

УДК 539.194

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО И ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ БИС-КОМПЛЕКСОВ ДИПИВАЛОИЛМЕТАНА С МАРГАНЦЕМ, ЖЕЛЕЗОМ И КОБАЛЬТОМ

© 2010 В.В. Слизнев*, Н.В. Белова, Г.В. Гиричев

*Ивановский государственный химико-технологический университет**Статья поступила 6 июля 2009 г.*

Проведено неэмпирическое исследование строения комплексов $\text{Mn}(\text{thd})_2$, $\text{Fe}(\text{thd})_2$ и $\text{Co}(\text{thd})_2$ в различных электронных состояниях. Квантово-химические расчеты выполнены по программе PC GAMESS с использованием релятивистских эффективных основных псевдопотенциалов и валентно-трехэкспонентных базисов гауссовых функций. Методы расчета: DFT/ROB3LYP и CASSCF с последующим учетом динамической корреляции электронов в рамках многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущения второго порядка (MCQDPT2). Показано, что все три комплекса обладают низкоспиновым основным электронным состоянием с плоским строением бициклического фрагмента при симметрии молекулы D_{2h} . Связь M—O носит преимущественно ионный характер, и молекулы $\text{M}(\text{thd})_2$ могут быть рассмотрены как катион M^{2+} , координированный двумя отрицательно заряженными бидентатными лигандами.

Ключевые слова: квантовая химия, неэмпирические расчеты, геометрическое строение, β -дикетонаты, переходные металлы, энергии электронных переходов, возбужденные электронные состояния.

Настоящая работа посвящена изучению электронных и геометрических свойств бис-комплексов дипивалоилметана с d -элементами первого переходного ряда: Mn, Fe, Co.

Из бис-комплексов β -дикетонатов методом газовой электронографии изучены лишь несколько ацетилацетонатов ($\text{Be}(\text{acac})_2$ [1], $\text{Zn}(\text{acac})_2$ [2], $\text{Ni}(\text{acac})_2$ [3], $\text{Cu}(\text{acac})_2$ [4] и $\text{Mg}(\text{acac})_2$ [5]), ряд дипивалоилметанатов ($\text{Cu}(\text{thd})_2$ [6], $\text{Ca}(\text{thd})_2$ [7], $\text{Sr}(\text{thd})_2$ [8], $\text{Ba}(\text{thd})_2$ [9] и $\text{Y}(\text{thd})_2$ [10]), а также гексафторацетилацетонат меди $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ [11]. В работе [12] отмечено, что если для всех бис- β -дикетонатов sp -элементов характерна симметрия D_{2d} свободных молекул, то для комплексов d -металлов реализуется геометрическая структура как D_{2d} (в $\text{Zn}(\text{acac})_2$), так и D_{2h} симметрии (в комплексах Cu, Ni и $\text{Y}(\text{thd})_2$) с расположением двух хелатных колец в одной плоскости. Геометрическое строение дипивалоилметанатов d -элементов первого переходного ряда в твердой фазе изучено лишь для комплексов $\text{Zn}(\text{thd})_2$ [13], $\text{Co}(\text{thd})_2$ [14] и $\text{Ni}(\text{thd})_2$ [15]. Для первых двух установлена D_{2d} , а для последнего D_{2h} симметрия геометрической конфигурации ядер в молекуле. Исследования молекулярной структуры в газовой или твердой фазе бис-дипивалоилметанатов марганца и железа в литературе не описаны. Поэтому все выводы о предпочтительности той или иной структуры для этих комплексов были основаны в большей степени на косвенных данных.

На основании того факта, что в твердой фазе $\text{Co}(\text{thd})_2$ и $\text{Fe}(\text{thd})_2$ изоморфны комплексу $\text{Zn}(\text{thd})_2$, для которого установлено близкое к тетраэдрическому окружение центрального атома с общей симметрией комплекса D_{2d} , авторы работ [13, 16] делают вывод, что и дипивалоил-

* E-mail: sliznev@isuct.ru

метанаты железа и кобальта имеют ту же симметрию. В то же время по данным [17] комплекс $Mn(thd)_2$ не является изоструктурным ни с квазитетраэдрическим $Zn(thd)_2$, ни с плоским $Ni(thd)_2$. Однако авторы [17] полагают, что строение координационного полиэдра $[MnO_4]$ в $Mn(thd)_2$ близко к тетраэдрическому.

В работах [17—19] были измерены магнитные моменты и изучены электронные спектры поглощения комплексов $Mn(thd)_2$, $Fe(thd)_2$ и $Co(thd)_2$. Авторы [17—19], полагая, что полученные высокие значения магнитных моментов указывают на высокоспиновое основное электронное состояние и положения максимумов полос характерны для квазитетраэдрического строения координационного полиэдра $[MO_4]$, делают вывод о D_{2d} симметрии геометрической конфигурации соединений $Mn(thd)_2$, $Fe(thd)_2$ и $Co(thd)_2$. Интересно, что в работе [19] отмечены некоторые особенности в электронных спектрах бис-дипивалоилметаната кобальта, не характерные для тетраэдрического окружения CoO_4 . По мнению авторов, отклонения в спектре $Co(thd)_2$ могут быть связаны с искажением координационного полиэдра в кристаллической фазе, сопровождающимся понижением симметрии.

В литературе [13, 17, 19] принято считать, что смена радикалов-заместителей ($-C(CH_3)_3$) в дипивалоилметане на менее объемные $-CH_3$ в ацетилацетоне, по-видимому, не влияет на структуру координационного полиэдра мономерных молекул. В раннем исследовании [20] ряда комплексов кобальта с координационным полиэдром CoO_4 для $Co(acac)_2$ даны величины магнитного момента, близкие к измеренной для $Co(thd)_2$. Однако, по мнению авторов [20], высокие значения магнитных моментов и некоторые особенности полученных электронных спектров комплексов кобальта указывают на плоское строение фрагмента $[CoO_4]$. В то же время, по мнению авторов [17, 19, 21], высокие значения магнитного момента и особенности электронных спектров свидетельствуют о близком к тетраэдрическому окружении атома Co в $Co(acac)_2$. Более позднее кристаллографическое исследование ацетилацетоната кобальта [22] показало, что мономерные молекулы $Co(acac)_2$ имеют плоское строение с симметрией D_{2h} , при котором оба хелатных кольца лежат в одной плоскости.

Таким образом, анализ спектральных данных и магнитных свойств комплексов β -дикетонатов с марганцем, железом и кобальтом приводит исследователей к неоднозначным, а иногда диаметрально противоположным выводам о строении координационного полиэдра в этих молекулах.

Интерпретация спектральных данных и магнитных свойств комплексов была сделана на основе имеющихся представлений о природе химической связи в β -дикетонатах. Этот вопрос неоднократно обсуждался в литературе [2, 3, 12]. Высказывались предположения как о ионной природе связи $M-O$, так и о ковалентной, причем с присутствием π -составляющей вплоть до образования единой π -системы, охватывающей два хелатных кольца в плоских комплексах [12, 23]. Недавнее квантово-химическое исследование бис- β -дикетонатов некоторых *sp*-элементов [24], а также бис-комплекса малондиальдегида со скандием ($Sc(mda)_2$) [25] показало, что связь $M-O$ имеет преимущественно ионный характер. Избыточный отрицательный заряд локализован на хелатном фрагменте, имеющем π -сопряжение в кислород-углеродном каркасе. Эти соединения можно рассматривать как ионные комплексы, где катион M^{2+} координирован двумя отрицательно заряженными бидентатными лигандами.

Целью настоящего исследования является квантово-химическое изучение электронной и геометрической структуры, а также природы химической связи в комплексах $Mn(thd)_2$, $Fe(thd)_2$ и $Co(thd)_2$.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Все расчеты проведены по версии PC GAMESS [26] программы GAMESS [27]. Для описания внутренних электронных оболочек атомов переходных металлов ($1s$, $2s$, $2p$) [28], кислорода и углерода ($1s$) [29] были использованы эффективные остовные псевдопотенциалы. Параметры псевдопотенциалов на атомах Mn, Fe и Co были получены с учетом релятивистских эффектов [28]. Внешние электронные оболочки были описаны следующими наборами базис-

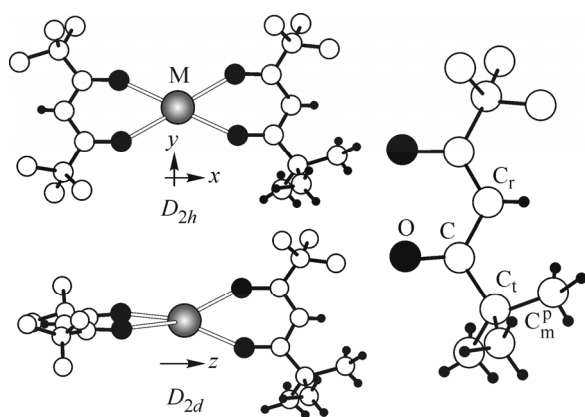


Рис. 1. Геометрические конфигурации комплексов $M(\text{thd})_2$ симметрии D_{2d} и D_{2h} ; обозначения атомов в лиганде

ных функций: $(4s/2s)$ — Н [30, 31]; $(4s4p/2s2p)$ — С [29]; $(4s5p/2s3p)$ — О [29]; $(8s7p6d2f1g/6s5p3d2f1g)$ — Mn, Fe и Co [32]. Базисы на атомах Н, С и О были дополнены одноэкспонентными наборами поляризационных функций ($\xi_p = 1,0(\text{H})$ [33], $\xi_d = 0,72(\text{C})$, $1,28(\text{O})$ [34]).

Оптимизация параметров геометрических конфигураций ядер симметрии D_{2h} и D_{2d}

(рис. 1) для высокоспиновых электронных состояний комплексов была проведена в приближении DFT (вариант ROB3LYP) [35—37]. Расположение *трет*-бутильных групп принималось таким, что связь C_t-C_m , лежащая в плоскости хелатного кольца, "заслоняет" связь $C-C_t$ лиганда, поскольку, согласно исследованию внутреннего вращения радикалов-заместителей в β -дикетонатах [38], именно такое положение *трет*-бутильных групп является энергетически наиболее выгодным. При оптимизированных значениях геометрических параметров для каждой структуры численным методом, реализованном в программе GAMESS [26], было получено силовое поле и в гармоническом приближении вычислены частоты нормальных колебаний и интенсивности полос в ИК спектрах.

Наряду с приближением DFT для расчета свойств как высокоспиновых, так и низкоспиновых состояний был использован метод самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF). Активное пространство включало в себя 5 (Mn), 6 (Fe) или 7 (Co) электронов на пяти молекулярных орбиталях, состоящих преимущественно из соответствующих компонент $3d$ -орбиталей атома металла. Выбор активного пространства и количества рассмотренных электронных состояний был сделан в предположении, что рассмотренные соединения представляют собой ионные комплексы (см. выше). Следовательно, основное и ближайшие электронные состояния молекул $Mn(\text{thd})_2$, $Fe(\text{thd})_2$ и $Co(\text{thd})_2$ возникают в результате расщепления соответствующих электронных термов свободных катионов M^{2+} , имеющих частично заполненную d -оболочку, в поле хелатных лигандов. Для $3d^5$ оболочки катиона Mn^{2+} с мультиплетностью $m = 2S + 1 = 6$ возможно одно пространственное электронное состояние, а с мультиплетностями 4 и 2 полное число электронных состояний составляет 24 и 75 соответственно. Для $3d^6$ оболочки Fe^{2+} число электронных состояний составляет 50 (для $m = 1$), 44 ($m = 3$) и 5 ($m = 5$). Для $3d^7$ оболочки Co^{2+} число электронных состояний: 40 ($m = 2$) и 10 ($m = 4$).

Динамическую корреляцию электронов учитывали в рамках многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений 2-го порядка (MCQDPT2) [39]. В расчетах методом MCQDPT2 были учтены все электроны и все молекулярные орбитали. В уравнениях теории MCQDPT2 могут появляться слагаемые со значением знаменателя, близким к нулю, приводящие к переоценке полной энергии молекулы. Эта проблема была решена в рамках подхода, предложенного авторами [40]. Согласно [40], оптимальное значение параметра b , определяющего величину сдвига знаменателя, было принято равным 0,02.

Все CASSCF и MCQDPT2 расчеты проводили с использованием волновых функций, усредненных по всем рассмотренным электронным состояниям данной мультиплетности с равными весами. Количество усредненных состояний для каждой мультиплетности приведено выше.

Оптимизацию параметров геометрических конфигураций симметрии D_{2h} и D_{2d} в приближении MCQDPT2 проводили в два этапа. На первом этапе геометрические параметры хелатных фрагментов были зафиксированы на величинах, полученных в DFT расчете для высокоспиновых электронных состояний. Для всех рассмотренных электронных состояний выполняли од-

номерную оптимизацию межъядерных расстояний М—О. В результате для каждой молекулы были определены симметрии геометрической конфигурации и волновых функций основного и низколежащих электронных состояний. На втором этапе для основного и ближайшего электронного состояния были оптимизированы геометрические параметры хелатного цикла при фиксированных значениях геометрических параметров *трет*-бутильных заместителей. Оптимизацию геометрии и последующий расчет силовых постоянных хелатного цикла проводили численным энергетическим методом по методике [41] с использованием нами построенных координат симметрии и программы ANOCOR [25]. Полное силовое поле комплексов в основном электронном состоянии получали комбинацией силовых постоянных хелатного цикла и заместителей, вычисленных в приближениях MCQDPT2 и DFT/B3LYP соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

В табл. 1 приведены геометрические параметры для высокоспиновых состояний молекул $M(\text{thd})_2$ симметрии D_{2d} и D_{2h} , рассчитанные методом DFT. Можно отметить, что геометрические параметры хелатного лиганда мало зависят как от симметрии геометрической конфигурации комплекса, так и от природы центрального атома металла. Так, различие в величинах межъядерных расстояний не превышает $0,003 \text{ \AA}$, а валентных углов — $1,9^\circ$. Поэтому, предположив геометрические параметры лиганда неизменными, на следующем этапе мы оптимизировали только расстояние металл—кислород в D_{2d} и D_{2h} конфигурациях комплексов как для высоко-, так и для низкоспиновых состояний. В табл. 2 приведены значения равновесных расстояний $r(\text{M—O})$ и энергии адиабатических переходов (T_e) из основного в возбужденные электронные состояния*, а на рис. 2 — кривые потенциальной энергии симметричного растяжения связей М—О в комплексах $M(\text{thd})_2$. Из данных табл. 2 и рис. 2 видно, что в случае $Mn(\text{thd})_2$ очень близкие значения энергии имеют два низших электронных состояния ${}^2B_{2g}$ и 6A_1 с геометрическими конфигурациями D_{2h} и D_{2d} соответственно. У комплекса $Fe(\text{thd})_2$ близки по энергии три электронных состояния (1A_g , ${}^3B_{2g}$, ${}^3B_{3g}$), имеющие одинаковую, D_{2h} , симметрию геометрической конфигурации ядер. В случае $Co(\text{thd})_2$ основное электронное состояние 2A_g лежит ниже ближайшего возбужденного состояния на 79 кДж/моль . Интересно отметить, что во всех изученных комплексах низкоспиновые состояния (дублетные — для $Mn(\text{thd})_2$ и $Co(\text{thd})_2$; синглетные и триплетные — для $Fe(\text{thd})_2$) обладают более низкой энергией, чем высокоспиновые, только в случае D_{2h} геометрической конфигурации ядер. Для D_{2d} симметрии комплекса наблюдается обратная ситуация: энергетически наиболее выгодны высокоспиновые состояния.

Как видно из табл. 2, в низколежащих низкоспиновых состояниях равновесные значения $r(\text{M—O})$ оказываются намного короче полученных для высокоспиновых состояний. Различия в $r_e(\text{M—O})$ составляют $0,217 \text{ \AA}$ в случае $Mn(\text{thd})_2$ (состояния 6A_1 и ${}^2B_{2g}$), $0,199 \text{ \AA}$ для $Fe(\text{thd})_2$ (5B_1 и 1A_g), $0,094 \text{ \AA}$ для $Co(\text{thd})_2$ (состояния 4B_1 и 2A_g). Как указывалось выше, при оптимизации $r(\text{M—O})$ геометрические параметры лиганда были зафиксированы на значениях, полученных из DFT расчетов для высокоспиновых состояний (см. табл. 1). Однако при столь значительном уменьшении межъядерных расстояний М—О можно ожидать также заметных изменений в геометрии хелатного фрагмента. Поэтому на следующем этапе исследования для низколежащих электронных состояний произвели оптимизацию геометрических параметров хелатного цикла. Результаты оптимизации приведены в табл. 3. Отметим, что при этом более сильному изменению подверглись величины валентных углов $\angle \text{CC}_1\text{C}$. Если сравнивать изменения геометрии хелатного фрагмента в разных электронных состояниях, то наиболее сильные эффекты наблюдаются для тех состояний, где расстояние $r(\text{M—O})$ является наиболее коротким. В результате оптимизации геометрии хелатного цикла произошло значительное понижение полной энергии состояний ${}^2B_{2g}$ ($Mn(\text{thd})_2$), 1A_g ($Fe(\text{thd})_2$), 2A_g ($Co(\text{thd})_2$). Эти состояния являются основными электронными состояниями (${}^2B_{2g}$, 1A_g и 2A_g) в комплексах $Mn(\text{thd})_2$, $Fe(\text{thd})_2$, $Co(\text{thd})_2$ и лежат по энергии ниже ближайшего возбужденного состояния на $62,2$, $47,8$, $84,1 \text{ кДж/моль}$ соответственно.

* Приведены электронные состояния с величинами $T_e \leq 30\,000 \text{ см}^{-1}$.

Значения параметров* геометрических конфигураций симметрии D_{2d} и D_{2h}
по данным расчета методом DFT/ROB3LYP

Параметр	Mn		Fe		Co	
	$D_{2d} (^6A_1)$	$D_{2h} (^6A_g)$	$D_{2d} (^5B_1)$	$D_{2h} (^5A_g)$	$D_{2d} (^4B_1)$	$D_{2h} (^4A_g)$
$r_c(\text{O—C})$	1,274	1,274	1,275	1,274	1,275	1,275
$r_c(\text{C—C}_r)$	1,410	1,408	1,408	1,407	1,409	1,407
$r_c(\text{C—C}_t)$	1,544	1,544	1,542	1,542	1,543	1,543
$r_c(\text{C}_r\text{—C}_m^p)$	1,538	1,537	1,537	1,537	1,537	1,537
$r_c(\text{C}_r\text{—C}_m)$	1,546	1,545	1,546	1,546	1,546	1,546
$r_c(\text{C}_r\text{—H})$	1,077	1,078	1,078	1,078	1,077	1,078
$r_c(\text{C}_m^p\text{—H}^p)$	1,095	1,095	1,095	1,095	1,095	1,095
$r_c(\text{C}_m^p\text{—H}_m)$	1,095	1,095	1,095	1,095	1,095	1,095
$r_c(\text{C}_m\text{—H}_1)$	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096
$r_c(\text{C}_m\text{—H}_2)$	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096	1,096
$r_c(\text{C}_m\text{—H}_3)$	1,092	1,093	1,093	1,092	1,092	1,092
$r_c(\text{O}\cdots\text{O})$	2,820	2,764	2,767	2,731	2,837	2,768
$r_c(\text{M—O})$	2,039	2,059	1,980	2,002	1,955	1,983
$\alpha_c(\text{OCC}_r)$	124,3	124,0	123,8	123,7	124,6	124,2
$\alpha_c(\text{CC}_r\text{C})$	125,5	124,4	124,7	123,8	125,7	124,2
$\alpha_c(\text{OCC}_t)$	114,4	114,6	114,5	114,6	114,0	114,3
$\alpha_c(\text{CC}_t\text{C}_m^p)$	114,1	113,9	113,8	113,7	114,0	113,8
$\alpha_c(\text{CC}_t\text{C}_m)$	107,6	107,6	107,7	107,6	107,6	107,6
$\alpha_c(\text{C}_m\text{C}_t\text{C}_m)$	109,4	109,3	109,4	109,4	109,4	109,3
$\alpha_c(\text{C}_t\text{C}_m^p\text{H}^p)$	109,3	109,4	109,3	109,4	109,2	109,3
$\alpha_c(\text{C}_t\text{C}_m^p\text{H}_m)$	112,0	111,9	111,9	111,9	112,0	111,9
$\alpha_c(\text{H}_m\text{C}_m^p\text{H}_m)$	108,5	107,5	108,5	107,5	108,5	107,5
$\alpha_c(\text{C}_t\text{C}_m\text{H}_1)$	109,9	109,9	109,9	109,9	109,9	109,9
$\alpha_c(\text{C}_t\text{C}_m\text{H}_2)$	111,1	111,0	111,1	111,0	111,1	111,0
$\alpha_c(\text{C}_t\text{C}_m\text{H}_3)$	110,8	110,8	110,8	110,8	110,8	110,7
$\alpha_c(\text{H}_1\text{C}_m\text{H}_2)$	108,0	108,0	108,0	108,0	108,0	108,0
$\alpha_c(\text{H}_1\text{C}_m\text{H}_3)$	108,7	108,7	108,6	108,7	108,7	108,7
$\chi_\epsilon(\text{H}_1\text{C}_m\text{C}_t\text{C})$	177,0	177,0	177,0	176,9	177,0	176,9
h	0	29,0	0	23,0	0	42,7

* Единицы измерения: r_c — Å, α_c, χ_ϵ — град., h — кДж/моль.

Расчет силовых полей указывает на то, что геометрическая конфигурация ядер симметрии D_{2h} молекул $\text{Fe}(\text{thd})_2$ и $\text{Co}(\text{thd})_2$ соответствует седловой точке 2-го порядка на поверхности потенциальной энергии основного электронного состояния. Понижение энергии происходит при деформации геометрии молекулы вдоль нормальных координат симметрии B_{2g} и B_{1u} ("складывание" хелатного цикла по оси $\text{O}\cdots\text{O}$), приводящих к конфигурациям, существующим в форме *кресло* или *ванна* соответственно. Сканирование вдоль соответствующих нормальных координат показало, что наиболее значительное искажение геометрии и изменение полной энергии происходит при движении вдоль координаты симметрии B_{2g} . В этом случае минимум

Т а б л и ц а 2

Расстояния М—О (Å), оптимизированные при фиксированной геометрии хелатного фрагмента, и энергия адиабатических электронных переходов (T_e , см⁻¹) по данным расчета в приближении MCQDPT2

Mn(thd) ₂			Fe(thd) ₂			Co(thd) ₂		
Состояние	r(Mn—O)	T_e	Состояние	r(Fe—O)	T_e	Состояние	r(Co—O)	T_e
<i>D_{2h}</i>								
⁶ A _g	2,0388	2132	⁵ A _g	1,9699	8307	⁴ B _{3g}	1,9433	10089
⁴ B _{1g}	1,9231	5081	⁵ B _{3g}	1,9883	10357	⁴ B _{2g}	1,9373	11153
⁴ B _{2g}	1,9286	8173	⁵ B _{2g}	1,9839	11958	⁴ B _{1g}	1,9594	12456
⁴ B _{3g}	1,9306	9616	⁵ A _g	1,9901	14797	⁴ A _g	1,9482	13022
⁴ B _{3g}	1,9137	12767	⁵ B _{1g}	2,0793	26955	⁴ B _{3g}	1,9626	15648
⁴ A _g	1,9953	22576	³ B _{2g}	1,8687	0	⁴ B _{2g}	1,9460	17348
⁴ B _{2g}	1,9976	25193	³ B _{3g}	1,8668	1404	⁴ B _{1g}	2,0351	26125
⁴ B _{3g}	2,0133	25569	³ B _{1g}	1,8565	8735	⁴ B _{2g}	2,0563	37658
⁴ B _{3g}	1,9945	27261	³ A _g	1,8793	9984	⁴ B _{3g}	2,0478	39941
⁴ B _{2g}	2,0181	27043	³ B _{2g}	1,8801	11520	⁴ B _{1g}	2,0435	45015
⁴ A _g	2,0183	27274	³ B _{3g}	1,8757	13091	² A _g	1,8369	0
² B _{2g}	1,8075	119	¹ A _g	1,7691	544	² B _{2g}	1,8459	6636
² B _{1g}	1,8076	4869	¹ B _{2g}	1,8610	9048	² B _{3g}	1,8442	7767
² A _g	1,8472	7440	¹ B _{3g}	1,8642	11091	² A _g	1,8611	10534
² A _g	1,9204	11830	¹ A _g	1,8815	13625	² B _{3g}	1,9502	26340
² B _{1g}	1,9188	12863	¹ A _g	1,8606	14116	² B _{1g}	1,9526	27126
² A _g	1,8811	14393	¹ B _{1g}	1,8443	15672	² B _{2g}	1,9297	27537
² B _{1g}	1,8827	16585	¹ A _g	1,8262	18692	² B _{1g}	1,9507	27416
² B _{2g}	1,9310	16815	¹ B _{2g}	1,8652	18604			
² B _{2g}	1,9070	17818	¹ B _{3g}	1,8630	20594			
² B _{3g}	1,8721	18215	¹ A _g	1,8603	23961			
<i>D_{2d}</i>								
⁶ A ₁	2,0241	0	⁵ B ₁	1,9679	7962	⁴ B ₁	1,9310	10204
⁴ E	1,9613	16367	⁵ B ₂	1,9872	9593	⁴ A ₂	1,9547	12233
⁴ E	1,9717	18673	⁵ A ₁	1,9601	10779	⁴ B ₂	1,9544	12244
⁴ E	1,9968	21726	⁵ E	2,0009	16786	⁴ E	1,9726	16840
⁴ A ₂	1,9713	22957	³ E	1,9130	18471	⁴ E	1,9858	18275
⁴ B ₁	2,0124	24386	³ E	1,9112	19622	⁴ E	1,9599	32247
⁴ B ₂	2,0104	25149	³ E	1,9298	21880	⁴ A ₂	2,0074	35847
⁴ B ₁	2,0037	25200	³ A ₂	1,9206	26287	² E	1,9120	18010
² B ₂	1,9148	19329	³ B ₁	1,9412	26548	² A ₁	1,9234	24665
² B ₁	1,9459	21493	¹ A ₁	1,8796	17115	² B ₁	1,9192	24989
² A ₁	1,9156	20855	¹ E	1,8939	27132	² A ₂	1,9088	25317
² E	1,9134	26116	¹ E	1,9141	28845	² B ₂	1,9305	26240
² E	1,9567	27968	¹ E	1,8847	31323	² A ₁	1,9333	26733
² E	1,9556	29333	¹ B ₂	1,9208	34176	² A ₂	1,9478	29837
			¹ A ₁	1,9318	34948	² B ₁	1,9524	30242
			¹ B ₁	1,9380	35071	² B ₂	1,9525	30292

был достигнут при значениях угла "складывания" хелатного цикла по оси O...O 8,9° (Fe(thd)₂) и 12,3° (Co(thd)₂). При этом понижение полной энергии молекул Fe(thd)₂ и Co(thd)₂ составило

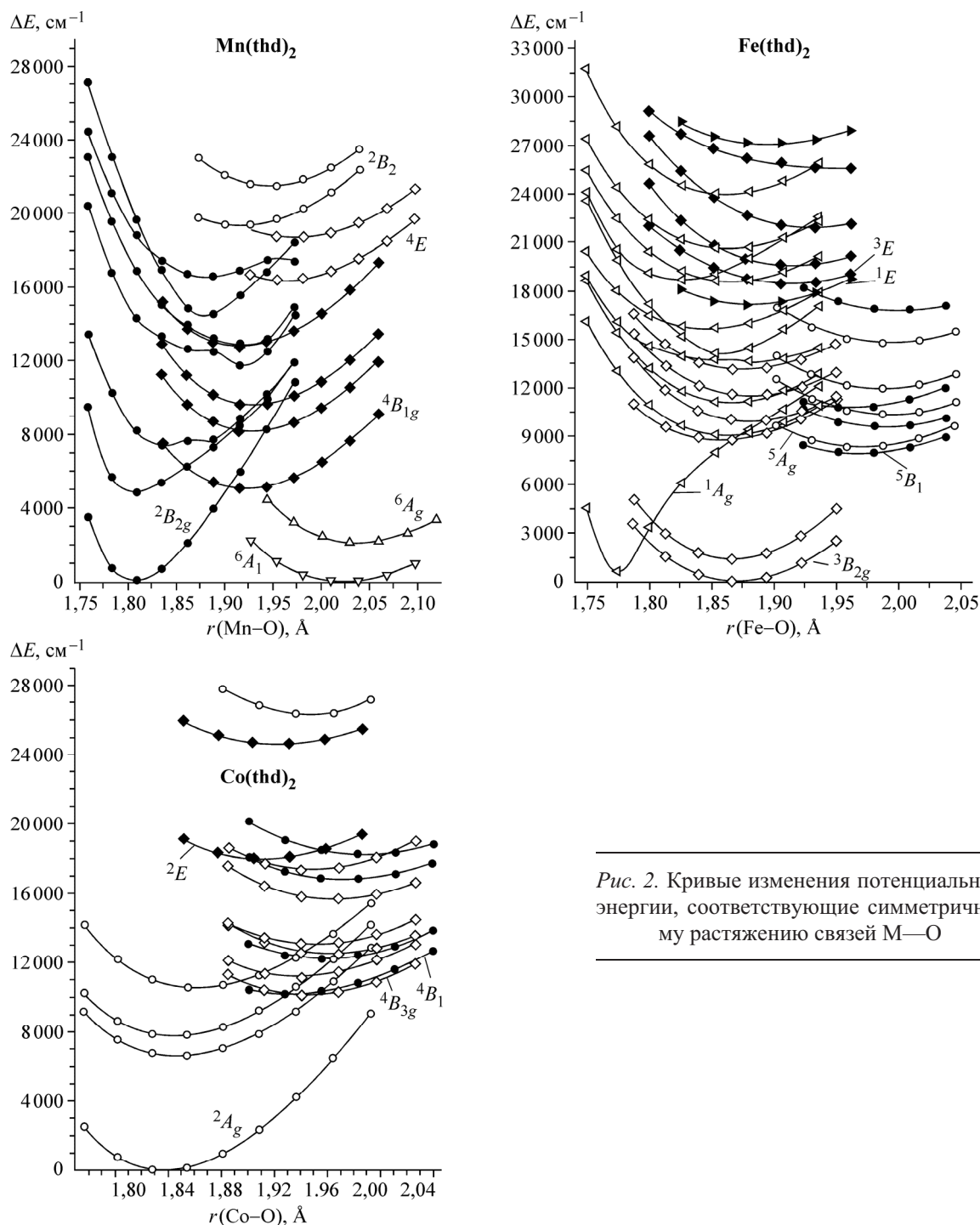


Рис. 2. Кривые изменения потенциальной энергии, соответствующие симметричному растяжению связей М—О

0,6 и 3,9 кДж/моль соответственно. Возможно, предсказываемое расчетами складывание хелатного цикла вызвано, с одной стороны, недостаточно высоким уровнем используемого теоретического приближения, но, с другой стороны, заметное понижение энергии при складывании цикла не позволяет отбросить его как структурный эффект. Тем не менее величина изменения полной энергии при складывании цикла указывает на то, что комплексы $\text{Fe}(\text{thd})_2$ и $\text{Co}(\text{thd})_2$ являются, по-видимому, структурно-нежесткими, квазиплоскими молекулами.

Таким образом, согласно результатам проведенных расчетов, все три изученных комплекса $\text{M}(\text{thd})_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) в свободном состоянии должны существовать в виде молекул с геомет-

Т а б л и ц а 3

Значения геометрических параметров* хелатного цикла по данным MCQDPT2 расчетов для основного и ближайшего электронных состояний

Параметр	Mn		Fe		Co	Параметр	Mn		Fe		Co
	$D_{2h} (^2B_{2g})$	$D_{2d} (^6A_1)$	$D_{2h} (^1A_g)$	$D_{2h} (^3B_{2g})$	$D_{2h} (^2A_g)$		$D_{2h} (^2B_{2g})$	$D_{2d} (^6A_1)$	$D_{2h} (^1A_g)$	$D_{2h} (^3B_{2g})$	$D_{2h} (^2A_g)$
$r_c(\text{O—C})$	1,284	1,277	1,279	1,279	1,277	$\alpha_c(\text{OCC}_r)$	121,7	124,9	121,9	123,9	123,7
$r_c(\text{C—C}_r)$	1,401	1,407	1,402	1,403	1,402	$\alpha_c(\text{CC}_1\text{C})$	120,6	125,6	119,7	122,3	121,3
$r_c(\text{C—C}_i)$	1,518	1,527	1,519	1,523	1,523	$\alpha_c(\text{OCC}_i)$	114,3	114,3	114,3	113,9	113,8
$r_c(\text{M—O})$	1,771	2,027	1,751	1,860	1,811	h	0	62,2	0	47,8	0
$r_c(\text{O}\cdots\text{O})$	2,523	2,843	2,500	2,681	2,637						

* Единицы измерения указаны в примечании к табл. 1.

рической конфигурацией симметрии D_{2h} , обладающей плоским строением бициклического хелатного фрагмента.

В табл. 4 приведены данные о составе волновых функций молекул $\text{M}(\text{thd})_2$. Из данных таблицы видно, что низкоспиновые состояния комплексов не могут быть описаны однодетерминантной волновой функцией. Более того, в случае $\text{Co}(\text{thd})_2$ волновая функция основного высокоспинового состояния $^4B_{3g}$ с геометрической конфигурацией симметрии D_{2h} также не может быть описана в рамках однодетерминантного приближения. Таким образом, для описания этих электронных состояний нельзя применять методы, базирующиеся на однодетерминантной волновой функции. В то же время волновые функции высокоспиновых состояний $\text{Mn}(\text{thd})_2$ и $\text{Fe}(\text{thd})_2$ содержат только одну составляющую. Следовательно, использование нами метода DFT при выполнении расчетов для этих высокоспиновых состояний является обоснованным.

Т а б л и ц а 4

Вклады* электронных конфигураций** в волновые функции основного и некоторых вышележащих электронных состояний

Электронное состояние	Заселенность
	Mn(thd)₂
$^2B_{2g}$	12 % [$1a_g^2 b_{3g}^2 b_{2g}^1$] + 10 % [$b_{3g}^1 b_{2g}^2 2a_g^1 b_{1g}^1$] + 9 % [$1a_g^2 b_{3g}^1 2a_g^1 b_{1g}^1$]
	Fe(thd)₂
1A_g	12 % [$1a_g^2 b_{3g}^2 b_{2g}^2$] + 11 % [$1a_g^2 2a_g^1 b_{3g}^1 b_{2g}^1 b_{1g}^1$] + 10 % [$b_{3g}^2 b_{2g}^2 b_{1g}^2$]
$^3B_{2g}$	36 % [$1a_g^2 2a_g^1 b_{3g}^2 b_{2g}^1$] + 10 % [$1a_g^1 2a_g^1 b_{3g}^1 b_{2g}^2 b_{1g}^1$]
5A_g	100 % [$1a_g^2 2a_g^1 b_{3g}^1 b_{2g}^1 b_{1g}^1$]
5B_1	100 % [$b_1^2 a_1^1 b_2^1 e^2$]
	Co(thd)₂
2A_g	36 % [$1a_g^2 2a_g^1 b_{3g}^2 b_{2g}^2$] + 29 % [$1a_g^2 2a_g^2 b_{3g}^1 b_{2g}^1 b_{1g}^1$]
$^4B_{3g}$	46 % [$1a_g^1 2a_g^2 b_{3g}^2 b_{2g}^1 b_{1g}^1$] + 32 % [$1a_g^2 2a_g^1 b_{3g}^2 b_{2g}^1 b_{1g}^1$] + 22 % [$1a_g^1 2a_g^1 b_{3g}^1 b_{2g}^2 b_{1g}^2$]
4B_1	100 % [$b_1^2 a_1^2 b_2^1 e^2$]

* Вклады меньше 9 % опущены.

** Указана симметрия активных МО. Дважды занятые неактивные МО одинаковы во всех конфигурациях всех рассмотренных молекул.

Заселенность перекрытия (Q) и заряд на атомах (q) для $M(\text{thd})_2$

Параметр	MCQDPT2					DFT	
	Co(thd) ₂	Fe(thd) ₂		Mn(thd) ₂		Mn(thd) ₂ , $D_{2d} (^6A_1)$	
	$D_{2h} (^2A_g)$	$D_{2h} (^1A_g)$	$D_{2h} (^3B_{2g})$	$D_{2h} (^2B_{2g})$	$D_{2d} (^6A_1)$	Малликен	NBO
$Q(\text{O—C})^*$	0,63	0,64	0,64	0,63	0,66	0,77	1,36**
$Q(\text{C—C}_r)$	1,00	1,02	1,01	1,02	1,03	1,00	1,35
$Q(\text{C—C}_i)$	0,69	0,69	0,69	0,70	0,70	0,73	0,95
$Q(\text{M—O})$	0,35	0,30	0,35	0,28	0,27	0,36	0,15
$q(\text{M})$	0,76	0,73	0,77	0,70	1,01	0,53	1,60
$q(\text{O})$	-0,55	-0,54	-0,55	-0,53	-0,61	-0,47	-0,83
$q(\text{C}_r)$	-0,30	-0,28	-0,31	-0,29	-0,33	-0,15	-0,49
$q(\text{C})$	0,35	0,33	0,35	0,34	0,37	0,24	0,57
$q(\text{C}_i)$	-0,15	-0,15	-0,15	-0,15	-0,16	-0,07	-0,12
$q(\text{—O—C—CH—C—O—})$	-0,53	-0,52	-0,53	-0,49	-0,64	-0,47	-0,79
$q(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,10	-0,005
$q(\text{Lig})$	-0,38	-0,36	-0,38	-0,35	-0,51	-0,27	-0,80

* Все величины Q и q приведены в долях элементарного заряда.

** В анализе NBO величины Q соответствуют порядкам связей.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ $M(\text{thd})_2$

В табл. 5 представлены результаты анализа заселенностей перекрытия для молекул $M(\text{thd})_2$, полученных при оптимизированной геометрии (см. табл. 1, 3). Результаты MCQDPT2 расчетов показывают, что величины заселенностей перекрытия и зарядов на атомах углерод-кислородного каркаса хелатного фрагмента во всех трех молекулах в различных электронных состояниях и с различной симметрией геометрической конфигурации отличаются незначительно. Очевидно, что распределение электронной плотности, так же как и значения геометрических параметров хелатного лиганда, практически не зависят от природы центрального атома и симметрии координационного полиэдра $[\text{MO}_4]$.

Для состояния 6A_1 молекулы $\text{Mn}(\text{thd})_2$ был проведен NBO анализ распределения электронной плотности, полученной в рамках DFT подхода. Можно отметить, что значения малликеновских зарядов на атомах значительно отличаются от полученных в NBO-анализе. Наряду с этим, нужно отметить, что по величинам заселенностей перекрытия трудно судить о порядках соответствующих связей. Результаты NBO-анализа показывают, что связи C—O и C—C_r близки к полуторным, что указывает на присутствие π -сопряжения в кислород-углеродном каркасе хелатного кольца. Порядок связи Mn—O весьма мал, и, следовательно, связь Mn—O близка по свойствам к ионной. Отмеченная выше близость величин q и Q для всех трех изученных молекул позволяет заключить, что выводы о характере химических связей в цикле $\text{Mn}(\text{thd})_2$, сделанные на основе NBO-анализа, можно распространить и на комплексы $\text{Fe}(\text{thd})_2$ и $\text{Co}(\text{thd})_2$.

Рассчитанные заряды на атомах показывают, что в комплексах $M(\text{thd})_2$ наблюдается перетекание электронной плотности с атома металла на лиганд и избыточная электронная плотность в лиганде локализована близи атомов кислорода. Таким образом, молекулу $M(\text{thd})_2$ можно рассматривать как ион M^{2+} , координированный двумя отрицательно заряженными лигандами. Очевидно, для описания свойств этих комплексов можно использовать теорию поля лигандов. Результаты расчетов электронных состояний (см. табл. 2) показывают, что сила поля лигандов

Т а б л и ц а 6

Заселенность активных молекулярных орбиталей в основном и ближайших возбужденных состояниях и относительная энергия соответствующих электронных состояний

Электронное состояние	Заселенность	$\Delta E, \text{см}^{-1}$	Электронное состояние	Заселенность	$\Delta E, \text{см}^{-1}$
Mn(thd)₂					
² B _{2g}	$1a_g^{1.986} b_{3g}^{1.986} b_{2g}^{0.999} 2a_g^{0.023} b_{1g}^{0.006}$	0	² B _{1g}	$1a_g^{1.995} b_{3g}^{0.999} b_{2g}^{0.995} 2a_g^{1.004} b_{1g}^{0.007}$	20033*
² B _{3g}	$1a_g^{1.980} b_{3g}^{1.000} b_{2g}^{1.984} 2a_g^{0.031} b_{1g}^{0.005}$	9063*	⁶ A ₁	$b_1^1 a_1^1 b_2^1 e^2$	5200**
² A _g	$1a_g^{1.888} b_{3g}^{1.974} b_{2g}^{0.228} 2a_g^{0.905} b_{1g}^{0.005}$	10409*			
Fe(thd)₂					
¹ A _g	$1a_g^{1.985} b_{3g}^{1.981} b_{2g}^{1.948} 2a_g^{0.082} b_{1g}^{0.004}$	0	³ B _{2g}	$1a_g^{1.992} b_{3g}^{1.984} b_{2g}^{1.007} 2a_g^{0.998} b_{1g}^{0.019}$	3995**
¹ B _{2g}	$1a_g^{1.994} b_{3g}^{1.987} b_{2g}^{0.994} 2a_g^{1.010} b_{1g}^{0.014}$	15713*	³ B _{3g}	$1a_g^{1.994} b_{3g}^{1.005} b_{2g}^{1.990} 2a_g^{0.999} b_{1g}^{0.012}$	5369**
¹ A _g	$1a_g^{1.996} b_{3g}^{1.988} b_{2g}^{0.070} 2a_g^{1.937} b_{1g}^{0.009}$	17766*	⁵ B ₁	$b_1^2 a_1^1 b_2^1 e^2$	12338**
¹ B _{3g}	$1a_g^{1.996} b_{3g}^{0.998} b_{2g}^{1.991} 2a_g^{1.004} b_{1g}^{0.010}$	18886*			
Co(thd)₂					
² A _g	$1a_g^{1.998} b_{3g}^{1.998} b_{2g}^{1.998} 2a_g^{1.002} b_{1g}^{0.004}$	0	² A _g	$1a_g^{1.002} b_{3g}^{1.998} b_{2g}^{1.998} 2a_g^{1.997} b_{1g}^{0.005}$	12083*
² B _{2g}	$1a_g^{1.995} b_{3g}^{1.996} b_{2g}^{1.004} 2a_g^{1.999} b_{1g}^{0.006}$	7033*	⁴ B ₁	$b_1^2 a_1^2 b_2^1 e^2$	11276**
² B _{3g}	$1a_g^{1.995} b_{3g}^{1.005} b_{2g}^{1.996} 2a_g^{1.998} b_{1g}^{0.007}$	9020*			

* Энергия вертикального электронного перехода.

** Энергия адиабатического электронного перехода.

в комплексах M(thd)₂ оказывается зависящей от взаимной ориентации хелатных колец. В случае D_{2d} симметрии лиганды образуют среднее поле, в котором наблюдается довольно заметное расщепление электронных состояний и стабилизация высокоспиновых состояний, а при симметрии D_{2h} окружения центрального атома реализуется, по-видимому, модель сильного поля, в котором стабилизируются уже низкоспиновые электронные состояния.

В табл. 6 приведены заселенности активных МО в волновых функциях основного и ближайших возбужденных электронных состояний изученных комплексов. Изображения активных МО, полученных для комплекса Fe(thd)₂, показаны на рис. 3. Видно, что эти МО представляют собой, в основном, соответствующие компоненты d-АО атома металла, поляризованные в поле лигандов. Перекрытие между d-АО центрального атома и орбиталями хелатного лиганда отсутствует и, более того, наблюдается даже взаимное отталкивание электронных плотностей этих орбиталей. Данные табл. 6 показывают, что в основных электронных состояниях комплексов Mn(thd)₂, Fe(thd)₂ и Co(thd)₂ заселенности МО 1a_g и b_{3g} близки к 2 и происходит постепенное увеличение заселения орбиталей b_{2g} и 2a_g при переходе от Mn(thd)₂ к Co(thd)₂. Кроме того, перетекание электронной плотности с МО b_{3g} на МО b_{2g} и, тем более, на орбиталь 2a_g приводит к возрастанию относительной энергии соответствующих электронных состояний. Из рис. 3 видно, что в случае геометрической конфигурации симметрии D_{2h} электронная плотность на орбиталях 1a_g, b_{3g} и b_{2g} локализована вне плоскости хелатных циклов и, очевидно, заселение этих МО является более энергетически выгодным. Таким образом, энергетическая предпочтительность того или иного электронного состояния комплекса или той или иной геометрической конфигурации определяется наименьшим отталкиванием электронной плотности на занятых d-АО металла от электронной плотности на орбиталях лиганда. Исходя из пространственной ориентации (см. рис. 3) рассматриваемых орбиталей, наиболее энергетически выгодным будет заселение МО 1a_g, затем b_{3g}, b_{2g}, 2a_g и, наконец, b_{1g}.

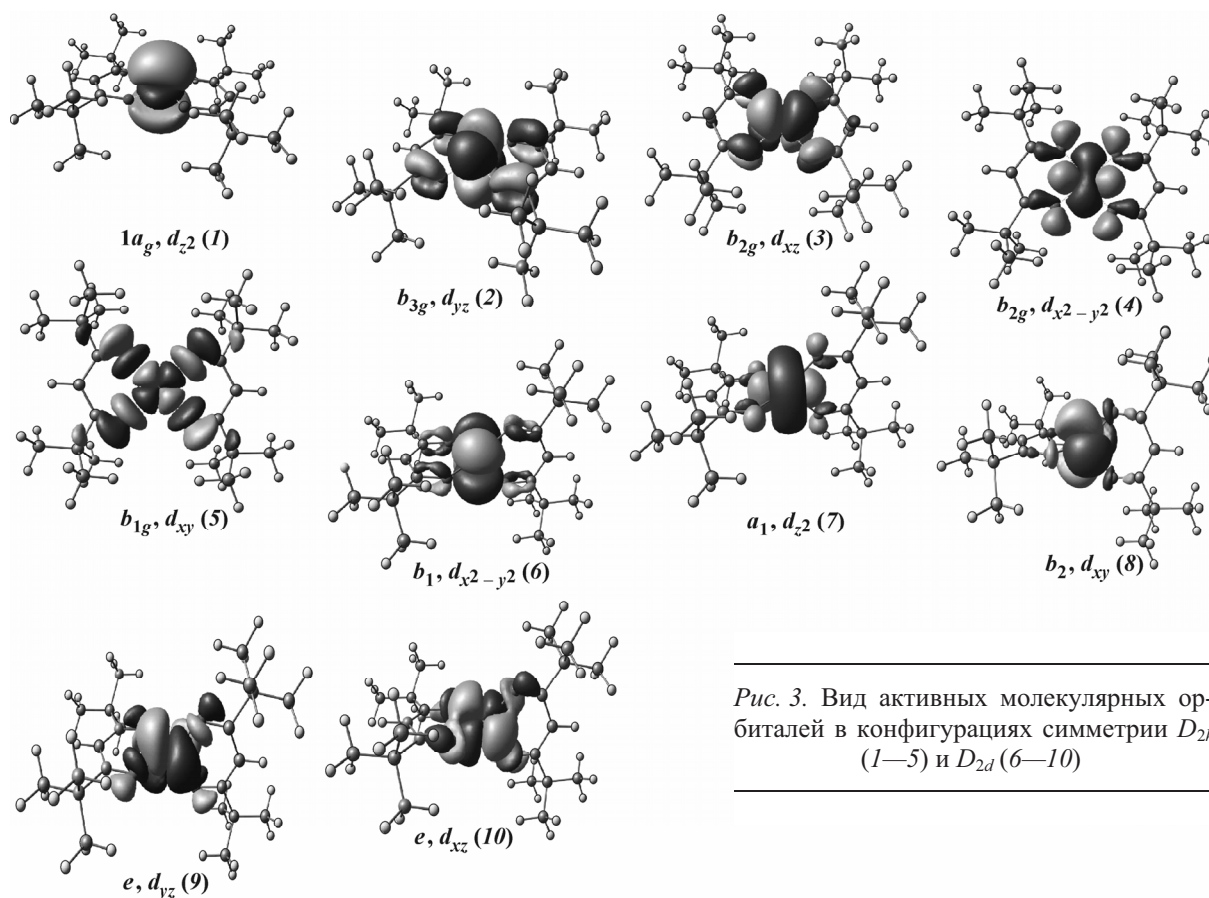


Рис. 3. Вид активных молекулярных орбиталей в конфигурациях симметрии D_{2h} (1—5) и D_{2d} (6—10)

СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИЭДРА MO_4

Как показано во введении, комплексам $M(\text{thd})_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) приписывали квазитетраэдрическое окружение центрального атома атомами кислорода на основании некоторых спектральных данных, высоких значений магнитных моментов $\mu_{\text{эфф}}$ (в ВМ) (5,51 — раств. для $\text{Mn}(\text{thd})_2$; 5,0 — тверд. и 5,2 — раств. для $\text{Fe}(\text{thd})_2$; 4,34 — тверд. и 4,56 — раств. для $\text{Co}(\text{thd})_2$) [17], а также данных кристаллографических исследований для $\text{Co}(\text{thd})_2$ и $\text{Zn}(\text{thd})_2$. Результаты наших расчетов показывают, что все три изученных комплекса в свободном состоянии являются низкоспиновыми и имеют симметрию D_{2h} с плоским строением координационного полиэдра MO_4 .

Возможно, отличие результатов наших расчетов от данных экспериментальных исследований связано с тем, что все экспериментальные данные получены либо для растворов, либо для твердой фазы. То есть нельзя исключить ориентирующее влияние растворителей или сильное межмолекулярное взаимодействие.

С другой стороны, проведенные нами расчеты показывают, что в волновые функции низкоспиновых основных состояний (см. табл. 4) вносят значительный вклад электронные конфигурации с однократно занятыми орбиталями. В этом случае высокие значения измеренных магнитных моментов могут определяться большими вкладами орбитальных моментов. С целью проверки этого предположения мы провели расчеты магнитного момента для низкоспинового состояния ($2S + 1 = 2$) атома Co ($3d^7$) с орбитальным квантовым числом $l = 3, 4, 5$ по соотношению (см. [42]):

$$\mu = g\sqrt{J(J+1)}, \quad g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - l(l+1)}{2J(J+1)}.$$

Вычисленные таким образом для состояний ${}^2F_{7/2}$, ${}^2G_{9/2}$, ${}^2H_{11/2}$ значения магнитных моментов составляют $\mu = 4,5, 5,5$ и $6,5$ ВМ соответственно. Отметим также, что комплекс $\text{Cr}(\text{thd})_2$ с высо-

ким значением магнитного момента (4,84 ВМ — раств. [17]) имеет, согласно данным [43], плоское строение координационного полиэдра.

В работе [18] приведены следующие величины частот электронных переходов (см^{-1}) в спектрах поглощения $\text{M}(\text{thd})_2$:

$\text{Mn}(\text{thd})_2$	~17 900	Толуол
$\text{Fe}(\text{thd})_2$	~9000 (пл), 12 400 11 500	Бензол Тверд.
$\text{Co}(\text{thd})_2$	7000, ~10 000 (пл) 18 000	Бензол

Можно отметить, что приведенные в работе [18] полосы поглощения являются достаточно широкими и не могут быть однозначно отнесены.

Наиболее интенсивными должны являться, очевидно, переходы из основного в ближайшее возбужденное электронное состояние. Сопоставление значений максимумов полос поглощения с данными, приведенными в табл. 6, показывает, что в случае $\text{Co}(\text{thd})_2$ наблюдается хорошее согласие измеренных [18] и рассчитанных энергий переходов: ${}^2A_g \rightarrow {}^2B_{2g}$ (7033 см^{-1}), ${}^2A_g \rightarrow {}^2B_{3g}$ (9020 см^{-1}) и ${}^2A_g \rightarrow {}^2A_g$ ($12\,083 \text{ см}^{-1}$). Отметим, что в табл. 6 приведены в основном энергии вертикальных электронных переходов. Отличие энергий вертикальных и адиабатических электронных переходов для комплекса кобальта невелики (см. данные табл. 2 и рис. 2). Однако в случае $\text{Fe}(\text{thd})_2$ из-за того, что значения $r_e(\text{Fe—O})$ в основном и возбужденных электронных состояниях значительно отличаются, необходимо учесть разницу энергий вертикальных и адиабатических переходов (см. данные табл. 2 и рис. 2). Величины энергий адиабатических переходов, полученные с учетом этой поправки, составили $11\,145 \text{ см}^{-1}$ (${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{2g}$) и $14\,838 \text{ см}^{-1}$ (${}^1A_g \rightarrow {}^1A_g$). Отметим, что эти величины являются несколько завышенными по сравнению с экспериментальными. Согласно данным табл. 6, в спектре $\text{Mn}(\text{thd})_2$ следовало бы ожидать полос поглощения в диапазоне $9000\text{—}10\,000 \text{ см}^{-1}$, соответствующих переходам из основного ${}^2B_{2g}$ в ближайшие состояния ${}^2B_{3g}$ и 2A_g . Однако, согласно полученным данным, единственная наблюдаемая полоса в спектре $\text{Mn}(\text{thd})_2$ может быть отнесена к переходу из основного в третье возбужденное состояние ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ ($20\,033 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, наблюдаемые спектры поглощения можно описать в рамках плоской конфигурации D_{2h} . Этот вывод противоречит утверждению авторов [18] о близком к тетраэдрическому строении фрагмента $[\text{MO}_4]$ комплексов $\text{M}(\text{thd})_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$). Отметим, что свое заключение авторы [18] сделали на основании весьма приближенных модельных представлений об особенностях электронного строения рассмотренных комплексов.

Отметим, что электронные спектры поглощения $\text{Co}(\text{thd})_2$ и $\text{Co}(\text{асас})_2$ практически идентичны [19]. Магнитные моменты этих соединений также близки между собой [17, 20]. Эти факты, по-видимому, указывают на одинаковое электронное и геометрическое строение комплексов $\text{Co}(\text{thd})_2$ и $\text{Co}(\text{асас})_2$. В то же время, как было отмечено во введении, данные кристаллографических исследований этих двух родственных соединений $\text{Co}(\text{thd})_2$ [14] и $\text{Co}(\text{асас})_2$ [22], отличающихся лишь заместителями в лигандах, приводят к различающимся выводам о взаимном расположении хелатных колец. Результаты нашей работы, свидетельствующие в пользу плоского строения бициклического фрагмента, согласуются с данными авторов [22] для $\text{Co}(\text{асас})_2$. Кроме того, как показано выше, имеющиеся в литературе спектральные данные и величины магнитных моментов могут быть интерпретированы в рамках D_{2h} симметрии геометрической конфигурации комплекса.

Из комплексов β -дикетонных с d -элементами методом газовой электронографии изучена структура лишь комплексов меди — $\text{Cu}(\text{асас})_2$ [4], $\text{Cu}(\text{thd})_2$ [6] и $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ [11], никеля — $\text{Ni}(\text{асас})_2$ [3] и цинка — $\text{Zn}(\text{асас})_2$ [2]. В этой ситуации непосредственное сопоставление полученных нами данных с результатами электронографических исследований невозможно. Тем не менее можно проанализировать тенденции изменения геометрических параметров и посмотреть, как сочетаются рассчитанные нами расстояния M—O для $\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ с измеренными для

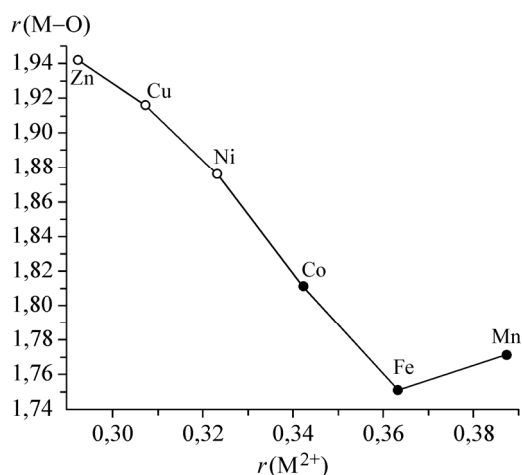


Рис. 4. Зависимость изменения межъядерного расстояния $r(M-O)$ в β -дикетонатах от ионного радиуса $r(M^{2+})$. Для комплексов Zn, Cu, Ni взяты экспериментальные величины $r(M-O)$, а для соединений Co, Fe, Mn — полученные в данной работе

Ni, Cu и Zn. На рис. 4 приведена зависимость величин межъядерных расстояний $r(M-O)$, полученных в электронографическом эксперименте и рассчитанных в настоящей работе, от радиусов ионов $r(M^{2+})$ [44]. На фоне плавного уменьшения радиусов ионов M^{2+} при переходе от Mn к Zn наблюдается минимум на зависимости в случае комплекса $Fe(thd)_2$. Увеличение расстояния $r(M-O)$ при переходе от $Fe(thd)_2$ к $Co(thd)_2$ можно объяснить заселением в комплексе кобальта орбитали $2a_g$, в результате чего возрастает отталкивание электронных плотностей d -АО от орбиталей лиганда. Очевидно, при переходе от Co к Ni и далее к Cu в основных электронных состояниях заселенность орбитали $2a_g$ станет близка к 2 (Ni) и в комплексах Cu будет заселена орбиталь b_{1g} . В этой ситуации представляется вполне закономерным рост $r(M-O)$ в ряду комплексов $Co \rightarrow Ni \rightarrow Cu \rightarrow Zn$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые изучено электронное и геометрическое строение свободных молекул дипивалоилметанатов марганца, железа и кобальта. Показано, что все три комплекса обладают низкоспиновым основным электронным состоянием с плоским строением бициклического фрагмента при симметрии молекулы D_{2h} . Показано, что связь M—O носит преимущественно ионный характер, и молекулы $M(thd)_2$ могут быть рассмотрены как катион M^{2+} , координированный двумя отрицательно заряженными бидентатными лигандами. В этом случае для предсказания электронных состояний комплексов можно использовать теорию поля лигандов. В случае D_{2h} симметрии $M(thd)_2$ реализуется модель сильного поля лигандов, в котором наиболее энергетически выгодным является заселение МО $1a_g(d_{z^2})$, затем $b_{3g}(d_{xz})$, $b_{2g}(d_{yz})$, $2a_g(d_{x^2-y^2})$ и, наконец, $b_{1g}(d_{xy})$.

Полученные в работе данные позволяют интерпретировать наблюдаемые электронные спектры поглощения $Mn(thd)_2$, $Fe(thd)_2$ и $Co(thd)_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-03-91341-ННИО_а), Deutsche Forschungsgemeinschaft — (грант 413 RUS 113/69/0-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shibata S., Ohta M., Iijima K. // J. Mol. Struct. — 1980. — **67**. — P. 245 — 250.
2. Shibata S., Ohta M. // Ibid. — 1981. — **77**. — P. 265 — 270.
3. Shibata S., Ohta M., Tani R. // Ibid. — **73**. — P. 119 — 124.
4. Shibata S., Sasase T., Ohta M. // Ibid. — 1983. — **96**. — P. 347 — 352.
5. Zakharov A.V., Dakkouri M., Krasnov A.V. et al. // Ibid. — 2004. — **701**. — P. 1 — 8.
6. Giricheva N.I., Belova N.V., Girichev G.V., Shlykov S.A. // Ibid. — 1995. — **352/353**. — P. 167 — 173.
7. Гуричева Н.И., Исакова Н.А., Гуричев Г.В. и др. // Журн. структур. химии. — 1999. — **40**, № 3. — С. 468 — 476.
8. Гуричева Н.И., Гуричев Г.В., Белова Н.В. и др. // Там же. — № 6. — С. 1067 — 1073.
9. Гуричева Н.И., Гуричев Г.В., Белова Н.В. и др. // Там же. — № 4. — С. 647 — 653.
10. Белова Н.В., Гуричева Н.И., Гуричев Г.В. и др. // Там же. — 1997. — **38**, № 3. — С. 480 — 488.
11. Thomas B.G., Morris M.L., Hildenbrandt R.L. // J. Mol. Struct. — 1976. — **35**. — P. 241 — 252.
12. Гуричев Г.В., Гуричева Н.И., Белова Н.В., Кузьмина Н.П. // Координац. химия. — 1999. — **25**. — С. 892 — 899.

13. Cotton F.A., Wood J.S. // *Inorg. Chem.* – 1964. – **3**, N 2. – P. 245 – 251.
14. Cotton F.A., Liu C.Y., Murillo C.A., Wang X. // *Ibid.* – 2003. – **42**, N 15. – P. 4619 – 4623.
15. Cotton F.A., Wise J.J. // *Ibid.* – 1966. – **5**. – P. 1200 – 1207.
16. Fackler J.P., Holan D.G., Buckingham D.A., Henry J.T. // *Ibid.* – 1965. – **4**, N 6. – P. 920 – 921.
17. Holm R.H., O'Connor M.J. // *Progress in Inorganic Chemistry.* – 1971. – **14**. – P. 241 – 401.
18. Gerlach D.H., Holm R.H. // *Inorg. Chem.* – 1969. – **8**, N 11. – P. 2292 – 2297.
19. Cotton F.A., Soderberg R.H. // *Ibid.* – 1964. – **3**, N 1. – P. 1 – 5.
20. Cotton F.A., Holm R.H. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1960. – **82**, N 12. – P. 2979 – 2983.
21. Cotton F.A., Wilkinson G. // *Advanced Inorg. Chem.* 2nd ed. – New York, London, Sydney: John Wiley & Sons, 1966.
22. Burgess J., Fawcett J., Russell D.R. *et al.* // *Acta Crystallogr. C.* – 2000. – **C56**. – P. 649 – 650.
23. Holtzclaw H.F., Lintvedt R.L., Baumgarten H.E. *et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1969. – **91**, N 14. – P. 3774 – 3778.
24. Слизнев В.В., Латишина С.Б., Гуричев Г.В. // *Журн. структур. химии.* – 2004. – **45**, № 4. – С. 611 – 623.
25. Слизнев В.В., Латишина С.Б., Гуричев Г.В. // Там же. – 2002. – **43**, № 6. – С. 989 – 1000.
26. Granovsky A.A. PC GAMESS version 7.1 (Tornado),
www [http:// classic.chem.msu.ru/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.ru/gran/gamess/index.html)
27. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. *et al.* // *J. Comput. Chem.* – 1993. – **14**, N 11. – P. 1347 – 1363.
28. Dolg M., Wedig U., Stoll H., Preuss H. *et al.* // *J. Chem. Phys.* – 1987. – **86**, N 2. – P. 866 – 872.
29. Bergner A., Dolg M., Kuechle W. *et al.* // *Mol. Phys.* – 1993. – **80**, N 6. – P. 1431 – 1441.
30. Huzinaga S. // *J. Chem. Phys.* – 1965. – **42**, N 4. – P. 1293 – 1302.
31. Dunning T.H. // *Ibid.* – 1971. – **55**, N 2. – P. 716 – 723.
32. Martin J.M.L., Sundermann A. // *Ibid.* – 2001. – **114**, N 8. – P. 3408 – 3420.
33. Hariharan P.C., Pople J.A. // *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*. – 1973. – **28**, N 3. – P. 213 – 222.
34. Urban M., Kello V., Carsky P. // *Ibid.* – 1977. – **45**, N 3. – P. 205 – 213.
35. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**, N 7. – P. 5648 – 5652.
36. Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F. *et al.* // *J. Phys. Chem.* – 1994. – **98**. – P. 11623 – 11627.
37. Hertwig R.H., Koch W. // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – **268**, N 5-6. – P. 345 – 351.
38. Belova N.V. Materialien zum wissenschaftlichen Seminar der Stipendiaten des "Michail Lomonosov" – Programms 2005/06. – Moskau, 2006. – S. 10 – 13.
39. Nakano H. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **99**, N 10. – P. 7983 – 7992.
40. Witek H.A., Choe Y.-K., Finley J.P. *et al.* // *J. Comput. Chem.* – 2002. – **23**, N 10. – P. 957 – 965.
41. Соломоник В.Г., Озерова В.М., Слизнев В.В. // *Журн. неорганич. химии.* – 1982. – **27**, № 7. – С. 1636 – 1642.
42. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. – Иваново: ИГХТУ, 1999.
43. Cotton F.A., Rice C.E., Rice G.W. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1977. – **24**. – P. 231 – 234.
44. Waber J.T., Cromer D.T. // *J. Chem. Phys.* – 1965. – **42**, N 12. – P. 4116 – 4123.