

УДК 539.27

**ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ  
N,N'-ЭТИЛЕН-БИС(САЛИЦИЛАЛЬДИМИНАТА)ЦИНКА(II), ZnO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>**© 2010 Г.В. Гиричев<sup>1\*</sup>, Н.И. Гиричева<sup>2</sup>, Н.В. Твердова<sup>1</sup>, А.О. Симаков<sup>1</sup>, Н.П. Кузьмина<sup>3</sup>,  
О.В. Котова<sup>3</sup><sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет<sup>2</sup>Ивановский государственный университет<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Статья поступила 5 февраля 2009 г.

Методом газовой электронографии при температуре  $T = 641(5)$  К исследовано строение молекулы N,N'-этилен-бис(салицилальдимината)цинка(II), ZnO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>, далее — Zn(salen). Структура газообразного комплекса Zn(salen) имеет симметрию C<sub>2</sub> и характеризуется существенным разворотом двух хелатных фрагментов лиганда относительно друг друга, а также большой разницей длин координационных связей  $r_{h1}(\text{Zn—O})$  1,902(7) и  $r_{h1}(\text{Zn—N})$  2,027(7) Å. Результаты расчета структуры молекулы методом DFT/B3LYP с базисными наборами 6-31G\* и CEP,TZV удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Рассмотрено электронное строение молекул Ni(salen), Cu(salen), Zn(salen) и Zn(acacen).

**Ключевые слова:** строение молекул, основание Шиффа, ZnO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>, Zn(salen), электронография, квантово-химические расчеты.

Данное исследование продолжает серию работ по изучению строения газообразных комплексов 3d-металлов с основаниями Шиффа [1—4]. Свойства этих комплексов зависят как от электронной природы центрального иона, так и лиганда, а также конформационных характеристик последнего [5]. Комплексы металлов с основаниями Шиффа могут быть использованы как катализаторы при синтезе аминокислот, фото- и электролюминесцентные материалы, прекурсоры для создания материалов со специфическими магнитными свойствами и т.п. (см., например, [6]).

Химия парообразного состояния играет важную роль, поскольку газофазные процессы широко используются при получении целевого продукта. Понимание механизмов процессов, протекающих с участием данных соединений, невозможно без знания их молекулярной структуры.

В работе [4] найдено геометрическое строение одного из комплексов Zn—N,N'-этилен-бис(ацетилацетонимината)цинка(II), Zn(acacen), показанного на рис. 1. В настоящей работе приводятся результаты электронографического изучения другого газообразного комплекса этого металла — Zn(salen) и рассматривается вопрос о влиянии природы лиганда на координационный фрагмент ZnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют экспериментальные данные о строении комплекса Zn(salen) как в газовой фазе, так и в кристалле.

Комплекс Zn(salen) обладает высокой термической устойчивостью. Так, масс-спектрометрические эксперименты [7] с двойной двухтемпературной эффузионной камерой позволили установить, что в интервале температур 630—900 К перегретые пары комплекса содержат

\* E-mail: girichev@isuct.ru

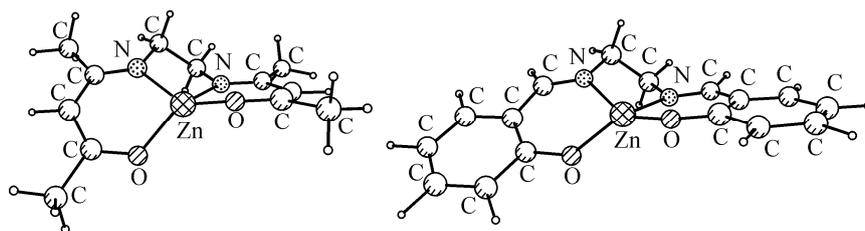


Рис. 1. Геометрическое строение комплексов Zn: слева — Zn(acacen), справа — Zn(salen)

единственную молекулярную форму, имеющую стехиометрический состав  $\text{ZnO}_2\text{N}_2\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ . Температура термической деструкции Zn(salen), при которой в масс-спектре перестают регистрироваться металлсодержащие ионы, составляет  $\sim 970$  К.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс Zn(salen) был синтезирован по методике [8]. Индивидуальность полученного соединения подтверждена данными элементного анализа на металл, ИК спектроскопического и масс-спектрометрического анализов.

Для Zn(salen) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$ ) рассчитано, %: C 57,9, H 4,2, N 8,5. Найдено, %: C 58,5, H 4,7, N 8,5. ИК спектр,  $\nu(\text{см}^{-1})$ : 2898, 2846 (C—H); 1530, 1540 (C·N + C·O); 1436, 946, 860, 734 (C·C); 1184, 1130, 1125, 1090 (C—O).

Электронографический эксперимент проводили на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [9, 10]. Препарат испаряли из эффузионной ячейки (нержавеющая сталь X18H10T; отношение диаметр/длина сопла 0,6/1,6 мм), при  $T = 641(5)$  К (вольфрам-рениевая термопара ВР-5/20). При двух расстояниях сопло ампулы—фотопластинка  $L_1 = 598$  и  $L_2 = 338$  мм получено по 6 электронограмм исследуемого вещества, которые были отсканированы на микрофотометре [11] (область  $10 \times 130$  мм вдоль диагонали, шаг 0,1 мм, 33 равноотстоящие линии сканирования). Кривые полной интенсивности рассеяния получены в интервалах:  $s$  1,2—15,9 и 2,3—28,0  $\text{Å}^{-1}$ . Длину волны быстрых электронов (ускоряющее напряжение 78 кВ) определяли по электронограммам кристаллического стандарта ZnO.

Эффузионная часть эксперимента сопровождалась непрерывным масс-спектральным мониторингом исследуемого пара. В табл. 1 приведены масс-спектры, зарегистрированные одновременно со съемками электронограмм. В них был обнаружен молекулярный ион  $\text{ZnO}_2\text{N}_2\text{C}_{16}\text{H}_{14}^+$ , а также ионы, являющиеся результатом диссоциативной ионизации мономерных молекул Zn(salen). Ионов из олигомеров или примесей не наблюдали. Все это позволяет быть уверенным в присутствии в рассеивающем объеме единственной молекулярной формы Zn(salen).

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Квантово-химические расчеты структуры и силового поля молекулы Zn(salen) проведены методом DFT с гибридным функционалом B3LYP в сочетании с двумя базисными наборами.

Т а б л и ц а 1

Масс-спектр паров Zn(salen) при температуре 641(5) К и энергии ионизирующих электронов 50 эВ, записанный одновременно со съемками электронограмм

$m/e$	Ион	$I_{\text{отн.}}$ %	$m/e$	Ион	$I_{\text{отн.}}$ %	$m/e$	Ион	$I_{\text{отн.}}$ %
65	$[\text{Zn}]^+$	17	133	$[\text{ONC}_8\text{H}_7]^+ (L_{1/2}^+)$	93	198	$[\text{ZnONC}_8\text{H}_7]^+ ([\text{Zn-1/2}(\text{salen})]^+)$	8
76	$[\text{C}_6\text{H}_4]^+$	36	147	$[\text{ONC}_9\text{H}_9]^+$	12	212	$[\text{ZnONC}_9\text{H}_9]^+$	7
89	$[\text{C}_7\text{H}_5]^+$	18	161	$[\text{ON}_2\text{C}_9\text{H}_9]^+$	7	305	$[\text{ZnO}_2\text{N}_2\text{C}_{14}\text{H}_{12}]^+$	31
105	$[\text{OC}_7\text{H}_5]^+$	40	184	$[\text{ZnONC}_7\text{H}_5]^+$	12	331	$[\text{ZnO}_2\text{N}_2\text{C}_{16}\text{H}_{14}]^+ ([\text{Zn}(\text{salen})]^+)$	100
119	$[\text{ONC}_7\text{H}_5]^+$	17						

В первом наборе, 6-31G\*, использовали полноэлектронный двухэкспонентный базис с добавлением поляризационных функций на всех тяжелых атомах, во втором наборе, CEP,TZV, остов атома Zn описывали релятивистским остовным потенциалом [12], а валентные оболочки — валентно-трехэкспонентным базисом с поляризационной *f*-функцией [13]. Атомы C, O, N и H описывали трехэкспонентными базисами Даннинга [14], дополненными поляризационными *d*-функциями [15], а в случае атомов O и N — диффузными *p*-функциями с показателями экспоненты 1,28 и 0,98 соответственно.

Квантово-химические расчеты проведены по программам GAUSSIAN 03 [16] и PC GAMESS 7.0 [17].

### СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

В процессе структурного анализа электронографических данных были сделаны следующие предположения:

- в паре присутствуют молекулы только одного сорта,  $ZnO_2N_2C_{16}H_{14}$ ;
- равновесная геометрическая конфигурация молекулы принадлежит к точечной группе  $C_2$ ;
- все атомы бензольного фрагмента лежат в одной плоскости.

Модель молекулы (рис. 2) описывалась с помощью 37 независимых параметров: межъядерных расстояний  $r(C1-C2)$ ,  $r(C5-C6)$ ,  $r(C6-C7)$ ,  $r(C7-C8)$ ,  $r(C8-C9)$ ,  $r(C9-C10)$ ,  $r(C10-C11)$ ,  $r(C6-C11)$ ,  $r(C1-N3)$ ,  $r(N3-C5)$ ,  $r(O12-C11)$ ,  $r(Zn-N3)$ ,  $r(C1-H22)$ ,  $r(C7-H27)$ , валентных углов  $\angle C2C1N3$ ,  $\angle C1N3C5$ ,  $\angle N3C5C6$ ,  $\angle C5C6C7$ ,  $\angle C6C7C8$ ,  $\angle C7C8C9$ ,  $\angle C8C9C10$ ,  $\angle H22C1C2$ ,  $\angle H22C1N3$ ,  $\angle H23C1N3$ ,  $\angle H23C1C2$ ,  $\angle H26C5N3$ ,  $\angle H27C7C6$ ,  $\angle H28C8C7$ ,  $\angle H29C9C8$ ,  $\angle H30C10C9$ ,  $\angle O12C11C6$ , торсионных углов  $\tau(N3C1C2N4)$ ,  $\tau(C5N3C1C2)$ ,  $\tau(C6C5N3C1)$ ,  $\tau(C7C6C5N3)$ ,  $\tau(C8C7C6C5)$ ,  $\tau(H26C5N3C1)$ .

Одновременное и независимое определение 37 структурных параметров из электронографических данных не представляется возможным вследствие их корреляции. Для уменьшения этой корреляции были введены следующие ограничения:

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

— варьировались 5 валентных углов:  $\angle C2C1N3$ ,  $\angle C1N3C5$ ,  $\angle N3C5C6$ ,  $\angle C5C6C7$ ,  $\angle O12C11C6$ ; 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 пяти торсионных углов:  $\tau(N4C2C1N3)$ ,  $\tau(C5N3C1C2)$ ,  $\tau(C6C5N3C1)$ ,  $\tau(C7C6C5N3)$ ,  $\tau(C8C7C6C5)$ , значение угла  $\tau(H26C5N3C1)$  было принято равным квантово-химической величине и не варьировалось.

В результате наложенных ограничений число варьлируемых параметров сократилось до 15. Эти параметры вместе с 14 группами амплитуд (табл. 2 и 3) варьировались в процессе МНК-анализа независимо. Стартовые величины для межъядерных расстояний, валентных и торсионных углов были взяты из результатов расчета молекулы Zn(salen) по методу B3LYP/6-31G\*. Стартовые значения амплитуд колебаний, так же как и колебательные поправки к межъядерным расстояниям  $\Delta r = r_{h1} - r_a$ , были рассчитаны по программе SHRINK [18] с использованием силового поля и геометрии молекулы, полученных квантово-химически тем же методом. Отметим, что при анализе МНК поправки  $\Delta r$  не варьировались. Фазы и амплитуды атомного рассеяния взяты из работы [19].

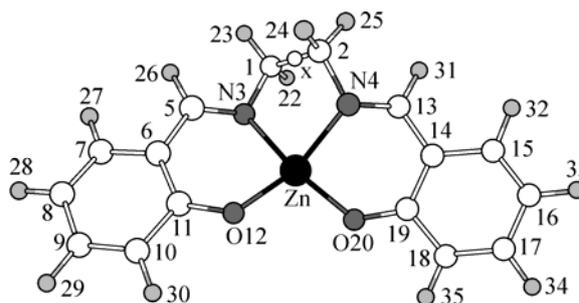


Рис. 2. Модель молекулы Zn(salen) симметрии  $C_2$  с использованной нумерацией атомов

Т а б л и ц а 2

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

Терм <sup>a</sup>	$r_a$	$l_{\text{эксп}}$	$l_{\text{расч}}^b$	$\Delta r^c =$ $= r_{h1} - r_a$	№ груп- пы <sup>d</sup>	Терм <sup>a</sup>	$r_a$	$l_{\text{эксп}}$	$l_{\text{расч}}^b$	$\Delta r^c =$ $= r_{h1} - r_a$	№ груп- пы <sup>d</sup>
C8—H28	1,088(2) <sup>e</sup>	0,069(5) <sup>f</sup>	0,075	0,0011	1	C1—C13	3,379	0,189(36)	0,147	0,0184	6
N3—C5	1,314(3)	0,042(3)	0,042	-0,0021	2	C5—C8	3,738	0,091(9)	0,076	0,0055	7
C11—O12	1,296(3)	0,044	0,045	0,0025	2	N3—O20	3,78	0,170	0,155	0,0169	7
C8—C7	1,385(1)	0,045	0,046	-0,0018	2	C1—C6	3,72	0,095	0,08	0,0074	7
C10—C9	1,386(1)	0,045	0,046	-0,0006	2	C5—C10	3,776	0,090	0,075	0,0158	7
C9—C8	1,419	0,048	0,049	-0,0025	2	C10—Zn	4,134	0,097(9)	0,11	0,0388	8
C6—C7	1,423	0,048	0,049	0,0012	2	N3—C10	4,335	0,082	0,095	0,0291	8
C11—C10	1,427	0,049	0,05	0,002	2	C1—C11	4,389	0,085	0,098	0,0216	8
C5—C6	1,443	0,050	0,05	-0,0031	2	C13—O12	4,785	0,191(12)	0,167	0,0387	9
C6—C11	1,448	0,051	0,052	0,0019	2	C7—Zn	4,714	0,143	0,118	0,0372	9
N3—C1	1,473	0,053	0,054	-0,0024	2	N3—C8	4,816	0,104	0,079	0,0206	9
C1—C2	1,559	0,058	0,059	-0,0012	2	C1—C19	4,96	0,195	0,171	0,029	9
O12—Zn	1,899(2)	0,089(6)	0,074	0,0022	3	C9—Zn	5,29	0,089(12)	0,114	0,0487	10
N3—Zn	2,025(3)	0,097	0,089	0,0029	3	C11—C19	5,417	0,143	0,168	0,082	10
C10—O12	2,342	0,063(3)	0,066	0,0021	4	C8—Zn	5,549	0,093	0,118	0,0474	10
C9—C7	2,404	0,059	0,062	0,0019	4	C6—C19	6,098	0,191(21)	0,169	0,0859	11
N3—C6	2,403	0,060	0,063	0,0034	4	C15—O12	6,317	0,256	0,234	0,074	11
C11—C7	2,477	0,061	0,064	0,0071	4	C11—C18	6,396	0,241	0,219	0,1104	11
C5—C11	2,519	0,066	0,069	0,0081	4	C1—C16	7,006	0,226(21)	0,216	0,0493	12
N3—N4	2,611	0,084	0,087	0,0128	4	N3—C16	7,087	0,173	0,163	0,0676	12
N3—O12	2,799	0,120(3)	0,115	0,0212	5	C1—C17	7,228	0,223	0,213	0,0555	12
C11—Zn	2,87	0,098	0,093	0,0233	5	C5—C17	8,156	0,159(39)	0,173	0,112	13
C1—Zn	2,944	0,105	0,101	0,0042	5	C6—C17	8,47	0,181	0,196	0,1394	13
C5—Zn	2,962	0,105	0,101	0,0159	5	C9—C17	9,803	0,368(123)	0,312	0,2094	14
O12—O20	3,063	0,177	0,172	0,0135	5	C8—C16	10,915	0,275	0,22	0,2129	14
C6—Zn	3,312	0,115	0,11	0,023	5	H28—H33	12,991	0,316	0,26	0,2919	14

<sup>a</sup> Приведены параметры  $r_a$  и  $l_{\text{эксп}}$  для наиболее значимых термов молекулы, входящих в разные структурные пики функции  $f(r)$  (рис. 4).

<sup>b</sup> Амплитуды и поправки  $\Delta r$  вычислены по силовому полю, полученному из расчетов B3LYP/6-31G\*.

<sup>c</sup> Поправки рассчитаны с учетом нелинейной связи между естественными и декартовыми колебательными координатами в рамках подхода [ 18 ] и не варьировались в ходе анализа МНК.

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

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

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

Экспериментальные функция молекулярной составляющей интенсивности рассеяния  $sM(s)$  и функция радиального распределения  $f(r)$  совместно с теоретическими функциями, соответствующими оптимизированным значениям структурных параметров молекулы, приведены на рис. 3 и 4.

Результаты анализа МНК функций  $sM(s)$  представлены в табл. 2 и 3, причем в табл. 2 приведены оптимизированные значения  $r_a$ -параметров для наиболее значимых термов молекулы,

Т а б л и ц а 3

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

Параметр ( <i>r</i> в Å, углы в град.)	Zn(salen)		
	ЭГ, <i>r</i> <sub>h1</sub> , <i>R</i> <sub>f</sub> = 3,7 %	B3LYP/6-31G*	B3LYP/CEP,TZV
<i>r</i> (C1—C2) <i>p</i> <sub>1</sub>	1,557(3) <sup>a</sup>	1,553	1,546
<i>r</i> (C5—C6) ( <i>p</i> <sub>1</sub> )	1,440(3)	1,435	1,434
<i>r</i> (C1—N3) <i>p</i> <sub>2</sub>	1,471(9)	1,456	1,455
<i>r</i> (N3—C5) ( <i>p</i> <sub>2</sub> )	1,312(9)	1,297	1,292
<i>r</i> (C—H <sub>cp</sub> ) <i>p</i> <sub>3</sub>	1,093(5)	1,094	1,091
<i>r</i> (C11—O12) <i>p</i> <sub>4</sub>	1,298(9)	1,304	1,300
<i>r</i> (Zn—N3) <i>p</i> <sub>5</sub>	2,027 (7)	2,034	2,073
<i>r</i> (Zn—O12)	1,902(7)	1,907	1,928
<i>r</i> (N...N)	2,634(26)	2,664	2,674
<i>r</i> (O...O)	3,076(73)	3,158	3,133
<i>r</i> (N...O)	2,820(17)	2,866	2,867
∠C1C2N3 <i>p</i> <sub>6</sub>	106,1(11) <sup>b</sup>	107,3	107,8
∠C1N3C5 <i>p</i> <sub>7</sub>	116,6(12)	121,5	121,6
∠N3C5C6 <i>p</i> <sub>8</sub>	121,9(13)	125,5	126,0
∠C5C6C7 <i>p</i> <sub>9</sub>	118,3 (11)	117,1	117,0
∠O12C11C6 <i>p</i> <sub>10</sub>	124,9(9)	125,1	125,0
∠NZnN	80,6(10)	81,8	80,3
∠OZnO	108,0(38)	111,7	108,7
∠NZnO	91,7(8)	93,3	91,5
φ(N3C1C2N4) <i>p</i> <sub>11</sub>	46,6(27) <sup>b</sup>	47,4	46,9
φ(C5N3C1C2) <i>p</i> <sub>12</sub>	119,6(43)	125,8	131,0
φ(C6C5N3C1) <i>p</i> <sub>13</sub>	177,3(61)	-167,3	-171,4
φ(C7C6C5N3) <i>p</i> <sub>14</sub>	-156,4(51)	-171,1	-174,1
φτ(C8C7C6C5) <i>p</i> <sub>15</sub>	-176,0 (112)	-176,7	-177,5
φτ(O12N3O20N4)	-129,3(63)	-115,9	-129,2
∑∠цикл <sup>c</sup>	520,6(23)	520,8	521,3
∑∠(N) <sup>d</sup>	355,3(18)	357,5	358,7

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

<sup>b</sup> Погрешность в величинах валентных и торсионных углов принята равной  $2,5\sigma_{\text{МНК}}$ .  
Коэффициенты корреляции, большие 0,7:  $p_2/p_1 = -0,79$ ,  $p_4/p_1 = 0,71$ ,  $p_4/p_2 = -0,82$ ,  $p_6/p_2 = -0,89$ ,  $p_8/p_{15} = -0,71$ ,  $p_{14}/p_8 = -0,73$ .

<sup>c</sup> ∑∠цикл — сумма углов в пятичленном цикле ZnNCCN, который имеет *твист*-конформацию.

<sup>d</sup> ∑∠(N) — сумма углов при атоме N, которая свидетельствует о близкой к плоской ориентации связей, образованных атомом N.

входящих в разные структурные пики функции  $f(r)$ , а также экспериментальные, рассчитанные амплитуды колебаний и поправки к межъядерным расстояниям  $\Delta r = r_{h1} - r_a$ .

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

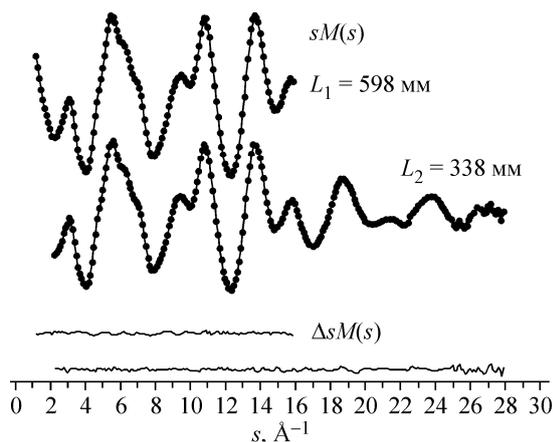


Рис. 3. Функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния  $sM(s)$  для  $Zn(salen)$ : экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия), а также разностные функции  $\Delta sM(s)$

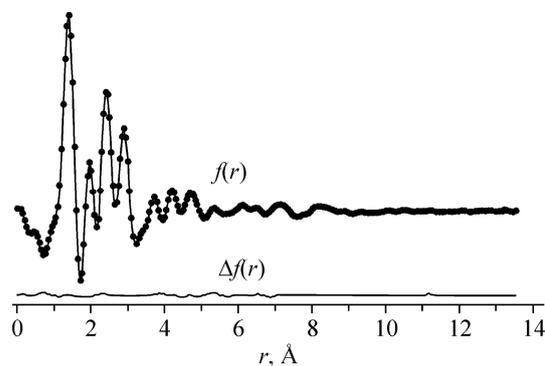


Рис. 4. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) функции радиального распределения  $f(r)$  для  $Zn(salen)$ , а также разностная функция  $\Delta f(r)$

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модель молекулы  $Zn(salen)$  симметрии  $C_2$  (см. рис. 2) позволяет хорошо описать экспериментальную функцию молекулярного рассеяния  $sM(s)$  (см. рис. 3,  $R_f = 3,7\%$ ). Согласно выполненным квантово-химическим расчетам (см. табл. 3), такая структура отвечает минимуму на поверхности потенциальной энергии молекулы.

Структура газообразного комплекса  $Zn(salen)$  характеризуется существенным разворотом двух хелатных фрагментов лиганда относительно друг друга и большой разницей длин координационных связей  $Zn-N$  и  $Zn-O$ . Причем как экспериментальные, так и теоретические данные (см. табл. 3) свидетельствуют об этих особенностях строения молекулы  $Zn(salen)$ .

Сравнение двух вариантов расчета с экспериментом показывает, что использование эффективного остоного потенциала на атоме  $Zn$  (вариант B3LYP/CEP,TZV) приводит к завышению длин координационных связей, особенно связи  $Zn-N$ , в то время как полноэлектронный базис 6-31G\* дает значения  $r(Zn-N)$  и  $r(Zn-O)$ , хорошо согласующиеся с экспериментом. Относительная ориентация координационных связей, задаваемая валентными углами  $\angle NZnN$ ,  $\angle OZnO$  и  $\angle NZnO$ , в координационном полиэдре  $ZnN_2O_2$  хорошо передается в обоих вариантах расчетов.

Для выяснения особенностей строения комплекса  $Zn(salen)$  сравним его основные геометрические характеристики с аналогичными величинами в комплексах  $Ni$  и  $Cu$  с тем же лигандом, а также в комплексе  $Zn(acacen)$  с другим тетраденатным лигандом (табл. 4).

В отличие от  $Zn(salen)$ , в аналогичных комплексах  $Ni(salen)$  и  $Cu(salen)$  оба хелатных фрагмента лиганда располагаются практически в одной плоскости, о чем свидетельствует значение торсионного угла  $ONON$ , близкое к  $180^\circ$ ; кроме того, длины координационных связей  $M-N$  и  $M-O$  оказываются одинаковыми в пределах погрешности измерений, а валентный угол  $OMO$  (близкий к  $90^\circ$ ) существенно отличается от такого угла (близкого к тетраэдрическому) в комплексах  $Zn$ .

Подобные отличия в строении координационного центра  $MO_2N_2$  наблюдаются в комплексе  $Zn$  и комплексах  $Ni$  и  $Cu$  с другим тетраденатным лигандом  $N,N'$ -этилен-бис(ацетилацетониминатом) [2, 4].

Очевидно, что данный факт связан с различной заселенностью  $3d$ -подоболочки центрального атома, приводящей к существенным различиям в зарядах на атомах координационного центра  $MO_2N_2$  и степени ионности координационных связей.

Т а б л и ц а 4

Геометрические параметры ( $r_{h1}$ , Å, углы, град.) координационного фрагмента в комплексах Ni(salen), Cu(salen), Zn(salen), Zn(acacen), полученные методом газовой электронографии

Параметр	Ni(salen) [ 1 ]	Cu(salen) [ 3 ]	Zn(salen) [данная работа]	Zn(acacen) [ 4 ]
$r(M-N)$	1,889(22)	1,928(17)	2,027(7)	2,012(16)
$r(M-O)$	1,882(21)	1,921(15)	1,902(7)	1,958(13)
$r(N...N)$	2,488(27)	2,559(17)	2,634(26)	2,606(20)
$r(O...O)$	2,629(21)	2,687(47)	3,076(73)	3,269(62)
$r(N...O)$	2,773(17)	2,815(18)	2,820(17)	2,827(17)
$\angle NMN$	82,4(22)	83,1(7)	80,6(10)	80,7(10)
$\angle OMO$	88,6(26)	88,7(17)	108,0(38)	113,2(28)
$\angle NMO$	94,7(20)	94,1(7)	91,7(8)	90,8(8)
$\varphi(ONON)$	170,3(59)	176,0(97)	-129,3(63)	123,4(48)

В табл. 5 представлены результаты NBO-анализа, полученные методом B3LYP/CEP,TZV: электронные конфигурации атомов в молекуле и NBO-заряды на атомах координационного центра MO<sub>2</sub>N<sub>2</sub> в четырех комплексах Ni(salen), Cu(salen), Zn(salen) и Zn(acacen).

В комплексах Ni и Cu происходит частичный перенос электронной плотности с донорных атомов N и O на незавершенную 3d-подоболочку металла. В результате чего на 3d-АО Ni и Cu в комплексах электронная плотность выше, чем на 3d-АО в соответствующих двухзарядных ионах Ni<sup>2+</sup>(3d<sup>8</sup>) и Cu<sup>2+</sup>(3d<sup>9</sup>). То есть возникает эффект обратного датирования, заметно снижающий положительный эффективный заряд на атомах Ni и Cu.

NBO-анализ показал, что в комплексе Ni(salen) можно выделить орбиталь  $\sigma(Ni-N)$ , образованную взаимодействием гибридных орбиталей атомов азота  $h(N) = sp^{2,94}$  и никеля  $h(Ni) = sd^{1,07}$ :

$$\sigma(Ni-N) = 0,38h(Ni) + 0,92h(N),$$

Т а б л и ц а 5

Электронные конфигурации атомов в молекуле и NBO-заряды на атомах координационного центра MO<sub>2</sub>N<sub>2</sub> в комплексах Ni(salen), Cu(salen), Zn(salen) и Zn(acacen)

Комплекс	Атом	Электронные конфигурации атомов в молекуле <sup>a</sup>	NBO-заряды
Ni(salen)	Ni	[core]4s(0,33)3d(8,60)	1,05
	O	[core]2s(1,68)2p(4,97)	-0,67
	N	[core]2s(1,33)2p(4,15)	-0,51
Cu(salen)	Cu	[core]4s(0,33)3d(9,30)4p(0,02)	1,34
	O	[core]2s(1,69)2p(5,03)	-0,74
	N	[core]2s(1,35)2p(4,21)3p(0,02)	-0,59
Zn(salen)	Zn	[core]4s(0,36)3d(9,97)4p(0,03)	1,64
	O	[core]2s(1,70)2p(5,12)	-0,84
	N	[core]2s(1,36)2p(4,24)	-0,63
Zn(acacen)	Zn	[core]4s(0,37)3d(9,97)4p(0,02)	1,63
	O	[core]2s(1,70)2p(5,09)	-0,80
	N	[core]2s(1,35)2p(4,32)	-0,70

<sup>a</sup> Приведены АО, заселенность которых выше 0,01.

причем гибридная орбиталь никеля состоит из  $4s$ - и  $3d_{xz}$ -АО, лепестки которой направлены к донорным атомам.

Перекрытие  $h(\text{Ni})$  и  $h(\text{N})$  приводит к стабилизации плоской структуры координационного центра  $\text{NiO}_2\text{N}_2$ . Замена лиганда salen на асасен с одинаковыми донорными атомами и хелатными остовами не изменяет строения координационного центра ни в комплексах никеля, ни в аналогичных комплексах меди [1—4], так как оно в значительной мере определяется указанным выше орбитальным взаимодействием.

В комплексах  $\text{Zn}(\text{salen})$  и  $\text{Zn}(\text{асасен})$   $3d$ -подоболочка центрального атома является заполненной и не способствует образованию связывающей орбитали типа рассмотренной выше  $\sigma(\text{Ni—N})$ , стабилизирующей плоскую структуру координационного центра  $\text{MO}_2\text{N}_2$ . Основными факторами, определяющими конфигурацию этого центра в комплексах  $\text{Zn}(\text{salen})$  и  $\text{Zn}(\text{асасен})$ , является стерическое взаимодействие  $\text{CH}_2$ -групп в этиленовом мостике и, главное, отталкивание эффективных зарядов на атомах азота и кислорода. Это отталкивание стремится придать двум атомам N и двум атомам O расположение в вершинах искаженного тетраэдра. Однако наличие этиленового мостика, связывающего хелатирующие фрагменты лиганда, приводит к реализации некоторой средней, между плоской и псевдотетраэдрической, конфигурации координационного центра  $\text{MN}_2\text{O}_2$ , обладающей существенно большей неплоскостностью, чем в аналогичных комплексах никеля и меди.

Наиболее отчетливо влияние природы лиганда проявляется в различии длин координационных связей  $\text{Zn—N}$  и  $\text{Zn—O}$  в комплексах  $\text{Zn}(\text{salen})$  и  $\text{Zn}(\text{асасен})$ , хелатные фрагменты которых хотя и имеют одинаковые расстояния  $\text{N...O}$ , но отличаются существенно по распределению эффективных зарядов на атомах  $\text{N—C—C—C—O}$ . Из распределения зарядов на атомах Zn, O и N (см. табл. 5) видно, что кулоновское взаимодействие между Zn и O сильнее, а между Zn и N слабее в комплексе  $\text{Zn}(\text{salen})$  по сравнению с  $\text{Zn}(\text{асасен})$ . Этот факт, по нашему мнению, лежит в основе разницы  $r(\text{Zn—O})$  и  $r(\text{Zn—N})$  в этих двух комплексах.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Кузьмина Н.П. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 843 – 853.
2. Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Кузьмина Н.П. и др. // Там же. – 2008. – **49**, № 5. – С. 871 – 882.
3. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Кузьмина Н.П. и др. // Там же. – 2009. – **50**, № 1. – С. 58 – 65.
4. Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Пелевина Е.Д. и др. // Там же. – 2010. – **51**, № 1. – С. 29 – 37.
5. *Comprehensive Coordination Chemistry* / Eds. G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty. – Oxford: Pergamon Press, 1987. – **2**. – P. 716.
6. Belokon Y., Fuentes J., North M. et al. // *Tetrahedron*. – 2004. – **60**. – P. 3191; Ku-Hsien Chang, Chiung-Cheng Huang, Yi-Huang Liu et al. // *Dalton Trans.* – 2004. – P. 1731; Ramade I., Kahn O., Jeannin Y. et al. // *Inorg. Chem.* – 1997. – **36**. – P. 930.
7. Гиричев Г.В., Твердова Н.В., Кузьмина Н.П. и др. // Журн. неорганической химии. – 2009. – **54**, № 12. – С. 2057 – 2062; Твердова Н.В., Гиричев Г.В., Шлыков С.А. и др. // Там же. – 2010. – **55**, № 1 (в печати).
8. Cozzi P.G. // *Chem. Soc. Rev.* – 2004. – **33**. – P. 410.
9. Гиричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф. // Приборы и техника эксперимента. – 1984. – **2**. – С. 187 – 190.
10. Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф. // Там же. – 1986. – **4**. – С. 167 – 169.
11. Гиричев Е.Г., Захаров А.В., Гиричев Г.В., Базанов М.И. // Изв. вузов. Технол. текст. пром-ти. – 2000. – **2**. – С. 142 – 146.
12. Dolg M., Wedig U., Stoll H., Preuss H. // *J. Chem. Phys.* – 1987. – **86**. – P. 866.
13. Martin J.M.L., Sundermann A. // *Ibid.* – 2001. – **114**. – P. 3408.
14. Dunning T.H. // *Ibid.* – 1971. – **55**. – P. 716.
15. Urban M., Kello V., Carsky P. // *Theor. Chim. Acta (Berl.)*. – 1977. – P. 55.

16. *Gaussian 03*, Revision B.03, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
17. Granovsky A.A., PC GAMESS version 7.0.
18. Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. – 2001. – **567**. – P. 67; Sipachev V.A. // Ibid. – 1985. – **121**. – P. 143; Sipachev V.A. *Advances in Molecular Structure Research*. Vol. 5. / I. Hargittai, M. Hargittai. – N. Y.: JAI Press, 1999. – P. 263.
19. Ross A.W., Fink M., Hilderbrandt R.L. // *International tables for crystallography*. C. – Dodrecht: Kluwer Acad. Publ, 1992. – P. 245.