

ТЕОРІЯ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ ТА РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ПОВЕРХНІ. МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ НА ПОВЕРХНІ

УДК 544.146.3 + 548.312.5

doi: 10.15407/Surface.2022.14.003

СТРУКТУРИ ОСТРІВНОГО ТИПУ З ГІПЕРКООРДИНОВАНИМИ АТОМАМИ

А.Г. Гребенюк

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
Вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: grebenyuk_ag@ukr.net*

Проаналізовано експериментальні дані та результати теоретичного моделювання просторової будови та хімічних властивостей ізольованих частинок (молекул та кластерів), які характеризуються наявністю гіперкоординованих атомів, а також утворених ними молекулярних кристалів. Розглянуто способи опису розподілу електронної густини в молекулярних кристалах та їхній поліморфізм. Описано вплив хімічної природи молекул бінарних сполук на їхню здатність до асоціації і утворення кластерів та прослідковано перехід від дисперсійної взаємодії до координаційних зв'язків в таких структурах.

В огляді висвітлено властивості багатьох димерів, тримерів та олігомерів гідридів та галогенідів хімічних елементів різної валентності, кластерів елементоорганічних та координаційних (як неорганічної так і органічної природи) сполук, поліедричних структур із неklasичною координацією атомів, зокрема, металокарбоденів. Обговорено результати квантовохімічних розрахунків методами Хартрі-Фока (HF), конфігураційної взаємодії, теорії функціоналу електронної густини (DFT) та теорії збурень Меллера-Плессета другого порядку (MP2) просторової будови та енергетичних характеристик розглянутих моделей. Теоретичні результати порівнюються з наявними експериментальними даними.

Ключові слова: молекулярний кристал, кластер, молекулярний асоціат, міжмолекулярна взаємодія, гіперкоординація, розподіл електронної густини, електронографія, квантовохімічне моделювання

Вступ

Молекулярні кристали – тверді тіла, утворені просторово ізольованими молекулами, характерні для більшості органічних та деяких неорганічних сполук [1]. Про острівну будову таких структур свідчать результати експериментальних досліджень розподілу електронної густини. Так, в роботі [2] узагальнено дифракційні дані про розподіл електронної густини в кристалах органічних сполук, виявлено характерні деталі електронної будови цих сполук, описано особливості електронної густини водневих зв'язків та деякі аспекти міжмолекулярних взаємодій.

Структурна хімія багатих металами сполук значною мірою заснована на дискретних і конденсованих кластерах [3]. Важливу роль в утворенні таких систем відіграють міжвузлові атоми, які визначають співвідношення між структурою та властивостями, зокрема щодо взаємодії метал-метал і локалізованих магнітних моментів, а також надпровідності. В експериментальних дослідженнях таких систем часто

використовуються методи, розроблені для дослідження низькотемпературної структури молекулярних кристалів.

Порівняно великі молекулярні кластери можна розглядати як моделі конденсованої речовини. Так, в роботі [4] розглядаються дослідження однорідного зародження у фазових переходах у великих молекулярних кластерах. Основними методами дослідження є електронно-дифракційний аналіз перетворень у кластерах, утворених конденсацією пари в надзвукових розширеннях, та комп'ютерне моделювання спонтанних фазових змін у кластерах. Отримані результати інтерпретуються з точки зору теорії зародження.

Можливість різних способів взаємного розташування дискретних молекул у кристалах обумовлює явище поліморфізму. Поліморфізм — множинність структур або форм — це термін, який використовується в багатьох дисциплінах. У хімії це означає існування більш ніж однієї кристалічної структури для певної хімічної речовини. Властивості речовини визначаються її складом і будовою. За останні три десятиліття відбулося різке зростання інтересу до поліморфних систем, як до надзвичайно цікавого явища та як до дедалі важливішого компонента в розробці різноманітних матеріалів на основі органічних молекул (наприклад, фармацевтичних препаратів, барвників, пігменти, вибухові речовини тощо). У книзі [5] підсумовано сучасні знання та розуміння поліморфізму молекулярних кристалів. Розглянуто номенклатуру, історичну перспективу цього явища та промислове та комерційне значення поліморфізму. Викладено фундаментальні поняття, що використовуються при описі та вивченні поліморфізму, термодинамічні та кінетичні аспекти утворення поліморфа, аналітичні методи вивчення та характеристики поліморфів, конформаційний поліморфізм та використання поліморфізму для вивчення співвідношення структура-властивості в молекулярних кристалах.

Теоретичне моделювання електронної будови молекулярних кристалів може бути істотно спрощено за рахунок розділення внутрішньо молекулярних та міжмолекулярних взаємодій. В роботі [6] розглянуто дослідження, присвячені моделюванню впливу кристалічної ґратки на електронну та просторову структури органічних молекул у молекулярних кристалах з включенням зовнішнього потенціалу, створеного кристалічним середовищем, у гамільтоніан ізольованої молекули. Порівняно різні методи представлення розподілу заряду в молекулі точковими зарядами або мультиполями атомів та обґрунтовано необхідність емпіричної корекції молекулярного електростатичного потенціалу, отриманого за допомогою розрахунків методом Хартрі-Фока та напівемпіричних розрахунків. Проаналізовано процедури модифікації гамільтоніана. Обговорюються межі застосування цього підходу до моделювання специфічних міжмолекулярних взаємодій (водневих зв'язків). Наведено приклади використання методів, заснованих на застосуванні електростатичного потенціалу для розрахунку енергії кристалічної решітки, моделювання молекулярних конформацій в кристалах та електронних збуджень. Показано важливість результатів розрахунку електронної структури молекул у кристалах для систематизації кристалічних структур і, зокрема, для порівняльного аналізу структур поліморфних модифікацій.

Сучасні уявлення про те, як молекули агрегуються в розчині і як ці агрегати консолідується в кристалах, узагальнено в роботі [7]. Розглянуто зв'язок між будовою молекули та структурою кристала, який вона утворює. Пояснено, чому деякі молекули утворюють більш ніж одну кристалічну структуру і чому деякі кристалічні структури містять розчинник. Як спроектувати кристалічну структуру із заданою топологією молекул, або заданою координацією молекул та/або іонів, або із заданою властивістю? В чому полягає зв'язок між кристалічними структурами та властивостями молекулярних кристалів? Ось деякі з питань, які сьогодні вирішує спільнота інженерів з кристалів, група, яка охоплює більші спільноти хіміків-органічних, неорганічних і фізичних хіміків, кристалографів і вчених, що займаються твердим тілом.

Результат синтетичних процедур для кристалічних органічних матеріалів сильно залежить від перших кроків на шляху молекулярного самозбирання, процесу, який ми знаємо як зародження кристалів [8]. Нові експериментальні методи та обчислювальні методики викликали значний інтерес до розуміння детальних молекулярних механізмів, за допомогою яких ядра утворюються та розвиваються в макроскопічні кристали. Хоча класична теорія нуклеації добре послужила для опису кінетики залучених процесів, нові запропоновані механізми зародження додатково пов'язані з еволюцією структури та конкуруючою природою кристалізації в поліморфних системах.

Оскільки властивості молекулярних кристалів істотно залежать від властивостей утворюючих їх молекул, дослідження неорганічних молекулярних структур теоретичними та експериментальними методами являють особливий інтерес. У монографії [9] дано аналіз сучасного стану та проблем теоретичних досліджень енергій хімічних зв'язків та геометричної будови неорганічних молекул, а також потенціальних поверхонь елементарних неорганічних реакцій (комплексоутворення, розриву зв'язку, обміну, внутрішньомолекулярних перегруповань тощо). Узагальнено експериментальний матеріал та результати прецизійних квантовохімічних розрахунків зазначених властивостей. Аналізуються модельні підходи та їхні можливості. В огляді [10] систематизовано експериментальні дані та результати квантово-хімічних розрахунків щодо структури та термодинамічних властивостей газоподібних солей кисневмісних кислот. Запропоновано критерій термічної стабільності цих сполук та встановлено закономірності ентальпії атомізації.

Ми розглянемо такі молекулярні структури, які характеризуються наявністю гіперкоординуваних атомів.

Гідриди

Димери M_2H_4

В роботі [11] показано, що ab initio псевдопотенціальні розрахунки на рівнях теорії SCF та MP2 для димерних лужноземельних дигідридів M_2H_4 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) виявляють цікаві тенденції для групи 2. Зокрема, бар'єр надає перевагу координаційним середовищам, які суперечать простим іонним моделям. Найнижчою за енергією структурою для Ba_2H_4 і Sr_2H_4 є потрійний гідридний місток з лише одним кінцевим атомом водню замість подвійної місткової планарної структури. Останню слід очікувати з електростатичних міркувань і вона є найбільш стабільною для легших споріднених структур ($Be_2H_4, Mg_2H_4, Ca_2H_4$). Однак для Ba_2H_4 та Sr_2H_4 характерною є структура з пірамідальною координацією металу. Навіть D_{4h} структура з чотирма водневими містками є конкурентоспроможною для Ba_2H_4 . Незвичайні структурні переваги металів старшої групи 2 (Sr і особливо Ba) також пов'язані з вигнутими структурами різних сполук MX_2 (Sr, Ba, Eu і Sm). Електронні причини цієї тенденції до низькосиметричної координації металів включають участь d-орбіталі у зв'язуванні, катіонну поляризацію та низьке міжаніонне відштовхування. Такі ж ефекти можуть бути важливими для великих кластерів або навіть для розширених структур груп 2 або сполук двовалентних лантанодів.

Димери M_2H_6

Структури, частоти гармоній та енергії зв'язку діалану та дигалану розраховані в роботі [12] за допомогою ab initio теорії MO. Знайдено чудове узгодження з даними ІЧ-спектроскопії для Ga_2H_6 . Енергія зв'язування для Al_2H_6 становить 31.5 ккал/моль на рівні MP4/6-31G**, а для Ga_2H_6 отримано значення 23.4 ккал/моль із валентним триекспонентним базисом Хузінаги після корекції для ZPE та ефектів електронної кореляції на рівні MP4. Оптимальна рівноважна геометрія, частоти гармонічних коливань

та інтенсивності інфрачервоного випромінювання обчислені в роботі [13] як в межах гармонічного наближення для диборану, V_2H_6 , діалану і дигалану як на рівні теорії SCF, так і в рамках теорії збурень другого порядку з використанням трьох великих базисних наборів: 6-31G(d,p), 6-31G(2d,2p) і 6-31G(2df,2p). Зокрема, результати, отримані за допомогою останнього базисного набору, роблять цю роботу першим дослідженням, яке включає поляризаційні функції s-типу в систематичних дослідженнях молекулярної структури та властивостей усіх трьох молекул у ряді. Через гарну узгодженість цих теоретичних результатів з експериментальними даними та попередніми теоретичними дослідженнями, які використовували більш точне врахування електронної кореляції, це дослідження слугує для того, щоб показати, що великі базисні набори можуть частково компенсувати відсутність більш розширеного врахування кореляції електронів в цих електроннедефіцитних системах. Крім того, це дослідження встановлює рівень базисного набору, необхідного для майбутньої роботи над цими системами, включаючи ретельний опис повної електронної густини на корельованому рівні.

Молекулярні структури, частоти гармоній та енергії зв'язку гідридів M_2H_6 ($M = B, Al, Ga$) розраховані в роботі [14] за допомогою методу локальної спінової густини орбіталей гаусового типу. Оптимізовані геометричні параметри, а також немасштабовані частоти коливань добре узгоджуються з експериментом. Проте енергія зв'язку значно завищена. Включення градієнтних корекцій не змінює геометричні та вібраційні результати, але покращує енергію зв'язування до рівня, який може конкурувати з найкращими звичайними пост-хартрі-фоковськими результатами. Молекулярні структури, частоти гармоній та енергії зв'язку гідридів M_2H_6 ($M = B, Al, Ga$) були розраховані в роботі [15] з використанням нещодавно введених функціоналів густини, що включають градієнтні поправки та деякий обмін Хартрі-Фока. Структурні та енергетичні величини, розраховані за допомогою нових функціоналів, добре узгоджуються з наявними експериментальними даними та представляють значне покращення по відношенню до результатів, отриманих за допомогою стандартних функціоналів густини та звичайних методів пост-Хартрі-Фока.

Спектри КР сполуки Ga_2D_6 , ізольованої в твердих матрицях при низькій температурі, виявляють п'ять найсильніших раманів-активних фундаментальних факторів [16], які чудово узгоджуються з нещодавно розрахованими інтенсивностями та частотами раманівських спектрів.

Димери M_2H_8

Ab initio розрахунки електронної структури з використанням базисного набору з поляризаційними функціями, теорії збурень другого порядку та теорії зв'язаних кластерів свідчать [17], що димеризація TiH_4 є кінетично та термодинамічно дуже сприятливою. На поверхні потенціальної енергії Ti_2H_8 виявлено шість мінімумів: два з подвійними водневими містками і чотири з потрійними водневими містками. Ця поверхня потенційної енергії дуже пласка, що свідчить про можливе швидке взаємоперетворення між цими ізомерами. Велика термодинамічна рушійна сила димеризації (до -46,1 кДж/моль на класичній поверхні) пояснюється як електростатичним ефектом, так і електронним дефіцитом титану.

Олігомери

У роботі [18] виконано систематичне дослідження структури та стабільності тримерів та тетрамерів гідридів MH та MH_3 ($M = Al, Ga$) на основі розрахунків методами функціоналу густини та зв'язаних кластерів. З цих олігомерів вищі алани та галани M_3H_9 і M_4H_{12} нещодавно були виділені в матриці ($M = Al$) або запропоновані як дискретні

«будівельні блоки» відповідного кристала ($M = Ga$). Більше інформації про зв'язки цих кластерів було отримано за допомогою аналізу методом «атомів у молекулах».

Теоретично передбачено [19] існування бінарних кластерів гідридів лантаноїдів Ln_3H_9 і Ln_4H_{12} ($Ln = La, Gd$ і Lu), їхнє утворення є термодинамічно сприятливим. Ці кластери встановлюють зв'язок між широко вивченими малими молекулами та твердими речовинами бінарних гідридів лантаноїдів. Несподівано було виявлено, що циклічний пентакоординований Ln_3H_9 має значну ароматичність.

За допомогою напівемпіричних та неемпіричних квантовохімічних розрахунків [20] вивчено тенденції змін структурних параметрів та енергетичної стабільності різних конфігурацій олігомерів гідриду алюмінію $(AlH_3)_n$ з чотири-, п'яти- та шестикоординованими атомами Al. Знайдено, що зі збільшенням n характеристики однотипних кластерів практично перестають змінюватися. Найбільш стабільними стають структури із шестикоординованими атомами алюмінію, найменш стабільними – із п'ятикоординованими. Згідно одержаним даним, олігомеризація гідриду алюмінію є енергетично вигідною. Показано можливі шляхи об'єднання димерів Al_2H_6 у більші фрагменти із шестикоординованими атомами Al. За допомогою неемпіричних квантовохімічних розрахунків [21] із використанням валентно-розщепленого базису із поляризацією досліджено аналогічні олігомери гідриду галію. Виявлено, що тенденції змін відносної стабільності різних конфігурацій у олігомерів $(GaH_3)_n$ істотно інші, ніж у однотипних кластерів $(AlH_3)_n$. Для гідриду галію найбільш стабільні циклічні структури з чотирикоординованими атомами металу, а конфігурації з п'яти- та шестикоординованими атомами галію лежать на енергетичній шкалі істотно вище і подекуди не відповідають локальним мінімумам потенціальної поверхні. Внаслідок цього олігомеризація $(GaH_3)_n$ будет відбуватися інакше, ніж у $(AlH_3)_n$, і має приводити не до кристалічної структури із шестикоординованими атомами металу, а до циклічних кластерів із низьким ступенем олігомеризації.

Галогеніди

У огляді [22] висвітлено експериментальні та теоретичні методи дослідження молекулярної геометрії галогенідів металів. Систематично викладено інформацію про моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта- та октагалогеніди елементів 1-8 груп, включаючи перехідні метали, лантаноїди та актиноїди. Розглянуто мономери, димери та більші кластери. Порівнюється їхня будова та властивості у твердому стані з властивостями розтопів та парів, описано їхні коливальні спектри, висвітлено вплив на них ефекта Яна-Теллера та релятивістських ефектів.

Димери A_2X_2

В роботі [23] наведено результати розрахунків *ab initio* для симетричних лужно-галогенідних димерів, що складаються з Li, Na, K, F та Cl. Досліджено чутливість репрезентативної геометрії мономерів і димерів до змін базисного набору з поляризаційними та дифузними функціями та без них. Розраховану геометрію порівняно з наявними експериментальними результатами. Розраховано частоти коливань обмеженим методом Хартрі-Фока і досліджено зміни в геометрії, викликані кореляцією, використовуючи теорію збурень Меллера-Плессета другого порядку. Виявлено, що теорія Хартрі-Фока у малому базисі з дифузними та поляризаційними функціями дає результати, порівняні з набагато більшими базисними наборами *sr*, і що теоретичні результати добре узгоджуються з експериментальними результатами для димерів Li та Na. Найкращі

результати для К-вмісних частинок, як правило, мають довжини зв'язку, які є занадто довгими для мономерів, і ця помилка переноситься на димери. Також знайдено майже рівномірне збільшення довжини зв'язку М-Х при переході від мономера до димера (0.03 Å), незалежно від залученого лужного металу чи галогеніду. Розраховані енергії дисоціації димерів чудово узгоджуються з експериментом. Включення кореляції має мінімальний вплив на обчислювані геометрії та незначний вплив на енергії зв'язування. Частоти коливань для мономерів чудово узгоджуються з експериментальними результатами для газової фази, і отримано розумне узгодження з доступними експериментальними частотами для димерів. Нарешті, повторний аналіз даних дифракції електронів для Na_2F_2 у світлі поточних результатів *ab initio* призводить до значної зміни експериментального значення валентного кута.

Для опису нейтральних та іонних кластерів галогеніду натрію в роботі [24] використовуються неемпіричні обчислення ефективного потенціалу ядра. Визначено енергії, структурні параметри та частоти коливань для нейтральних і однозарядних Na_nX_m ($n = 1-3$; $m = 1-2$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) частинок. Енергія дисоціації була оцінена з різниці енергії між ізольованими продуктами та реагентами. Дослідження атомних зарядів Маллікена разом із структурними даними дає деяке уявлення про природу зв'язування в цих молекулах та іонах.

Димери A_2X_4

Для димерних молекул галогенідів магнію з розширеними базисними наборами на рівні SCF в роботі [25] було проведено неемпіричний масштабований квантово-механічний аналіз коливань. В межах D_{2h} -симетрії оптимізовано геометрію подвійного містка, і розраховані частоти відповідають літературним ІЧ-даним. Розрахунки також виявляють деякі явно помилкові віднесення, зокрема для всіх, крім однієї з повідомлених раманівських частот. Аналогічні розрахунки виконано в роботі [26] для простих та мішаних димерів дифторидів берилію магнію та кальцію.

Теорія функціоналу густини була застосована для дослідження мономерних і димерних дигалогенідів важких лужноземельних металів [27]. Були використані квазірелятивістські псевдопотенціали та великі базисні набори з нескороченими поляризаційними функціями d (та f) на металах та кореляційно узгоджені повноелектронні базиси на галогенах. Було виявлено, що мономерні SrF_2 , BaF_2 і BaCl_2 дійсно вигнуті, тоді як CaF_2 і SrCl_2 , хоча також вигнуті, мають надзвичайно плоскі поверхні потенціальної енергії і краще описуються як квазілінійні. Досить детально досліджено димери важких лужноземельних дифторидів і дихлоридів Ca_2F_4 , Ca_2Cl_4 , Sr_2F_4 , Sr_2Cl_4 , Ba_2F_4 , Ba_2Cl_4 . Було розраховано шість різних ізомерів для димерів солей стронцію та барію. Типова D_{2h} -симетрична структура з галогенним містком є найстабільнішою лише для димерів більш легких дигалогенідів і не є стабільною для більш важких димерів. Для цих молекул найстабільнішою є структура симетрії C_{3v} з потрійним містком, і навіть інші ізомери з пірамідальною координацією металу виявилися стабільними, хоча і з більшою енергією. Вірогідно, існує кореляція між структурами мономера та димера для лужноземельних дигалогенідів: для лінійних галогенідів атом металу, як правило, має площину, а для вигнутих — пірамідальну координацію в їхній найбільш стабільній димерній структурі. Ці розрахунки не лише розширили інформацію про цей клас сполук, але й значно покращили узгодження між розрахунковими та наявними експериментальними даними.

Молекулярну структуру диброміду олова досліджено в роботі [28] високорівневими обчислювальними методами та газофазною дифракцією електронів. Структурно-коливальні характеристики як SnBr_2 , так і Sn_2Br_4 були визначені шляхом розрахунків. Щоб досягти згоди між обчисленою та експериментальною довжиною зв'язку для SnBr_2 , необхідні дуже великі базисні набори та корельовані методи. Для димера Sn_2Br_4 були

знайдені два низькоенергетичні ізомери, один з C_s , а інший з C_{2v} симетрією, перший має дещо меншою енергією. На основі розрахованих структур розраховано термодинамічні функції для газоподібних $SnBr_2$ та Sn_2Br_4 та реакції їхньої димеризації. Димерні газоподібні частинки $Sn_2Br_xI_{4-x}$, $x = 0-4$ були виявлені в роботі [29] за допомогою ефузійної мас-спектрометрії Кнудсена. У мас-спектрах рівноважних парів $SnBr_2-SnI_2$ ідентифіковано фрагменти іонних частинок $Sn_2Br_yI_{3-y}^+$, $y = 0-3$, отримані в результаті електронного бомбардування. Квантовохімічними методами досліджено структуру та зв'язок ідентифікованих іонів та нейтральних попередників. За допомогою мас-спектрометричних і теоретичних даних оцінювали величини ентальпії та ентропії аніон-обмінних реакцій за участю газоподібних димерних частинок. Обговорюється вплив термодинамічних та структурних даних, отриманих теоретичними методами, на спостережувані шляхи фрагментації нейтральних частинок $Sn_2Br_xI_{4-x}$. На основі розподілу атомного заряду та варіаційно-збурювальної схеми розкладання енергії досліджено характер взаємодій, що призводять до утворення димерів. Дослідження виявили адитивність таких властивостей, як довжина зв'язку, частоти коливань та розподіл атомного заряду, що відповідають зв'язкам Sn-Br та Sn-I, які беруть участь у досліджуваних молекулах та іонах.

Розрахунки для димера хлориду s-аліл-Pd(II) виконано в роботі [30] на рівнях HF та DFT з різними базисними наборами. Були виконані процедури мінімізації, обмежені симетрією, і результати порівняні з експериментальними значеннями. Виконано теоретичні дослідження топології густини заряду з метою аналізу структури та можливої природи зв'язування метал-метал та метал-ліганд. Використовуючи ті самі рівні та базисні набори, проведено розрахунки на моделях Pd_2X_4 ($X = Cl, Br, I$), а також виконані теоретичні дослідження топології густини заряду.

Димери A_2X_6

Систематичний аналіз електронної будови та квадрупольної взаємодії в димерах галогенідів перехідних та неперехідних елементів складу A_2X_6 та A_2X_{10} методом функціоналу електронної густини виконано в роботі [31]. Результати розрахунків дозволили прослідкувати зміну співвідношення міцності внутрішньомолекулярних та міжмолекулярних міжатомних зв'язків в залежності від хімічної природи та валентності атома-комплексоутворювача.

Енергетичні профілі шляхів утворення ряду димерів трифториду бору, симетрії D_{2h} , C_{2h} і C_s , були досліджені в роботі [32] за допомогою серії молекулярно-орбітальних розрахунків на рівні *ab initio*. Зроблено висновок, що велика кількість енергії, необхідна для спотворення мономера трифториду бору, шляхом подовження одного із зв'язків BF або зміни значень кутів FBF мономера, щоб реагувати з таким же спотвореним мономером з утворенням будь-якої з D_{2h} структур, пом'якшує енергетичний ефект проти цих структур з рівноважною конфігурацією. Навпаки, спотворення мономерної одиниці для утворення неплоских циклічних C_{2h} -частинок або вигнутих чи лінійних димерів є мінімальним, і енергія, що відновлюється в результаті реакції двох таких спотворених мономерів, є достатньою в цих випадках, щоб загалом процес був екзотермічним. У випадку планарного димера, в той час як баланс енергії деформації та енергії рекомбінації мономерів призводить до екзотермічного процесу в цілому, великий внесок суперпозиційної похибки базисного набору більш ніж компенсує це, що призводить до ендотермічного ефекту реакції.

Дифрактограми для розтоплених $AlBr_3$, $GaBr_3$ і GaI_3 були виміряні в роботі [33] при температурах, близьких до їхніх точок плавлення, використовуючи метод дифракції часопротітних нейтронів у джерелі інтенсивних імпульсних нейтронів. Загальні структурні фактори демонструють пік, що є ознакою проміжного порядку в розплаві.

Отримані координаційні числа вказують на тетраедричну координацію у всіх трьох розплавах, що узгоджується з тим, що димерні молекули M_2X_6 є домінуючими видами. Дані для броміду алюмінію та броміду галію узгоджуються з розрахунками моделі повної димеризації, тоді як йодид галію, імовірно, лише частково димеризований. Ці висновки підтверджуються результатами раманівського розсіювання за літературними даними. В роботі [34] наведено результати експериментів комбінаційного розсіювання в поєднанні з *ab initio* молекулярно-орбітальними розрахунками щодо структури та коливальних властивостей розплавлених GaI_3 , $GaBr_3$, $AlCl_3$ та $AlBr_3$. Підтверджено, що всі ці сполуки значною мірою мають у розплаві структуру димера, представлену формулою M_2X_6 , що складається з двох тетраедрів, що мають спільне галогенідне ребро. Показано, що в $AlCl_3$ процес плавлення призводить до різкої зміни коливального спектра, тоді як в решті солей положення кристалічних піків істотно зберігаються.

Геометрія, масштабовані частоти коливань (SQM = Scaled Quantum Mechanical) та інтенсивності ІЧ спектрів розраховані в роботі [35] для Al_2Cl_6 , Al_2Br_6 , Al_2I_6 , Ga_2Cl_6 , Ga_2Br_6 та Ga_2I_6 на рівні SCF з розширеними базисними наборами. Виявлено, що всі молекули мають ідеальну D_{2h} симетрію. Розраховані геометрії вказують на неточності в експериментальних геометріях для деяких сполук, в основному для кільцевих кутів і, зокрема, для Al_2I_6 . Розрахунки в основному підтверджують попередні дослідження, але вносять кілька важливих виправлень. Наявні значні відмінності (до 47%) між обчисленими та спостережуваними значеннями, що свідчить про помилки у віднесеннях, але велика чутливість базисного набору для цього режиму розрахунків робить висновки невизначеними. Енергетичні оцінки показують, що змішані D_{2h} -симетричні сполуки $Al_2Cl_2Br_4$ і $Al_2Br_2Cl_4$, ймовірно, є дещо нестійкими до диспропорціонування, але повинні з'являтися у помітних кількостях у сумішах Al_2Cl_6 та Al_2Br_6 . Дано прогнози для їхніх частот коливань та інтенсивностей ІЧ спектрів.

Дані газозфазної електронної дифракції (GED) разом з результатами *ab initio* молекулярно-орбітальних і нормально-координатних розрахунків були використані в роботі [36] для визначення структур тригалогенідів алюмінію AlX_3 ($X = Cl, Br, I$) та хлоридних і бромідних димерів Al_2Cl_6 і Al_2Br_6 . Ні в Al_2Cl_6 при температурі експерименту $150^\circ C$, ні в Al_2Br_6 при $167^\circ C$ не виявлено жодних мономерних частинок, але пари $AlCl_3$ при $400^\circ C$ і $AlBr_3$ при $330^\circ C$ містили відповідно 29 і 7 % димера, а в AlI_3 при $300^\circ C$ близько 8 % I_2 . Відома рівноважна симетрія димерів D_{2h} , але молекули мають дуже низькочастотний, великоамплітудний режим кільцевої деформації, який знижує середню теплову симетрію до C_{2v} . Вплив цієї великоамплітудної моди на міжатомні відстані оброблявся за допомогою динамічних моделей структур, які склалися з набору псевдоконформерів, розташованих через рівні інтервали вздовж кута розриву кільця 2Φ , причому окремим псевдоконформерам були задані вагові коефіцієнти Больцмана. Структури були визначені в термінах геометрично узгодженого простору, що обмежує відмінності між відповідними відстанями зв'язку та кутами зв'язку в різних псевдоконформерах до значень, отриманих з розрахунків *ab initio* на рівні HF/6-311G(d). Наведено результати для основних відстаней (r , Å), кутів (R , θ , град) і потенціальних констант із комбінованого дослідження GED/*ab initio* для Al_2Cl_6 / Al_2Br_6 . Коливальні силові поля були оцінені для всіх молекул. Обговорено експериментальні, теоретичні та вібраційні результати.

В роботі [37] були повністю оптимізовані молекулярні геометрії для $AlCl_3$, $AlCl_4^-$, Al_2Cl_6 , $Al_2Cl_7^-$, AlF_3 , AlF_4^- , Al_2F_6 , $Al_2F_7^-$, BCl_3 , BCl_4^- , B_2Cl_6 , $B_2Cl_7^-$, BF_3 , BF_4^- , B_2F_6 , і $B_2F_7^-$, а також кілька змішаних галогенідів на рівні Хартрі-Фока (HF), використовуючи базисні набори від STO-3G до 6-311+G(d). У деяких випадках геометрії також були оптимізовані на рівні MP2. Де можливо, розраховані геометрії порівнювалися з відомими структурами, знайденими за допомогою дифракції електронів або рентгенівських променів. Узгодження

між ними було досить хорошим для нейтральних частинок і дещо гіршим для аніонів. Частоти коливань були розраховані для всіх частинок на рівні HF з найбільшим базисним набором. Геометрії були охарактеризовані як мінімуми або перехідні структури. Були розраховані різні ентальпії утворення; вони добре узгоджуються з відомими значеннями. Більш детальні розрахунки для системи $\text{BF}_3/\text{BF}_4^-$ показують, що структури та ентальпії майже збігаються щодо розміру базисного набору та рівня врахування кореляції. Невідомі раніше частинки B_2C_1^- на основі розрахунків передбачаються енергетично стабільними. Представлено деякі особливості спектрів ЯМР ^{11}B розплавів при кімнатній температурі, що складаються із сумішей трихлориду бору з хлоридом 1-метил-3-етилімідазолію. Ці особливості свідчать про те, що ці розплави можуть містити невеликі кількості B_2C_1^- як проміжний продукт у реакції обміну.

Молекулярна геометрія димерного трихлориду золота була визначена в роботі [38] за допомогою дифракції електронів у газовій фазі та квантовохімічних розрахунків високого рівня. Молекула має пласку, D_{2h} -симетричну геометрію з галогенними містками, з атомом золота в майже квадратній планарній координації. Квантовохімічні розрахунки також були проведені для структур основного та перехідного станів мономерного AuCl_3 ; обидва мають C_{2v} -симетричні структури внаслідок спотворення Яна-Теллера. Розрахунки методом CASSCF показують, що триплетна D_{3h} -симетрична структура лежить на ~ 29 ккал/моль вище основного стану. Поверхня потенціальної енергії мономера типу мексиканського капелюха має три рівних мінімальних енергетичних положень навколо країв капелюха, розділених трьома структурами перехідного стану, приблизно на 6 ккал/моль вище за енергією, на рівні CASSCF. Спотворення AuCl_3 менше, ніж AuF_3 . Крім того, було розраховано структуру іона AuCl_4^- як у пласкому, D_{4h} , так і в тетраедричному, T_d , розташуваннях. Тетраедрична конфігурація AuCl_4^- схильна до ефекту Яна-Теллера, що призводить до складної поверхні потенціальної енергії. Обговорюються фактори, що призводять до пласкої геометрії AuCl_4^- і Au_2Cl_6 . Часто запропонована гібридизація dsp^2 як можлива причина планарності не підтверджується цим дослідженням. Також були розраховані геометричні параметри AuCl і Au_2Cl_2 . Дуже коротка відстань Au-Au в останньому свідчить про ауорофільну взаємодію.

Аналогічним чином, в роботі [39] молекулярна геометрія мономерного та димерного трифториду золота, AuF_3 і Au_2F_6 , була визначена за допомогою дифракції електронів у газовій фазі та квантовохімічних розрахунків. Обидва методи свідчать, що структура основного стану AuF_3 має симетрію C_{2v} , а не 3-кратну симетрію, з одним коротшим та двома довгими зв'язками Au-F і майже T-подібною формою через ефект Яна-Теллера першого порядку. Розрахунки методом CASSCF показують, що триплетна структура симетрії D_{3h} , лежить приблизно на 42 ккал/моль вище основного стану, а синглет симетрії D_{3h} – навіть вище, ніж триплетний стан, приблизно на 13 ккал/моль. Молекула має типову поверхню потенціальної енергії з трьома структурами рівної мінімальної енергії, розділених перехідними структурами однакової висоти, приблизно на 3.6 ккал/моль вище мінімальної енергії. Димер має пласку симетрію D_{2h} , геометрію з галогенними містками, при цьому атом золота має приблизно квадратно-пласку координацію, типову для перехідних металів d^8 . Також були розраховані геометрії AuF і Au_2F_2 . На відміну від Au_2F_6 , в Au_2F_2 наявний дуже короткий контакт Au-Au.

В роботі [40] використано напівемпіричний метод (MNDO, AM1 і PM3), *ab initio* (HF/3-21+G(d,p), MP2/3-21+G(d,p), HF/6-311+G(d,p) та MP2/6-311+G(d,p)), і функціонал густини (BVWN/3-21+G(d,p) та BVWN/6-311+G(d,p)) для мінімізації енергії та розрахунків частот коливань для AlCl_3 , AlCl_4^- , AlCl_2^+ , HAlCl_4 , HAlCl_3^+ і ClHAlCl_4^- . Той самий набір обчислень, за винятком розрахунків частоти коливань методом MP2/6-311+G(d,p), був виконаний на Al_2Cl_6 та Al_2Cl_7^- . Для $\text{ClHAl}_2\text{Cl}_7^-$ були проведені лише напівемпіричні розрахунки, а також оптимізація методом Хартрі-Фока та BVWN з використанням

базисних наборів 3-21+G(d,p) та 6-311+G(d,p). з визначенням частоти методом Хартрі-Фока. Значення ΔG° , ΔH° та ΔS° були розраховані для низки реакцій за участю цих речовин разом із різними іонами, отриманими з HCl. Термодинамічні дані та константи рівноваги при 298 K представлені для 22 реакцій із використанням розрахунків на найкращому рівні разом із порівнянням значень ΔG° , отриманих за допомогою всіх використаних методів молекулярних орбіталей.

Структуру мономерних і димерних молекул триброміду скандію досліджено в роботі [41] методом синхронної електронної дифракції та мас-спектрометричного експерименту при $T = 888$ K, а також квантовохімічними розрахунками. Вперше отримано експериментальні дані про структурні параметри молекули ScBr₃; також вперше досліджено молекулярну структуру димерної молекули Sc₂Br₆. Встановлено, що молекула ScBr₃ має ефективну конфігурацію C_{3v} з відстанню Sc - Br 2.430 Å і валентним кутом Br-Sc-Br 117.6°. Рівноважна структура даної молекули пласка з D_{3h} симетрією. Згідно з теоретичним дослідженням методами DFT і MP2, молекула Sc₂Br₆ має рівноважну структуру симетрії D_{2h} з чотирма містковими зв'язками Sc - Br. Це підтверджено результатами електронної дифракції.

Коливальні спектри деяких галогенідів елементів ІІІВ групи MX₃ та їхніх димерів M₂X₆ (M = Sc(III), Y(III), La(III); X=F, Cl, Br, I) були систематично досліджені в роботі [42] *ab initio* обмеженим методом Хартрі-Фока (RHF) і методом функціоналу густини B3LYP з базисними наборами LanL2DZ і SDD. Оптимізовані геометрії та розраховані частоти коливань оцінюються шляхом порівняння з експериментальними значеннями. Частоти коливань, розраховані двома методами з різними базисними наборами, порівнюються між собою. Обговорюється вплив використаних методів і базисних наборів на розраховані частоти коливань. Також передбачені деякі частоти коливань цих комплексів.

Геометричні параметри димерних молекул тригалогенідів лантану і лютецію Ln₂X₆ (Ln = La, Lu; X = F, Cl, Br, I) та енергії реакцій дисоціації Ln₂X₆ → 2LnX₃ обчислені в роботі [43] в четвертому порядку теорії збурень Меллера—Плессета з урахуванням одно-, дво-, три- і чотирикратних збуджень (SDTQ-MP4). Вивчена зміна властивостей молекул в рядах Ln₂F₆ → Ln₂Cl₆ → Ln₂Br₆ → Ln₂I₆ при переході від сполук лантану до сполук лютецію, а також при переході від мономерної молекули LnX₃ до димерної Ln₂X₆ (параметри молекул LnX₃ визначено в тому ж теоретичному наближенні SDTQ-MP4). Виявлено залежність величини лантанідного стискання між'ядерної відстані метал—галоген $\Delta r(\text{Ln}-\text{X}) = r_e(\text{La}-\text{X}) - r_e(\text{Lu}-\text{X})$ від природи ліганда X та від координаційного числа лантаніду Ln. Результати обчислень порівняно з опублікованими раніше експериментальними та теоретичними даними про будову та енергію дисоціації молекул Ln₂X₆.

В роботі [44] вивчені енергетика, структура, зв'язок і молекулярні коливання димерів Ln₂X₆, Ln = La, Dy; X = F, Cl, Br, I з використанням теорії функціоналу густини в поєднанні з поляризованими потрійними дзета-валентними базисами та релятивістськими ефективними потенціалами ядра для важких атомів. Вибір розрахункового методу базувався на тестових розрахунках, які досліджували збіжність до насиченості базисного набору. Визначено тенденції в енергії утворення димерів, а також у зміні геометричних параметрів. Іонний зв'язок у димерах характеризувався зарядами атомів, а також топологічним аналізом розподілу електронної густини за теоремою Бейдера.

Кристалічні структури GaX₃ (X = Cl (I), Br (II) та I (III)) і AlBr₃, AlI₃ (IV) визначені в роботах [45,46] при низькій температурі методом монокристалічної рентгенівської кристалографії. I структура моноклінна, просторова група C2/m з a = 11.948, b = 6.855, c = 7.050 Å, β = 125.69 град, Z = 4. II-IV ізотипні один одному: II моноклінний, просторова група P2₁/c з a = 8.874, b = 5.637, c = 11.006 Å, β = 107.81 град, Z = 4; III: a = 9.584, b = 6.084, c = 11.839 Å, β = 107.78(3) град; IV: a = 9.591, b = 6.069, c = 11.902 Å, β = 108.05 град. Кристалічні структури I-IV побудовані з димерних молекул M₂X₆, що складаються з

двох тетраедрів MX_4 , які мають спільне ребро XX з коротшими M-X (кінцеві) і довгими M-X (місткові) відстанями. Структуру I не можна описати в термінах найближчого упакування Cl, тоді як структури II–IV базуються на злегка спотвореному кубічному найближчому упакуванні атомів галогену, що пояснює їхню сильну тенденцію до двійникування.

Димери A_2X_8

Ab initio розрахунки були виконані в роботі [47] для молекул із закритою оболонкою TiX_4 і Ti_2X_8 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) з метою визначення величини та природи міжмолекулярної самовзаємодії тетрагалогенідів титану. Оптимізацію геометрії було проведено з використанням ефективного базисного набору потенціалів ядра з поляризацією, включаючи ефекти динамічної електронної кореляції через теорію збурень другого порядку (MP2). Важливість кореляційних ефектів вищого порядку досліджується за допомогою одноточкових розрахунків енергії зв'язаних кластерів. Ефекти базового набору досліджуються за допомогою одноточкових розрахунків енергії MP2 із великими повністю електронними базисними наборами. Передбачається, що Ti_2F_8 буде зв'язаним димером C_{2h} з містковими зв'язками, меншою енергією, ніж розділені мономери, на 10.5 ккал/моль. Передбачається, що Ti_2Cl_8 і Ti_2Br_8 є слабкозв'язаними димерами, структура яких схожа на асоційовані мономери із загальною D_{3d} точковою групою симетрії. Ti_2Cl_8 менший за енергією, ніж розділені мономери, на 4.9 ккал/моль. Було виявлено перехідні стани, які представляють шляхи галогенідного обміну між мономерами, що підтверджує експериментальні докази швидкого галоїдного обміну в рідкому TiCl_4 і в змішаних системах, таких як $\text{TiCl}_4/\text{TiBr}_4$.

Олігомери

Структурні та термодинамічні властивості олігомерів тригалогенідів металів групи IIIA $[\text{MX}_3]_n$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n = 2, 3, 4$) отримано в роботі [48] методом теорії функціоналу густини B3LYP/LANL2DZ(d). Процеси три- і тетрамеризації трифторидів екзотермічні і сприятливі при низьких температурах. Частка тримерних молекул у парах хлоридів алюмінію і галію невелика (~10–3%). Для Al_3Cl_9 і $\text{Al}_4\text{Cl}_{12}$, крім очікуваних циклічних структур з трьома і чотирма хлорними містками, передбачено існування їхніх високоенергетичних ізомерів з відповідно шістьма і вісьмома містковими атомами галогену. Аналогічне дослідження олігомерних аніонів $[\text{M}_n\text{X}_{3n+1}]^-$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n = 2, 3, 4$) виконано в роботі [49]. Для тримерних фторид-аніонів M_3 виявлено широке розмаїття структурних ізомерів. Серед тримерів, окрім In_3 , найбільш стабільним є лінійний ізомер, що складається з двох координованих до аніона M молекул MX_3 . Показано, що утворення тетрамерних аніонів M_4 термодинамічно дозволено при низьких температурах при $\text{MX}_3 : \text{X}^- > 4 : 1$. Існування вищих олігомерів менш імовірне. Спорідненість галогенідів олігомерів $(\text{MX}_3)_n$ до галоїд-іонів зростає зі збільшенням n. Схильність до утворення олігомерних аніонів зменшується в ряду $\text{F} > \text{Cl} \geq \text{Br} > \text{I}$. Фторидні системи виявляють тенденцію до утворення структур з координаційними числами 5 і 6, які для In є найбільш стабільними.

Кристалічна структура сполуки TeCl_4 була визначена у 1971 році [50]. Кристали речовини, які були доступні для дослідження, були полісинтетичними побратимами (100). Враховуючи принцип двійникування та систематичні вакансії, $\text{C}2/c$ або $\text{C}c$ були отримані як можливі просторові групи. Побудовано орторомбічну елементарну комірку з просторовою групою C_{2h} подвійникового кристала, тоді як просторову групу недвійникового кристала також визначено як $\text{C}2/c$. Параметри ґратки ромбічної комірки пов'язані з моноклінною наступним чином: $a_{\text{or}} = 2a_{\text{m}}\sin\beta$, $b_{\text{or}} = b_{\text{m}}$ і $c_{\text{or}} = c_{\text{m}}$. Ці співвідношення вказували на політипізм цих кристалів, що побудовані тетраметрами

складу $(\text{TeCl}_4)_4$. Ідіоморфні кристали п'яти різних поліморфних модифікацій TeI_4 одночасно вирощують з розчинів TeI_4 і концентрованого HI в метанолі шляхом випарювання розчинника при кімнатній температурі [51]. $\delta\text{-TeI}_4$ є єдиною стабільною фазою за нормальних умов. Фазові перетворення до кінцевої стадії відбуваються при нагріванні та проходять через дискретні проміжні продукти. Результати спостережень призводять до послідовності γ -, β -, α -, $\epsilon\text{-TeI}_4$, яка вказує на «зростаючу метастабільність». Кристалічні структури β -, γ - і $\delta\text{-TeI}_4$ містять дискретні тетрамерні молекули $(\text{TeI}_4)_2(\text{TeI}_3^+\text{I})_2$, які породжені впорядкованими розподілами атомів Te та I . Майже кубічна щільна упаковка атомів йоду спостерігається в тетрагональній кристалічній структурі $\epsilon\text{-TeI}_4$. Упорядкований розподіл атомів Te призводить до тетрамерних молекул $(\text{TeI}_3^+\text{I})_4$ в кубаноподібній структурі, яка досі спостерігалася лише в кристалічних структурах TeCl_4 і TeBr_4 .

В роботі [52] показано за допомогою серії *ab initio* MP2 і DFT (BP86 і B3LYP) обчислень з великими базисними наборами до якості cc-pVQZ, що літературне значення стандартної ентальпії деполімеризації Sb_4F_{20} (г) до SbF_5 (г) є помилковим і що правильне значення, узгоджене з експериментом, становить +68.10 кДж/моль, особливе значення мають результати MP2/TZVPP, отримані за допомогою непрямой процедури, яка базується на ізодесмічних реакціях або високоточних складних методах G2 і CBS-Q, що чудово узгоджуються з експериментальними даними, а також відтворюють дрібні експериментальні деталі при температурах 423 і 498 К. Оцінено спорідненість до фторид-іонів, отримано відповідні енергії Гіббса.

У нерелятивістському наближенні методу DV- $X\alpha$ досліджено [53] геометричну та електронну структуру різних конфігурацій пентафториду молібдену. У кластерному наближенні показано, що для рідкої та газоподібної фаз найбільш вірогідною є наявність мономера MoF_5 із спотвореною тригональною біпірамідною (симетрія C_{2v}) та циклічною тримерною конфігураціями $[\text{MoF}_5]_3$ (симетрія D_{3h}). Для кристалічного стану підтверджено високу ймовірність існування циклічних тетрамерів $[\text{MoF}_5]_4$ нижчої симетрії (D_{2h}). Геометричні параметри, розраховані для найбільш стабільних кластерів, і дані про їхню стійкість добре узгоджуються з експериментальними даними. Аналогічним чином досліджено [54] геометричну та електронну структуру різних конфігурацій пентафториду ніобію. Виявлено, що наявність мономера NbF_5 у різних геометричних конфігураціях і циклічного тримера $[\text{NbF}_5]_3$ (симетрія D_{3h}) найбільш ймовірна для рідкої та газоподібної фаз. Утворення нескінченних ланцюгів $[\text{NbF}_5]_n$ є малоймовірним. Для найбільш стабільних кластерів розраховані геометричні параметри задовільно узгоджуються з наявними експериментальними даними.

Галогеніди неметалів

Дослідження молекулярних структур, термохімії та спорідненості до електронів дибромфторидів $\text{Br}_2\text{F}_n / \text{Br}_2\text{F}_n^-$ ($n = 1-6$) було проведено в роботі [55] з використанням п'яти різних гібридних теорій Хартрі-Фока/теорії функціоналу густини (DFT), а також чистих методів теорії функціоналу густини у поєднанні з базисними наборами із врахуванням подвійної поляризації та додатковими дифузними функціями s- і p-типу, позначеними як DZP++. Ці методи ретельно відкалібровані для передбачення спорідненості до електронів. Обговорюються оптимізовані геометрії та відносні енергії. Передбачено ряд незвичайних структур. Наприклад, для нейтрального Br_2F_3 і для аніона Br_2F_3^- глобальний мінімум має двокоординований центральний атом фтору. Ці структури мають перевагу перед більш звичайними структурами $\text{Br}-\text{BrF}_3$ із нормальними довжинами зв'язків $\text{Br}-\text{Br}$ і $\text{Br}-\text{F}$. Подібним чином, для нейтрального Br_2F_4 , глобальним мінімумом є комплекс $\text{F}_3\text{Br}-\text{BrF}$, який має перевагу у 14 ккал/моль над більш естетичною D_2 симетричною структурою $\text{F}_2\text{Br}-\text{BrF}_2$. Однак для аніона структура симетрії D_2 є глобальним

мінімумом. Для аніона Br_2F_5^- перевага надається двокоординованій структурі фтору порівняно з більш звичайними структурами $\text{FBr}-\text{BrF}_4$ і $\text{F}_2\text{Br}-\text{BrF}_3$ (обидві на ~ 10 ккал/моль вище) і дуже прийнятною на вигляд структурою $\text{Br}-\text{BrF}_5$, що лежить на ~ 32 ккал/моль вище. Для нейтрального Br_2F_6 структура з подвійним містком фтору лежить нижче більш «чутливої» структури $\text{F}_2\text{Br}-\text{BrF}_4$ (на 32 ккал/моль) симетрії C_{2v} , однак, для аніона Br_2F_6^- глобальним мінімумом є структура $\text{F}_2\text{Br}-\text{BrF}_4$. Модель гібридизації sp^3d і sp^3d^3 для атомних орбіталей Br пояснює той факт, що багато кутів між зв'язками в системах $\text{Br}_2\text{F}_n / \text{Br}_2\text{F}_n^-$ близькі до 90° або 180° , утворюючи T-подібну або прямокутні пірамідальні споруди. Найнадійніші теоретичні прогнози адиабатичної спорідненості до електронів (E_{Ad}) становлять 4.74 (Br_2F), 4.35 (Br_2F_2), 5.85 (Br_2F_3), 4.49 (Br_2F_4), 5.94 (Br_2F_5) і 4.20 еВ (Br_2F_6). Проведено порівняння з аналогічними системами BrClF_n і BrF_n . Прогнозована енергія дисоціації для видалення F становить 26.2 (Br_2F), 46.0 (Br_2F_2), 39.6 (Br_2F_3), 44.3 (Br_2F_4), 32.9 (Br_2F_5) і 51.9 ккал/моль (Br_2F_6). Прогнозована енергія дисоціації для видалення Br становить 12.9 (Br_2F), 26.7 (Br_2F_2), 17.9 (Br_2F_3), 35.0 (Br_2F_4), 21.2 (Br_2F_5) і 57.1 ккал/моль (Br_2F_6). Для аніонів теоретичні енергії дисоціації для атомів F становлять 63.2 (Br_2F^-), 38.1 (Br_2F_2^-), 66.6 (Br_2F_3^-), 30.4 (Br_2F_4^-), 57.7 (Br_2F_5^-), і 23.8 ккал/моль (Br_2F_6^-), а теоретичні енергії дисоціації аніона F- 53.1 (Br_2F^-), 65.0 (Br_2F_2^-), 85.5 (Br_2F_3^-), 76.3 (Br_2F_4^-), 89.7 (Br_2F_5^-) і 80.6 ккал/моль (Br_2F_6^-). Прогнозована енергія дисоціації аніона для видалення атома Br становить 56.6 (Br_2F^-), 18.6 (Br_2F_2^-), 55.6 (Br_2F_3^-), 19.8 (Br_2F_4^-), 56.2 (Br_2F_5^-), і 26.5 ккал/моль (Br_2F_6^-) і для видалення аніона Br^- 38.5 (Br_2F), 44.3 (Br_2F_2), 62.5 (Br_2F_3), 65.6 (Br_2F_4), 76.6 (Br_2F_5) і 84.4 ккал/моль (Br_2F_6).

В роботі [56] проведено квантовохімічне моделювання в наближенні РМЗ тетрафторидів халькогенів, їхніх іонів та асоціатів, оцінено їхню стабільність. Здатність утворювати фторні місткові зв'язки $\text{E}-\text{F}\cdots\text{E}$ для тетрафторидів галогенів та їхніх похідних зростає в ряду S, Se, Te. Фторні місткові зв'язки на підставі їхньої довжини кваліфіковано як сильний семиполярний зв'язок. Просторова структура оточення атомів халькогенів в асоційованих станах відповідає псевдооктаедричній гібридизації.

За допомогою *ab initio* методів (RHF, MP2) та B3LYP із базисами 6-31G**, 6-311++G** та LanL2DZ показано [57], що інтергалогени XF_3 , де X = Cl, Br, I, в газовій фазі утворюють стабільні димери з різко зростаючою енергією димеризації при переході від Cl до Br і I, і в цих димерах $(\text{XF}_3)_2$ відбувається швидкий синхронний («концертний») подвійний фторний обмін із низькими енергетичними бар'єрами (≈ 2 -10 ккал/моль). Встановлено, що молекула ClF_3 може також утворювати досить стабільні бі- ($\text{FH}\cdots\text{ClF}_3$) і тримолекулярні $((\text{FH})_2\cdots\text{ClF}_3)$ комплекси, в яких відбувається швидкий концертний обмін атомів фтору з низькими енергетичними бар'єрами (≈ 10 -15 ккал/моль).

Металорганічні молекули

Хімічний зв'язок у метилатах лужних металів $(\text{CH}_3\text{M})_n$ (M = Li–K; n = 1, 4) було досліджено в роботі [58] за допомогою топологічного аналізу, заснованого на теорії атомів у молекулах (AIM) та функції локалізації електронів (ELF). Обидва методи аналізу описують зв'язок C–M як іонну взаємодію. Однак у той час як AIM діагностує зниження іонності з тетрамеризацією, ELF вважає тетрамери більш іонними. Розбіжності виникають також при роботі з топологією сполуки, заданою кожною технікою. Для тетрамерів метиллужних металів аналіз ELF показує, що кожен метиловий атом вуглецю взаємодіє через пару зв'язків з кожним із трьох атомів водню, що належать до тієї самої метильної групи, та через іонний зв'язок із трикутною поверхнею тетраедричного металічного кластера, перед яким розташована метильна група. З іншого боку, топологічний опис AIM виходить із традиційних схем зв'язування, представляючи гіпервалентні атоми вуглецю та

лужних металів. Одержані в роботі результати свідчать, що фундаментальні поняття, такі як хімічний зв'язок, мають різне, навіть протилежне, значення в теоріях AIM і ELF.

Олігомери метиллітію та трет-бутиллітію (R_nLi_n , $n = 1-4$; $R = Me, t-Bu$), а також феніллітію (Ph_nLi_n , $n = 1,4$) були вивчені в роботі [59] за допомогою теорії функціоналу густини (DFT). Можливі конформери олігомерів метиллітію та трет-бутиллітію оптимізовано на рівні B3LYP/6-31+G*, а відносні енергії оцінено на рівні B3LYP/6-311+G(2d,p)+ZPC//B3LYP/6-31+G*. Оптимізовані геометричні параметри тетрамерів MeLi і t-BuLi добре узгоджуються з наявними експериментальними та попередніми обчислювальними результатами.

Атомні заряди з аналізу природного заселення (NPA) вказують на те, що зв'язки Li–C демонструють домінуючий іонний характер для олігомерів метил-, трет-бутил- та феніллітію. Порівняння атомних зарядів між олігомерами вказує на те, що заряди на атомах літію майже не залежать від розміру олігомера або хімічної природи ліганда.

Аналіз енергії збурення другого порядку NBO для геометрії T_d тетрамерів метиллітію та трет-бутиллітію вказує на те, що гіперкон'югаційна взаємодія ($\sigma(C-H) \rightarrow \sigma^*(Li)$) надає перевагу затемненому конформеру порівняно зі зміщеним конформером. Зокрема, t-Bu₄Li₄ демонструє значний внесок у гіперкон'югативну взаємодію зв'язків C _{β} –H, а також зв'язків C _{α} –C _{β} . З іншого боку, тетрамер феніллітію надає перевагу орієнтації фенільного кільця в шаховому порядку, ніж зв'язку C–Li, через подібні гіперкон'югативні взаємодії в обох орієнтаціях. Енергія агрегації, обчислена на рівні B3LYP/6-311+G(2d,p)+ZPC//B3LYP/6-31+G*, для тетрамерів метиллітію, трет-бутиллітію та феніллітію становить –124.4, –108.6, та –117.2 ккал/моль відповідно.

Молекулярні структури, енергії, частоти коливань і енергії дисоціації для Al(CH₃)₃, Al(CH₃)₃⁺ і [Al(CH₃)₃]₂ були вивчені в роботі [60] за допомогою методів функціоналу густини та теорії збурень Меллера-Плессета. Розрахункові властивості порівнюються з наявними експериментальними результатами. Усі методи правильно описують геометрію нейтральних молекул. Методи функціоналу густини та MP2 (або MP4) забезпечують подібні енергії іонізації, тоді як енергія дисоціації димера більше залежить від методології.

Реакції газофазної молекулярної асоціації гідриду диметилалюмінію були вивчені в роботі [61] за допомогою теорії функціоналу густини (DFT) і методів *ab initio* MP2, щоб зрозуміти рівновагу димер ↔ тример. Механізм, що включає олігомери DMAH від мономерів до гексамерів, запропоновано як шлях рівноважної реакції, а також досліджено кінетику та термодинаміку цього механізму. Оптимізовані структури, теплоти реакції та перехідні стани були розраховані для запропонованих шляхів реакції. Для оптимізації перехідного стану аланові олігомери (AlH₃)_n використовували як модельні системи для спрощення розрахунків електронної структури для кількісного визначення кінетики шляхів реакції DMAH. Запропоновані шляхи реакції складаються з послідовності одномолекулярних і узгоджених бімолекулярних етапів з активаційними бар'єрами, значно меншими, ніж для альтернативних шляхів відкриття кільця. На основі одержаних результатів експериментальні спостереження складної рівноваги димер ↔ тример DMAH можна зрозуміти в термінах серії цих повільних бімолекулярних і відносно швидких одномолекулярних реакцій.

За допомогою теорії функціоналу густини в роботі [62] досліджено структурні та енергетичні властивості ряду кластерів алкіллітію (метил-, етил-, н-, ізопропіл-, п-, втор-, трет-бутил-). Геометричні параметри та енергії зв'язку були визначені за допомогою функціоналу B3LYP і поляризованого подвійного дзета-базису. Геометрії добре узгоджуються з наявними експериментальними даними, коли відповідні кристали побудовані зі незв'язаних кластерів. Поліедральні гексамерні кластери виявляються найбільш стабільними структурами, за винятком трет-бутиллітію, для якого перевагою є

поліедричний тетрамер. Така поведінка пов'язана з високою стеричною перешкодою в гексамерах трет-бутилітію та аполярним характером їхніх Li-алкільних зв'язків.

Неорганічні координаційні сполуки

Відомо, що невеликі ізольовані кластери лужних галогенідів і аналогічних двовалентних частинок, що складаються з атомарних іонів із закритою оболонкою, надають перевагу щільно упакованим структурам, подібним, але не ідентичним до повторюваних одиниць, знайдених у твердому стані. Крім простої кубічної структури, яка зустрічається, наприклад, у тетрамерах галогенідів лужного металу, невідомі інші іонні багатогранні структури, що містять лише атомарні іони. В роботі [63] досліджено можливість інших тривимірних структур і обчислювальним шляхом показано, що дві молекули, $Mg_2Al_4O_8$ і $Na_4Mg_4O_6$, мають дуже стабільні спотворені ромбічні додекаедричні структури. Тому зроблено припущення, що з іонів можна сконструювати широкий спектр стабільних поліедричних структур, і запропоновано просту електростатичну модель для передбачення того, які полідральні іонні структури повинні бути стабільними, а які ні. Зазначається, що кілька нещодавно спостережених неорганічних твердих матеріалів містять основні структури, які відповідають таким прогнозам.

За допомогою *ab initio* (RHF/6-31G**, MP2(full)/6-31G**) та MP2(full)/6-311++G**) методу в роботі [64] досліджено стійкі молекулярні структури гетерокубанових систем $V_4N_4H_8$ та $Be_4O_4H_8$, ізоелектронних молекулі кубану, і показана їхня досить висока термодинамічна стабільність. Розпад структури $V_4N_4H_8$ на дві молекули 1,3,2,4-діазадиборетидину або чотири молекули іміноборану HBNH є ендотермічним процесом і відповідно потребує 40 і 161 ккал/моль. Розпад структури $Be_4O_4H_8$ на дві молекули 1,3,2,4-діоксидибериллотидину або чотири молекули HBeOH також є ендотермічним процесом і потребує 40 і 155 ккал/моль відповідно.

Взаємодія атомів водню з кластерами сплавів легких металів, таких як LiAl та Li_2Al_2 , досліджувалась методом МО ЛКАО з використанням пост-Хартрі-Фока та формалізму функціоналу густини. Для цієї мети в роботі [65] використовувався кореляційно узгоджений полярний валентний потрійний дзета-базисний набір. Встановлено, що склад насичення для Li:Al:H становить 1:1:4, що відображає об'ємну стехіометрію навіть у найменшому кластері. Послідовне приєднання атомів H до кластера Li_2Al_2 свідчить, що для $n = 6$ зв'язок Al-Al в кластері $Li_2Al_2H_n$ дисоціює і утворюється тетраедричний фрагмент AlH_4^- . Окрім інертності щодо подальшої реакції, утворений таким чином кластер $Li_2Al_2H_8$ демонструє вищу енергію зв'язку, потенціал іонізації та низьку спорідненість до електронів, характеристики високостабільних частинок. На основі аналізу енергетики встановлено, що енергія димеризації $LiAlH_4$ становить 1.85 eV, що значно перевищує енергію взаємодії, яка зазвичай спостерігається для молекул або стабільних кластерів. Вища енергія зв'язку $(LiAlH_4)_2$ пояснюється підвищеною координацією атома Li, де утворюються додаткові зв'язки між Li^+ і H^- електростатичною силою притягання.

Відомі численні кристалічні структури донорно-стабілізованих частинок LiX, але лише дві з них демонструють гетерокубанне розташування $[LiX(Do)]_4$ (X = Cl, Br; Do = донор) у твердому стані. В роботі [66] повідомляється про рентгенівську кристалічну структуру $[LiI(NEt_3)]_4$ (1), одержану реакцією $LiN(SiMe_3)_2$ або з GaI, або з AlI у присутності NEt₃. Структурною основою 1 є гетерокубанне ядро $[LiI]_4$, яке порівнюють з $[LiX]_4$ (X = Cl, Br), а також з $[Li(CH_3)]_4$. Енергетика утворення 1 та його стабільність по відношенню до твердого LiI раціоналізовано та додатково підтверджено розрахунками DFT (теорії функціоналу густини).

Ab initio розрахунки структурних, енергетичних, коливальних і магнітних характеристик найнижчих за енергією структур для ізольованих молекул та іонів

тетрагідроборатів легких металів (Li, Na, Be, Mg та Al) були виконані в роботі [67] за допомогою теорії збурень (MP2), квадратичної конфігураційної взаємодії (QCISD(T)), зв'язаних кластерів (CCSD(T)) і методом теорії функціоналу густини (B3LYP) з використанням базисних наборів 6-31G*, 6-31G**, 6-311+G** і 6-311++G**. Тенденції поведінки структурних параметрів, енергій різних шляхів розпаду, бар'єрів для внутрішнього обертання, частоти нормальних коливань, константи магнітного екранування та розподіл спінової густини (в радикалах) були проаналізовані в різних пов'язаних серіях цих сполук. Порівняно результати, отримані методами ab initio та на рівні DFT. Економічне наближення B3LYP/6-311++G**//B3LYP/6-311+G** адекватно відтворює результати, отримані на вищому рівні теорії CCSD(T)/6-311++G**// MP2/6-31G*.

В рамках таких же наближень і базисних наборів в роботі [68] виконані неемпіричні розрахунки структурних, енергетичних, коливальних і магнітних характеристик найбільш вигідної структури для ізольованих молекул і іонів тетрагідроаланатів легких металів Li, Na, Be, Mg і Al. Результати порівнюються з даними попередніх розрахунків аналогічних тетрагідроборатів легких металів. Аналізуються відмінності в структурі та стабільності однотипних комплексів гідроборатів і гідроаланатів. Показано, що економічне наближення B3LYP/6-311++G**//B3LYP/6-311+G** добре відтворює результати, отримані в рамках найбільш точного наближення CCSD(T)/6-311++G**//MP2/6-31G*, при значно менших витратах машинного часу і ресурсів.

Структурно-енергетичні характеристики найнижчих за енергією структур для ізольованих молекул та іонів боро- та алюмогідридів легких металів L(MH₄)₃, HL(MH₄)₂, H₂L(MH₄) (L = Be, Mg, Al, Sc, Ti, V, Zn; M = B, Al) з різними способами координації та групами були розраховані в роботі [69] за допомогою методів теорії збурень (MP2), зв'язаних кластерів (CCSD(T)) та теорії функціоналу густини (B3LYP) з використанням базисних наборів 6-31G*, 6-311+G** і 6-311++G**. Переважні способи координації лігандів у цих комплексах, а також відмінності та тенденції в поведінці структурних параметрів та енергій дисоціації для втрати молекул BH₃ (AlH₃) та споріднених іонів були проаналізовані в різних пов'язаних серіях гідроборатів та гідроалюмінатів.

В рамках неемпіричного підходу на рівні СУП/3-21G* з використанням аналітичного градієнта в роботі [70] розраховано геометричні параметри та визначено характер стаціонарних точок потенціальної поверхні, розраховано енергії нульових коливань для різних конфігурацій системи Li₂Al₂H₈. Відносна стабільність цих конфігурацій та енергії розпаду основного ізомера на більш прості фрагменти уточнені з врахуванням електронної кореляції в рамках четвертого порядку теорії збурень. На прикладі розрахунків LiAlH₄ показано, що подальше уточнення результатів не приводить до істотних змін розрахованих величин. Виявлено, що будова основного ізомера Li₂Al₂H₈ відповідає солеподібній структурі симетрії C_{2h} з іонами Li⁺ та AlH₄⁻, причому кожний з катіонів літію координовано з чотирма атомами водню. Конфігурації з більш низькими координаційними числами іона літію менш стабільні, при цьому структури, в яких хоча б один іон літію є трикоординованим, відповідають локальним мінімумам потенціальної поверхні. Ще менш вигідні солеподібні структури типу Li₂H⁺·Al₂H₇⁻, хоча конфігурації з бідентатною координацією груп AlH₃ до катіона Li₂H⁺ є стабільними ізомерами. Обмін протонів між двома групами AlH₄ по симетричному внутрішньомолекулярному каналу є енергетично невигідний. Найбільш імовірний шлях такого обміну зв'язаний із відривом фрагмента AlH₃ і потребує приблизно таких же витрат енергії, що і розділення Li₂Al₂H₈ на дві молекули LiAlH₄. Аналогічні розрахунки виконано для димерних молекул берилатних солей (LiBeH₃)₂, (LiBeF₃)₂ та їхніх фрагментів [71], а також для магнієвих аналогів (LiMgH₃)₂, (LiMgF₃)₂ [72].

В роботі [73] виконано систематичний теоретичний аналіз просторової будови та енергетичної стабільності оксоберилгідридних комплексів складу OBe_nBeH_2 ($n = 1-3$). В цих структурах берилогідридні містки розташовуються навколо центрального атома кисню, координаційне число якого може досягати 4, як у твердих оксидах. Експериментальним шляхом в роботі [74] одержано тетранітратоберилат динітрозонію $(NO)_2[Be(NO_3)_4]$ (I) реакцією $BeCl_2$ з рідким N_2O_4 у присутності етилацетату. Кристалічна структура I орторомбічна: $a = 13.4714 \text{ \AA}$, $b = 23.910 \text{ \AA}$, $c = 6.229 \text{ \AA}$, $Z = 8$, просторова група $Fdd2$. Ця структура побудована з катіонів нітрозонію ($N-O$ 0.916 \AA) та аніонів $[Be(NO_3)_4]^{2-}$ з тетраедричною координацією Be (відстані Be-O $1.627-1.641 \text{ \AA}$) і монодентатні нітратні групи. Термічне розкладання I дає тригональну модифікацію оксонітрату берилію, $Be_4O(NO_3)_6$ (II): $a = 13.638 \text{ \AA}$, $c = 6.475 \text{ \AA}$, $Z = 3$, просторова група $R3$. Структура II побудована з чотирядерних молекул $Be_4O(NO_3)_6$ з тетракоординованим центральним атомом O (Be-O $1.59-1.64 \text{ \AA}$), що утворює тетраедр OBe_4 , і шістьма бідентатними групами NO_3 , координованими до кожного з атомів Be з відстанями Be-O $1.60-1.72 \text{ \AA}$. Схоже, що II є високотемпературною модифікацією оксонітрату берилію. Ці та аналогічні структури прийнято називати оксоцентрованими. В огляді [75] розглянуто кристалічні структури неорганічних сполук, які включають катіонні комплекси, що містять атоми кисню, координовані тетраедрично до атомів металу, або оксоцентровані групи $[OM_4]$. Проаналізовано зв'язок тетраедрів $[OM_4]$ у структурах та ідентифіковано катіонні комплекси різної будови. Сформульовано правила з'єднання тетраедрів $[OM_4]$ і на їхній основі детально систематично опрацьовано катіонні комплекси. Наведено дані про статистику довжин зв'язків і валентних кутів у тетраедрах $[OM_4]$.

В роботі [76] виконано періодичні розрахунки методом теорії функціоналу густини трьох содалітів $[Cd_4S(AlO_2)_6]$, $Zn_4O(BO_2)_6$ та $Zn_4S(BO_2)_6$. Дозволені електронні переходи з найменшою енергією завжди були локалізовані на M_4X ($M = Cd, Zn$; $X = O, S$) кластерах, інкапсульованих у клітки ґратки. На прогнозовані енергії збудження лише неістотно вплинув прийнятий обмінно-кореляційний функціонал енергії. Порівняння між оптичною поведінкою $Cd_4S(AlO_2)_6$, $Zn_4O(BO_2)_6$ та $Zn_4S(BO_2)_6$ і серії поліядерних кластерів ($[Cd_4(\mu_4-S)\{\mu-S_2-As(CH_3)_2\}_6]$, $[Zn_4(\mu_4-O)\{\mu-O_2CCH_3\}_6]$, $[Zn_4(\mu_4-O)\{\mu-O_2CNEt_2\}_6]$ і $[Zn_4(\mu_4-S)\{\mu-S_2P(OC_2H_5)_2\}_6]$) вказує на те, що лише комплекси з центральним атомом S розумно імітують електронні властивості аналогів содаліту. Це пов'язано з вищою енергією $S3p$ відносно атомних орбіталей $O2p$, що спричиняє відокремлення станів кластера від станів клітини.

В наближенні СУП/4-31G та СУП/4-31G** в роботі [77] розраховано структуру і стабільність берилогідридних кластерів BeH_4 , Be_6H_6 , $Be_6H_6^{2-}$, $A(BeH)_4$ та $A(BeH)_6$ ($A = Be, C$). Представлено можливість їхнього існування в газовій фазі або інертних матрицях. Виявлено їхню схожість по структурним та енергетичним характеристикам, із відповідними літійовими сполуками Li_k та ALi_k , причому роль атомів літію відіграють ізолобальні їм двоатомні фрагменти BeH , кожний із яких дає по одному електрону в багатоелектронну систему каркаса $(BeH)_k$. Відміна полягає в тому, що у берилогідридів зв'язки A-Be дають більший, а Be-Be менший внески у порівнянні зі зв'язками A-Li та Li-Li у літійових сполуках.

Органічні координаційні сполуки

Карбоксилати

В роботі [78] наведено результати квантовохімічних розрахунків енергії утворення, рівноважної структури та потенціальних перерізів поверхні вздовж нежорстких ступенів свободи димера трифторацетату срібла. Розрахунки проводили методом B3LYP з кореляційно-когерентним базисом cc-pVTZ для атомів C, O та F з використанням базису

та релятивістських ефективних остовних потенціалів Stuttgart 1997 RSC для атомів Ag та, для порівняння, методом HF з базисом 6-31G(d) і методом MP2 з базисом 6-311G(df) для атомів C, O та F з використанням базису та релятивістського ефективного остовного потенціалу SBKJС для атомів Ag. Восьмичленне кільце являє собою жорсткий плаский фрагмент із порядком зв'язку 0.2 між атомами срібла. Майже вільне внутрішнє обертання групи CF₃ впливає на геометричні параметри кільця. Обґрунтовано, що в електроннографічних експериментах труднощі інтерпретації можна пояснити не лише наявністю продуктів розпаду в зразку, а й можливою олігомеризацією трифторацетату срібла.

Структуру ацетатів літію та калію досліджено в роботі [79] квантовохімічним методом RHF/6-31G**. Зв'язки метал-кисень у димерах (CH₃COOLi)₂ і (CH₃COOK)₂ мають електростатичний характер. Містковий літєвий зв'язок є проміжним між водневим і іонним, і його особливість визначається деформацією молекулярних орбіталей у полі катіона літію. Одержані дані дозволяють припустити існування розмаїття склоподібних смектичних мезофаз ацетату літію.

В роботі [80] методом функціоналу густини оптимізовано структури димера та тетрамера триметилацетату натрію в газовій фазі і розраховано їхні термодинамічні функції. Встановлено, що розрахункове значення константи рівноваги реакції дисоціації тетрамера на димерні молекули в газовій фазі добре узгоджуються з даними експерименту, що вказує на достовірність одержаних структур олігомерів.

β-Дикетонати

В роботі [81] проаналізовано та інтерпретовано експериментальні дані для чотирьох летких ацетилацетонатів тривалентних металів Al, Cr, Fe та Ir. Енергії кристалічних ґраток розраховано методом атом-атомного потенціалу. Енергії ґратки, отримані за допомогою потенціалу Букінгема, краще узгоджуються з теплотами сублімації цих комплексів металів, ніж ті, що розраховані за потенціалом Леннарда-Джонса. Експериментальні залежності тиску пари для комплексів задовільно узгоджуються зі значеннями, отриманими з розрахункових енергій ґратки та ентропій переходів кристал-газ.

Тривимірний аналіз кристалічної структури біс(ацетилацетонато)нікелю(II) встановив [82], що його молекула є тримерною з октаедричною координацією кожного іона нікелю. Відстані C-Ni становлять 2.882 і 2.896 Å, довжини зв'язків Ni-O представлені двома основними типами і в середньому становлять 2.12 і 2.01 Å, відповідно. Дані, які вказують на те, що структура є типовою для різноманітних номінально чотирикоординованих комплексів металів, підсумовуються, тоді як кристалічна структура обговорюється у зв'язку з теоріями, які, здається, потребують певної модифікації. Методом газової електроннографії за допомогою секторного мікрофотометра в роботі [83] визначено молекулярну структуру біс(ацетилацетонато)нікелю(II). Було виявлено, що експериментальні дані узгоджуються з мономерною квадратно-пласкою структурою. Структурні параметри хелату були визначені наступним чином: кут LONiO = 93.6°, відстані Ni-O = 1.876, C-O = 1.273, C-C = 1.401, C-C_{methyl}) = 1.504 Å. Середні амплітуди коливань та ефекти стискання були розраховані за допомогою визначення нормальних коливань з використанням силового поля Юрі-Бредлі.

В роботі [84] вирішені пряма та обернена спектральні задачі, виконано віднесення смуг ІЧ-спектра молекулярного комплексу трис-малональдегіду хрому Cr(Mal)₃ в трилігандній моделі. Показано, що в розчині комплексу в CCl₄ атоми водню лігандів в α- та β-положеннях беруть участь у міжмолекулярній взаємодії з молекулами розчинника. Виявлено, що у твердому стані симетрія координаційного вузла комплексу є нижчою за D₃.

З метою інтерпретації електронних спектрів поглинання трис- β -дикетонатів титану та встановлення кореляції між енергіями іонізації та збудження в роботі [85] розраховано методом Ха-ДВ в наближенні перехідного стану енергії та сили осциляторів, енергії іонізації модельних комплексів $M(\text{Mal})_3$ (Mal – депротонований маліноальдегід, $M = \text{Sc}, \text{Ti}$). Добра відповідність розрахованих фотоелектронних спектрів експериментальним даним та виявлена кореляція між двома типами збудження дозволили по розрахованим спектрах аргументовано віднести експериментальні смуги поглинання до електронних станів для $\text{Ti}(\text{Acac})_3$.

Структуру тримерних комплексів $Y(\text{MDA})_3$, $Y(\text{HFA})_3$ та їхніх димерних форм $Y_2(\text{MDA})_6$ та $Y_2(\text{HFA})_6$ ($\text{MDA} = \text{C}_3\text{O}_2\text{H}_3$; $\text{HFA} = \text{C}_5\text{O}_2\text{F}_6\text{H}$) досліджено в роботі [86] неемпіричним методом Хартрі-Фока, а також із врахуванням кореляції електронів у межах теорії функціоналу густини (DFT/B3LYP) з використанням ефективних псевдопотенціалів для опису атомного остова та подвійних експоненційних валентних базисних наборів, доповнених поляризаційними функціями. У роботі вперше досліджено структуру молекул $Y(\text{HFA})_3$, $Y_2(\text{MDA})_6$ та $Y_2(\text{HFA})_6$. Рівноважна конфігурація мономера $Y(\text{HFA})_3$ являє собою структуру з координаційним поліедром $[YO_6]$, який має форму спотвореного октаедра з плоскими хелатними фрагментами та замісниками CF_3 , в яких зв'язок C-F екранує зв'язок C-C у хелатному фрагменті. Бар'єр внутрішнього обертання однієї групи CF_3 становить ~ 3.0 кДж/моль (DFT/B3LYP). Показано, що повороти груп CF_3 у молекулі $Y(\text{HFA})_3$ можна вважати взаємно незалежними. Структури симетрії C_1 і C_2 є рівноважними конфігураціями димерів $Y_2(\text{MDA})_6$ і $Y_2(\text{HFA})_6$ відповідно (DFT/B3LYP). Структуру координаційного поліедра $[Y_2O_{12}]$ у конфігураціях симетрії C_1 і C_2 можна представити у вигляді комбінації восьми- і семикоординованих багатогранників або двох семикоординованих поліедрів відповідно. Досліджено енергетичну стійкість димерних комплексів. Згідно з даними DFT/B3LYP, енергія димеризації дорівнює -80.8 кДж/моль та -62.3 кДж/моль для $Y_2(\text{MDA})_6$ та $Y_2(\text{HFA})_6$ відповідно. Для рівноважних конфігурацій розраховано силові поля та частоти нормальних коливань. Обговорено тенденції зміни коливальних спектрів при переходах $Y(\text{MDA})_3 \rightarrow Y(\text{HFA})_3$ та мономер \rightarrow димер. Проведено порівняння з наявними експериментальними даними.

На основі розрахунків методом DFT UB3LYP/6-311++G(d,p) в роботі [87] досліджено можливі шляхи реакції для забороненої за спіном дисоціації парамагнітного тримера біс-ацетилацетонату нікелю(II) ($\text{Ni}(\text{acac})_2$). Два енергетично переважаючих шляхи реакції включають три послідовні кроки, що призводять до змін спінового стану системи: ($S = 3$) \rightarrow ($S = 2$) \rightarrow ($S = 1$) \rightarrow ($S = 0$). Найвищі теоретично оцінені межі для енергетичних бар'єрів, які необхідно подолати на цих маршрутах, як оцінено відносними енергіями точок перетину з мінімальною енергією (МЕСР) на лініях перерізу поверхонь потенціальної енергії різної кратності, не перевищують значення 33 ккал/моль. Отримані результати добре узгоджуються з наявними експериментальними даними. Розглянутий перехід дисоціація-асоціація є прикладом термічно індукованого багатоетапного явища перемикання спінового стану, викликаного координацією.

Поліедричні структури

Вуглець посідає унікальне місце серед елементів. Він утворює понад 14 мільйонів відомих на даний момент органічних сполук, структурна організація яких регулюється надзвичайно простими принципами чотиривалентної та тетраедричної стереохімічної конфігурації. В роботі [88] показано, що в останні десятиліття будівля класичної структурної теорії органічних сполук була доповнена новими підходами, що дозволяють раціонально проектувати багатогранні кластери з гіперкоординованими вуглецевими центрами.

У статті [89] повідомляється про результати дослідження стабільності систем, що містять гексакоординований вуглець, оточений атомами бору та вуглецю, як передбачено методами DFT (теорії функціоналу густини) (B3LYP/6-311+G**). Як впливає з розрахунків DFT, такі структури відповідають досить глибоким мінімумам енергії на поверхні потенціальної енергії.

Для дослідження електронної та просторової структури похідних тетраамінометану CN_4M_4 ($M = Be, Mg, Ca$) як у класичній, так і в некласичній ізомерній формах застосовано квантовохімічні методи *ab initio* [MP2(full)/6-311+G**] та теорію функціоналу густини (B3LYP/6-311+G**). Для всіх сполук знайдено [90] структурно стабільні некласичні ізомерні форми з октакоординованим атомом вуглецю. CN_4Be_4 енергетично найбільш стабільний у класичній структурі з тетракоординованим атомом вуглецю, тоді як CN_4Mg_4 і CN_4Ca_4 більш стабільні в некласичних структурах з восьмикоординованим вуглецевим центром.

Енергетичні та структурні характеристики нових сендвіч-сполук елементів другого ряду $X(Y_3)_2$ та $X(Y_4)_2$ ($X = B^{5-}, C^{4-}, N^{3-}, O^{2-}$, $Y = C, Si$), стабілізованих катіонами літію, досліджено в роботі [91] методами теорії функціоналу густини B3LYP/6-311+G(d,p) та *ab initio* MP2(full)/6-311+G(d,p). Вуглецеві сендвіч-системи виявилися термодинамічно більш стабільними, ніж їхні силіційові аналоги. У всіх системах спостерігається утворення гіперкоординованого центрального атома. Для найбільш репрезентативних структур було проведено топологічний аналіз електронної густини Бейдера. Виявлено ключові типи спотворень у силіційованих системах.

Некласичні системи острівного типу з гіперкоординованими атомами вуглецю, азоту, кисню та фтору розглянуто також з точки зору їхньої просторової та електронної будови в роботах [92-96].

У ході проведеного в [97] дослідження розроблено ефективні принципи спрямованого дизайну некласичних систем різноманітних структурних типів. На основі запропонованих підходів передбачено стабільність широкого кола принципово нових сполук із нестандартною стереохімією та координацією. Досліджено структурні та електронні характеристики запропонованих систем, виявлено ключові фактори їхньої стабілізації. Запропоновано шляхи спрямованої модифікації систем із нестандартною стереохімією та гіперкоординацією, включи різні способи компенсації заряду. Проаналізовано вплив протіонів на структурні та енергетичні характеристики заряджених некласичних систем, виявлено стабілізуючий ефект протіонів, обумовлений формуванням зовнішнього каркаса зв'язків. Продемонстровано можливість реалізації високих координаційних чисел (6-8 і більше) для р-елементів II періоду (B - F). Запропоновано ефективну стратегію стабілізації раніше невідомих структурних типів некласичних систем: плоскі поліциклічні ароматичні системи із трикоординованими атомами кисню та фтору; сполуки з плоскою гекса-, гепта- та октакоординацією бору, вуглецю, азоту; сендвічові похідні вуглецю, азоту, кисню та фтору та ін. Вперше продемонстровано можливості реалізації гіперкоординації в вуглеводневому оточенні та у присутності електронегативних лігандів лігандієв (N, O). Вперше передбачено стабільність різних похідних гіперкоординованого фтору (к. ч. = 2 - 8). Показано, що, незалежно від типу оточення, основним фактором формування гіперкоординованих вузлів у тривимірних системах є принцип утворення октету електронів. Вивчено вплив природи гіперкоординованих атомів і лігандного оточення на структурні та енергетичні характеристики некласичних систем, встановлено, що підвищення електронегативності гіперкоординованого атома приводить до зменшення стійкості некласичних похідних із нестандартною стереохімією та гіперкоординацією.

Одержані результати є важливими як у теоретичному плані, забезпечуючи взаємозв'язок між органічною і неорганічною хімією та істотно розширюючи уявлення про принципи структурної організації неklasичних систем, природу хімічного зв'язування та координаційні можливості *p*-елементів II періоду, так і в практичному відношенні, пропонуючи для хіміків-синтетиків великий набір принципово нових об'єктів в області молекулярного моделювання, розробки нових технологій і конструювання матеріалів із унікальними властивостями. Розроблені підходи до спрямованого дизайну неklasичних систем та виявлені закономірності можуть бути використані для прогнозування і пошуку нових типів сполук із нестандартною стереохімією та координацією.

В роботі [98] вперше представлені нові типи неklasичних систем із гіперкоординованими елементами II періоду та вивчено їхню просторову і електронну будову за допомогою розрахунків методами теорії функціоналу густини (DFT) та *ab initio* високого рівня. За допомогою АІМ-аналізу зроблено прогноз щодо можливості існування гіперкоординації елементів головних груп у представлених системах. Одержані дані розширюють уявлення про гіперкоординацію елементів II періоду, а отже і теорії валентності, і можуть бути використані для розвитку структурної теорії неklasичних сполук, у молекулярному моделюванні і при створенні нових технологій і матеріалів. Виявлені закономірності можуть бути використані для спрямованого пошуку неklasичних систем із незвичайною стереохімією та гіперкоординацією.

Виконано розрахунки серії алюмоксанових кілець і клітин, що мають формулу $[AlO]_n$ ($n = 2-10$). Результати цих розрахунків [99] чудово узгоджуються з попередніми розрахунками метилалюмоксанових кілець і клітин та експериментальних структур органічних алюмоксанових кілець і клітин. Було виявлено, що оптимізована довжина зв'язків алюміній–кисень як кілець, так і клітин збільшується зі зниженням стабільності цих сполук. Порівняння розрахованих ІЧ-спектрів для всіх цих клітин з експериментальними спектрами каталізатора метилалюмоксану (MAO) свідчить про те, що структура MAO складається з великих клітин, що містять як чотири-, так і шестичленні кільця.

В огляді [100] розглянуто просторову будову фулеренів та металокарбодренів (т. зв. меткарів), зокрема, структуру їхніх клітин. Проаналізовано електронну структуру тетраедричних меткарів і визначено внески металу та дикарбону, що вважається ключем до їхньої стабільності. Зокрема, описано Ti_8C_{12} і V_8C_{12} (форма T_d), включаючи послідовність орбіталей та розподіл густини заряду. Порівняно структури типу п'ятикутного додекаедра та тетраедра. Висвітлено фізичні властивості та відносну стабільність бінарних металевих меткарів. Проаналізовано хімічну реактивну здатність меткарів, зокрема, реакції асоціації, взаємодія з ацетоном та метилйодидом, реакції, викликані окисненням. Висвітлено теоретичні дослідження реакційної здатності. Описано зростання кластерів: від малих систем M_xC_y до нанокристалів металевого вуглецю. Наведено результати теоретичних досліджень малих кластерів Ti/C : від TiC до Ti_2C_4 , кластерів середнього розміру: від Ti_3C_8 до Ti_9C_{15} та великоядерних кластерів Ti/C . Запропоновано шляхи розкладання шаруватих кубічних структур та ГЦК нанокристалів до Met-Cars. Описано метал-вуглецеві кластери з молібденом, скандієм, лантаном, ітрієм, залізом, нікелем та ніобієм.

В роботі [101] було вивчено різні ізомерні структури нейтрального Ti меткара (Ti_8C_{12}) з метою порівняння їхньої стабільності та структурних особливостей. Ці ізомери включають спотворені додекаедричні (DD) і металеві C_{12} -клітинні (MDC) структури. Як і в катіонному кластері, MDC дає два подібні ізомери. В одному ізомері вісім атомів Ti розташовані в кутах викривленого куба (кубічний ізомер), а в іншому ізомері (некубічний) атоми металу демонструють значну відмінність від кубічного розташування та створюють найбільш стабільну структуру Ti меткара. Структура DD виявляється менш стабільною,

ніж структура MDC, і не може пояснити результати фотодисоціації. Структура MDC може пояснити як фотодисоціацію, так і інші зареєстровані експериментальні результати, і є найімовірнішим сформованим типом кластера в експерименті.

Структурні, хімічні та електронні властивості ряду гетерофулеренів - аналогів меткарів були досліджені в роботі [102] за допомогою комбінації *ab initio* та напівемпіричних квантово-механічних розрахунків. Кластери меткарів із відомою структурою та хімією були вивчені разом із деякими новими гіпотетичними конфігураціями. Зокрема, стійкість кластерів виду Y_8C_{12} ($Y = Al, S, Si, Ti, As, Bi, Sb, P, N, B, Sn, Sc, Cr, V$), XY_7C_{12} ($X, Y = B, N, Si$) і Y_8Z_{12} ($Y, Z = N, B, Si$) були досліджені на основі обчислених енергій зв'язку, зарядів Маллікена, порядків зв'язків і потенціалів іонізації. Результати свідчать, що слід очікувати деякі нові кластери. Відомо, що кластери цього типу утворюють будівельні блоки нових полімеризованих твердих речовин і можуть проявляти деякі нові діелектричні, магнітні та надпровідні властивості. Також ідентифіковано ізомери симетрії D_{3d} , які є можливими глобальними мінімумами енергії для кластерів карбідів Cr, V та Sc.

Висновки

Наведені результати експериментальних та теоретичних досліджень свідчать, що гіперкоординація атомів властива не лише кристалічним тілам, але і острівним структурам – молекулам та кластерів. Поряд із класичними хелатними сполуками та олігомерами молекул бінарних сполук, експериментально одержано острівні структури із нестандартною координацією атомів, а в деяких випадках передбачено їхнє існування на підставі аналізу результатів теоретичних розрахунків. В деяких випадках такі утворення існують лише у газовій фазі або в інертних матрицях. В інших – вони можуть об'єднуватися в молекулярні кристали. Можливі також випадки перетворення таких молекулярних кристалів на конденсовані структури з великими координаційними числами атомів, властиві переважно іонним та іонно-ковалентним речовинам.

Кластери і молекули з гіперкоординацією атомів можуть бути використані як зручні моделі споріднених твердих тіл, оскільки проблема задоволення граничних умов для них істотним чином вирішується просторовою та енергетичною стабільністю, обумовленою координаційним насиченням переважної більшості поверхневих атомів.

Література

1. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. – Москва: Наука, 1971. – 424 с.
2. *Цирельсон В.Г., Зоркий П.М.* Распределение электронной плотности в кристаллах органических соединений // Итоги науки и техники ВИНТИ. Кристаллохимия. – Т. 20. – 1986. – С.124-173.
3. *Simon A.* From a molecular view on solids to molecules in solids // J. Alloys and Compounds. – 1995. – V. 229, N 1. – P.158-174.
4. *Bartell L.S.* Structure and transformation: Large molecular clusters as models of condensed matter // Annu. Rev. Phys. Chem. – V. 42. – Palo Alto (Calif.), 1998. – P.43-72.
5. *Бернштейн Дж.* Полиморфизм молекулярных кристаллов. – Москва: Наука, 2007. – 512 с.
6. *Яценко А.В.* Структура органических молекул в кристаллах: моделирование с использованием электростатического потенциала // Усп. химии. – 2005. – Т. 74, № 6. – С.575-584.
7. *Desiraju G.R.* Crystal Engineering: From Molecule to Crystal // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – V. 135, N 27. – P.9952–9967.

8. *Davey R.J., Schroeder S.L.M., ter Horst J.H.* Nucleation of Organic Crystals - A Molecular Perspective // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2013. - V. 52, N 8. - P.2166-2179.
9. *Чаркин О.П.* Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов. – Москва: Наука, 1980. – 280 с.
10. *Лопатин С.И.* Газообразные соли кислородсодержащих кислот: термическая устойчивость, строение и термодинамические свойства // *Журн. общей химии*. – 2007. – Т. 77, № 11. – С.1761-1793.
11. *Каурп М., von Ragué Schleyer P.* The peculiar coordination of barium: ab initio study of the molecular and electronic structures of the group 2 dihydride dimers M_2H_4 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115, N 24. – P.11202-11208.
12. *Lammertsma K., Leszynski J.* Ab initio study on dialane (6) and digallane (6) // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94, N 7. – P.2806-2809.
13. *Magers D.H., Hood R.B., Leszczyński J.* Diborane, dialane, and digallane: accurate geometries and vibrational frequencies // *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp.* – 1994. – V. 28. – P.579-594.
14. *Barone V., Adamo C., Fliszár S., Russo N.* Structural and energetic characteristics of electron deficient M_2H_6 compounds from a density functional approach // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 222, N 6. – P.597-602.
15. *Barone V., Orlandini L., Adamo C.* Density functional study of diborane, dialane, and digallane // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98, N 50. – P.13185-13188.
16. *Souter P.F., Andrews L., Downs A. J., Greens T.M., Ma Buyong, Schaefer H.F. (III).* Observed and calculated Raman spectra of the Ga_2H_6 and Ga_2D_6 molecules // *J. Phys. Chem.* - 1994. – V. 98, N 49. – P.12824-12827.
17. *Webb S.P., Gordon M.S.* The dimerization of TiH_4 // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117, N 27. – P.7195-7201.
18. *Моч J., Bober K., Mierzwicki K.* Trimers and tetramers of MH and MH_3 ($M = Al, Ga$): theoretical study // *Chem. Phys.* – 2006. – V. 327, N 2-3. – P.247-260.
19. *Luo Yi, Hou Zhaomin.* Prediction of binary lanthanide(III) hydride clusters L_nH_{3n} ($L_n = La, Gd, \text{ and } Lu; n = 3 \text{ and } 4$) // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112, N 2. – P.635-638.
20. *Зюбин А.С.* Квантово-химическое исследование структуры и стабильности олигомеров гидрида алюминия // *Журн. неорган. химии*. – 1997. – Т. 42, № 4. – С.676-682.
21. *Зюбин А.С.* Квантово-химическое исследование структуры и стабильности олигомеров гидрида галлия // *Журн. неорган. химии*. – 1999. – Т. 44, № 2. – С.281-284.
22. *Hargittai M.* Molecular structure of metal halides // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100, N 6. – P. 2233-2301.
23. *Dickey R.* A theoretical investigation of the geometries, vibrational frequencies and binding energies of several alkali halide dimers // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98, N 3. – P.2182-2190.
24. *Wetzel T.L., Moran T.F., Borkman R.F.* Structures and energies of sodium halide ions and neutral clusters computed with ab initio effective core potentials // *J. Phys. Chem.* - 1994. – V. 98, N 40. – P.10042-10047.
25. *Ystenes M., Westberg N.* Ab initio quantum mechanical vibrational analysis of the dimeric molecules Mg_2F_4 , Mg_2Cl_4 and Mg_2Br_4 // *Spectrochim. Acta A.* – 1995. – V. 51, N 9. – P.1501-1508.

26. *Погребная Т.П., Слизнев В.В., Соломоник В.Г.* Неэмпирическое исследование изомерии и колебательных спектров димерных молекул M_2F_4 и $MM'F_4$, где $M, M' = Be, Mg, Ca$ // Коорд. химия. – 1997. – Т. 23, № 7. – С.498-505.
27. *Levy J.B., Hargittai M.* Unusual dimer structures of the heavier alkaline earth dihalides: a density functional study // J. Phys. Chem. A. – 2000. – V. 104, N 9. – P.1950-1958.
28. *Kolonits M., Réffy B., Jancsó G., Hargittai M.* Molecular structure and thermochemistry of tin dibromide monomers and dimers. A computational and electron diffraction study // J. Phys. Chem. A. – 2004. – V. 108, N 32. – P.6778-6783.
29. *Saloni J., Roszak S., Miller M., Hilpert K., Leszczynski J.* $Sn_2Br_xI_{4-x}$ (g) and $Sn_2Br_yI_{3-y}^+$ ($x = 0 - 4, y = 0 - 3$) species: Mass spectrometric evidence and quantum-chemical studies // J. Phys. Chem. A. – 2004. – V. 108, N 13. – P.2418-2425.
30. *El-Bakraoui J., Molina J.M., Olea D.P.* Electronic structure of π -allyl-Pd(II) chloride dimer and Pd_2X_4 ($X = Cl, Br, I$) model systems: a RHF and density functional theory study // J. Mol. Struct. Theochem. – 1998. – V. 426, N 1-3. – P.207-215.
31. *Полещук О.Х., Конуш Я., Латошинска И.Н., Ногай Б., Шанина Ю.А.* Использование теории функционала плотности для анализа электронного строения и квадрупольного взаимодействия в димерах галогенидов переходных и непереодных элементов // Коорд. химия. – 2000. – Т. 26, № 11. – С.834-841.
32. *Nxumalo L.M., Ford T.A.* On the energetics of the dimerization of boron trifluoride // J. Mol. Struct. Theochem. – 1995. – V. 357, N 1-2. – P.59-65.
33. *Saboungi M.-L., Howe M.A., Price D.L.* Structure and dynamics of molten aluminium and gallium trihalides. I. Neutron diffraction // Mol. Phys. – 1993. – V. 79, N 4. – P.847-857.
34. *Alvarenga A.D., Saboungi M.-L., Curtiss L.A., Grimsditch M., Mc Neil L.E.* Structure and dynamics of molten aluminum and gallium trihalides. II. Raman spectroscopy and ab initio calculations // Mol. Phys. – 1994. – V. 81, N 2. – P.409-420.
35. *Ystenes M., Westberg N., Ehrhardt B.K.* Ab initio quantum mechanical vibrational analysis of the dimeric A_2X_6 molecules ($A = Al, Ga; X=Cl, Br, I$) // Spectrochim. Acta A. – 1995. – V. 51, N 6. – P.1017-1029.
36. *Laarset K., Shen Q., Thomassen H., Richardson A.D., Hedberg K.* Molecular structure of the aluminum halides, $Al_2Cl_6, AlCl_3, Al_2Br_6, AlBr_3,$ and AlI_3 , obtained by gas-phase electron-diffraction and ab initio molecular orbital calculations // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103, N 11. – P.1644-1652.
37. *Williams S.D., Harper W., Mamantov G., Tortorelly L.J., Shankle G.* Ab initio MO study of selected aluminum and boron chlorides and fluorides: comparison with ^{11}B NMR spectra of a tetrachloroborate melt // J. Comput. Chem. – 1996. – V. 17, N 15. – P.1686-1711.
38. *Hargittai M., Schulz A., Réffy B., Kolonits M.* Molecular structure, bonding, and Jahn-Teller effect in gold chlorides: quantum chemical study of $AuCl_3, Au_2Cl_6, AuCl_4^-, AuCl,$ and Au_2Cl_2 and electron diffraction study of Au_2Cl_6 // J. Amer. Chem. Soc. – 2001. – V. 123, N 7. – P.1449-1458.
39. *Réffy B., Kolonits M., Schulz A., Klapötke T.M., Hargittai M.* Intiguing gold trifluoride – molecular structure of monomers and dimers: an electron diffraction and quantum chemical study // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – V. 122, N 13. – P.3127-3134.
40. *Chandler W.D., Johnson K.E.* Thermodynamic calculations for reactions involving hydrogen halide polymers, ions, and Lewis acid adducts. 3. Systems constituted from $Al^{3+}, H^+,$ and Cl^- // Inorg. Chem. – 1999. – V. 38, N 9. – P.2050-2056.
41. *Шлыков С.А., Захаров А.В., Гиричев Г.В.* Строение молекул $ScBr_3$ и Sc_2Br_6 по данным синхронного электронографического и масс-спектрометрического

- эксперимента и квантовохимических расчетов // Журн. структ. химии. – 2007. – Т. 48, № 1. – С.54-62.
42. Zhang Yu., Zhao Jianying, Tang Guodong, Zhu Longgen. Ab initio and DFT studies on vibrational spectra of some halides of group III elements // Spectrochim. Acta A. – 2005. – V. 62, N 1-3. – P.1-10.
43. Соломоник В.Г., Смирнов А.Н. Строение и энергетическая стабильность димерных молекул тригалогенидов лантана и лютеция // Журн. структ. химии. – 2005. – Т. 46, № 6. – С.1013-1018.
44. Kovács A. Theoretical study of the rare earth trihalide dimers Ln_2X_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Dy}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) // Chem. Phys. Lett. – 2000. – V. 312, N 3-4. – P.238-246.
45. Троянов С.И. Кристаллическое строение трибромида и трииодида алюминия // Журн. неорган. химии. – 1994. – Т. 39, № 4. – С.552-555.
46. Troyanov S.I., Krahl Th., Kemnitz E. Crystal structures of GaX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and AlI_3 // Z. Kristallogr. – 2004. – V. 219. – P.88-92.
47. Webb S.P., Gordon M.S. Intermolecular self-interactions of the titanium tetrahalides TiX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) // J. Amer. Chem. Soc. – 1999. – V. 121, N 11. – P.2552-2560.
48. Тимошкин А.Ю. Олигомеризация тригалогенидов алюминия, галлия и индия в газовой фазе: квантово-химическое исследование // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53, № 2. – С.296-302.
49. Тимошкин А.Ю. Структура и устойчивость олигомерных анионов $[\text{M}_n\text{X}_{n+1}]^-$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n = 2-4$): квантово-химическое исследование // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 1. – С.87-100.
50. Backhaus K.-O. 0D Interpretation of the crystal structure of TeCl_4 // Kristall und Technik. – 1979. – Bd. 14, H. 9. – S.1157-1162.
51. Kniep R., Beister H.-J., Wald D. Polymorphie von Tellur(IV)-iodid // Z. Naturforsch. – 1988. – Bd. 43b. – S.966-980.
52. Brooke J.D.H., Klossing I., Passmore J., Raafe I. A computational study of Sb_nF_{5n} ($n = 1-4$) implications for the fluoride ion affinity of // J. Fluor. Chem. – 2004. – V. 125, N 11. – P.1585-1592.
53. Войт В.И., Войт А.В., Гончарук В.К., Сергиенко В.И. Квантово-химическое исследование строения пентафторида молибдена // Журн. структ. химии. – 1999. – Т. 40, № 3. – С.459-467.
54. Войт В.И., Войт А.В., Гончарук В.К., Сергиенко В.И. Квантово-химическое исследование геометрического и электронного строения пентафторида ниобия // Журн. структ. химии. – 1999. – Т. 40, № 4. – С.623-629.
55. Gong L., Li Q., Xu W., Xie Y., Schaefer H.F. (III). Novel interhalogen molecules: structures, thermochemistry, and electron affinities of dibromine fluorides $\text{Br}_2\text{F}_n / \text{Br}_2\text{F}_n^-$ ($n = 1-6$) // J. Phys. Chem. A. – 2004. – V. 108, N 16. – P.3598-3614.
56. Мартынюк Е.Г., Пашинник В.Е., Марковский Л.Н., Качковский А.Д. Исследование структуры фторидов халькогенов и их ассоциатов с помощью квантовохимического моделирования // Журн. общей химии. – 1999. – Т. 69, № 8. – С.1322-1325.
57. Миняев Р.М. Быстрый синхронный обмен атомов фтора в донорно-акцепторных комплексах интергалогенов $(\text{XF}_3)_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и $(\text{FH})_2 \dots \text{ClF}_3$ // Журн. фіз. хімії. – 2000. – Т. 74, № 1. – С.110-116.
58. Matito E., Poafer J., Bickelhaupt F.M., Solà M. Bonding in methylalkali metals $(\text{CH}_3\text{M})_n$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $n = 1, 4$). Agreement and divergences between AIM and ELF analyses // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110, N 14. – P.7189-7198.

59. *Kwon O., Sevin F., McKee M.L.* Density functional calculations of methylthium, t-butyllithium, and phenyllithium oligomers: effect of hyperconjugation on conformation // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105, N 5. – P.913-922.
60. *Berthomieu D., Basquet Y., Podocehi L., Goursot A.* Trimethylaluminum dimer structure and its monomer radical cation: a density functional study // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102, N 40. – P.7821-7827.
61. *Willis B.G., Jensen K.F.* Gas-phase reaction pathways of aluminum organometallic compounds with dimethylaluminum hydride and alane as model systems // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104, N 33. – P.7881-7891.
62. *Verstraete P., Deffieux A., Fritsch A., Rayez J.C., Rayez M.T.* Theoretical study of a series of alkylolithium clusters // *J. Mol. Struct. Theochem.* – 2003. – V. 631, N 1-3. – P.53-66.
63. *Boldyrev A.I., Simons J.* Polyhedral ionic molecules // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119, N 20. – P.4618-4621.
64. *Миняев Р.М.* Ab initio исследование термодинамической стабильности и структуры клеточных молекул $V_4N_4H_8$ и $Be_4O_4H_8$ // *Журн. структ. химии.* – 2000. – Т. 41, № 1. – С.3-13.
65. *Nigam S., Majumder Ch., Kulsh-reshta S.K.* Ab initio molecular orbital theory of hydrogenation of $LiAl$ and Li_2Al_2 : the magic clusters $(LiAlH_4)$ and $(LiAlH_4)_2$ // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73, N 11. – P.115424/1-115424/8.
66. *Doriat C., Köppe R., Baum E., Stösser G., Köhnlein H, Schnöckel H.* Molecular lattice fragment of LiI . Crystal structure and ab initio calculations of $[LiI(NEt_3)]_4$ // *Inorgan. Chem.* – 2000. – V. 39, N 7. – P.1534-1537.
67. *Чаркин О.П.* Теоретическое исследование тетрагидроборатов легких металлов // *Журн. неорган. химии.* – 2007. – Т. 52, № 11. – С.1856-1867.
68. *Чаркин О.П.* Теоретическое исследование тетрагидроаланатов легких металлов // *Журн. Неорган. химии.* – 2007. – Т. 52, № 12. – С.2039-2051.
69. *Чаркин О.П.* Теоретическое исследование тетрагидроборатов и аланатов $L(MH_4)_3$, $NL(MH_4)_2$ и $H_2L(MH_4)$ ($L = Be, Mg, Al, Sc, Ti, V, Zn$; $M = B, Al$) // *Журн. неорган. химии.* – 2008. – Т. 53, № 12. – С.2041-2051.
70. *Зюбин А.С., Чаркин О.П., Шлойер П.Ф.Р.* Квантово-химическое исследование структуры и стабильности димера алюмогидрида лития $[LiAlH_4]_2$ // *Журн. неорган. химии.* – 1993. – Т. 38, № 8. – С.1400-1408.
71. *Чаркин О.П., Клименко Н.М., МакКи М.Л.* Неэмпирическое исследование изомерии, структуры и стабильности димерных молекул бериллатных солей $(LiBeH_3)_2$, $(LiBeF_3)_2$ и их фрагментов // *Журн. неорган. химии.* – 2000. – Т. 45, № 5. – С.843-856.
72. *Чаркин О.П., Клименко Н.М., МакКи М.Л.* Неэмпирическое исследование изомерии, структуры и стабильности димерных молекул солей $(LiMgH_3)_2$, $(LiMgF_3)_2$ и их фрагментов // *Журн. неорган. химии.* – 2000. – Т. 45, № 6. – С.979-991.
73. *Рыкова Е.А., Клименко Н.М.* Теоретическое исследование структуры и стабильности оксобериллогидридных комплексов OBe_nBeH_2 ($n = 1-3$) // *Журн. неорган. химии.* – 1995. – Т. 40, № 11. - С.1879-1891.
74. *Троянов С.И., Тихомиров Г.А., Знаменков К.О., Морозов И.В.* Кристаллическое строение нитратных комплексов бериллия $(NO)_2[Be(NO_3)_4]$ и $Be_4O(NO_3)_6$ // *Журн. неорган. химии.* – 2000. – Т. 45, № 12. - С.1941-1948.
75. *Кривовичев С.В., Филатов С.К., Семенова Т.Ф.* Типы катионных комплексов на основе оксоцентрированных тетраэдров в кристаллических структурах неорганических соединений // *Усп. химии.* – 1998. – Т. 67, № 2. – С.155-174.

76. Casarin M., Maccato Ch., Vittadini A. A comparative theoretical investigation of three sodalite systems: $\text{Cd}_4\text{S}(\text{AlO}_2)_6$, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$, and $\text{Zn}_4\text{S}(\text{BO}_2)_6$ // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 106, N 10. – P.2569-2573.
77. Мебель А.М., Клименко Н.М., Чаркин О.П. Теоретическое исследование структуры и стабильности бериллогидридных кластеров $(\text{BeH})_k$ ($k = 2, 4, 6$), $\text{A}(\text{BeH})_4$ и $\text{A}(\text{BeH})_6$ // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 3. – С.741-751.
78. Тарасов Ю.И., Бажанова З.Г., Ковтун Д.М., Болталин А.И., Новосадов Б.К. Квантово-химическое исследование димера трифторацетата серебра // Журн. структ. химии. – 2008. – Т. 49, № 2. – С.221-229.
79. Пантелеев И.А., Семенов С.Г., Глебовский Д.Н. Природа мостиковых связей в димерах ацетатов лития и калия // Журн. общей химии. – 2005. – Т. 75, № 9. – С.1479-1484.
80. Киселева Е.А., Беседин Д.В., Корнев Ю.М. Строение димера и тетрамера триметилацетата натрия в газовой фазе // Журн. физ. химии. – 2005. – Т. 79, № 9. – С.1658-1661.
81. Прокуда О.В., Белослузов В.Р., Изуменов И.К., Стабников П.А. Расчеты энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия методом ААП в кристаллах ацетилацетонатов Al, Cr, Fe и Ir // Журн. структ. химии. – 2006. – Т. 47, № 6. – С.1043-1052.
82. Bullen G.J., Mason R., Pauling P. The crystal and molecular structure of bis(acetylacetonato) nickel(II) // Inorg. Chem. – 1965. – V. 4, N 4. – P.456-462.
83. Shibata S., Ohta M., Tani R. Molecular structure of bis(acetylacetonato)nickel(II) in the gas phase as determined from electron diffraction data // J. Mol. Struct. – 1981. – V. 73, N 1. – P.119-124.
84. Слабженников С.Н., Долженко Л.А., Литвинова О.Б. Расчет нормальных колебаний комплекса трис-малондиальдегида хрома // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 2. – С.131-135.
85. Казачек М.В., Вовна В.И. Моделирование электронных спектров поглощения и фотоионизации трис-ацетилацетонатов Sc и Ti методом Ха – ДВ // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 2. – С.117-123.
86. Слизнев В.В., Лапшина С.Б., Гиричев Г.В. Неэмпирическое изучение геометрического строения и энергетической стабильности димеров β -дикетонатов иттрия $\text{Y}_2(\text{MDA})_6$ и $\text{Y}_2(\text{HFA})_6$ // Журн. структ. химии. – 2007. – Т. 48, № 5. – С.857-870.
87. Starikova A.A., Starikov A.G., Minkin V.I. DFT computational insight into the mechanism of the monomer–trimer isomerism of Ni(II) bis-acetylacetonate // Inorganica Chimica Acta. – 2020. – V. 517. – P.120183.
88. Minkin V.I., Minyaev R.M. Hypercoordinate carbon in polyhedral organic structures // Mendeleev Communs. – 2004. – V. 14, N 2. – P.43-46.
89. Миняев Р.М., Грибанова Т.Н., Минкин В.И. Гексакоординированный углерод в борорганическом каркасе // Докл. РАН. – 2004. – Т. 396, № 5. – С.628-632.
90. Гапуренко О.А., Грибанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И. Октакоординированный атом углерода в тетра(металламино)метанах CN_4M_4 ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$): Квантово-химическое исследование // Журн. орган. химии. – 2007. – Т. 43, № 5. – С.690-695.
91. Гапуренко О.А., Миняев Р.М., Минкин В.И. Теоретический дизайн новых сэндвичевых соединений бора, углерода, азота и кислорода // Журн. общей химии. – 2009. – Т. 79, № 4. – С.564-575.

92. Грибанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И. Сэндвичевые соединения элементов второго периода: квантово-химическое исследование // Изв. АН. Сер. хим. – 2006. – № 11. – С.1825-1835.
93. Миняев Р.М., Грибанова Т.Н., Стариков А.Г., Гапуренко О.А., Минкин В.И. Октакоординированный углерод в боруглеродном каркасе // Докл. РАН. – 2005. – Т. 404, № 5. – С.632-637.
94. Миняев Р.М., Стариков А.Г., Авакян В.Е., Минкин В.И. Гексакоординированные атомы углерода и азота в протяженных борорганических каркасных структурах // Докл. РАН. – 2007. – Т. 416, № 4. – С.486-492.
95. Грибанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И. Гиперкоординированные атомы кислорода и фтора в борорганическом каркасе // Докл. РАН. – 2007. – Т. 412, № 1. – С.62-66.
96. Грибанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И. Неклассические системы с двумя гиперкоординированными атомами в полиэдрическом каркасе // Докл. РАН. – 2008. – Т. 418, № 2. – С.198-202.
97. Горобцова О.Н. Нестандартная конфигурация химических связей и гиперкоординация элементов II периода: автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук / НИИ физ. и орган. химии Рост. гос. ун-та. – Р.-н-Д., 2007. – 49 с.
98. Гапуренко О.А. Гиперкоординация элементов II периода в органических и металлоорганических соединениях: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / НИИ физ. и орган. химии Рост. гос. ун-та. – Р.-н-Д., 2007. – 21 с.
99. Earley C.W. Calculation of the relative stability of molecular alumoxanes // J. Mol. Struct. Theochem. – 2007. – V. 805, N 1-3. – P.101-109.
100. Marie-Madeleine Rohmer M.-M., Marc Bénard M., Josep-M. Poblet J.-M. Structure, Reactivity, and Growth Pathways of Metallocarbohedrenes M_8C_{12} and Transition Metal/Carbon Clusters and Nanocrystals: A Challenge to Computational Chemistry // Chem. Rev. – 2000. – V. 100, N 2. – P.495–542.
101. Khan A. Isomers of neutral Ti met-car: A theoretical study // J. Phys. Chem. - 1995. – V. 99, N 14. – P.4923-4928.
102. Domingos H.S. Computational study of Met-Car analogue heterofullerenes // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2006. – V.14, N 4. – P. 637-646.

References

1. Kitaigorodskiy A.I. *Molecular crystals*. (Moscow: Nauka, 1971). [In Russian].
2. Tsirelson V.G., Zorkiy P.M. *Electron density distribution in crystals of organic compounds*. In: VINITI Results of Science and Techics. (Crystal Chemistry. Vol. 20. 1986). – P.124-173. [In Russian].
3. Simon A. From a molecular view on solids to molecules in solids. *J. Alloys and Compounds*. 1995. **229**(1): 158.
4. Bartell L.S. Structure and transformation: Large molecular clusters as models of condensed matter. *Annu. Rev. Phys. Chem.* (Vol. 42. Palo Alto (Calif.), 1998). P. 43.
5. Bernstein J. *Polymorphism in Molecular Crystals*. (Oxford: Oxford University Press, 2010).
6. Yatsenko A.V. Structure of organic molecules in crystals: modeling with use of electrostatic potential. *Uspekhi khimii*. 2005. **74**(6): 575. [In Russian].

7. Desiraju G.R. Crystal Engineering: From Molecule to Crystal. *Journal of the American Chemical Society*. 2013. **135**(27): 9952.
8. Davey R.J., Schroeder S.L.M., ter Horst J.H. Nucleation of Organic Crystals - A Molecular Perspective. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013. **52**(8): 2166.
9. Charkin O.P. *Stability and structure of gaseous inorganic molecules, radicals and ions*. (Moscow: Nauka, 1980). [In Russian].
10. Lopatin S.I. Gaseous salts of oxygen-containing acids: thermal stability, structure and thermodynamic properties. *Russ. J. General Chem.* 2007. **77**(11): 1761.
11. Kaupp M., von Ragué Schleyer P. The peculiar coordination of barium: ab initio study of the molecular and electronic structures of the group 2 dihydride dimers M_2H_4 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$). *J. Amer. Chem. Soc.* 1993. **115**(24): 11202.
12. Lammertsma K., Leszynski J. Ab initio study on dialane (6) and digallane (6). *J. Phys. Chem.* 1990. **94**(7): 2806.
13. Magers D.H., Hood R.B., Leszczyński J. Diborane, dialane, and digallane: accurate geometries and vibrational frequencies. *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp.* 1994. **28**: 579.
14. Barone V., Adamo C., Fliszár S., Russo N. Structural and energetic characteristics of electron deficient M_2H_6 compounds from a density functional approach. *Chem. Phys. Lett.* 1994. **222**(6): 597.
15. Barone V., Orlandini L., Adamo C. Density functional study of diborane, dialane, and digallane. *J. Phys. Chem.* 1994. **98**(50): 13185.
16. Souter P.F., Andrews L., Downs A. J., Greens T.M., Ma Buyong, Schaefer H.F. (III). Observed and calculated Raman spectra of the Ga_2H_6 and Ga_2D_6 molecules. *J. Phys. Chem.* 1994. **98**(49): 12824.
17. Webb S.P., Gordon M.S. The dimerization of TiH_4 . *J. Amer. Chem. Soc.* 1995. **117**(27): 7195.
18. Moc J., Bober K., Mierzwicki K. Trimers and tetramers of MH and MH_3 ($M = Al, Ga$): theoretical study. *Chem. Phys.* 2006. **327**(2-3): 247.
19. Luo Yi, Hou Zhaomin. Prediction of binary lanthanide(III) hydride clusters L_nH_{3n} ($L_n = La, Gd, \text{ and } Lu; n = 3 \text{ and } 4$). *J. Phys. Chem. C*. 2008. **112**(2): 635.
20. Zyubin A.S. Quantum chemical study of the structure and stability of aluminum hydride oligomers. *Russ. J. Inorgan. Chem.* 1997. **42**(4): 676.
21. Zyubin A.S. Quantum chemical study of the structure and stability of gallium hydride oligomers. *Russ. J. Inorgan. Chem.* 1999. **44**(2): 281.
22. Hargittai M. Molecular structure of metal halides. *Chem. Rev.* 2000. **100**(6): 2233.
23. Dickey R. A theoretical investigation of the geometries, vibrational frequencies and binding energies of several alkali halide dimers. *J. Chem. Phys.* 1993. **98**(3): 2182.
24. Wetzel T.L., Moran T.F., Borkman R.F. Structures and energies of sodium halide ions and neutral clusters computed with ab initio effective core potentials. *J. Phys. Chem.* 1994. **98**(40): 10042.
25. Ystenes M., Westberg N. Ab initio quantum mechanical vibrational analysis of the dimeric molecules Mg_2F_4 , Mg_2Cl_4 and Mg_2Br_4 . *Spectrochim. Acta A*. 1995. **51**(9): 1501.
26. Pogrebnaya T.P., Sliznev V.V., Solomonik V.G. Non-empirical study of isomery and vibrational spectra of dimeric molecules M_2F_4 and $MM'F_4$, where $M, M' = Be, Mg, Ca$. *Russ. J. Coord. Chem.* 1997. **23**(7): 498.
27. Levy J.B., Hargittai M. Unusual dimer structures of the heavier alkaline earth dihalides: a density functional study. *J. Phys. Chem. A*. 2000. **104**(9): 1950.

28. Kolonits M., Réffy B., Jancsó G., Hargittai M. Molecular structure and thermochemistry of tin dibromide monomers and dimers. A computational and electron diffraction study. *J. Phys. Chem. A*. 2004. **108**(32): 6778.
29. Saloni J., Roszak S., Miller M., Hilpert K., Leszczynski J. $\text{Sn}_2\text{Br}_x\text{I}_{4-x}$ (g) and $\text{Sn}_2\text{Br}_y\text{I}_{3-y}^+$ ($x = 0 - 4, y = 0 - 3$) species: Mass spectrometric evidence and quantum-chemical studies. *J. Phys. Chem. A*. 2004. **108**(13): 2418.
30. El-Bakraoui J., Molina J.M., Olea D.P. Electronic structure of π -allyl-Pd(II) chloride dimer and Pd_2X_4 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) model systems: a RHF and density functional theory study. *J. Mol. Struct. Theochem*. 1998. **426**(1-3): 207.
31. Poleshchuk O.Kh., Konush Ya., Latoshinska I.N., Nogay B., Shanina Yu. A. Use of density functional theory for analysis of electronic structure and quadrupole interaction in halogen dimers of transition and non-transition elements. *Russ. J. Coord. Chem*. 2000. **26**(11): 834.
32. Nxumalo L.M., Ford T.A. On the energetics of the dimerization of boron trifluoride. *J. Mol. Struct. Theochem*. 1995. **357**(1-2): 59.
33. Saboungi M.-L., Howe M.A., Price D.L. Structure and dynamics of molten aluminium and gallium trihalides. I. Neutron diffraction. *Mol. Phys*. 1993. **79**(4): 847.
34. Alvarenga A.D., Saboungi M.-L., Curtiss L.A., Grimsditch M., Mc Neil L.E. Structure and dynamics of molten aluminum and gallium trihalides. II. Raman spectroscopy and ab initio calculations. *Mol. Phys*. 1994. **81**(2): 409.
35. Ystenes M., Westberg N., Ehrhardt B.K. Ab initio quantum mechanical vibrational analysis of the dimeric A_2X_6 molecules ($A = \text{Al}, \text{Ga}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). *Spectrochim. Acta A*. 1995. **51**(6): 1017.
36. Laarset K., Shen Q., Thomassen H., Richardson A.D., Hedberg K. Molecular structure of the aluminum halides, Al_2Cl_6 , AlCl_3 , Al_2Br_6 , AlBr_3 , and AlI_3 , obtained by gas-phase electron-diffraction and ab initio molecular orbital calculations. *J. Phys. Chem. A*. 1999. **103**(11): 1644.
37. Williams S.D., Harper W., Mamantov G., Tortorelly L.J., Shankle G. Ab initio MO study of selected aluminum and boron chlorides and fluorides: comparison with ^{11}B NMR spectra of a tetrachloroborate melt. *J. Comput. Chem*. 1996. **17**(15): 1686.
38. Hargittai M., Schulz A., Réffy B., Kolonits M. Molecular structure, bonding, and Jahn-Teller effect in gold chlorides: quantum chemical study of AuCl_3 , Au_2Cl_6 , AuCl_4^- , AuCl , and Au_2Cl_2 and electron diffraction study of Au_2Cl_6 . *J. Amer. Chem. Soc*. 2001. **123**(7): 1449.
39. Réffy B., Kolonits M., Schulz A., Klapötke T.M., Hargittai M. Intiguing gold trifluoride – molecular structure of monomers and dimers: an electron diffraction and quantum chemical study. *J. Amer. Chem. Soc*. 2000. **122**(13): 3127.
40. Chandler W.D., Johnson K.E. Thermodynamic calculations for reactions involving hydrogen halide polymers, ions, and Lewis acid adducts. 3. Systems constituted from Al^{3+} , H^+ , and Cl^- . *Inorg. Chem*. 1999. **38**(9): 2050.
41. Shlykov S.A., Zakharov A.V., Girichev G.V. Structure of molecules ScBr_3 and Sc_2Br_6 due to data of synchronic electronographic and mass-spectrometry experiments, and quantum chemical calculations. *J. Struct. Chem*. 2007. **48**(10): 54.
42. Zhang Yu., Zhao Jianying, Tang Guodong, Zhu Longgen. Ab initio and DFT studies on vibrational spectra of some halides of group IIIB elements. *Spectrochim. Acta A*. 2005. **62**(1-3): 1.

43. Solomonik V.G., Smirnov A.N. Structure and energy stability of dimeric molecules of lanthanum and lutetium. *J. Struct. Chem.* 2005. **46**(6): 1013
44. Kovács A. Theoretical study of the rare earth trihalide dimers Ln_2X_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Dy}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). *Chem. Phys. Lett.* 2000. **312**(3-4): 238.
45. Troyanov S.I. Crystal structure of aluminum tribromide and triiodide. *Russ. J. Inorgan. Chem.* 1994. **39**(4): 552.
46. Troyanov S.I., Krahl Th., Kemnitz E. Crystal structures of GaX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and AlI_3 . *Z. Kristallogr.* 2004. **219**: 88.
47. Webb S.P., Gordon M.S. Intermolecular self-interactions of the titanium tetrahalides TiX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). *J. Amer. Chem. Soc.* 1999. **121**(11): 2552.
48. Timoshkin A.Yu. Oligomerization of gaseous aluminum, gallium and indium trihalogenides: quantum chemical study. *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2008. **53**(2): 296.
49. Timoshkin A.Yu. Structure and stability of oligomeric anions $[\text{M}_n\text{X}_{n+1}]^-$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n = 2-4$): quantum chemical study. *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2009. **54**(1): 87.
50. Backhaus K.-O. 0D Interpretation of the crystal structure of TeCl_4 . *Kristall und Technik.* 1979. **14**(9): 1157.
51. Kniep R., Beister H.-J., Wald D. Polymorphie von Tellur(IV)-iodid. *Z. Naturforsch.* 1988. **43b**: 966.
52. Brooke J.D.H., Klossing I., Passmore J., Raafe I. A computational study of Sb_nF_{5n} ($n = 1-4$) implications for the fluoride ion affinity of. *J. Fluor. Chem.* 2004. **125**(11): 1585.
53. Voit V.I., Voit A.V., Goncharuk V.K., Sergienko V.I. Quantum chemical study of molybdenum pentafluoride structure. *J. Struct. Chem.* 1999. **40**(3): 459.
54. Voit V.I., Voit A.V., Goncharuk V.K., Sergienko V.I. Quantum chemical study of niobium pentafluoride geometry and electron structure. *J. Struct. Chem.* 1999. **40**(4): 623.
55. Gong L., Li Q., Xu W., Xie Y., Schaefer H.F. (III). Novel interhalogen molecules: structures, thermochemistry, and electron affinities of dibromine fluorides $\text{Br}_2\text{F}_n / \text{Br}_2\text{F}_n^-$ ($n = 1 - 6$). *J. Phys. Chem. A.* 2004. **108**(16): 3598.
56. Martyniuk E.G., Pashinnik V.E., Markovskiy L.N., Kachkovskiy A.D. Study of structure of chalcogens fluorides and of their associates by means of quantum chemical modeling. *Russ. J. Gen. Chem.* 1999. **69**(8): 1322.
57. Minyaev R.M. Fast synchronic exchange of fluorine atoms in donor-acceptor complexes of interhalogens $(\text{XF}_3)_2$ (where $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and $(\text{FH})_2 \dots \text{ClF}_3$. *Russ. J. Phys. Chem.* 2000. **74**(1): 110.
58. Matito E., Poafer J., Bickelhaupt F.M., Solà M. Bonding in methylalkali metals $(\text{CH}_3\text{M})_n$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $n = 1, 4$). Agreement and divergences between AIM and ELF analyses. *J. Phys. Chem. B.* 2006. **110**(14): 7189.
59. Kwon O., Sevin F., McKee M.L. Density functional calculations of methyllothium, t-butyllithium, and phenyllithium oligomers: effect of hyperconjugation on conformation. *J. Phys. Chem. A.* 2001. **105**(5): 913.
60. Berthomieu D., Basquet Y., Podocehi L., Goursot A. Trimethylaluminum dimer structure and its monomer radical cation: a density functional study. *J. Phys. Chem. A.* 1998. **102**(40): 7821.
61. Willis B.G., Jensen K.F. Gas-phase reaction pathways of aluminum organometallic compounds with dimethylaluminum hydride and alane as model systems. *J. Phys. Chem. A.* 2000. **104**(33): 7881.

62. Verstraete P., Deffieux A., Fritsch A., Rayez J.C., Rayez M.T. Theoretical study of a series of alkyllithium clusters. *J. Mol. Struct. Theochem.* 2003. **631**(1-3): 53.
63. Boldyrev A.I., Simons J. Polyhedral ionic molecules. *J. Amer. Chem. Soc.* 1997. **119**(20): 4618.
64. Minyaev R.M. Ab initio study of thermodynamic stability and structure of cage molecules $B_4N_4H_8$ and $Be_4O_4H_8$. *J. Struct. Chem.* 2000. **41**(1): 3.
65. Nigam S., Majumder Ch., Kulsh-reshta S.K. Ab initio molecular orbital theory of hydrogenation of LiAl and Li_2Al_2 : the magic clusters $(LiAlH_4)$ and $(LiAlH_4)_2$. *Phys. Rev. B.* 2006. **73**(11): 115424.
66. Doriat C., Köppe R., Baum E., Stösser G., Köhnlein H, Schnöckel H. Molecular lattice fragment of LiI. Crystal structure and ab initio calculations of $[LiI(NEt_3)]_4$. *Inorgan. Chem.* 2000. **39**(7): 1534.
67. Charkin O.P. Theoretical study of tetrahydridoborates of light metals. *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2007. **52**(11): 1856.
68. Charkin O.P. Theoretical study of tetrahydroalanates of light metals. *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2007. **52**(12): 2039.
69. Charkin O.P. Theoretical study of tetrahydridoborates and alanates $L(MH_4)_3$, $HL(MH_4)_2$ and $H_2L(MH_4)$ ($L = Be, Mg, Al, Sc, Ti, V, Zn$; $M = B, Al$). *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2008. **53**(12): 2041.
70. Zyubin A.S., Charkin O.P., Schloyer P.F.R. Quantum chemical study of structure and stability of lithium alumohydride dimer $[LiAlH_4]_2$. *Russ. J. Inorgan. Chem.* 1993. **38**(8): 1400.
71. Charkin O.P., Klimenko N.M., McKee M.L. Non-empirical study of isomery, structure and stability of dimeric molecules of berrilate salts $(LiBeH_3)_2$, $(LiBeF_3)_2$ and their fragments. *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2000. **45**(5): 843.
72. Charkin O.P., Klimenko N.M., McKee M.L. Non-empirical study of isomery, structure and stability of dimeric molecules of berrilate salts $(LiMgH_3)_2$, $(LiMgF_3)_2$ and their fragments. *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2000. **45**(6): 979.
73. Rykova E.A., Klimenko N.M. Theoretical study of structure and stability of oxoberillohydride complexes $OBe \cdot nBeH_2$ ($n = 1-3$). *Russ. J. Inorgan. Chem.* 1995. **40**(11): 1879.
74. Troyanov S.I., Tikhomirov G.A., Znamenkov K.O., Morozov I.V. Crystal structure of berillium nitrate complexes $(NO)_2[Be(NO_3)_4]$ and $Be_4O(NO_3)_6$. *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2000. **45**(12): 1941.
75. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Semenova T.F. Types of cationic complexes based on oxocentered tetrahedra in crystal structures of inorganic compounds. *Uspekhi khimii.* 1998. **67**(2): 155. [In Russian].
76. Casarin M., Maccato Ch., Vittadini A. A comparative theoretical investigation of three sodalite systems: $Cd_4S(AlO_2)_6$, $Zn_4O(BO_2)_6$, and $Zn_4S(BO_2)_6$. *J. Phys. Chem. B.* 2002. **106**(10): 2569.
77. Mebel A.M., Klimenko A.M., Charkin O.P. Theoretical study of structure and stability of berillohydride clusters $(BeH)_k$ ($k = 2, 4, 6$), $A(BeH)_4$ and $A(BeH)_6$. *Russ. J. Inorgan. Chem.* 1991. **36**(3): 741.
78. Tarasov Yu.I., Bazhanova Z.G., Kovtun D.M., Boltalin A.I., Novosadov B.K. Quantum chemical study of silver trifluoroacetate dimer. *J. Struct. Chem.* 2008. **49**(2): 221.
79. Panteleyev I.A., Semenov S.G., Glebovskiy D.N. Nature of bridge bonds in dimers of lithium and potassium acetates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2005. **75**(9): 1479.

80. Kiseleva E.A., Besedin D.V., Korenev Yu.M. Structure of dimer and tetramer of sodium trimethylacetate in gas phase. *Russ. J. Phys. Chem.* 2005. **79**(9): 1658.
81. Prokuda O.V., Belosluzov V.R., Igumenov I.K., Stabnikov P.A. Calculations of energy of van der Waals interaction by AAP method in crystals of Al, Cr, Fe and Ir acetylacetonates. *J. Struct. Chem.* 2006. **47**(6): 1043.
82. Bullen G.J., Mason R., Pauling P. The crystal and molecular structure of bis(acetylacetonato) nickel(II). *Inorg. Chem.* 1965. **4**(4): 456.
83. Shibata S., Ohta M., Tani R. Molecular structure of bis(acetylacetonato)nickel(II) in the gas phase as determined from electron diffraction data. *J. Mol. Struct.* 1981. **73**(1): 119.
84. Slabzhennikov S.N., Dolzhenko L.A., Litvinova O.B. Calculation of normal vibrations of chromium tris-malondialdehyde complex. *Russ. J. Coord Chem.* 2001. **27**(2): 131.
85. Kazachek M.V., Vovna V.I. Modeling electron absorption and photoionization spectra of Sc and Ti tris-acetylacetonates by $X\alpha - DV$ method. *Russ. J. Coord. Chem.* 2001. **27**(2): 117.
86. Sliznev V.V., Lapshina S.B., Girichev G.V. Non-empirical study of geometrical structure and energy stability of dimers of yttrium β -diketonates $Y_2(MDA)_6$ and $Y_2(HFA)_6$. *J. Struct. Chem.* 2007. **48**(5): 857.
87. Starikova A.A., Starikov A.G., Minkin V.I. DFT computational insight into the mechanism of the monomer-trimer isomerism of Ni(II) bis-acetylacetonate. *Inorganica Chimica Acta.* 2020. **517**: 120183.
88. Minkin V.I., Minyaev R.M. Hypercoordinate carbon in polyhedral organic structures. *Mendeleev Commun.* 2004. **14**(2): 43.
89. Minyaev R.M., Griбанова T.N., Minkin V.I. Hexacoordinated carbon in boroorganic carcasus. *Doklady (RAN)*. 2004. **396**(5): 628. [In Russian].
90. Gapurenko O.A., Griбанова T.N., Minyaev R.M., Minkin V.I. Octacoordinated carbon atom in tetra(metalamino)methanes CN_4M_4 ($M = Be, Mg, Ca$): Quantum chemical study. *Russ. J. Organ. Chem.* 2007. **43**(5): 690.
91. Gapurenko O.A., Minyaev R.M., Minkin V.I. Theoretical design of new sandwich compounds of boron, carbon, nitrogen and oxygen. *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. **79**(4): 564.
92. Griбанова T.N., Minyaev R.M., Minkin V.I. Sandwich-like compounds of first-row period: quantum chemical study. *Izv. AN. Ser. Chem.* 2006. (11): 1825. [In Russian].
93. Minyaev R.M., Griбанова T.N., Starikov A.G., Gapurenko O.A., Minkin V.I. Octacoordinated carbon in boron-carbon carcasus. *Doklady (RAN)*. 2005. **404**(5): 632. [In Russian].
94. Minyaev R.M., Starikov A.G., Avakyan V.E., Minkin V.I. Hexacoordinated carbon and nitrogen atoms in continuous boroorganic carcasus structures. *Doklady (RAN)*. 2007. **416**(4): 486. [In Russian].
95. Griбанова T.N., Minyaev R.M., Minkin V.I. Hypercoordinated oxygen and fluorine atoms in boroorganic carcasus. *Doklady (RAN)*. 2007. **412**(1): 62. [In Russian].
96. Griбанова T.N., Minyaev R.M., Minkin V.I. Non-classic systems with two hypercoordinated atoms in polyhedral carcasus. *Doklady (RAN)*. 2008. **418**(2): 198. [In Russian].
97. Gorobtsova O.N. *Non-standard configuration of chemical bonds and hypercoordination of the first-row elements*: Abstr. Thesis for Dr. Sci. (Chem.). / Institute of phys. and organ. chem. of Rostov state univ. (Rostov-on-Don, 2007).

98. Gapurenko O.A. *Hypercoordination of the first-row elements in organic and organometallic compounds*: Abstr. Thesis for Ph. D. (Chem.). / Institute of phys. and organ. chem. of Rostov state univ. (Rostov-on-Don, 2007).
99. Earley C.W. Calculation of the relative stability of molecular alumoxanes. *J. Mol. Struct. Theochem.* 2007. **805**(1-3): 101.
100. Marie-Madeleine Rohmer M.-M., Marc Bénard M., Josep-M. Poblet J.-M. Structure, Reactivity, and Growth Pathways of Metallocarbohedrenes M_8C_{12} and Transition Metal/Carbon Clusters and Nanocrystals: A Challenge to Computational Chemistry. *Chem. Rev.* 2000. **100**(2): 495.
101. Khan A. Isomers of neutral Ti met-car: A theoretical study. *J. Phys. Chem.* 1995. **99**(14): 4923.
102. Domingos H.S. Computational study of Met-Car analogue heterofullerenes. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering.* 2006. **14**(4): 637.

ISLAND-TYPE STRUCTURES WITH HYPERCOORDINATED ATOMS

A.G. Grebenyuk

*O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
General Naumov Street, 17, Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: grebenyuk_ag@ukr.net*

Experimental data and the results of theoretical modeling of the spatial structure and chemical properties of isolated particles (molecules and clusters) characterized by the presence of hypercoordinated atoms and the molecular crystals formed by them have been analyzed. Methods of describing the distribution of electron density in molecular crystals and their polymorphism are considered. The influence of the chemical nature of the molecules of binary compounds on their capability to associate and form clusters is described, and the transition from dispersion interaction to coordination bonds in such structures is traced.

The review highlights the properties of many dimers, trimers and oligomers of hydrides and halides of chemical elements of different valence, clusters of elemental-organic and coordination (both inorganic and organic nature) compounds, polyhedral structures with non-classical coordination of atoms, in particular, metal carbohedrenes. The results of quantum chemical calculations using the methods of Hartree-Fock (HF), configurational interaction, electron density functional theory (DFT) and second-order Möller-Plesset perturbation theory (MP2) of the spatial structure and energy characteristics of the considered models are discussed. Theoretical results are compared with available experimental data.

Key words: *molecular crystal, cluster, molecular associate, intermolecular interaction, hypercoordination, electron density distribution, electronography, quantum chemical modeling*