

УДК 539.27

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ Cu(salen), CuO₂N₂C₁₆H₁₄, ПО ДАННЫМ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ© 2009 Н.И. Гиричева¹, Г.В. Гиричев^{2*}, Н.П. Кузьмина³, Ю.С. Медведева¹, А.Ю. Рогачев³¹Ивановский государственный университет²Ивановский государственный химико-технологический университет³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Статья поступила 11 февраля 2008 г.

С доработки — 16 июня 2008 г.

В рамках синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента при температуре T 574(5) К изучен насыщенный пар N,N'-этиленбис(салицилальдимината) меди(II), CuO₂N₂C₁₆H₁₄. Установлено, что испарение происходит конгруэнтно и насыщенный пар состоит из мономерных молекул. Найдено, что электронографическим данным соответствует геометрическая модель молекулы CuO₂N₂C₁₆H₁₄ симметрии C₂ с практически плоским строением координационного узла CuN₂O₂ и межъядерными расстояниями $r_{h_1}(\text{Cu—O}) = 1,917(13)$ и $r_{h_1}(\text{Cu—N}) = 1,931(15)$ Å. Полученные структурные параметры сопоставлены с рассчитанными квантово-химически и с параметрами молекулы в кристаллах.

Ключевые слова: строение, основания Шиффа, CuO₂N₂C₁₆H₁₄, Cu(salen), электронография, квантово-химические расчеты.

Настоящая работа продолжает исследования газовой фазы комплексов 3d-металлов с основаниями Шиффа. В работах [1, 2] электронографическим методом определена геометрическая конфигурация свободных молекул Ni(salen), Ni(acacen) и Cu(acacen) и показано, что строение координационного узла MN₂O₂ в трех комплексах близко к плоскому независимо от числа 3d-электронов в центральных ионах Ni²⁺(3d⁸) и Cu²⁺(3d⁹).

В данной работе приведены результаты изучения насыщенного пара N,N'-этиленбис(салицилальдимината) меди(II) с помощью синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента. Рассмотрены вопросы о составе пара и геометрическом строении молекул Cu(salen). Выполнено сопоставление экспериментальных структурных параметров молекулы в газовой фазе с параметрами, полученными в квантово-химических расчетах, и с параметрами молекулы в кристалле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса Cu(II) проводили взаимодействием стехиометрических количеств ацетата меди и основания Шиффа в водно-спиртовой среде. Образовавшийся осадок комплекса Cu(salen) (темно-зеленого цвета) был отфильтрован на воронке Бюхнера, промыт небольшим количеством EtOH и высушен на воздухе. Полученный комплекс был перекристаллизован из этилового спирта. Выход ~80 %. Cu(salen). ИК спектр: 3020, 2954, 2926 (C—H), 1626 (C—N + C—O), 1530, 1468, 1450 см⁻¹ (C—C).

Электронографический эксперимент проводили на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [3, 4]. Препарат Cu(salen) испарялся из молибденовой эффузионной ячейки при T 574(5) К

* E-mail: g.v.girichev@mail.ru

Т а б л и ц а 1

Масс-спектры паров $\text{Cu}(\text{salen})$ и $\text{Cu}(\text{acacen})$ при энергии ионизирующих электронов 50 В, записанные одновременно со съемками электронограмм

Cu(salen), T 574(5) К			Cu(acacen), T 425(5) К [2]		
m/e	Ион	$I_{\text{отн}}, \%$	m/e	Ион	$I_{\text{отн}}, \%$
63	Cu^+	55	63	Cu^+	12
76	C_6H_4^+	19			
89	C_7H_5^+	12			
103	NC_7H_5^+	12	97	ONC_5H_7^+	11
105	OC_7H_5^+	16	105	CuOC_2H^+	6
119	ONC_7H_5^+	14			
133	ONC_8H_7^+ ($\text{L}_{1/2}^+$)	100	111	ONC_6H_9^+ ($\text{L}_{1/2}^+$)	24
145	$\text{CuN}_2\text{C}_4\text{H}_6^+$	12			
147	ONC_9H_9^+	8			
170	$\text{CuO}_2\text{C}_6\text{H}_2^+$	13			
179	$\text{ON}_2\text{C}_{10}\text{H}_{10}^+$	12	144	$\text{CuONC}_4\text{H}_3^+$	11
197	$\text{CuONC}_8\text{H}_7^+$ ($\text{CuL}_{1/2}^+$)	44	174	$\text{CuONC}_6\text{H}_9^+$ ($\text{CuL}_{1/2}^+$)	100
209	$\text{CuON}_2\text{C}_8\text{H}_6^+$	6			
222	$\text{CuN}_2\text{C}_{10}\text{H}_{10}^+$	4			
225	$\text{CuO}_2\text{N}_2\text{C}_8\text{H}_6^+$	3			
266	$\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_{16}\text{H}_{14}^+$	5			
298	$\text{CuN}_2\text{C}_{16}\text{H}_{14}^+$	2			
330	$\text{CuO}_2\text{N}_2\text{C}_{16}\text{H}_{14}^+$ (CuL^+)	40	285	$\text{CuO}_2\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{18}^+$ (CuL^+)	52

с соплом диаметром 0,6 мм и длиной 1,6 мм и с отношением площади испарения к площади поперечного сечения сопла более 500. Температуру ячейки измеряли вольфрам-рениевой термодарой ВР-5/20. Ускоряющее напряжение составляло 80 кВ. Во время съемок электронограмм в дифракционной камере поддерживали вакуум $1,8 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст.

Съемку электронограмм сопровождали записью масс-спектров. В масс-спектре паров $\text{Cu}(\text{salen})$ ионов с массой, превышающей массу молекулярного иона $[\text{CuO}_2\text{N}_2\text{C}_{16}\text{H}_{14}]^+$, обнаружено не было. Все остальные ионы являются результатом диссоциативной ионизации мономерной молекулы под действием электронного удара. Это позволяет быть уверенным в отсутствии димерных молекул и летучих примесей в паре над $\text{Cu}(\text{salen})$ в условиях электронографического эксперимента.

В табл. 1 приведен масс-спектр исследуемого пара $\text{Cu}(\text{salen})$, зарегистрированный одновременно со съемками электронограмм, свидетельствующий о мономерном составе исследуемого пара и отсутствии летучих примесей.

Электронограммы снимали с двух расстояний сопло ампулы—фотопластинка $L_1 = 598$ и $L_2 = 338$ мм. С каждого расстояния получено по шесть электронограмм исследуемого вещества и по две электронограммы кристаллического стандарта ZnO . Электронограммы ZnO снимали до и после получения электронограмм исследуемого вещества с целью определения и контроля за изменением длины волны электронов.

Электронограммы газа сканировали на автоматизированном микрофотометре [5] с шагом 0,1 мм вдоль диагонали фотопластинки. Сканированию подвергали область размером 10×65 мм, число равноотстоящих линий сканирования составляло 33. Полные интенсивности рассеяния

$I(s)$ получены в интервалах: $s = 1,3 \div 16,3$ и $3,6 \div 28,4 \text{ \AA}^{-1}$. Экспериментальную функцию $sM(s)$ рассчитывали по формуле

$$sM(s) = ((I(s) - G(s)) / G(s)) \cdot s,$$

где $G(s)$ — гладкая линия фона.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

В процессе структурного анализа были сделаны следующие предположения:

- в паре присутствуют молекулы только одного сорта, $\text{CuO}_2\text{N}_2\text{C}_{16}\text{H}_{14}$;
- геометрическая конфигурация молекулы принадлежит к точечной группе C_2 ;
- все атомы ароматического фрагмента, включая атомы заместителей, лежат в одной плоскости.

Модель молекулы (рис. 1) описывали с помощью 36 независимых параметров: межъядерные расстояния $r(\text{C}12\text{—C}13)$, $r(\text{C}7\text{—C}8)$, $r(\text{C}8\text{—C}14)$, $r(\text{C}14\text{—C}15)$, $r(\text{C}15\text{—C}16)$, $r(\text{C}16\text{—C}17)$, $r(\text{C}6\text{—C}17)$, $r(\text{C}6\text{—C}8)$, $r(\text{C}12\text{—N}2)$, $r(\text{N}2\text{—C}7)$, $r(\text{O}4\text{—C}6)$, $r(\text{Cu—N}2)$, $r(\text{C}12\text{—H}32)$, $r(\text{C}14\text{—H}24)$, валентные углы $\angle\text{C}13\text{C}12\text{N}2$, $\angle\text{C}12\text{N}2\text{C}7$, $\angle\text{N}2\text{C}7\text{C}8$, $\angle\text{C}7\text{C}8\text{C}14$, $\angle\text{C}8\text{C}14\text{C}15$, $\angle\text{C}14\text{C}15\text{C}16$, $\angle\text{C}15\text{C}16\text{C}17$, $\angle\text{H}32\text{C}12\text{C}13$, $\angle\text{H}32\text{C}12\text{N}2$, $\angle\text{H}33\text{C}12\text{N}2$, $\angle\text{H}33\text{C}12\text{C}13$, $\angle\text{H}22\text{C}7\text{N}2$, $\angle\text{H}24\text{C}14\text{C}8$, $\angle\text{H}25\text{C}15\text{C}14$, $\angle\text{H}26\text{C}16\text{C}15$, $\angle\text{H}27\text{C}17\text{C}16$, $\angle\text{O}4\text{C}6\text{C}8$, торсионные углы $\tau(\text{N}2\text{C}12\text{C}13\text{N}3)$, $\tau(\text{C}7\text{N}2\text{C}12\text{C}13)$, $\tau(\text{C}8\text{C}7\text{N}2\text{C}12)$, $\tau(\text{C}14\text{C}8\text{C}7\text{N}2)$, $\tau(\text{H}22\text{C}7\text{N}2\text{C}12)$.

Одновременное и независимое определение 36 структурных параметров из электронографических данных не представляется возможным вследствие их корреляции. Для уменьшения этой корреляции были введены следующие ограничения:

— в процессе анализа МНК независимо варьировались 5 типов межъядерных расстояний: C—C , N—C , Cu—N , C—H и O—C , причем между неэквивалентными расстояниями одного типа удерживалась разница, полученная в квантово-химических расчетах;

— варьировались 5 валентных углов: $\angle\text{C}13\text{C}12\text{N}2$, $\angle\text{C}12\text{N}2\text{C}7$, $\angle\text{N}2\text{C}7\text{C}8$, $\angle\text{C}7\text{C}8\text{C}14$, $\angle\text{O}4\text{C}6\text{C}8$; при этом между углами CCC в бензольном фрагменте удерживалась квантово-химическая разница, а значения углов HCC и HCN фиксировались на квантово-химических величинах;

— варьировались значения четырех торсионных углов: $\tau(\text{N}2\text{C}12\text{C}13\text{N}3)$, $\tau(\text{C}7\text{N}2\text{C}12\text{C}13)$, $\tau(\text{C}8\text{C}7\text{N}2\text{C}12)$, $\tau(\text{C}14\text{C}8\text{C}7\text{N}2)$, значение угла $\tau(\text{H}22\text{C}7\text{N}2\text{C}12)$ было принято равным квантово-химической величине и не варьировалось.

В результате наложенных ограничений число варьлируемых параметров сократилось до 14. Эти параметры вместе с 14 группами амплитуд (табл. 2) варьировались в процессе анализа МНК независимо. Стартовые величины для межъядерных расстояний, валентных и торсионных углов были взяты из результатов расчета молекулы $\text{Cu}(\text{salen})$ по методу UB3LYP/6-31G* (см. ниже). Стартовые значения амплитуд колебаний, так же как и колебательные поправки к межъядерным расстояниям $\Delta r = r_{h_1} - r_a$, были рассчитаны по программе SHRINK [6] с использованием силового поля и геометрии молекулы, полученных квантово-химически тем же методом.

Отметим, что в процедуре МНК поправки Δr не варьировались. Фазы и амплитуды атомного рассеяния взяты из работы [7].

Экспериментальная функция молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ и функция радиального распределения $f(r)_{\text{эксп}}$ совместно с теоретическими функциями, соот-

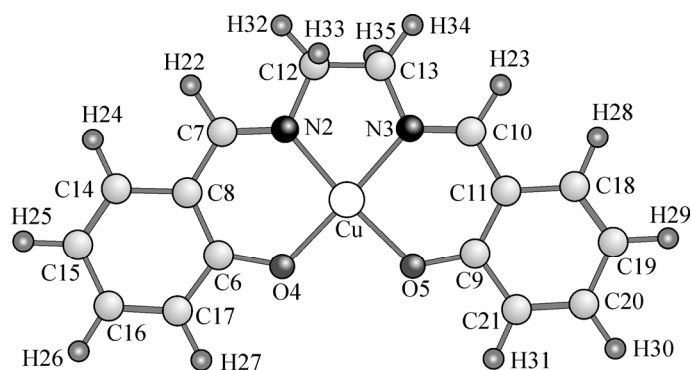


Рис. 1. Геометрическая модель молекулы $\text{Cu}(\text{salen})$ с нумерацией атомов

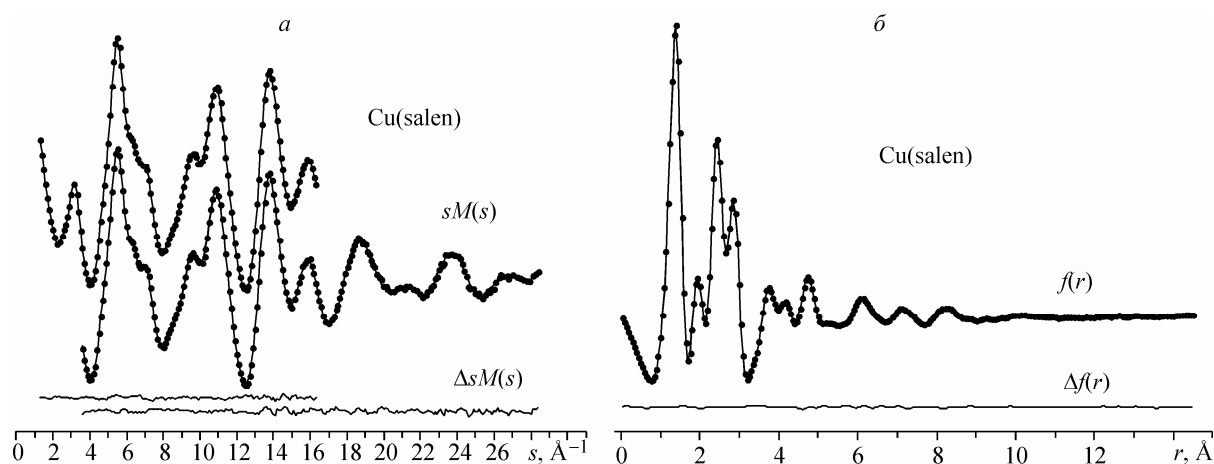


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошная линия) функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ (а) и радиального распределения $f(r)$ (б)

ветствующими оптимизированным значениям структурных параметров молекулы, приведены на рис. 2. Результаты анализа МНК функций $sM(s)$ представлены в табл. 2.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Квантово-химические расчеты структуры и силового поля молекулы $\text{Cu}(\text{salen})$ были выполнены для оценки стартовых значений геометрических параметров, а также с целью получения согласованной оценки обобщенных амплитуд колебаний на первом этапе анализа МНК функции приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния электронов.

Квантово-химические расчеты проведены по программе GAUSSIAN-03 [8] методом теории функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционного функционала Беке—Ли—Янга—Парра B3LYP [9]. Выполнено два варианта расчетов с использованием полноэлектронного базиса 6-31G*, а также псевдопотенциалов Стивенса—Баша—Краусса CEP-31G [10] на тяжелых атомах.

Полную оптимизацию геометрии молекулы, соответствующую энергетическому минимуму на поверхности потенциальной энергии, проводили до величины градиента 10^{-11} ат. ед., накладывая ограничения по симметрии. Предполагалось, что молекула имеет ось симметрии C_2 . Соответствие оптимизированной геометрии минимуму энергии проверяли при расчете частот колебаний. Мультиплетность молекулы принимали равной двум.

Силовое поле молекулы $\text{Cu}(\text{salen})$, необходимое для оценки амплитуд колебаний $l_{\text{расч}}$ и поправок $\Delta r = r_{h_1} - r_a$ на перпендикулярные колебания, приведенных в табл. 2, было рассчитано в варианте UB3LYP/6-31G*. Результаты расчетов геометрического строения комплекса $\text{Cu}(\text{salen})$ с использованием методов/базисов UB3LYP/6-31G* и UB3LYP/CEP-31G представлены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав пара и масс-спектр. В табл. 1 приведен масс-спектр $\text{Cu}(\text{salen})$, также масс-спектр изученного ранее [2] комплекса $\text{Cu}(\text{acacsen})$, имеющего аналогичный координационный узел CuN_2O_2 и этиленовый мостик. Согласно масс-спектрам, насыщенные пары этих соединений мономерны. В масс-спектрах обоих комплексов содержатся по 4 интенсивных пика, относящихся к молекулярному иону CuL^+ , к иону, состоящему из атома металла и половины лиганда $\text{CuL}_{1/2}^+$, к безметалльному иону, соответствующему половине лиганда $\text{L}_{1/2}^+$, и к атомарному иону меди Cu^+ . Таким образом, схемы диссоциативной ионизации двух комплексов $\text{Cu}(\text{salen})$ и $\text{Cu}(\text{acacsen})$ под действием электронного удара оказываются сходными.

Т а б л и ц а 2

Величины r_a -параметров, экспериментальные и рассчитанные амплитуды колебаний с их разбиением по группам, а также поправки к межъядерным расстояниям Δr (Å)

Терм ^a	r_a	$l_{\text{эксп}}$	$l_{\text{расч}}^b$	$\Delta r^c = r_{h_1} - r_a$	№ группы ^d	Терм ^a	r_a	$l_{\text{эксп}}$	$l_{\text{расч}}^b$	$\Delta r^c = r_{h_1} - r_a$	№ группы ^d
C14—H24	1,125(2) ^e	0,077(5) ^f	0,075	0,0013	1	Cu—C17	4,144	0,117(7)	0,091	0,0261	8
C6—O4	1,321(4)	0,051(3)	0,043	−0,0000	2	N2—C17	4,306	0,113(7)	0,086	0,0238	8
N2—C7	1,308(3)	0,049(3)	0,041	0,0007	2	Cu—C14	4,695	0,136(6)	0,094	0,0279	9
N2—C12	1,468(3)	0,060(3)	0,052	0,0007	2	C17—O5	4,913	0,221(6)	0,179	0,0070	9
C12—C13	1,544(1)	0,063(3)	0,055	−0,0008	2	N2—C16	5,062	0,124(6)	0,082	0,0270	9
Cu—O4	1,921(6)	0,104(3)	0,069	−0,0001	3	Cu—C16	5,292	0,104(11)	0,091	0,0370	10
Cu—N2	1,929(7)	0,105(3)	0,070	−0,0010	3	Cu—C15	5,538	0,106(11)	0,093	0,0387	10
C17—O4	2,334(5)	0,054(3)	0,064	−0,0014	4	N2—C21	6,000	0,160(18)	0,127	0,0503	11
C7—C12	2,318	0,060(3)	0,069	0,0053	4	N2—C18	6,075	0,157(18)	0,125	0,0435	11
N3—C12	2,392	0,063(3)	0,072	0,0027	4	C14—O5	6,216	0,190(18)	0,158	0,0506	11
N2—C8	2,386	0,049(3)	0,059	0,0052	4	C15—O5	6,808	0,231(22)	0,173	0,0538	12
C8—O4	2,474	0,054(3)	0,063	0,0085	4	C7—C21	7,004	0,201(22)	0,143	0,0815	12
N2—N3	2,561	0,071(3)	0,080	−0,0015	4	N2—C20	7,066	0,188(22)	0,130	0,0623	12
O4—O5	2,730	0,168(4)	0,147	−0,0428	5	C12—C19	7,149	0,226(22)	0,168	0,0547	12
C8—C16	2,807	0,091(4)	0,070	0,0039	5	N2—C19	7,116	0,187(22)	0,129	0,0600	12
Cu—C12	2,846	0,106(4)	0,085	0,0110	5	C8—C18	7,911	0,158(30)	0,126	0,1014	13
Cu—C6	2,858	0,099(4)	0,078	0,0151	5	C9—C15	8,045	0,192(30)	0,160	0,1015	13
Cu—C7	2,916	0,101(4)	0,080	0,0137	5	C14—C20	9,731	0,215(82)	0,178	0,1482	14
Cu—C8	3,282	0,077(7)	0,089	0,0165	6	C14—C19	10,126	0,186(82)	0,149	0,1567	14
N2—C14	3,637	0,081(9)	0,072	0,0085	7	C15—C20	10,284	0,243(82)	0,206	0,1648	14
C14—O4	3,723	0,077(9)	0,067	0,0152	7	C15—C19	10,827	0,208(82)	0,171	0,1792	14
N2—O5	3,825	0,118(9)	0,109	0,0217	7	C15—H29	11,916	0,231(82)	0,194	0,2142	14
C12—O4	4,156	0,133(7)	0,106	0,0352	8	H25—H29	13,002	0,252(82)	0,215	0,2520	14

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

^b Амплитуды и поправки Δr вычислены по силовому полю, полученному из расчетов UB3LYP/6-31G*.

^c Поправки рассчитаны с учетом нелинейной связи между естественными и декартовыми колебательными координатами в рамках подхода [6] и не варьировались в ходе анализа МНК.

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

^e Для независимых межъядерных расстояний в скобках представлены величины $\sigma_{\text{МНК}}$.

^f Для амплитуд колебаний в скобках приведены величины $3\sigma_{\text{МНК}}$.

Особенности геометрического строения свободной молекулы и молекулы в кристалле.

В отличие от Ni(salen), Ni(acacen) и Cu(acacen), для комплекса Cu(salen) отсутствуют рентгеноструктурные данные по монокристаллам, содержащим только комплексы Cu(salen). Однако в Кембриджской базе данных [11] имеется несколько работ по кристаллам, в состав которых входят комплексы Cu(salen).

В табл. 4 приведены геометрические параметры координационного узла и этиленового мостика в свободной молекуле, найденные в настоящей работе, и в молекулах Cu(salen) в раз-

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры молекулы Cu(salen), полученные методами газовой электронографии, PCA и в квантово-химических расчетах

Параметр (<i>r</i> в Å, углы в град.)	Cu(salen)				Параметр (<i>r</i> в Å, углы в град.)	Cu(salen)			
	ЭГ, <i>r</i> _{h1} <i>R</i> _f = 3,2 %	UB3LYP/ CEP-31G	UB3LYP 6-31G*	PCA ^d [16]		ЭГ, <i>r</i> _{h1} <i>R</i> _f = 3,2 %	UB3LYP/ CEP-31G	UB3LYP 6-31G*	PCA ^d [16]
<i>r</i> (C12—C13) <i>p</i> ₁ ^a	1,543(3) ^c	1,554	1,538	1,503	∠N2C7C8 <i>p</i> ₈	121,5(13)	125,5	125,3	124,3
<i>r</i> (C7—C8) (<i>p</i> ₁) ^b	1,431(3)	1,450	1,427	1,432	∠C7C8C14 <i>p</i> ₉	117,2(5)	121,9	118,0	123,7
<i>r</i> (C12—N2) <i>p</i> ₂	1,469(8)	1,490	1,461	1,483	∠O4C6C8 <i>p</i> ₁₀	127,4(7)	123,9	124,4	123,9
<i>r</i> (N2—C7) (<i>p</i> ₂)	1,308(8)	1,324	1,300	1,283	∠NCuN	83,2(7)	84,6	84,8	84,7
<i>r</i> (C—H _{ср}) <i>p</i> ₃	1,131(5)	1,098	1,092	—	∠OCuO	88,8(17)	91,9	94,0	90,2
<i>r</i> (C6—O4) <i>p</i> ₄	1,321(10)	1,336	1,297	1,325	∠NCuO	94,1(7)	92,4	93,3	92,5
<i>r</i>(Cu—N2) <i>p</i>₅	1,927(17)	1,972	1,941	1,941	φ(N2C12C13N3) <i>p</i> ₁₁	-44,9(21)^f	-43,0	-43,8	-41,32
<i>r</i>(Cu—O4)	1,921(15)	1,920	1,891	1,906	φ(C7N2C12C13) <i>p</i> ₁₂	-163,8(22)	-146,4	-140,7	-147,8
<i>r</i> (N...N)	2,559(17)	2,655	2,616	2,615	φ(C8C7N2C12) <i>p</i> ₁₃	-172,4(40)	-177,8	177,2	-177,5
<i>r</i> (O...O)	2,687(47)	2,759	2,765	2,701	φ(C14C8C7N2) <i>p</i> ₁₄	-170,5(39)	-179,3	178,0	-175,7
<i>r</i> (N...O)	2,815(18)	2,809	2,786	2,780	φ(O4N2O5N3)	176,0(97)	163,0	145,6	176,0
∠C13C12N2 <i>p</i> ₆	105,3(15) ^e	107,3	107,2	108,0	∑∠цикл	521,0(25)	523,9	521,1	524,5
∠C12N2C7 <i>p</i> ₇	113,5(13)	120,7	121,3	121,0	∑∠(N)	355,9(24)	360,0	355,9	359,9

^a *p*_{*i*} — независимо варьируемый параметр.

^b (*p*_{*i*}) — варьировался в группе с параметром *p*_{*i*} при сохраняемой квантово-химической разности между ними.

^c Полная погрешность в величинах межъядерных расстояний, рассчитанная по формуле $\sigma = (\sigma_{\text{масш}}^2 + (2,5\sigma_{\text{МНК}})^2)^{1/2}$, где $\sigma_{\text{масш}} = 0,002r$.

^d Средние значения параметров в кристалле.

^e Погрешность в величинах валентных углов, равная $2,5\sigma_{\text{МНК}}$.

^f Погрешность в величинах торсионных углов, равная $\sigma_{\text{МНК}}$.

Коэффициенты корреляции большие 0,7: $p_4/p_2 = -0,77$, $p_8/p_{11} = -0,74$, $p_{11}/p_6 = 0,95$, $p_{12}/p_7 = 0,80$, $p_{13}/p_8 = 0,79$, $l(\text{Cu...C})/p_6 = 0,80$.

Т а б л и ц а 4

Геометрические параметры координационного узла и этиленового мостика в свободной молекуле и молекулах Cu(salen) в различных кристаллах

Параметр (<i>r</i> в Å, углы в град.)	ЭГ <i>r</i> _{h1}	PCA [12]		PCA [13]	PCA [14]	PCA [15]
		1-я молекула	2-я молекула			
<i>r</i> (C12—C13)	1,543(3)	1,487	1,420	1,485	1,543	1,503
φ(N2C12C13N3)	-44,9(21)	-39,7	-30,9	-30,2	-39,5	-41,3
<i>r</i>(Cu—N2)	1,928(17)	1,947	1,952	1,915	1,931	1,941
<i>r</i>(Cu—O4)	1,921(15)	1,953	1,915	1,895	1,890	1,906
<i>r</i> (N...N)	2,559(17)	2,645	2,677	2,531	2,605	2,615
<i>r</i> (O...O)	2,687(47)	2,705	2,698	2,628	2,679	2,701
<i>r</i> (N...O)	2,815(18)	2,886	2,783	2,805	2,797	2,780
∠NCuN	83,1(7)	85,5	86,6	82,7	84,8	84,7
∠OCuO	88,7(17)	90,6	89,6	87,8	90,3	90,2
φ(O4N2O5N3)	176,0(97)	160,9	172,1	173,4	152,9	176,0

личных кристаллах. В зависимости от кристаллической упаковки строение комплекса Cu(salen) заметно изменяется. Так, например, в кристалле, элементарная ячейка которого включает ион $\text{Cu}_2\text{O}_7\text{N}_4\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Gd}^{3+}$, три иона ClO_4^{1-} , 1/2 молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ и две молекулы $\text{CuO}_2\text{N}_2\text{C}_{16}\text{H}_{14}$, последние имеют различное строение (см. табл. 4, "1-я и 2-я молекулы"), отличающееся как длинами связей, так и значениями торсионных углов, определяющих строение этиленового мостика и координационного узла [12].

В другом кристалле [13] элементарная ячейка содержит, кроме молекулы Cu(salen), молекулу 4-(NO₂)C₆H₄(OH), причем молекула *para*-нитрофенола ориентирована группой NO₂ к этиленовому мостику комплекса Cu(salen). В результате этого строение этиленового мостика искажается, и угол $\varphi(\text{N}2\text{C}12\text{C}13\text{N}3)$ становится равным 30°.

В кристалле [14], содержащем в элементарной ячейке молекулы Cu(salen) и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, последняя ориентирована атомами водорода аминогрупп к атомам кислорода молекулы Cu(salen). Это приводит к образованию межмолекулярной водородной связи с расстоянием $r(\text{O}\dots\text{H}) \sim 2 \text{ \AA}$. В результате возникает заметное искажение координационного узла CuN_2O_2 . Торсионный угол $\varphi(\text{O}4\text{N}2\text{O}5\text{N}3)$ равен 153°, в отличие от величины 176° этого угла в свободной молекуле (см. табл. 4).

Менее плотную кристаллическую упаковку имеет кристалл [15], элементарная кристаллическая ячейка которого содержит молекулы Cu(salen) и CHCl_3 , причем кратчайшее расстояние между атомами соседних молекул составляет величину, большую 3 Å. По-видимому, можно ожидать, что строение молекулы Cu(salen) в подобном кристалле близко к строению свободной молекулы.

Из табл. 4 видно, что разброс величин межъядерных расстояний Cu—N и Cu—O в различных кристаллах доходит до 0,06 Å. Таким образом, значения $r(\text{Cu—N})$ и $r(\text{Cu—O})$ в свободной молекуле находятся в пределах разброса расстояний в кристаллах. То же можно сказать о расстояниях между несвязанными атомами O...O, N...N, N...O. Расстояние C—C в этиленовом мостике в большинстве кристаллов меньше, чем $r(\text{C—C})$ в свободной молекуле. Более заметное отличие наблюдается в значениях торсионных углов $\varphi(\text{O}4\text{N}2\text{O}5\text{N}3)$ и $\varphi(\text{N}2\text{C}12\text{C}13\text{N}3)$, определяющих плоскостность координационного узла и скручивание этиленового мостика. В кристаллах [12] и [14] молекулы Cu(salen) имеют заметную неплоскостность координационного узла, в то время как в кристаллах [13] и [15] и одной из молекул кристалла [12] этот узел является практически плоским, так же как и в свободной молекуле.

Следует отметить, что наибольшим изменениям в геометрии комплекса, возникающим за счет эффектов упаковки молекул в кристалле, подвержены фрагменты со значительной структурной жесткостью — координационный узел и этиленовый мостик.

В табл. 3 параметры свободной молекулы, найденные электронографическим методом, а также с помощью квантово-химических расчетов (UB3LYP/CEP-31G и UB3LYP/6-31G*), сопоставлены с параметрами комплекса Cu(salen) в кристалле с наименее плотной упаковкой [15]. Как видно из табл. 3, все параметры координационного узла CuO_2N_2 в кристалле [15] совпадают с аналогичными параметрами свободной молекулы (в пределах погрешности электронографического эксперимента).

Квантово-химические расчеты уровня UB3LYP/CEP-31G приводят к завышенным на 0,01—0,04 Å величинам расстояний как в лиганде, так и в координационном узле. Кроме того, расчеты данного уровня предсказывают сильную неплоскостность координационного узла, в то время как по данным электронографического эксперимента он имеет практически плоское строение. При анализе результатов расчетов молекулы Cu(асасен) с базисами 6-31G* и CEP-31G видно, что первый базис лучше передает величины межъядерных расстояний, однако неплоскостность координационного узла, рассчитанная с этим базисом, выглядит явно преувеличенной как по сравнению со свободной молекулой, так и с молекулой в кристалле.

Несмотря на некоторые отличия между результатами экспериментов (ЭГ и PCA) и расчетов (UB3LYP), можно отметить несколько особенностей в строении комплекса. Так, величины межъядерных расстояний C12—C13 и C12—N2 соответствуют представлению об одинарных связях C—C и C—N. Пятичленный цикл CuN_2C_2 имеет форму *твист*-конформации с наиболь-

шим торсионным углом вокруг связи C—C $\varphi(\text{NCCN}) = 44,9(21)^\circ$ и наименьшим углом $\varphi(\text{NCuNC}) = 14,1(7)^\circ$ вокруг связи Cu—N. Сумма внутренних углов в циклическом фрагменте (см. табл. 3, $\sum \angle$ цикл) составляет $521,0(25)^\circ$, что заметно меньше величины 540° , характерной для плоского пятиугольника. В то же время сумма валентных углов при атоме азота равна $355,9(24)^\circ$, что соответствует практически плоской координации связей N2—C12, N2—C7 и N2—Cu (см. табл. 3, $\sum \angle(\text{N})$). Связи N2—C12 и N2—C7 имеют разную длину, причем величина $r(\text{N2—C7})$ характерна для двойной связи N=C, а величина $r(\text{N2—C12})$ — для одинарной.

Как отмечалось выше, два экспериментальных метода (электронография и РСА) дают практически плоское строение координационного узла CuN_2O_2 (см. табл. 3, $\varphi(\text{O4N2O5N3})$ близок к 180°). Подобное строение имеет координационный узел в комплексе $\text{Ni}(\text{salen}) [1]$. То есть, несмотря на разное число $3d$ -электронов в центральных ионах $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ и $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$, оба комплекса стремятся сохранить плоское расположение координационных связей M—O и M—N.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуричев Г.В., Гуричева Н.И., Кузьмина Н.П. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 843 – 853.
2. Гуричева Н.И., Гуричев Г.В., Кузьмина Н.П. и др. // Там же. – 2008. – **49**, № 5. – С. 871 – 882.
3. Girichev G.V., Utkin A.N., Revichev Yu.F. // Приборы техн. экспер. – 1984. – № 2. – С. 187 – 190.
4. Girichev G.V., Shlykov S.A., Revichev Yu.F. // Там же. – 1986. – № 4. – С. 167 – 169.
5. Girichev E.G., Zakharov A.V., Girichev G.V., Bazanov M.I. // Изв. вуз. Текстиль. пром-ть. – 2000. – № 2. – С. 142 – 146.
6. 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. – N 5. – P. 263.
7. Ross A.W., Fink M., Hildebrand R.L. International Tables of Crystallography, C. – Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992. – P. 245.
8. 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., and Pople J.A., Gaussian-03, Revision B.03. – Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2003.
9. Becke D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648.
10. Stevens W., Basch H., Kraus J. // Ibid. – 1984. – **81**. – P. 6026.
Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. // Canad. J. Chem. – 1992. – **70**. – P. 612.
Cundari T.R., Stevens W.J. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5555.
11. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**. – P. 380 – 388; J. van de Streek J. // Ibid. – 2006. – **B62**. – P. 567 – 579; Orpen A.G. // Ibid. – 2002. – **B58**. – P. 398 – 406; Allen F.H., Motherwell W.D.S. // Ibid. – P. 407 – 422; Taylor R. // Ibid. – **D58**. – P. 879 – 888; Bruno I.J., Cole J.C., Edgington P.R. et al. // Ibid. – **B58**. – P. 389 – 397.
12. Bencini A., Benelli C., Caneschi A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1985. – **107**. – P. 8128.
13. Baker E.N., Hall D., Waters T.N. // J. Chem. Soc. A. – 1970. – P. 400.
14. Ferrari M.B., Fava G.G., Pelizzi C. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. – 1976. – **32**. – P. 901.
15. Baker E.N., Hall D., Waters T.N. // J. Chem. Soc. A. – 1970. – P. 406.