения энергетических взаимодействий дает качественные результаты, близкие к более точным данным по разделению энергетических компонент в рамках приближения Амстердамского функционала плотности.

Выводы

1. Проведены неэмпирические квантово-химические расчеты комплексов галогенидов металлов I группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, галогенов и интергалогенов, комплексов триоксида серы с рядом лигандов различной донорной способности. Впервые теория функционала плотности, включенная в программные пакеты Гауссиан и АФП применена одновременно для квантово-химического расчета трех различных типов донорно-акцепторных комплексов.
2. Показано, что геометрические параметры, вращательные постоянные и колебательные частоты в ИК спектрах (комплексов галогенидов металлов I группы Периодической системы

элементов Д.И. Менделеева, галогенов и интергалогенов, комплексов триоксида серы с рядом лигандов различной донорной способности), полученные из расчетов методами Гауссиан и АФП, согласуются с данными микроволновой спектроскопии в газовой фазе. Полноэлектронный базис и приближение ZORA показали хорошие результаты в вычислении констант квадрупольного взаимодействия на атомах азота, галогенов и металлов I группы. Показано, что рассчитанные обоими методами энергии стабилизации близки к экспериментальным значениям. Впервые найдены корреляции между зарядовым донированием и рассчитанными энергиями связей в комплексах галогенов и SO₃. Отмечено значительное отличие между комплексами галогенов и триоксида серы с одной стороны и галогенидов металлов с другой.

3. На основании анализа разделения энергии в рамках метода АФП и приближения Клопмана впервые показано, что химическая связь в комплексах галогенидов металлов I группы и интергалогенов в основном является электростатической, в то время как в комплексах триоксида серы присутствует большой вклад ковалентного взаимодействия.
4. Впервые с точки зрения приближения натуральных орбиталей связи проведен анализ энергий взаимодействия второго порядка слабо и сильно связанных комплексов, и показано, что тип взаимодействия определяется в основном акцепторной частью.

Литература

- [1] R.V. Parish. *Prog. Inorg. Chem.* **1972**. Vol.15. P.101.
- [2] R.V. Parish. *Coord. Chem. Rev.* **1982**. Vol.42. P.1.
- [3] C.H. Townes, B.P. Dailey. *J. Chem. Phys.* **1947**. Vol.17. P.782.
- [4] O.Kh. Poleshchuk, E.L. Shevchenko, V. Branchadell, M. Lein, G. Frenking. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**. Vol.101. P.869.
- [5] O. Kh. Poleshchuk, J. Koput, J. Latosinska, B. Nogaj. *J. Mol. Struct.* **1999**. Vol.513. P.29.
- [6] Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defress, J. Baker, J.P. Stewart, Gonzales C. Head-Gordon, J.A. Pople. *Gaussian 98, Revision A. Gaussian, Inc: Pittsburg, PA.* **1998**.
- [7] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **1993**. Vol.98. P.5648.
- [8] J. Seliger. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. Academic Press: London.* **2000**. P.1672.
- [9] R.G. Parr, W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press: Oxford.* **1989**. 345p.
- [10] P. Schwerdtfeger, M. Pernpointer, J.K. Laerdahl. *J. Chem. Phys.* **1999**. Vol.111. P.3357.
- [11] P. Pyykko. *J. Mol. Phys.* **2001**. Vol.99. P.1617.
- [12] D.W. Schwenke, D.W. Truhlar. *J. Chem. Phys.* **1985**. Vol.82. P.2418.
- [13] N.C. Handy, A.J. Cohen. *Mol. Phys.* **2001**. Vol.99. P.403.
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **1996**. Vol.77. P.3965.
- [15] E. van Lenthe, A.E. Ehlers, E.J. Baerends. *J. Chem. Phys.* **1999**. Vol.110. P.8943.
- [16] E. van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders. *J. Chem. Phys.* **1993**. Vol.99. P.4597.
- [17] E. van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders. *J. Chem. Phys.* **1994**. Vol.101. P.9783.
- [18] T. Zeigler, A. Rauk. *Theor. Chem. Acta.* **1977**. Vol.46. P.1.
- [19] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, et al. *J. Comput. Chem.* **2001**. Vol.22. P.931.
- [20] ADF2004.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
- [21] M. Hargittai, I. Hargittai. *The Molecular Geometries of Coordination Compounds in the Varoup Phase. Elsevier, Amsterdam.* **1977**. 534p.
- [22] K.R. Leopold, M. Canagaratna, J.A. Phillips. *Acc. Chem. Res.* **1997**. Vol.39. P.57.
- [23] D.L. Fiacco, Y. Mo, S.W. Hunt et al. *J. Phys. Chem. A.* **2001**. Vol.105. P.484.
- [24] S.W. Hunt, K.R. Leopold. *J. Phys. Chem. A.* **2001**. Vol.105. P.5498.
- [25] D.L. Fiacco, A. Toro, K.R. Leopold. *Inorg. Chem.* **2000**. Vol.39. P.37.
- [26] S.W. Hunt, D.L. Fiacco, M. Craddock, K.R. Leopold. *J. Mol. Spectr.* **2002**. Vol.212. P.213.
- [27] D.L. Fiacco, S.W. Hunt, K.R. Leopold. *J. Phys. Chem.* **2000**. Vol.104. P.8323.
- [28] R.S. Mulliken, W.B. Person. *Molecular complexes. N. Y.: Wiley.* **1969**. 498p.

- [29] R.S. Mulliken. *J. Phys. Chem.* **1952**. Vol.56. P.801.
- [30] A.J. Downs, C.J. Adams in: A.F. Trotman-Dickenson (Ed.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press, Oxford. **1973**. 1214p.
- [31] R. Forster. *Organic Charge-Transfer Complexes*. Acad. Press, N.-Y. **1969**. 369p.
- [32] H.B. Friedrich, W.B. Person. *J. Chem. Phys.* **1966**. Vol.44. P.2161.
- [33] O. Hassel, C. Romming, T. Tufte. *Acta Chem. Scand.* **1961**. Vol.15. P.967.
- [34] C.J. Evans, L.M. Reynard, M.C.L. Gerry. *J. Inorg. Chem.* **2001**. Vol.40. P.6123.
- [35] N.R. Walker, M.C.L. Gerry. *J. Inorg. Chem.* **2001**. Vol.40. P.6158.
- [36] C.J. Evans, M.C.L. Gerry. *J. Mol. Spectr.* **2000**. Vol.203. P.105.
- [37] C.J. Evans, A. Lesarri, M.C.L. Gerry. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**. Vol.122. P.6100.
- [38] N.R. Walker, M.C.L. Gerry. *Inorg. Chem.* **2002**. Vol.41. P.1236.
- [39] A. Fortunelli, G. Germano. *J. Phys. Chem.* **2000**. Vol.104. P.10834.
- [40] J. Antes, S. Dapprich, G. Frenking, P. Schwerdtfeger. *Inorg. Chem.* **1996**. Vol.35. P.2089.
- [41] K.P. Huber, G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand, New York. **1979**. 284p.
- [42] T.M. Klapötke. A. Schulz with an invited Chapter of R. D. Harcourt about VB Theory in: *Ab initio Methods in Main Group Chemistry*. John Wiley & Sons, New York. **1998**. 352p.
- [43] A.C. Legon. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**. Vol.38. P.2686.
- [44] J.B. Davey, A.C. Legon. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**. Vol.3. P.3006.
- [45] O. Kh. Poleshchuk, A.C. Legon. *Naturforsch.* **2002**. Vol.57a. P.537.
- [46] A. Karpfen. *J. Theor. Chem. Acc.* **2003**. Vol.110. P.1.
- [47] A. Karpfen. *J. Phys. Chem. A* **2001**. Vol.105. P.2064.
- [48] A. Karpfen. *J. Phys. Chem. A* **2000**. Vol.104. P.6871.
- [49] A. Karpfen. *Chem. Phys. Lett.* **2000**. Vol.316. P.483.
- [50] E. Lenthe, E.J. Baerends. *J. Chem. Phys.* **2000**. Vol.112. P.8279.
- [51] A.C. Legon. *Chem. Phys. Lett.* **1997**. Vol.279. P.55.
- [52] A.C. Legon. *Chem. Phys. Lett.* **1999**. Vol.314. P.472.
- [53] A.C. Legon, D.J. Millen. *Chem. Soc. Rev.* **1987**. Vol.16. P.467.
- [54] A.C. Legon, D.J. Millen. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**. Vol.109. P.356.
- [55] A.C. Legon, C.A. Rego. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**. Vol.86. P.1915.
- [56] A.C. Legon. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**. Vol.91. P.1881.
- [57] H.I. Bloemink, A.C. Legon, J.C. Thorn. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**. Vol.90. P.781.
- [58] H.I. Bloemink, C.M. Evans, et al. *Chem. Phys. Lett.* **1996**. Vol.248. P.260.
- [59] A.C. Legon, E.R. Waclawik. *Chem. Phys. Lett.* **1999**. Vol.312. P.385.
- [60] G.A. Bowmaker. *J. Chem. Soc. Trans.* **1976**. Vol.101. P.1964.
- [61] O.Kh. Poleshchuk, E.L. Shevchenko, V. Branchadell et al. *J. Hyperfine Interact.* **2004**. Vol.159. P.293.
- [62] R.M. Sternheimer. *Phys. Rev.* **1954**. Vol.95. P.736.
- [63] P.G. Jones, A.G. Maddock et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**. P.1434.
- [64] P.G. Jones, A. Williams. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**. P.1430.
- [65] P. Schwerdtfeger, L.P. Aldridge et al. *Struct. Chem.* **1990**. Vol.1. P.405.
- [66] E. van Lenthe, E.J. Baerends. *J. Chem. Phys.* **2000**. Vol.112. P.8279.
- [67] G. Frenking, N. Fröhlich. *Chem. Rev.* **2000**. Vol.100. P.717.
- [68] A.V. Timoshkin, A.V. Suvorov, H.F. Bettinger, H.F. Schaefer. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**. Vol.121. P.5687.
- [69] G. Frenking, K. Wichmann, N. Fronlich, et al. *Coord. Chem. Rev.* **2003**. Vol.238-239. P.55.
- [70] V. Jonas, G. Frenking, J. Reetz. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**. Vol. 116. P.8741.
- [71] S.S. Barton, R.H. Pottier. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1984**. Vol.2. P.731.
- [72] C. Ouvrard et al. *Acta Cryst.* **2003**. Vol.B59. P.512.
- [73] O.Kh. Poleshchuk, V. Branchadell, A.V. Fateev, A.C. Legon. *J. Mol. Struct. Theochem.* **2006**. Vol.761. P.195.
- [74] O.Kh. Poleshchuk, J.N. Latosinska, V.G. Yakimov. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**. Vol.2. P.1877.
- [75] E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold. NBO Version 3.1.
- [76] P. Klopman. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**. Vol.90. P.223.
- [77] O.Kh. Poleshchuk, E.L. Shevchenko et al. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**. Vol.101. P.869.
- [78] O.Kh. Poleshchuk, V. Branchadell et al. *J. Mol. Struct. Theochem.* **2006**. Vol.760. P.173.
- [79] O.Kh. Poleshchuk, G.N. Dolenko, J. Koput, J. Latosinska. *Russ. Coord. Chem.* **1997**. Vol.23. P.643.
- [80] Поleshchuk O.X., Юрьева А.Г., Фатеев А.В., Бранчаделл В. *Бутлеровские сообщения*. **2006**. Т.9. С.10.
- [81] Поleshchuk O. X., Бранчаделл В., Риттер Р.А., Фатеев А.В. *Бутлеровские сообщения*. **2007**. Т.12. С.1.