

УДК 541.117.539+532.783+546.665

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АТОМОВ И ДИМЕРОВ ЕВРОПИЯ С ЦИАНОФЕНИЛПИРИДИНАМИ И АЛКИЛЦИАНОФЕНИЛПИРИДИНАМИ© 2007 Т.И. Шабатина*, А.В. Власов, А.Ю. Ермилов, С.В. Колюхов,
А.В. Немухин, Г.Б. Сергеев*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет**Статья поступила 26 февраля 2007 г.*

Методами ИК-Фурье и УФ-видимой спектроскопии показано образование двух билигандных комплексов разного стехиометрического состава $L_n \cdot 2L$ и $2L_n \cdot 2L$ ($L_n = Eu$; $L = 4$ -пентил-4'-цианофенилпиридин) в процессе низкотемпературной соконденсации паров металла и лиганда на охлаждаемые жидким азотом поверхности. Проведено квантовохимическое моделирование равновесных структур моно- и биядерных комплексов европия с незамещенными цианофенилпиридильными и *para*-этилцианофенилпиридильными лигандами и определены их основные геометрические параметры. Найдено, что для моноядерных комплексов наблюдается конкуренция двух механизмов координации атома металла — образование сэндвичевых π -комплексов за счет взаимодействия с π -орбиталями ароматической системы лиганда и σ -координация по атомам азота пиридинового кольца. Сэндвичевые структуры биядерных комплексов с 4-этилцианофенилпиридином стабилизированы за счет межмолекулярных контактов N...N между атомом N цианогруппы и терминальным атомом H этильной группы. Обсуждены величины спектральных сдвигов и относительная термическая стабильность комплексов различной нуклеарности.

Ключевые слова: молекулярная конденсация, низкотемпературная спектроскопия, комплексы лантаноидов, металлomezогенные системы, моделирование DFT/B3LYP.

ВВЕДЕНИЕ

Использование криохимического синтеза открывает новые возможности для получения необычных химических соединений путем низкотемпературной соконденсации компонентов [1—3]. Этот подход позволяет осуществлять химическое взаимодействие атомов и кластеров металлов [2]. Методом криохимического синтеза были получены новые соединения и комплексы ряда *d*-металлов и лантаноидов в необычных степенях окисления и координации, в том числе комплексы формально нульвалентных лантаноидов с некоторыми неорганическими и органическими лигандами — CO, этиленом, три-*трет*-бутилбензолами и их гетероароматическими производными [4—7].

Настоящая работа направлена на получение и спектроскопическое исследование новых комплексов атомов и димеров лантаноидов с ароматическими лигандами, обладающими мезогенными свойствами и формирующими в определенном интервале температур жидкокристаллические фазы и анизотропные структуры — длинноцепочечными алкилцианофенилами и алкилцианофенилпиридинами. Эти молекулы обладают жестким бифенильным или фенилпиридильным центральным фрагментом и терминальной полярной цианогруппой, сопряженной с ароматической π -системой молекулы лиганда. Образование билигандных комплексов самария и европия (L_n) с мезогенным 4-пентил-4'-цианофенилом (5CB) было обнаружено нами ранее

* E-mail: tsh@kinet.chem.msu.ru

[8, 9]. Спектроскопическая идентификация комплексов европия с 4-пентил-4'-цианофенил-пиридином (5PPy), определение их строения и термической стабильности является целью данного исследования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленочные образцы 5PPy, включающие европий в количестве от 0,01 до 10 мол. %, получали низкотемпературной соконденсацией паров компонентов на охлаждаемые поверхности из кварца, CaF₂ или полированной меди вакуумированных спектральных криостатов при 10^{-3} — 10^{-4} Па в интервале температур 77—300 К в режиме молекулярных пучков для предотвращения взаимодействия реагентов в газовой фазе [10—12]. Скорость конденсации составляла для металла (Ln) $(1-10) \cdot 10^{-7}$ мол/(с·м²) и $(4-10) \cdot 10^{-6}$ мол/(с·м²) для лиганда (5PPy), время конденсации 300—3600 с. Пары компонентов получали испарением при помощи резистивного нагревания при температуре 850—900 К для Eu и 380—390 К для 5PPy. Соотношение компонентов Ln/5PPy варьировали в диапазоне от 1:5 до 1:100 мол/мол. Нагрев образцов в температурном диапазоне 77—300 К проводили со скоростью 0,3 К/с. ИК спектры поглощения образцов регистрировали с использованием прибора Specord 75 IR (Carl Zeiss Jena) в области 3600—800 см⁻¹, УФ-видимые спектры — с помощью прибора Specord M40 (Carl Zeiss Jena) в диапазоне 200—900 нм. Спектры анализировали с использованием программного пакета Origin 6.0. Количество металла в образце определяли спектрофотометрически и методом ИСР-анализа, точность определения была не хуже 1 % при содержании металла $5 \cdot 10^{-2}$ моль.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектроскопические исследования низкотемпературных соконденсатов. Комплексные спектроскопические исследования пленочных (толщина $l = 2-50$ мкм) совместных конденсатов европия и 5PPy, а также соконденсатов с 100—1000-кратным избытком инертного разбавителя (декана) в инфракрасном (ИК) и ультрафиолетовом-видимом (УФ-видимом) диапазонах были проведены для соотношения реагентов Ln/L в диапазоне от 1/1 до 1/100 моль/моль в процессе низкотемпературной соконденсации и при нагревании образцов в температурном интервале 77—310 К.

В ИК спектрах соконденсатов Eu/5PPy при 95—273 К присутствуют две новые полосы поглощения в области валентных колебаний группы CN при 2135 см⁻¹ (I) и 2100 см⁻¹ (II) по сравнению со спектром поглощения пленки конденсата индивидуального лиганда 5PPy (2232 см⁻¹) (рис. 1). В большинстве случаев сдвиг характеристических валентных колебаний нитрильной группы на 100—130 см⁻¹ в область более низких частот при комплексообразовании свидетель-

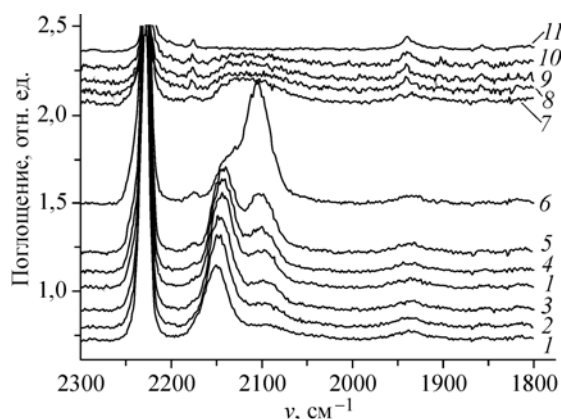


Рис. 1. ИК спектры соконденсата Eu/5PPy ($Ln/L = 1/100$ моль/моль) при следующих температурах, К: 1 — 93; 2 — 143; 3 — 163; 4 — 183; 5 — 193; 6 — 203; 7 — 213; 8 — 223; 9 — 243; 10 — 273; 11 — 293

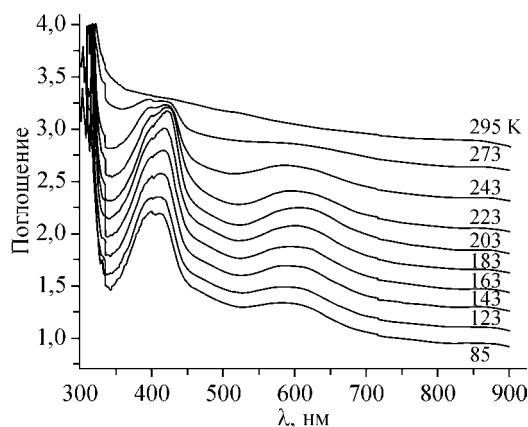


Рис. 2. УФ-видимые спектры соконденсата Eu/5PPy ($Ln/L = 1/100$ моль/моль)

ствуется об образовании π -комплексов атомов металлов с непредельными органическими лигандами [13]. Относительная интенсивность полос сильно зависит от соотношения металл/лиганд (Ln/L) и температуры системы. В ИК спектре соконденсата $Eu/5PPy$ (1/100 моль/моль) при 95 К присутствует только одна интенсивная полоса I (2135 см^{-1}). Увеличение температуры образца до 163 К приводит к появлению второй полосы II (2100 см^{-1}), дальнейший нагрев в температурном интервале 183—203 К сопровождается закономерным уменьшением интенсивности полосы поглощения I и одновременным ростом интенсивности полосы поглощения II. На основе анализа спектральных данных в сочетании с результатами квантовохимического моделирования системы и литературных данных оба колебания были отнесены к образованию π -комплексов атомов металла разного состава и разной термической стабильности. Стехиометрический состав комплексов был определен на основании модифицированного метода молярных серий [10, 12] и составил $Ln/L=1/2$ для комплекса I (полоса 2135 см^{-1}) и $Ln/L=1/1$ для комплекса II (полоса 2100 см^{-1}). Учитывая склонность атомов лантаноидов к образованию билигандных сэндвичевых комплексов [6], а также данных по спектроскопическому изучению взаимодействия европия и самария с 5CB в аналогичных условиях [9], полосы поглощения отнесли к образованию двух комплексов состава $Eu(5PPy)_2$ и $Eu_2(5PPy)_2$. Таким образом, в температурном интервале 183—203 К наблюдали твердофазное превращение моноядерного комплекса в биядерный, при этом биядерный комплекс является термически более стабильным.

Дополнительное подтверждение комплексообразования в системе "европий — 4-пентил-4'-цианофенилпиридин" в температурном интервале 80—273 К и наличия двух комплексов разной термической стабильности получено и при изучении электронных спектров поглощения соконденсатов ($Eu/5PPy$) (рис. 2). В спектрах исследуемой системы наблюдали две новые (по сравнению с поглощением пленки конденсата индивидуального лиганда 5PPy) перекрывающиеся полосы поглощения при 390 и 420 нм. Поглощение в данном спектральном интервале характерно для комплексов с переносом заряда d - и f -металлов с ненасыщенными органическими молекулами [6, 13]. При увеличении температуры образца от 90 до 273 К наблюдали закономерное уменьшение интенсивности полосы поглощения при 390 нм и рост интенсивности полосы поглощения при 420 нм, что так же, как и данные ИК спектроскопии, свидетельствует о твердофазном превращении комплекса I в комплекс II, который является термически более стабильным.

Результаты квантовохимического моделирования структуры комплексов европия. Все расчеты выполнены методом функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом в форме B3LYP в приближении квазирелятивистского псевдопотенциала, предусматривающего описание полузаполненной $4f^7$ -оболочки атома европия в качестве остова [14, 15], что позволило существенно упростить расчетную схему, а также избежать проблем, возникающих при явном описании f -оболочки. Так, ввиду сильной локализации f -электронов вблизи ядра необходимо на высоком уровне теории учитывать как электронную корреляцию, так и релятивистские эффекты. Анализ электронных термов свободного атома [16] европия убедительно показывает, что спин-орбитальное расщепление не может рассматриваться в рамках теории возмущений. С другой стороны, все низлежащие (вплоть до 3 эВ) состояния европия могут быть соотнесены с конфигурациями $4f^7 6s^2$ (основной терм 8S_0), $4f^7 6s 6p$, $4f^7 6s 5d$, т.е. не затрагивают устойчивой полузаполненной $4f^7$ -оболочки, причем заполненность f -подуровня не меняется при одно- и двукратной ионизации атома металла. Для атома европия использовали параметры псевдопотенциала, подобранные в [14, 15] по результатам квазирелятивистских расчетов атомных термов в приближении Вуда—Боринга (ECP53MWB, Q10, WB), и явно учитывали 10 валентных электронов — $5s^2 5p^6 6s^2$ и атомный базис $(7s6p5d)/[5s4p3d]$, рекомендованный в [14] для этого псевдопотенциала. Для всех легких атомов C, N и H использовали базис 6-31 G* (показатель экспоненты d -функций — 0,8), все электроны описаны явно. Структуры комплексов были охарактеризованы эффективным спиновым состоянием, поскольку спин f^7 -оболочки, помещаемой в остов, в расчетах в явном виде не учитывали. Для низших по энергии изомеров с оптимизированными геометрическими параметрами рассчитывали матрицы Гессе для подтверждения устойчивости исследуемого изомера и проводили стандартный колебательный анализ в гармоническом приближении для оценки сдвигов характеристических частот колебаний

Т а б л и ц а 1

Основные геометрические параметры и частота характеристического колебания молекул изолированных лигандов, рассчитанные методом DFT-B3LYP(6-31G*)

Параметр	Лиганд	
	C ₅ H ₄ N—C ₆ H ₄ —CN	C ₂ H ₅ —C ₅ H ₃ N—C ₆ H ₄ —CN
$r(\text{C}\equiv\text{N}), \text{Å}$	1,164	1,164
$r(\text{C}-\text{C}_\text{N}), \text{Å}$	1,433	1,433
$r(\text{C}_{\text{Py}}-\text{C}_{\text{Ph}}), \text{Å}$	1,489	1,488
$r(\text{C}_{\text{Py}}-\text{C}_{\text{Et}}), \text{Å}$	—	1,511
$r(\text{C}-\text{N}), \text{Å}$	1,334; 1,347	1,332; 1,347
$\angle(\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{C}), \text{град.}$	14,0	11,3
$\nu(\text{CN}), \text{см}^{-1}$ / Интенсивность, Д ² /(а.е.м.·Å ²)	2346 (1,18)	2345 (1,38)

CN и их интенсивностей по отношению к изолированному лиганду. Вычисления проведены с помощью пакета программ PC-GAMESS [17].

Изолированные лиганды. Для интерпретации изменений структуры лигандов при комплексообразовании и модификации колебательных спектров проведен расчет характеристик свободных молекул. Моделирование выполнено согласно вышеописанной методике; отметим, что приближение псевдопотенциала при этом не использовали. Основные равновесные геометрические параметры и частоты характеристических колебаний групп CN приведены в табл. 1. Добавление этильного заместителя практически не меняет геометрические параметры молекулы по сравнению с незамещенным цианофенилпиридином. Для молекул обоих лигандов характерно ненулевое значение двугранного угла между плоскостями фенильного и пиридинового колец (N—C—C—C), свидетельствующее о частичном нарушении сопряжения в общей π -системе молекулы лиганда. Для этилзамещенного лиганда угол этого поворота меньше, разница в характеристических частотах, отвечающих валентному колебанию группы CN, составляет менее 1 см^{-1} .

Комплексы с цианофенилпиридином $\text{Eu}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_2$. Оптимизированы структуры с симметрией C_i и C_2 в состояниях с эффективной мультиплетностью 1 и 3. Низшее по энергии состояние соответствует эффективной мультиплетности 1 и симметрии C_i . Изомер с симметрией C_2 по энергии лишь незначительно выше основного (на 5,9 кДж/моль), и возможно его образование в условиях эксперимента и стабилизация в низкотемпературной матрице лиганда. В синглетном состоянии обе найденные структуры можно отнести к сэндвичевому типу, в которых атомы европия размещены между ароматическими кольцами двух молекул лиганда (рис. 3, а, б). Молекулы лиганда в комплексе с симметрией C_i имеют малый угол поворота

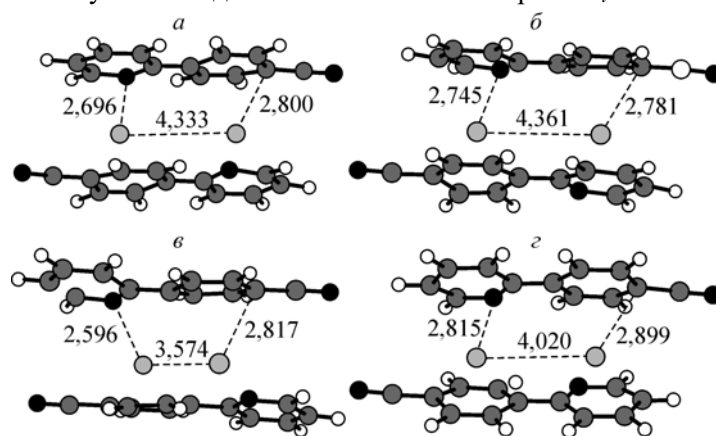


Рис. 3. Оптимизированные структуры комплекса $\text{Eu}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_2$: а — симметрия C_i , мультиплетность 1, б — симметрия C_2 , мультиплетность 1, в — симметрия C_i , мультиплетность 3, з — симметрия C_2 , мультиплетность 3

Т а б л и ц а 2

Основные геометрические параметры комплексов $\text{Eu}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_2$
в синглетном и триплетном состояниях

Параметр	Синглетное состояние		Триплетное состояние	
	C_i	C_2	C_i	C_2
$r(\text{C}\equiv\text{N}), \text{Å}$	1,171	1,171	1,171	1,170
$r(\text{C}-\text{C}_\text{N}), \text{Å}$	1,416	1,415	1,415	1,418
$r(\text{C}_{\text{Py}}-\text{C}_{\text{Ph}}), \text{Å}$	1,415	1,410	1,442	1,428
$r(\text{C}-\text{N}), \text{Å}$	1,345; 1,420	1,340; 1,419	1,350; 1,385	1,339; 1,395
$\angle(\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{C}), \text{град.}$	4,9	9,6	16,8	5,2
$r(\text{Eu}-\text{N}_{\text{Py}}), \text{Å}$	2,696	2,747	2,596	2,815
$r(\text{Eu}-\text{C}_{\text{Ph}}), \text{Å}^*$ (бензольное кольцо)	2,800	2,781	2,817	2,899
$r(\text{Eu}-\text{C}_{\text{Py}}), \text{Å}^*$ (пиридиновое кольцо)	2,841	2,842	3,274	2,888
$r(\text{Eu}-\text{Eu}), \text{Å}$	4,333	4,361	3,574	4,020
$r(\text{C}-\text{C}), \text{Å}^*$ (лиганд—лиганд)	4,956	4,627	5,123	4,212
$\angle(\text{N}-\text{Eu}-\text{Eu}-\text{N}), \text{град.}$	180	149,3	180	98,6

*Кратчайшие расстояния данного типа.

фенильного и пиридинового колец ($\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$), так что их можно считать почти плоскими. В этом наиболее устойчивом изомере лиганды размещены антипараллельно друг другу, и димер европия заключен между ароматическими кольцами двух молекул лиганда. Симметрия C_2 приводит к стабилизации "открытых" структур, в которых молекулы лигандов повернуты относительно друг друга, величину этого поворота можно охарактеризовать значением двугранного угла ($\text{N}-\text{Eu}-\text{Eu}-\text{N}$). Эта особенность наиболее выражена при мультиплетности 3 (см. рис. 3, в, з). Относительные энергии триплетных изомеров комплексов существенно выше (на 27,3—40 кДж/моль), чем синглетных изомеров с такой же симметрией, поэтому их образование в условиях эксперимента можно не рассматривать. Основные геометрические параметры синглетных и триплетных комплексов представлены в табл. 2.

Для низшего по энергии изомера комплекса (синглет, симметрия C_i) проведено моделирование колебательных спектров. Расчет матрицы Гессе подтвердил наличие минимума для найденной стационарной точки, а характеристические частоты CN-колебаний сдвинуты в красную область по сравнению с частотой изолированного лиганда. Величины сдвигов составляют 62,6 и 63,3 см^{-1} . В соответствии с симметрией комплекса лишь частота нечетного колебания (растяжение групп CN в противофазе) имеет ненулевую интенсивность, примерно в 20 раз большую, чем в свободном лиганде. Такое увеличение интенсивности возникает вследствие значительного переноса электронов европия на разрыхляющие орбитали лигандов, что приводит к сильному перераспределению зарядовой плотности в лиганде, включая группу CN. Появление в спектре линий с большими значениями красного сдвига относительно свободного лиганда соответствует частотным сдвигам, наблюдаемым в эксперименте.

Комплексы с 4-этилцианофенилпиридином $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_2$. Для оценки роли алкильного заместителя в комплексообразовании в системе $\text{Eu}-4$ -пентил-4'-цианофенилпиридин было проведено моделирование комплексов с 4-этилцианофенил-пиридином. Относительные энергии изомеров приведены на рис. 4.

Комплексы состава Eu_2L_2 ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$) и эффективной мультиплетностью 1 и 3 были оптимизированы для таких же двух вариантов симметрии, что и комплексы с цианофенилпиридином — C_i и C_2 (рис. 5).

Согласно расчетам, для комплекса Eu_2L_2 минимум энергии соответствует мультиплетности 1 и симметрии C_i . Основные геометрические характеристики оптимизированных структур при-



Рис. 4. Относительные энергии оптимизированных комплексов $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{—C}_5\text{H}_3\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—CN})_2$ (а) и $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{—C}_5\text{H}_3\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—CN})_2$ (б)

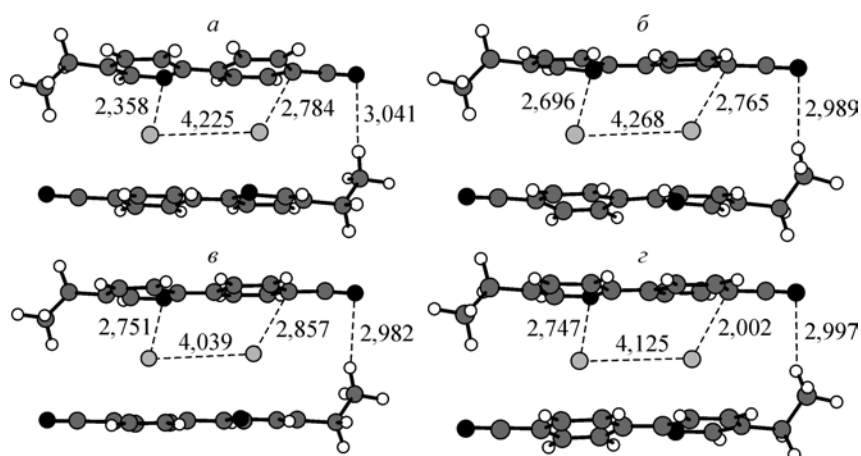


Рис. 5. Оптимизированные структуры комплекса $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{—C}_5\text{H}_3\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—CN})_2$: а — симметрия C_i , мультиплетность 1, б — симметрия C_2 , мультиплетность 1, в — симметрия C_i , мультиплетность 3, г — симметрия C_2 , мультиплетность 3

Т а б л и ц а 3

Основные геометрические параметры комплекса $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{—C}_5\text{H}_3\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—CN})_2$ в синглетном и триплетном состояниях

Параметр	Синглетное состояние		Триплетное состояние	
	C_i	C_2	C_i	C_2
$r(\text{C}\equiv\text{N}), \text{Å}$	1,171	1,172	1,170	1,170
$r(\text{C—C}_N), \text{Å}$	1,414	1,413	1,417	1,418
$r(\text{C}_{\text{Py}}\text{—C}_{\text{Ph}}), \text{Å}$	1,419	1,414	1,433	1,434
$r(\text{C}_{\text{Py}}\text{—C}_{\text{Eu}}), \text{Å}$	1,512	1,513	1,514	1,513
$r(\text{C—N}), \text{Å}$	1,353; 1,410	1,347; 1,412	1,351; 1,392	1,354; 1,394
$\angle(\text{N—C—C—C}), \text{град.}$	5,6	11,8	5,3	7,8
$r(\text{Eu—N}_{\text{Py}}), \text{Å}$	2,658	2,696	2,751	2,747
$r(\text{Eu—C}_{\text{Ph}}), \text{Å}^*$ (бензольное кольцо)	2,784	2,765	2,857	2,862
$r(\text{Eu—C}_{\text{Py}}), \text{Å}^*$ (пиридиновое кольцо)	2,818	2,825	2,816	2,798
$r(\text{Eu—Eu}), \text{Å}$	4,225	4,268	4,099	4,125
$r(\text{C—C}), \text{Å}^*$ (лиганд—лиганд)	4,985	4,868	5,027	4,788
$\angle(\text{N—Eu—Eu—N}), \text{град.}$	180	148,4	180	144,0
$r(\text{N}\dots\text{H}), \text{Å}^*$	3,041	2,989	2,982	2,997

*Кратчайшие расстояния данного типа.

ведены в табл. 3. Как для синглетных, так и триплетных состояний характерно сэндвичевое расположение лигандов, которое стабилизировано взаимодействием N...H между азотом цианогруппы одной молекулы лиганда и атомом водорода этильного заместителя другой молекулы. Энергии триплетных изомеров симметрии C_2 и C_i практически не отличаются, и разность энергий синглетного и триплетного состояний остается большой (~40 кДж/моль). Симметрия C_2 допускает "открытые" структуры, в которых двугранный угол между средними плоскостями двух лигандов (N—Eu—Eu—N) близок для обоих мультиплетностей и составляет 144—148°. Угол между плоскостями фенильного и пиридинового фрагмента (N—C—C—C) в комплексах с симметрией C_2 больше (8—12°), чем в центросимметричных (5—6°). Во всех случаях атомы металла расположены между бензольным и пиридинильным кольцами, и расстояние между атомом азота пиридинильного кольца и атомом металла является кратчайшим.

Для низшего по энергии изомера (синглет, C_i) расчет матрицы Гессе подтвердил наличие минимума для указанной стационарной точки, а характеристические частоты CN-колебаний сдвинуты в красную область по сравнению с частотой изолированного лиганда. Величины сдвигов составляют 68,3 и 69,0 см^{-1} , причем последняя относится к неактивному в ИК колебанию групп CN. Относительная интенсивность активного в ИК колебания для комплекса примерно в 22 раза выше, чем в свободном 4-этилцианофенилпирidine. Таким образом, влияние этильного заместителя на сдвиги частот колебаний оказывается небольшим, но позволяет дополнительно стабилизировать сэндвичевую структуру комплексов за счет контакта N...H (~3 Å).

Комплексы с этилзамещенным цианофенилпиридином $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{—C}_5\text{H}_3\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—CN})_2$. Структуры комплексов европия с 4-этилцианофенилпиридином состава EuL_2 были оптимизированы для центросимметричного случая (C_i) и без ограничений по симметрии (C_1) (рис. 6). Для моноядерных комплексов наименьшая энергия соответствует состоянию с мультиплетностью 3 и симметрией C_1 . Энергия комплекса в синглетном состоянии несколько выше (см. рис. 4, б), чем в триплетном, что принципиально отличается от рассмотренных выше биядерных комплексов. Действительно, в моноядерном комплексе атом металла может передать лишь два электрона (по одному на каждый лиганд), что и определяет тенденцию к образованию высокоспинового комплекса. Основные геометрические характеристики трех низших по энергии комплексов приведены в табл. 4. Молекулы лигандов существенно неплоские: во всех случаях угол поворота между плоскостями бензольного и пиридинильного колец (N—C—C—C) составляет 26—40°, дополнительная стабилизация комплексов так же, как и в случае биядерных структур, происходит за счет контакта N...H. В триплетном состоянии поворот больше, чем в синглетном, и коррелирует с распределением спиновой плотности на лигандах. Важно, что искажение геометрии лигандов в моноядерном комплексе значительно больше, чем в биядерном,

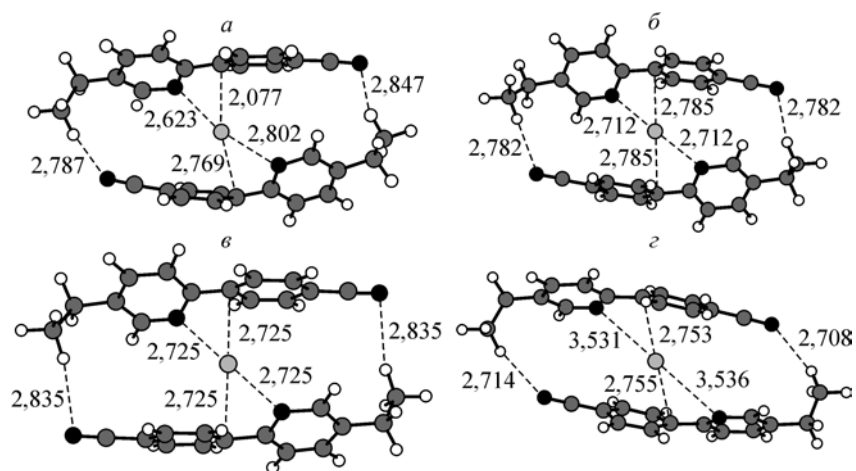


Рис. 6. Оптимизированные структуры комплекса $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{—C}_5\text{H}_3\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—CN})_2$: а — симметрия C_1 , мультиплетность 3, б — симметрия C_i , мультиплетность 3, в — симметрия C_i , мультиплетность 1, г — симметрия C_1 , мультиплетность 1

Т а б л и ц а 4

Основные геометрические параметры комплексов $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{—C}_3\text{H}_3\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—CN})_2$
в триплетном и синглетном состояниях

Параметр	Симметрия комплекса / мультиплетность			
	C_1 / Триплет		C_i / Триплет***	C_i / Синглет
	L	L'	L = L'	
$r(\text{C}\equiv\text{N}), \text{Å}$	1,171	1,171	1,171	1,169
$r(\text{C—C}_\text{N}), \text{Å}$	1,414	1,411	1,412	1,418
$r(\text{C}_{\text{Py}}\text{—C}_{\text{Ph}}), \text{Å}$	1,447	1,464	1,453	1,454
$r(\text{C}_{\text{Py}}\text{—C}_{\text{Et}}), \text{Å}$	1,511	1,512	1,511	1,511
$r(\text{C—N}), \text{Å}$	1,349; 1,383	1,345; 1,367	1,347; 1,375	1,344; 1,376
$\angle(\text{N—C—C}), \text{град.}$	27,0	40,3	34,1	26,0
$r(\text{Eu—N}_{\text{Py}}), \text{Å}$	2,623	2,802	2,712	2,725
$r(\text{Eu—C}_{\text{Ph}}), \text{Å}^*$ (бензольное кольцо)	2,843	2,769	2,785	2,725
$r(\text{Eu—C}_{\text{Py}}), \text{Å}^*$ (пиридиновое кольцо)	3,025	3,137	3,051	2,918
$r(\text{C—C}), \text{Å}$ (лиганд—лиганд)	4,213**		4,034**	4,318**
$r(\text{N}\dots\text{H}), \text{Å}^*$	2,787	2,847	2,782	2,835

*Кратчайшие расстояния данного типа.

**Расстояние от углерода этильного заместителя до углерода соседнего лиганда.

***Симметричная структура триплетного состояния (C_i) является переходным состоянием между двумя асимметричными (C_1) изомерами.

и комплексы состава EuL_2 не занимают промежуточного положения между биядерными системами и свободными лигандами. Атом европия смещен к связи C—C , соединяющей циклы, при этом расстояние европий—азот становится сравнимо или даже меньше кратчайшей длины связи европий—углерод. Эти особенности геометрии позволяют полагать, что в последнем случае при взаимодействии металла с лигандом происходит конкуренция σ -координации атомов металла с атомами азота пиридиновых колец и характерного для ароматических лигандов связывания по π -типу.

При симметрии C_1 лиганды, входящие в комплекс, неэквивалентны, что особенно выражено для мультиплетности 3 — при этом значительно различаются углы между бензольным и пиридиновым кольцами в разных лигандах. Заметим, что центросимметричная конфигурация C_i соответствует не минимуму, а точкой переходного состояния между двумя эквивалентными асимметричными изомерами C_1 . Хотя наиболее устойчив асимметричный изомер C_1 , центросимметричная структура весьма близка к нему по энергии (разница составляет всего 3 кДж/моль). Это приводит к уширению соответствующей полосы поглощения валентных колебаний группы CN, заметно усложняя интерпретацию колебательных спектров, регистрируемых в низкотемпературных матрицах. Несимметричное искажение лигандов в наиболее стабильном изомере (триплет, C_1) приводит к заметно неэквивалентным сдвигам частот колебаний групп CN: 84 см^{-1} и 74 см^{-1} . Эти колебания локализованы на каждом из лигандов и оба активны в ИК спектрах. Интенсивность сигнала для этих колебаний в примерно 5 и 10 раз сильнее, чем в изолированном лиганде. Для симметричной структуры C_i вид колебательного спектра принципиально отличается: характеристические частоты групп CN квазивырождены ($2263,2$ и $2265,2 \text{ см}^{-1}$), причем их моды — четная и нечетная — делокализованы. Красный сдвиг по отношению к свободному лиганду для нечетной моды составляет 80 см^{-1} , и ее интенсивность по отношению к свободному лиганду примерно в 20 раз выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные в работе данные ИК- и УФ-спектроскопического исследования низкотемпературных соконденсатов европия с мезогенным лигандом 5PPy в сочетании с результатами квантовохимического моделирования изучаемых систем свидетельствуют об образовании двух комплексов разного состава — $Ln \cdot 2L$ и $2Ln \cdot 2L$ ($Ln = Eu$; $L = 4$ -пентил-4'-цианофенилпиридин (5PPy)) с различной термической стабильностью. Предложены билигандные структуры комплексов с антипараллельным расположением молекул лигандов, включающие один и два атома металла соответственно. Для моноядерных комплексов наблюдается конкуренция двух механизмов координации атома металла — образование сэндвичевых π -комплексов за счет взаимодействия с π -орбиталями ароматической системы лиганда и σ -координация по атомам азота пиридинового кольца. Согласно расчетам, межмолекулярные контакты N...N между цианогруппой и алкильным заместителем стабилизируют сэндвичевые структуры биядерных комплексов. Полученные на основании расчета величины спектральных свигов характеристических валентных колебаний нитрильной группы и относительная стабильность моноядерных и биядерных комплексов качественно согласуются с экспериментальными результатами.

Авторы благодарят А.А. Грановского за предоставленную возможность использовать комплекс программ PC-GAMESS и д. ф.-м. н. А.А. Бучаченко за ценные замечания и интерес к работе.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований 04-03-32748 и 07-03-00748.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сергеев Г.Б.* // Усп. химии. – 2001. – **70**, № 10. – С. 915 – 933.
2. *Klabunde K.J.* Free Atoms, Clusters and Nanosized Particles. – San-Diego, N.Y., Boston, London, Sydney, Tokyo: Academic Press, 1994.
3. *Шабатина Т.И., Сергеев Г.Б.* // Усп. химии. – 2003. – **72**, № 7. – С. 643 – 663.
4. *Slater J.L., DeVore T.C., Calder V.* // Inorg. Chem. – 1974. – **13**, N 8. – P. 1808 – 1812.
5. *Andrews M.P., Wayda A.L.* // Organometallics. – 1988. – **7**, N 3. – P. 743 – 749.
6. *Cloke F.G.N.* // Chem. Soc. Rev. – 1993. – P. 17 – 30.
7. *Arnold P.L., Petrukhina M.A., Bochenkov V.E. et al.* // J. Organomet. Chem. – 2003. – **688**. – P. 49 – 53.
8. *Shabatina T.I., Vlasov A.V., Sergeev G.B.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. A. – 2001. – **356**. – P. 149 – 154.
9. *Власов А.В., Шабатина Т.И., Конохов С.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 3. – С. 406 – 411.
10. *Sergeev G.B., Shabatina T.I., Soloviev V.N., Zagorskii V.V.* // Spectrochim. Acta, Part A. – 2000. – **56**. – P. 2527 – 2537.
11. *Shabatina T.I., Vlasov A.V., Vovk E.V. et al.* // Ibid. N 13. – P. 2539 – 2543.
12. *Vlasov A.V., Shabatina T.I., Ivanov A.Yu. et al.* // Mendeleev Commun. – 2005. – **15**, N 1. – P. 10 – 14.
13. *Storhoff B.N., Lewis H.C.* // Coord. Chem. Rev. – 1977. – **23**, N 1. – P. 1 – 29.
14. *Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H.* // Theor. Chim. Acta. – 1989. – **75**, N 3. – P. 173 – 194.
15. *Dolg M., Stoll H., Preuss H.* // Theor. Chim. Acta. – 1993. – **85**, N 6. – P. 441 – 450.
16. *Martin W.C., Zalubas R., Hagan L.* Atomic Energy Levels – the Rare-Earth Elements. – Washington, 1978.
17. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.