

УДК 539.27

**СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ N,N'-ЭТИЛЕН-БИС(АЦЕТИЛАЦЕТОНИМИНАТА)-  
ЦИНКА(II),  $ZnO_2N_2C_{12}H_{18}$ , ПО ДАННЫМ МЕТОДА ГАЗОВОЙ  
ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**© 2010 Г.В. Гиричев<sup>1\*</sup>, Н.И. Гиричева<sup>2</sup>, Е.Д. Пелевина<sup>2</sup>, Н.В. Твердова<sup>1</sup>, Н.П. Кузьмина<sup>3</sup>,  
О.В. Котова<sup>3</sup><sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет<sup>2</sup>Ивановский государственный университет<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Статья поступила 15 января 2009 г.

Методом газовой электронографии исследовано строение молекулы N,N'-этилен-бис(ацетилацетонимината) цинка(II),  $ZnO_2N_2C_{12}H_{18}$ , при температуре  $T = 503(5)$  К. Установлено, что молекула имеет симметрию равновесной конфигурации  $C_2$  с неплоским строением координационного узла  $ZnN_2O_2$  и межъядерными расстояниями  $r_{h1}(Zn—O)$  1,958(13) и  $r_{h1}(Zn—N)$  2,012(16) Å. Квантово-химические расчеты методом DFT/B3LYP/CEP,TZV предсказывают структуру молекулы, удовлетворительно согласующуюся с найденной в эксперименте.

**Ключевые слова:** геометрическое строение, основания Шиффа,  $ZnO_2N_2C_{12}H_{18}$ , Zn(acacen), электронография, масс-спектр.

Данная работа продолжает исследование строения молекулярных форм, существующих в насыщенном паре комплексных соединений 3d-переходных металлов с основаниями Шиффа. В работах [1—3] электронографическим методом определено геометрическое строение комплексов NiL и CuL, где L = salen, acacen — тетраденатные лиганды  $[N_2O_2]$ . Характерной особенностью этих комплексов является практически плоское строение координационного центра  $MN_2O_2$  с близкими длинами связей M—O и M—N. Причем замена лигандов salen на acacen, оба из которых содержат этиленовый мостик, приводит лишь к незначительным изменениям геометрии фрагмента  $MN_2O_2$ . Следует отметить, что в комплексах NiL и CuL центральные ионы  $M^{2+}$  имеют незавершенную 3d-подоболочку —  $3d^8$  и  $3d^9$  соответственно.

Целью данной работы является изучение строения молекулы Zn(acacen) для выяснения влияния 3d-подоболочки металла на геометрические характеристики комплексов ML. Отметим, что в литературе отсутствуют экспериментальные данные как о строении комплекса Zn(acacen) в газовой фазе, так и о структуре кристалла.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Синтез комплекса Zn(acacen) проводили по методике [4] при взаимодействии этилата цинка  $Zn(Et)_2$  ( $1 \times 10^{-3}$  моль) с  $H_2acacen$  ( $1 \times 10^{-3}$  моль) в растворе бензола в атмосфере азота с использованием Шленк-аппаратуры. При охлаждении реакционной смеси происходило выделение осадка Zn(acacen). Индивидуальность полученных соединений подтверждена совокупностью данных элементного, ИК и ПМР-спектроскопического и масс-спектрометрического анализов.

\* E-mail: G.V.Girichev@mail.ru

Т а б л и ц а 1

Масс-спектр паров Zn(acacen), записанный одновременно со съемками электронограмм ( $U_{\text{иониз}} = 50$  В)

| Zn(acacen) |                           |                      |       |                               |                      |       |  |                      |
|------------|---------------------------|----------------------|-------|-------------------------------|----------------------|-------|--|----------------------|
| $m/e$      | Ион                       | $I_{\text{отн}}, \%$ | $m/e$ | Ион                           | $I_{\text{отн}}, \%$ | $m/e$ | Ион  | $I_{\text{отн}}, \%$ |
| 56         | $\text{OC}_3\text{H}_4^+$ | 26                   | 97    | $\text{NOC}_5\text{H}_7^+$    | 62                   | 151   | $\text{N}_2\text{OC}_8\text{H}_{11}^+$               | 14                   |
| 71         | $\text{OC}_4\text{H}_7^+$ | 31                   | 111   | $\text{NOC}_6\text{H}_9^+$    | 100                  | 243   | $\text{ZnN}_2\text{OC}_{10}\text{H}_{15}^+$          | 27                   |
| 83         | $\text{OC}_5\text{H}_7^+$ | 40                   | 125   | $\text{NOC}_7\text{H}_{11}^+$ | 72                   | 286   | $\text{ZnN}_2\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_{18}^+$ | 29                   |

**[Zn(acacen)].** Найдено (%): С 50,1, Н 6,5, N 9,6; вычислено для  $\text{ZnC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$  (%): С 50,1, Н 6,3, N 9,7. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ :  $\nu(\text{C}-\text{H})$  3060, 2990, 2956, 2916, 2850;  $\nu(\text{C}\cdot\text{N}) + \nu(\text{C}\cdot\text{O}) + \nu(\text{C}\cdot\text{C})$  1610, 1580.

Спектр ПМР (ДМСО- $d_6$ /ТМС,  $\delta$  м.д.): 1,85 (д., 12Н), 3,38 (д., 4Н), 4,94 (с., 2Н).

Электронографический эксперимент проводили на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [5, 6]. Препарат Zn(acacen) испаряли из эффузионной ячейки, выполненной из нержавеющей стали X18H9T при  $T$  503(5) К. Размер сопла ячейки равен 0,6/1,6 мм (диаметр/длина); отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия составляло около 500. Температуру ячейки измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР-5/20. Ускоряющее напряжение составляло 79 кВ. Во время съемок электронограмм в дифракционной камере поддерживали вакуум  $\sim 3 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. Электронограммы снимали с двух расстояний сопло ампулы—фотопластинка:  $L_1 = 598$  мм и  $L_2 = 338$  мм. С каждого расстояния получено по шесть электронограмм исследуемого вещества и по две электронограммы кристаллического стандарта ZnO. Электронограммы ZnO снимались до и после получения электронограмм исследуемого вещества с целью определения и контроля за изменением длины волны электронов. Электронограммы газа сканировались на автоматизированном микрофотометре с шагом 0,1 мм вдоль диагонали фотопластинки. Сканированию подвергали область размером 10×130 мм, число равноотстоящих линий сканирования составило 33. Кривые полной интенсивности рассеяния получены в интервалах:  $s$  1,2÷15,6 и 3,5÷28,7  $\text{Å}^{-1}$ .

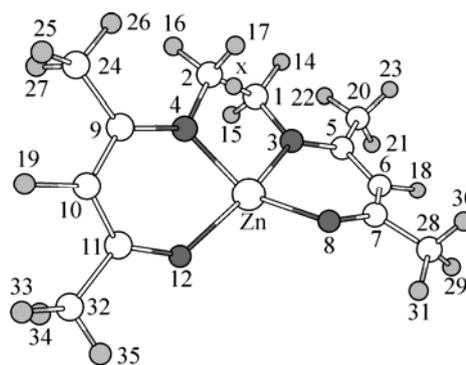
Съемки электронограмм сопровождалась записью масс-спектров. В табл. 1 приведены масс-спектры исследуемых паров Zn(acacen), зарегистрированные одновременно со съемками электронограмм. В масс-спектре паров были обнаружены ионы с массой, равной массе молекулярного иона  $\text{ZnO}_2\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{18}^+$ , и более легкие ионы, являющиеся результатом диссоциативной ионизации мономерных молекул под действием электронного удара. Это позволяет быть уверенным в отсутствии олигомерных форм, а также летучих примесей в паре над Zn(acacen) в условиях выполненного электронографического эксперимента.

#### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Квантово-химические расчеты структуры и силового поля молекул Zn(acacen) были выполнены для оценки стартовых значений геометрических параметров и амплитуд колебаний в МНК-анализе экспериментальной функции приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния  $sM(s)$ .

Был использован метод теории функционала плотности DFT с гибридным функционалом В3LYP в сочетании с двумя базисными наборами. В первом наборе (в дальнейшем обозначаемом как 6-31G\*) использовали полноэлектронный двухэкспонентный базис с добавлением поляризационных функций на всех тяжелых атомах, во втором наборе (в дальнейшем обозначаемом как CEP,TZV) остоновую оболочку атома Zn описывали релятивистским остоновым потенциалом [7], для описания валентной оболочки использовали валентно-трехэкспонентный базис с поляризационной  $f$ -функцией [8]. Атомы С, О, N и Н описывали трехэкспонентными базисами Даннинга [9], дополненными поляризационными  $d$ -функциями [10], а для атомов О и N — диффузными  $p$ -функциями с показателями экспоненты 1,28 и 0,98 соответственно.

Рис. 1. Модель молекулы  $Zn(acacen)$  симметрии  $C_2$  с использованной нумерацией атомов: атомы азота имеют номера 3 и 4, атомы кислорода имеют номера 8 и 12



Квантово-химические расчеты проведены по программам GAUSSIAN 03 [ 11 ] и Gamess 7.0 [ 12 ].

Оптимизированные геометрические параметры комплекса для модели симметрии  $C_2$  (рис. 1) приведены в табл. 3. Установлено, что данная структура соответствует минимуму на поверхности потенциальной энергии.

### СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Анализ электронографических данных выполнен в предположении, что в паре присутствуют молекулы одного сорта, имеющие ось симметрии второго порядка и принадлежащие к точечной группе  $C_2$ .

При составлении  $Z$ -матрицы для построения геометрической модели молекулы принято, что ось симметрии  $C_2$  проходит через атом металла Zn и мнимый атом X (см. рис. 1); метильные группы имеют локальную симметрию  $C_{3v}$ ; геометрические параметры неэквивалентных групп  $CH_3$  отличаются друг от друга; сумма валентных углов при атомах C5 и C7 составляет  $360^\circ$ .

В результате геометрическая модель оказалась заданной с помощью 34 независимых параметров: 13 межъядерных расстояний  $r(C1-C2)$ ,  $r(C5-C6)$ ,  $r(C6-C7)$ ,  $r(C5-C20)$ ,  $r(C7-C28)$ ,  $r(C1-N3)$ ,  $r(N3-C5)$ ,  $r(O8-C7)$ ,  $r(Zn-N3)$ ,  $r(C1-H14)$ ,  $r(C20-H21)$ ,  $r(C6-H18)$ ,  $r(C28-H29)$ , 12 валентных углов  $\angle C1C2N4$ ,  $\angle C1N3C5$ ,  $\angle N3C5C6$ ,  $\angle C5C6C7$ ,  $\angle O8C7C6$ ,  $\angle N3C5C20$ ,  $\angle C6C7O8$ ,  $\angle C28C7O8$ ,  $\angle H14C1C2$ ,  $\angle H15C1C2$ ,  $\angle H21C20C5$ ,  $\angle H29C28C7$ ,  $\angle H18C6C5$  и семи торсионных углов  $\varphi(N3C1C2N4)$ ,  $\varphi(C5N3C1C2)$ ,  $\varphi(C6C5N3C1)$ ,  $\varphi(C7C6C5N3)$ ,  $\varphi(O8C7C6C5)$ ,  $\varphi(H21C20C5C6)$ ,  $\varphi(H29C28C7C6)$ .

Одновременное и независимое определение 34 структурных параметров из электронографических данных не представляется возможным вследствие их корреляции. Для уменьшения корреляции в процессе МНК-анализа независимо варьируемыми были выбраны:

— 5 типов межъядерных расстояний: C—C, N—C, Zn—N, C—H, O—C, причем между неэквивалентными расстояниями одного типа из приведенного выше списка удерживалась разница, полученная в квантово-химических расчетах;

— 5 валентных углов:  $\angle C1C2N4$ ,  $\angle C1N3C5$ ,  $\angle N3C5C6$ ,  $\angle C5C6C7$ ,  $\angle O8C7C6$ ; при этом из-за большой погрешности определения разница между углами  $\angle N3C5C20$  и  $\angle C20C5C6$ ,  $\angle C28C7O8$  и  $\angle C28C7C6$ , а также значения углов  $\angle H14C1C2$ ,  $\angle H21C20C5$ ,  $\angle H29C28C7$ ,  $\angle H15C1C2$ ,  $\angle H18C6C5$  фиксировались на квантово-химических величинах.

— 7 торсионных углов  $\varphi(N3C1C2N4)$ ,  $\varphi(C5N3C1C2)$ ,  $\varphi(C6C5N3C1)$ ,  $\varphi(C7C6C5N3)$ ,  $\varphi(O8C7C6C5)$ ,  $\varphi(H21C20C5C6)$ ,  $\varphi(H29C28C7C6)$ .

В результате наложенных ограничений число варьируемых параметров сократилось до 17. Эти параметры вместе с двенадцатью группами амплитуд варьировались в процессе МНК-анализа независимо.

Стартовые величины для межъядерных расстояний, валентных и торсионных углов были взяты из результатов расчета структуры методом B3LYP/6-31G\*. Стартовые значения амплитуд колебаний, так же как и колебательные поправки к межъядерным расстояниям  $\Delta r = r_{h1} - r_a$ , были рассчитаны по программе SHRINK [ 13 ] с использованием нелинейных соотношений между декартовыми и внутренними координатами на основе силового поля и геометрии молекулы, полученных в тех же расчетах B3LYP/6-31G\*. Отметим, что в МНК-процедуре поправки  $\Delta r$  не варьировались. Фазы и амплитуды атомного рассеяния взяты из работы [ 14 ].

Экспериментальные функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния  $sM(s)$  и функция радиального распределения  $f(r)$  совместно с теоретическими функциями, соответст-

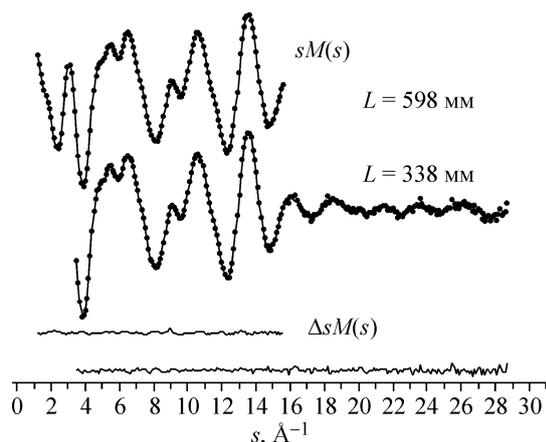


Рис. 2. Функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния  $sM(s)$  для  $Zn(asacen)$ : экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия), а также разностные функции  $\Delta sM(s)$

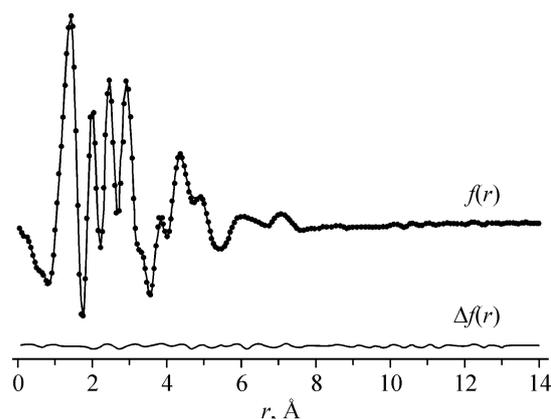


Рис. 3. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) функции радиального распределения  $f(r)$  для  $Zn(asacen)$ , а также разностная функция  $\Delta f(r)$

вующими оптимизированным значениям структурных параметров молекулы, приведены на рис. 2 и 3. Результаты МНК-анализа функций  $sM(s)$  представлены в табл. 2 и 3, причем в табл. 2 приведены оптимизированные значения  $r_a$ -параметров для наиболее значимых термов молекулы, входящих в разные структурные пики функций  $f(r)$ , а также экспериментальные, рассчитанные амплитуды колебаний и поправки к межъядерным расстояниям  $\Delta r = r_{h1} - r_a$ .

Определение геометрического строения  $Zn(asacen)$  методом газовой электронографии вызывает определенные трудности, связанные с наличием у молекулы близких по величине межъядерных расстояний, относящихся к разным парам атомов, но входящих в один структурный пик функции радиального распределения  $f(r)$  (см. рис. 3). Поэтому при независимом варьировании параметров  $r(C-C)$ ,  $r(C-O)$  и  $r(C-N)$  возникает сильная корреляция между ними, что отражается в больших коэффициентах корреляции и погрешностях определения параметров (см. табл. 3).

Следует отметить, что положения атомов Н метильных групп относительно хелатного остова в МНК-анализе определялись очень ненадежно. Большие погрешности в значениях торсионных углов  $\varphi(H21C20C5C6)$  и  $\varphi(H29C28C7C6)$  отчасти связаны с малой рассеивающей способностью атомов водорода метильных групп, а отчасти — с большими амплитудами торсионных колебаний этих групп.

В табл. 3 сопоставлены результаты электронографического эксперимента с результатами квантово-химических расчетов.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Состав пара.** Как показано в работе [15] с помощью масс-спектрометрического метода, комплекс  $Zn(asacen)$  обладает высокой термической устойчивостью. Так, эксперименты с двойной двухтемпературной эффузионной камерой позволили установить, что в интервале температур 270—600 °С перегретые пары комплекса содержат единственную молекулярную форму со стехиометрией исходного препарата  $ZnO_2N_2C_{12}H_{18}$ . Температура, при которой перестают регистрироваться в масс-спектре металлсодержащие ионы и которую можно квалифицировать как температуру полного термического разложения  $Zn(asacen)$ , составляет 676(5) °С.

Поскольку температура электронографического эксперимента входит в интервал 270—600 °С, то можно с достоверностью утверждать, что дифракционная картина соответствует рассеянию электронов лишь на молекулах  $Zn(asacen)$ .

**Геометрическое строение.** Модель молекулы  $Zn(asacen)$  с осью симметрии  $C_2$  (см. рис. 1) хорошо соответствует данным электронографического эксперимента, о чем можно судить по

Т а б л и ц а 2

Величины  $r_a$ -параметров, экспериментальные и рассчитанные амплитуды колебаний, поправки к межъядерным расстояниям  $\Delta r$  (Å) в молекуле Zn(acacen)

|     | Терм <sup>a</sup> | $r_a$     | $l_{\text{эксп}}$ | $l_{\text{расч}}$ <sup>b</sup> | $\Delta r^c = r_{h1} - r_a$ | № группы <sup>d</sup> |
|-----|-------------------|-----------|-------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 40  | C6—H18            | 1,129(2)  | 0,076(5)          | 0,075                          | 0,0052                      | 1                     |
| 48  | C7—O8             | 1,293(3)  | 0,050(4)          | 0,043                          | 0,0024                      | 2                     |
| 49  | N3—C5             | 1,335(3)  | 0,050             | 0,043                          | -0,0001                     | 2                     |
| 52  | N3—C1             | 1,473(3)  | 0,059             | 0,051                          | 0,0003                      | 2                     |
| 55  | C1—C2             | 1,558(2)  | 0,064             | 0,056                          | 0,0011                      | 2                     |
| 63  | Zn—O8             | 1,953(5)  | 0,091(6)          | 0,071                          | 0,0047                      | 3                     |
| 64  | Zn—N3             | 2,007(7)  | 0,093             | 0,073                          | 0,0048                      | 3                     |
| 81  | N3—C6             | 2,384(4)  | 0,045(8)          | 0,060                          | 0,0045                      | 4                     |
| 83  | C6—O8             | 2,433(5)  | 0,045             | 0,060                          | 0,0088                      | 4                     |
| 85  | N4—C1             | 2,418(6)  | 0,058             | 0,073                          | 0,0059                      | 4                     |
| 100 | N3—N4             | 2,601(8)  | 0,065             | 0,079                          | 0,0051                      | 4                     |
| 104 | Zn—C7             | 2,840(5)  | 0,094(9)          | 0,086                          | 0,0172                      | 5                     |
| 105 | Zn—C1             | 2,934(7)  | 0,096             | 0,087                          | 0,0145                      | 5                     |
| 109 | Zn—C5             | 2,987(6)  | 0,095             | 0,086                          | 0,0169                      | 5                     |
| 110 | N3—C7             | 2,871(6)  | 0,090             | 0,081                          | 0,0139                      | 5                     |
| 112 | C5—O8             | 3,028(5)  | 0,097             | 0,088                          | 0,0190                      | 5                     |
| 116 | O8—O12            | 3,254(2)  | 0,166(10)         | 0,162                          | 0,0151                      | 6                     |
| 119 | Zn—C6             | 3,257(7)  | 0,105             | 0,101                          | 0,0191                      | 6                     |
| 133 | C1—C9             | 3,606(9)  | 0,102(15)         | 0,124                          | 0,0225                      | 7                     |
| 136 | N3—O12            | 3,769(13) | 0,114             | 0,136                          | 0,0219                      | 7                     |
| 151 | Zn—C28            | 4,184(6)  | 0,123(13)         | 0,099                          | 0,0318                      | 8                     |
| 152 | C1—C24            | 4,270(15) | 0,202             | 0,178                          | 0,0324                      | 8                     |
| 157 | C1—O12            | 4,404(17) | 0,187             | 0,164                          | 0,0345                      | 8                     |
| 159 | Zn—C20            | 4,386(8)  | 0,119             | 0,096                          | 0,0293                      | 8                     |
| 180 | N3—C10            | 4,711(7)  | 0,149(21)         | 0,120                          | 0,0325                      | 9                     |
| 192 | C1—C11            | 4,924(14) | 0,183             | 0,154                          | 0,0351                      | 9                     |
| 197 | C20—C28           | 4,971(6)  | 0,146             | 0,112                          | 0,0231                      | 9                     |
| 201 | N3—C24            | 4,938(10) | 0,158             | 0,129                          | 0,0410                      | 9                     |
| 237 | C24—O8            | 6,037(18) | 0,269(30)         | 0,193                          | 0,0621                      | 10                    |
| 245 | C5—C24            | 6,219(12) | 0,208             | 0,133                          | 0,0744                      | 10                    |
| 251 | C1—C32            | 6,363(18) | 0,264             | 0,189                          | 0,0554                      | 10                    |
| 279 | C5—C32            | 6,997(10) | 0,234(28)         | 0,183                          | 0,0873                      | 11                    |
| 288 | C6—C32            | 7,149(14) | 0,256             | 0,205                          | 0,0989                      | 11                    |
| 295 | C28—C32           | 7,349(40) | 0,345             | 0,294                          | 0,1190                      | 11                    |
| 321 | C20—C32           | 8,260(21) | 0,412(210)        | 0,232                          | 0,1150                      | 12                    |
| 337 | C20—H33           | 9,080(40) | 0,435             | 0,255                          | 0,1690                      | 12                    |

<sup>a</sup> Приведены параметры  $r_a$  и  $l_{\text{эксп}}$  для наиболее значимых термов молекулы, входящих в разные структурные пики функции  $f(r)$  (см. рис. 3).

<sup>b</sup> Амплитуды колебаний и поправки  $\Delta r$  вычислены по силовому полю, полученному из расчетов V3LYP/6-31G\*.

<sup>c</sup> Поправки рассчитаны с учетом нелинейной связи между естественными и декартовыми колебательными координатами в рамках подхода [ 13 ] и не варьировались в ходе МНК-анализа.

<sup>d</sup> Номера групп термов, относящихся к разным пикам функции  $f(r)$ ; приращения к амплитудам для термов внутри одной группы в ходе МНК-анализа принимались одинаковыми.

<sup>e</sup> Для межъядерных расстояний в скобках представлены  $\sigma_{\text{МНК}}$ .

<sup>f</sup> Для амплитуд колебаний в скобках приведены  $3\sigma_{\text{МНК}}$ .

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры молекулы Zn(асасен), полученные методом газовой электронографии и в квантово-химических расчетах

| Параметр                     | GED $R_f = 4,7\%$ $r_{h1}$ | B3LYP/6-31G* $r_e$ | B3LYP/CEP,TZV $r_e$ |
|------------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------|
| C1—C2 $p_1^c$                | 1,559(5) <sup>a</sup>      | 1,556              | 1,548               |
| C5—C20( $p_1$ ) <sup>d</sup> | 1,523                      | 1,519              | 1,517               |
| C5—C6( $p_1$ )               | 1,429                      | 1,423              | 1,421               |
| C6—C7( $p_1$ )               | 1,403                      | 1,399              | 1,397               |
| C7—C28( $p_1$ )              | 1,519                      | 1,515              | 1,513               |
| C1—N3 $p_2$                  | 1,474(8)                   | 1,455              | 1,455               |
| N3—C5( $p_2$ )               | 1,335                      | 1,317              | 1,313               |
| C—N <sub>ср</sub>            | 1,405(8)                   | 1,386              | 1,384               |
| C1—H14 $p_3$                 | 1,147                      | 1,098              | 1,096               |
| C20—H21( $p_3$ )             | 1,142                      | 1,095              | 1,091               |
| C6—H18( $p_3$ )              | 1,134                      | 1,084              | 1,080               |
| C28—H29( $p_3$ )             | 1,142                      | 1,095              | 1,092               |
| C—H <sub>ср</sub>            | 1,141(4)                   | 1,094              | 1,091               |
| O8—C7 $p_4$                  | 1,295(7)                   | 1,289              | 1,284               |
| Zn—N3 $p_5$                  | 2,012(16)                  | 1,996              | 2,027               |
| O8—Zn $p^*$                  | 1,958(13)                  | 1,938              | 1,964               |
| N3...N4 $p^*$                | 2,606(20)                  | 2,701              | 2,709               |
| O8...O12 $p^*$               | 3,269(62)                  | 3,115              | 3,080               |
| N3...O8 $p^*$                | 2,827(17)                  | 2,891              | 2,891               |
| O8—Zn—O12 $p^*$              | 113,2(28) <sup>b</sup>     | 107,0              | 103,3               |
| N3—Zn—O8 $p^*$               | 90,8(8)                    | 94,6               | 92,8                |
| N3—Zn—N4 $p^*$               | 80,7(10)                   | 85,2               | 83,8                |
| C1—C2—N4 $p_6$               | 106,1(10)                  | 108,5              | 109,0               |
| C1—N3—C5 $p_7$               | 118,4(10)                  | 124,1              | 124,0               |
| N3—C5—C6 $p_8$               | 119,6(9)                   | 121,7              | 122,2               |
| C5—C6—C7 $p_9$               | 124,2(10)                  | 126,8              | 127,2               |
| O8—C7—C6 $p_{10}$            | 129,6(7)                   | 127,0              | 126,6               |
| H14—C1—C2 <sup>e</sup>       | 109,0                      | 109,0              | 108,5               |
| H21—C20—C5 <sup>e</sup>      | 110,8                      | 110,8              | 110,8               |
| H29—C28—C7 <sup>e</sup>      | 112,9                      | 112,9              | 112,7               |
| N3—C1—C2—N4 $p_{11}$         | -44,3(32) <sup>b</sup>     | -45,9              | -45,3               |
| C5—N3—C1—C2 $p_{12}$         | -151,2(51)                 | -133,3             | -141,5              |
| C6—C5—N3—C1 $p_{13}$         | 173,8(36)                  | 166,2              | 171,5               |
| C7—C6—C5—N3 $p_{14}$         | -10,6(51)                  | -12,5              | -7,4                |
| O8—C7—C6—C5 $p_{15}$         | 12,9(55)                   | 6,4                | 4,9                 |
| O8—N3—O12—N4 $p^*$           | 123,4(48)                  | 114,4              | 128,1               |
| H21—C20—C5—C6 $p_{16}$       | 51(32)                     | 14,1               | 10,1                |
| H29—C28—C7—C6 $p_{17}$       | -37(66)                    | -1,8               | -1,2                |

<sup>a</sup> Погрешность в  $r_{h1}$ -параметрах  $\sigma = (\sigma_{sc}^2 + (2,5\sigma_{LS})^2)^{1/2}$  ( $\sigma_{sc} = 0,002r$ ,  $\sigma_{LS}$  — стандартное отклонение в МНК-анализе).

<sup>b</sup> Погрешность в величинах валентных и торсионных углов принята равной  $2,5\sigma_{МНК}$ .

<sup>c</sup>  $p_i$  — уточняемый параметр.

<sup>d</sup> ( $p_i$ ) — параметр, связанный с независимым параметром  $p_i$  через разность  $\Delta = p_i - (p_i)$ , полученную в квантово-химических расчетах.

<sup>e</sup>  $p^*$  — зависимый параметр. Параметр не варьировался в процессе МНК-анализа.

Семь коэффициентов корреляции имели величину, большую 0,7:  $p_2/p_1 = -0,89$ ,  $p_4/p_1 = 0,88$ ,  $p_4/p_2 = -0,96$ ,  $p_9/p_1 = -0,89$ ,  $p_9/p_2 = 0,72$ ,  $p_{11}/p_6 = 0,86$ ,  $p_{17}/p_{12} = -0,73$ .

Т а б л и ц а 4

Геометрические параметры ( $r_{hi}$ , Å, углы, град.) координационного фрагмента в комплексах  $M(acacen)$  и  $M(acac)_2$ , полученные методом газовой электронографии

| Параметр             | Ni(acacen) [ 2 ]                      | Cu(acacen) [ 2 ]                      | Zn(acacen)                            |
|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| M—N                  | 1,879(10)                             | 1,947(18)                             | 2,012(16)                             |
| O—M                  | 1,862(10)                             | 1,923(17)                             | 1,958(13)                             |
| N...N                | 2,593(16)                             | 2,657(20)                             | 2,606(20)                             |
| O...O                | 2,455(16)                             | 2,646(43)                             | 3,269(62)                             |
| N...O                | 2,765(11)                             | 2,819(17)                             | 2,827(17)                             |
| O—M—O                | 82,5(5)                               | 86,9(10)                              | 113,2(28)                             |
| N—M—O                | 95,3(5)                               | 93,5(7)                               | 90,8(8)                               |
| N—M—N                | 87,3(5)                               | 86,0(7)                               | 80,7(10)                              |
| N—C—C—N              | −39,1(10)                             | −35,3(34)                             | −44,3(32)                             |
| O—N—O—N              | 171,3(56)                             | 179,7(70)                             | 123,4(48)                             |
| $\Sigma \angle$ цикл | 526,7(12)                             | 529,6(30)                             | 522,3(18)                             |
| Параметр             | Ni(acac) <sub>2</sub> [ 16 ] $D_{2h}$ | Cu(acac) <sub>2</sub> [ 17 ] $D_{2h}$ | Zn(acac) <sub>2</sub> [ 18 ] $D_{2h}$ |
| O—M                  | 1,875(4)                              | 1,914(2)                              | 1,942(4)                              |
| O—M—O                | 93,7(17)                              | 92,3(9)                               | 93,2(7)                               |

хорошему согласию экспериментальных и теоретических функций  $sM(s)$  и  $f(r)$  (см. рис. 2 и 3). Фактор рассогласования  $R_f$  между экспериментальной и теоретической функциями  $sM(s)$  составил 4,7 %.

Следует отметить хорошее согласие между экспериментальными структурными параметрами и рассчитанными методом V3LYP (см. табл. 3). Различие базисных функций в двух вариантах расчетов практически не изменяет параметры органического лиганда, однако сказывается на параметрах координационного фрагмента. Так, полноэлектронный базис для атома Zn приводит к занижению длин координационных связей Zn—N и Zn—O по сравнению с экспериментом, а использование эффективного остоного потенциала для атома Zn — к завышению этих величин. То же относится и к величине торсионного угла  $\varphi(O8N3O12N4)$ , характеризующего неплоскостность координационного фрагмента.

Для иллюстрации особенностей геометрического строения комплекса  $Zn(acacen)$  сравним строение двух типов газообразных комплексов  $M(acacen)$  и  $M(acac)_2$ , в которых атомы  $3d$ -элементов имеют координационное число, равное 4. В табл. 4 приведены данные о строении координационного полиэдра в  $Ni(acacen)$  [ 2 ],  $Cu(acacen)$  [ 2 ] и  $Zn(acacen)$  и бискомплексах этих металлов с ацетилацетонатом  $M(acac)_2$ .

В комплексах обоих типов центральный ион координирован четырьмя донорными атомами (рис. 4), относящимися к двум хелатным фрагментам молекулы. Причем в случае  $M(acacen)$  эти фрагменты связаны через этиленовый мостик.

Все три комплекса  $Ni(acacen)$ ,  $Cu(acacen)$  [ 2 ] и  $Zn(acacen)$  (см. табл. 4) имеют симметрию  $C_2$  и одинаковые в пределах погрешности длины связей в органическом лиганде. Однако в отличие от комплексов Ni и Cu молекула  $Zn(acacen)$  имеет неплоское строение координационного узла  $MO_2N_2$  со значением торсионного угла  $\varphi(ONON)$ , равным  $123,4(48)^\circ$ .

В комплексах Ni (низкоспиновое состояние  $^1A$ ) и Cu незавершенная оболочка  $3d^8$  и  $3d^9$  центрального иона стабилизирует плоское окружение четырьмя донорными атомами. Причем это характерно как для комплексов Ni и Cu с тетрадентатными лигандами ( $salen$ ) [ 1, 3 ] и  $(acacen)$  [ 2 ], так и для бис-комплексов этих металлов с бидентатными лигандами, такими как  $M(acac)_2$  [ 16, 17 ].

В то же время в бис-комплексах цинка замкнутая сферически-симметричная  $3d^{10}$ -подобная оболочка центрального иона утрачивает способность к стабилизации плоской структуры, и донор-

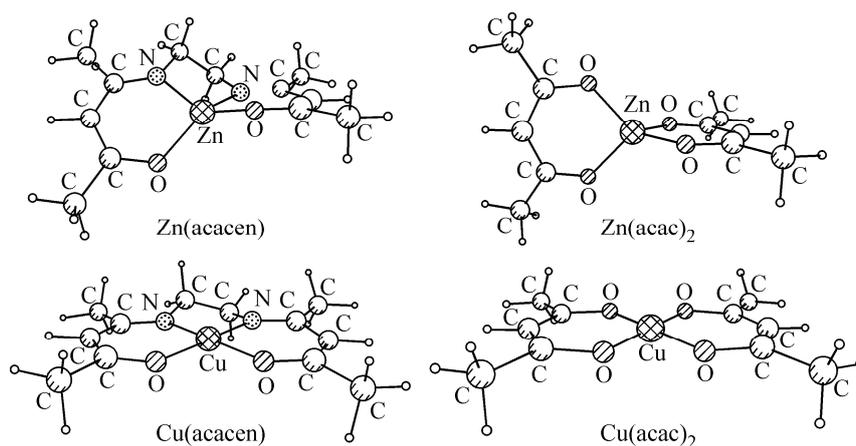


Рис. 4. Геометрическое строение комплексов  $Zn(acacac)$ ,  $Zn(acac)_2$ ,  $Cu(acacac)$  и  $Cu(acac)_2$ , в которых центральный ион имеет координационное число 4

ные атомы O двух бидентатных лигандов располагаются во взаимно-перпендикулярных плоскостях (см. рис. 4), обеспечивая наименьшее кулоновское отталкивание между собой (комплекс  $Zn(acac)_2$  имеет симметрию  $D_{2d}$  [ 18 ]). Диэдрический угол между двумя плоскостями N—Zn—O в исследованном комплексе  $Zn(acacac)$  составляет  $43^\circ$  и отражает невозможность для двух хелатирующих фрагментов лиганда занять взаимно-перпендикулярное положение, как это следовало бы ожидать для координационного соединения цинка с двумя независимыми бидентатными лигандами. Причинами этого являются наличие этиленового мостика, связывающего два хелатных фрагмента, увеличение торсионного напряжения в пятичленном цикле ZnNCCN с уменьшением угла  $\varphi(ONON)$ , а также наличие существенной делокализации  $\pi$ -системы в хелатных фрагментах (см. длины связей N3—C5, C5—C6, C6—C7, C—O в табл. 3).

Интересно отметить, что длина координационной связи M—O в комплексах с тетраэдрическим лигандом асасеп очень близка к длине связи M—O в бис-комплексах этих металлов с ацетилацетоном (см. табл. 4).

В ряду комплексов Ni, Cu, Zn с асасеп, так же как и в ряду комплексов  $M(acac)_2$ , происходит удлинение координационных связей (см. табл. 4), несмотря на уменьшение радиусов их двухзарядных ионов [ 19 ]. Этот факт, рассмотренный на примере бис- $\beta$ -дикетонатов 3d-элементов в работе [ 20 ], находит простое объяснение в рамках теории кристаллического поля и связан с уменьшением энергии стабилизации комплекса при увеличении числа 3d-электронов на более высоких по энергии 3d-АО центрального иона  $Ni^{2+} \rightarrow Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-00656а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Кузьмина Н.П. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 843 – 853.
2. Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Кузьмина Н.П. и др. // Там же. – 2008. – **49**, № 5. – С. 871 – 882.
3. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Кузьмина Н.П. и др. // Там же. – 2009. – **50**, № 1. – С. 58 – 65.
4. Gregory A., Hongying Z., Charlotte L. et al. // Inorg. Chem. – 2001. – **40**. – P. 3222 – 3227.
5. Гиричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф. // Приборы и техника эксперимента. – 1984. – **2**. – С. 187 – 190.
6. Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф. // Там же. – 1986. – **4**. – С. 167 – 169.
7. Dolg M., Wedig U., Stoll H., Preuss H. // J. Chem. Phys. – 1987. – **86**. – P. 866.
8. Martin J.M.L., Sundermann A. // Ibid. – 2001. – **114**. – P. 3408.
9. Dunning T.H. // Ibid. – 1971. – **55**. – P. 716.
10. Urban M., Kello V., Carsky P. // Theor. Chim. Acta (Berl.). – 1977. – P. 55.

11. Gaussian 03, Revision B.03, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
12. Granovsky A.A., PC GAMESS version 7.0.
13. Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. – 2001. – **567-568**. – P. 67; Sipachev V.A. // Ibid. – 1985. – **121**. – P. 143; Sipachev V.A. In Advances in Molecular Structure Research / Eds. I. Hargittai, M. Hargittai. – N. Y.: JAI Press, 1999. – **5**. – P. 263.
14. Ross A.W., Fink M., Hilderbrandt R.L. // Internat. tables for crystallography. C. – Dodrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992. – P. 245.
15. Гуричев Г.В., Твердова Н.В., Кузьмина Н.П. и др. // Журн. неорган. химии. – 2009. – , № . – С. в печати
16. Shibata S., Ohta M., Tani R. // J. Mol. Struct. – 1981. – **73**. – P. 119 – 124.
17. Shibata S., Sasase T., Ohta M. // Ibid. – 1983. – **96**. – P. 347 – 352.
18. Антина Е.В., Белова Н.В., Гуричев Г.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1084 – 1094.
19. Waber J.T., Cromer D. // J. Chem. Phys. – 1965. – **42**. – P. 4116.
20. Гуричев Г.В., Гуричева Н.И., Белова Н.В., Кузьмина Н.П. // Координац. химия. – 1999. – **25**, № 12. – С. 892 – 899.