

УДК 539.194

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АДДУКТОВ БИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ
Ni(II) И Co(II) С ФЕНАНТРОЛИНОМ****А.А. Комиссаров, В.В. Короченцев, В.И. Вовна***Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

E-mail: bezseller@mail.ru

*Статья поступила 29 ноября 2016 г.**С доработки — 24 января 2017 г.*

Исследовано влияние дополнительного ароматического лиганда на электронную структуру бис-ацетилацетонатов никеля(II) и кобальта(II) методами РФЭС и ТФП (B3LYP/def2-TZVPP). Анализ зарядов на атомах, геометрии соединений, распределения электронной плотности и взаимодействия молекулярных орбиталей составных частей комплекса позволил сделать вывод об ионной природе связывания нейтрального лиганда с бис-хелатом.

DOI: 10.15372/JSC20170606

Ключевые слова: электронная структура, β-дикетонаты 3d-металлов, аддукты с ароматическими лигандами, теория функционала плотности, рентгеновские фотоэлектронные спектры.

Комплексные соединения переходных d-металлов с β-дикетонатными лигандами представляют интерес из-за физико-химических свойств данных соединений и их широкой применимости [1—6]. Бис-β-дикетонатные комплексы металлов способны координировать дополнительный лиганд, образуя октаэдрические аддукты [7]. Дополнительный лиганд способен изменить физические свойства комплекса, в частности, окраску [8]. Природа дополнительных лигандов может оказать существенное влияние на свойства комплексов и их последующее применение.

Так как большая часть физико-химических свойств соединений определяется их электронной структурой, для глубокого и детального исследования этих свойств важно изучить электронное строение соединений, в частности структуру валентной области. Для изучения электронного строения высокоинформативной является комбинация квантово-химического моделирования и фотоэлектронной спектроскопии, успешно примененная с использованием ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии для исследования электронной структуры бис-ацетилацетоната никеля(II) (Ni(acac)₂) [9] и изучения влияния на электронную структуру Ni(acac)₂ тио- и аминзамещения в хелатном цикле лигандов [10, 11], и с методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для исследования электронной структуры аддуктов бис-ацетилацетоната никеля(II) с 2,2'-дипиридиллом [12].

В данной работе выполнено исследование валентной области бис-ацетилацетоната никеля(II) и аддуктов бис-ацетилацетонатов никеля(II) и кобальта(II) с 1,10-фенантролином (Ni(acac)₂phen и Co(acac)₂phen) методами теории функционала плотности и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Изучено влияние азотсодержащего лиганда на структуру и электронное строение бис-хелата. Исследовано влияние замещения Ni > Co на природу полос фотоэлектронных спектров. Применение метода ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроско-

пии, как в работах [9—11], для аддуктов не представляется возможным из-за диссоциации комплексов при нагреве [13].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Квантово-химическое моделирование выполнено с использованием пакетов программ GAMESS-US и Firefly 8.1.0 [14] — модифицированной версии GAMESS-US. Для оптимизации геометрии комплексов и получения энергетических характеристик выбран метод теории функционала плотности (ТФП), позволяющий при подходящем выборе функционала и базисного набора добиться результатов высокого уровня. В методе ТФП использован гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP и базисный набор def2-TZVPP. Выбор функционала обусловлен оптимальным сочетанием качества описания свойств хелатных комплексов переходных металлов и скорости выполнения расчетов [2—6, 15, 16]. Базисный набор def2-TZVPP [17] показал оптимальные результаты в соотношении ресурсоемкость/качество при описании геометрической и электронной структуры комплекса $Zn(acac)_2$ [18]. Подробное сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования 12 функционалов и 19 базисных наборов для комплекса $Ni(acac)_2$ подтвердило выбор метода def2-TZVPP/B3LYP как наиболее оптимального для расчетов энергетических характеристик [19]. С целью проверки соответствия оптимизированных структур точкам локального минимума на поверхности потенциальной энергии для всех соединений проводили расчет матрицы Гессе.

Для анализа РФЭ-спектра $Ni(acac)_2$ был выполнен расчет энергии элементов кристалла комплекса $2 Ni(acac)_2$ и $6 Ni(acac)_2$, геометрия которых была взята из кристаллической структуры [20].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Метод РФЭС позволяет получить информацию об основных электронных уровнях твердого тела — энергию связи, эффективный заряд атома, химический сдвиг, состав исследуемого вещества и т.д. Рентгеновские фотоэлектронные спектры получены на фотоэлектронном спектрометре Omicron с полусферическим электростатическим анализатором (радиус кривизны 125 мм) на источнике излучения MgK_α (1253,6 эВ). Энергия пропускания анализатора 20 эВ, аппаратная функция 1,2 эВ (определена по контуру линии $Ag3d_{5/2}$). Обзорный спектр, включающий все характеристические линии, записан при энергии пропускания анализатора 50 эВ. Калибровка шкалы энергии связи электронов выполнена по методике внутреннего стандарта, в качестве которого был выбран уровень $C1s$ (285,0 эВ). Точность калибровки подтверждается совпадением в пределах погрешности измерения положения уровней $Ni2p_{3/2}$ и $O1s$ для $Ni(acac)_2$ с литературными данными [21, 22].

ГЕОМЕТРИЯ И ЗАРЯДЫ

Комплексы $Ni(acac)_2$ и $Co(acac)_2$ в основном состоянии являются планарными низкоспиновыми (синглет и дублет соответственно) системами точечной группы симметрии D_{2h} (рис. 1, а).

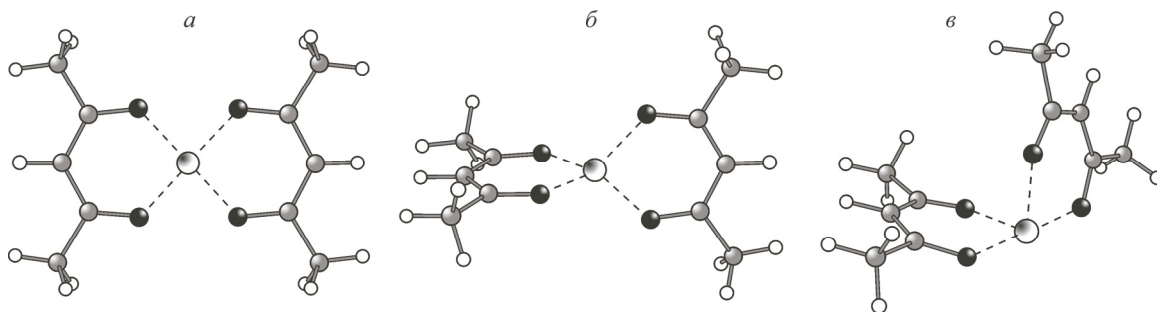


Рис. 1. Структура ацетилацетоната никеля(II): основное низкоспиновое состояние, симметрия D_{2h} (а), высокоспиновое состояние, симметрия D_{2d} (б), элемент комплекса $Ni(acac)_2phen$, симметрия C_2 (в)

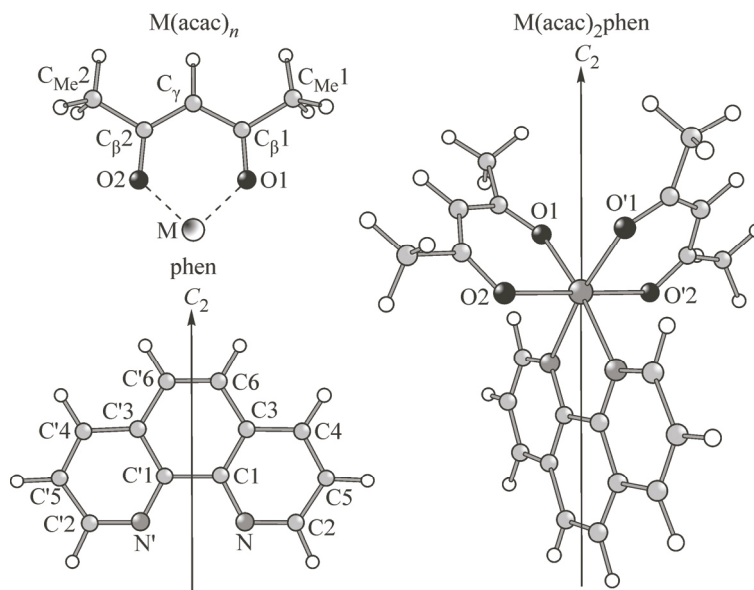


Рис. 2. Структура $M(\text{acac})_2\text{phen}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) и основные обозначения атомов

При данной симметрии отсутствует вырождение электронных уровней. Высокоспиновому состоянию (триплет) бис-хелата Ni соответствует тетраэдрическая геометрия комплекса (см. рис. 1, б), приводящая к вырождению уровней по энергии.

Кристаллы соединений $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{phen}$ и $\text{Co}(\text{acac})_2\text{phen}$ построены из дискретных молекул, объединенных только ван-дер-ваальсовым взаимодействием [23]. Результаты моделирования отдельных молекул близко воспроизводят экспериментальные структурные данные твердого тела: длины связей при оптимальной геометрии аддуктов ацетилацетонатов никеля и кобальта с 1,10-фенантролином совпадают (до $0,01 \text{ \AA}$), либо имеют незначительное расхождение в геометрии лигандов с экспериментальными длинами (до $0,1 \text{ \AA}$).

Аддукты с фенантролином комплексов $\text{Ni}(\text{acac})_2$ и $\text{Co}(\text{acac})_2$ являются высокоспиновыми соединениями, обладают симметрией C_2 . Комплекс $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{phen}$ характеризуется набором из 115 α и 113 β электронов. Из-за понижения симметрии комплекса по сравнению с бис-хелатом $\text{Ni}(\text{acac})_2$ существенно увеличивается смешивание орбиталей. Это приводит к значительному увеличению сложности анализа электронной структуры аддуктов, что проиллюстрировано на соответствующей корреляционной диаграмме (см. рис. 5). Аналогичная ситуация наблюдается для соединений с кобальтом, где число занятых β -спин-орбиталей на единицу меньше.

На рис. 2 представлена структура аддукта бис-ацетилацетоната с 1,10-фенантролином и используемое обозначение атомов исследуемых комплексов.

Для оценки влияния изменения геометрии, вызванного добавлением нейтрального лиганда, была рассчитана модельная структура $\text{Ni}(\text{acac})_2$ в симметрии C_2 , с геометрией, соответствующей хелатному фрагменту $\text{Ni}(\text{acac})_2$ в комплексе аддукта $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{phen}$ (см. рис. 1, в). При переходе от симметрии D_{2h} к C_2 длины связей Ni—O увеличиваются приблизительно на $0,2 \text{ \AA}$, порядок связей падает (табл. 1). Связи внутри цикла асас остаются почти неизменными.

Изменение геометрии $\text{Ni}(\text{acac})_2$ с планарной конформации на тетраэдрическую вызывает переход электронной плотности с металла на атомы кислорода, что приводит к увеличению электростатического притяжения между атомами металла и кислорода.

С изменением геометрии происходит перераспределение зарядов внутри хелатных циклов, за счет чего полярность всех связей растет (табл. 2). Основным донором электронной плотности при этом является атом никеля. Ковалентность связывания металла с лигандами понижается (приблизительно на 20 %).

В аддуктах ацетилацетонатов металлов азотсодержащий лиганд ослабляет связывание металла с хелатами. Порядок связей N—C фенантролина уменьшается. При добавлении азот-

Т а б л и ц а 1

Длины и порядки связей ацетилацетоната никеля,
его аддукта с 1,10-фенантролином и 1,10-фенантролина

Связь	Длина связи, Å/порядок связи			Ni(acac) ₂ phen	phen
	Ni(acac) ₂				
	D _{2h}	D _{2d}	C ₂		
M—O1	1,86/0,53	1,94/0,42	2,04/0,39	2,04/0,30	—
M—O2	1,86/0,53	1,94/0,42	2,05/0,40	2,05/0,35	—
M—N	—	—	—	2,16/0,20	—
O1—C _β 1	1,27/1,64	1,27/1,64	1,27/1,63	1,27/1,61	—
O2—C _β 2	1,27/1,64	1,27/1,64	1,26/1,64	1,26/1,62	—
C _β 1—C _γ	1,40/1,30	1,40/1,30	1,40/1,32	1,40/1,32	—
C _β 2—C _γ	1,40/1,30	1,40/1,30	1,41/1,31	1,41/1,29	—
N—C1	—	—	—	1,35/1,23	1,35/1,48
N—C2	—	—	—	1,32/1,50	1,32/1,59
C1—C'1	—	—	—	1,44/1,22	1,46/1,20

Т а б л и ц а 2

Натуральные заряды атомов ацетилацетоната никеля,
его аддукта с 1,10-фенантролином и 1,10-фенантролина

Атом	Ni(acac) ₂			Ni(acac) ₂ phen	phen
	D _{2h}	D _{2d}	C ₂		
M	1,085	1,425	1,411	1,386	—
4O	-2,560	-2,904	-2,866	-2,838	—
4C _β	1,968	1,984	2,018	1,986	—
2C _γ +2H _γ	-0,554	-0,542	-0,572	-0,624	—
4Me	0,056	0,036	0,010	-0,068	—
2N	—	—	—	-0,876	-0,766
C10H8	—	—	—	1,030	0,766

содержащего лиганда отрицательный заряд на всех атомах растет за счет отдачи электронной плотности дополнительным лигандом хелатному циклу ацетилацетонов. Увеличение электронной плотности на атомах азота способствует взаимодействию молекулярных орбиталей фенантролина с металлом.

В табл. 3 содержатся подробные данные по длинам связей и натуральным зарядам комплексов никеля и кобальта. Согласно расчетам NBO в приближении ТФП, донорная способность фенантролина низкая: азотсодержащий лиганд отдает 0,15 *e* и 0,13 *e* в соединениях Ni(acac)₂phen и Co(acac)₂phen соответственно.

Замещение Ni на Co приводит к увеличению длин связей металла с кислородом на 0,02 Å и на 0,05 Å с азотом (см. табл. 3). Меньший заряд ядра способствует большей донорной способности кобальта по сравнению с никелем — происходит увеличение заряда металла на 0,05 *e*, из которых на два хелата асас переходит -0,02 *e*, остальные — на дополнительный лиганд.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА

В работе [23] экспериментально установлено, что исследуемые аддукты бис-хелатов никеля и кобальта являются высокоспиновыми. Поле лигандов в аддуктах близко к октаэдрическому — углы O1—M—N равны 166 и 170° для Co и Ni соответственно, углы O2—M—O'2 по

Т а б л и ц а 3

Длины связей и натуральные заряды аддуктов Co и Ni

Связь	Длина связи, Å		Натуральный заряд		
	Co(acac) ₂ phen	Ni(acac) ₂ phen	Атом	Co(acac) ₂ phen	Ni(acac) ₂ phen
M—O1	2,065	2,041	M	1,437	1,386
M—O2	2,072	2,047		acac	
M—N	2,203	2,159	O1	-0,724	-0,714
			O2	-0,713	-0,705
O1—C _β 1	1,265	1,265	C _β 1	0,492	0,493
O2—C _β 2	1,262	1,261	C _β 2	0,498	0,500
C _β 1—C _γ	1,403	1,404	C _γ	-0,507	-0,514
C _β 2—C _γ	1,407	1,407	H _γ	0,203	0,202
C _β 1—C _{Me} 1	1,514	1,515	Me1	-0,015	-0,017
C _β 2—C _{Me} 2	1,515	1,515	Me2	-0,017	-0,017
	phen			phen	
N—C1	1,347	1,347	N	-0,443	-0,438
N—C2	1,319	1,318	C1	0,176	0,178
C1—C3	1,412	1,411	C2	0,083	0,085
C1—C1'	1,44	1,44	C3	-0,087	-0,087
C2—C5	1,403	1,404	C4	-0,135	-0,134
C3—C4	1,407	1,408	C5	-0,237	-0,237
C4—C5	1,375	1,375	C6	-0,172	-0,172
C3—C6	1,432	1,432	H(C2)	0,225	0,225
C6—C6'	1,357	1,357	H(C4)	0,217	0,217
	Угол, град.		H(C5)	0,224	0,224
O1—M—N	165,9	170,5	H(C6)	0,216	0,216
O2—M—O'2	178,8	179,0			

179°. В октаэдрическом кристаллическом поле (точечная группа симметрии O_h) $3d$ -уровни металла расщепляются на уровни t_{2g} (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy}) и e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$). Искажение симметрии снимает вырождение с уровней t_{2g} и e_g , но не меняет качественной картины распределения электронов — три двухэлектронных t_{2g} -уровня и два одноэлектронных e_g -уровня для комплекса никеля, в случае кобальта два двухэлектронных и один одноэлектронный t_{2g} -уровни и два одноэлектронных e_g -уровня. Большее искажение симметрии комплекса с кобальтом связано с отсутствием одной занятой d -орбитали β -набора электронов, участвующей в связывании металла с лигандами. Таким образом, в α -наборе электронов d -оболочка металла полностью заполнена, в β -наборе аддукта Ni — три занятых $3d$ -уровня, в β -наборе аддукта Co — два занятых $3d$ -уровня.

На рис. 3 приведена корреляция внутренних электронных уровней ацетилацетоната никеля, его аддукта с фенантролином и свободного азотсодержащего лиганда по результатам моделирования. В аддукте перераспределение электронной плотности (см. табл. 2 и 3), приводящее к увеличению электростатического взаимодействия металла с атомами ближайшего окружения приблизительно в 1,5 раза, компенсируется антисвязывающим взаимодействием для p -уровней металла в близкооктаэдрической симметрии. Таким образом, положение $2p$ -уровней никеля по расчетным данным мало изменяется с добавлением азотсодержащего лиганда (см. рис. 3). Destабилизация в аддукте $O1s$ -уровней приблизительно на 1,5 эВ вызвана увеличением межъядерного расстояния Ni—O и влиянием атомов азота. Взаимодействие с металлом приводит к увеличению энергии связи $N1s$ -уровней.

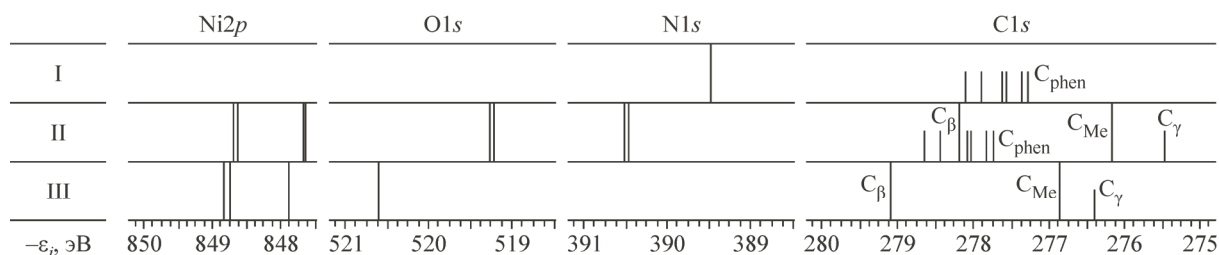


Рис. 3. Внутренние уровни исследуемых соединений по результатам расчетов: phen (I), Ni(acac)₂phen (II) и Ni(acac)₂ (III)

Внутренние уровни углерода фенантролина стабилизируются на 0,5—0,9 эВ, хелатные C1s-уровни теряют энергию связи на 0,7—1,0 эВ. Теоретические спектры C1s-уровней со сдвигом 7,6 эВ (Ni(acac)₂phen) и 7,8 эВ (Ni(acac)₂) качественно согласуются с РФЭ спектрами (рис. 4).

На рис. 5 изображены верхние занятые лигандные орбитали исходных соединений — бис-ацетилацетоната никеля или кобальта и фенантролина: 6 нечетных по операции инверсии не-

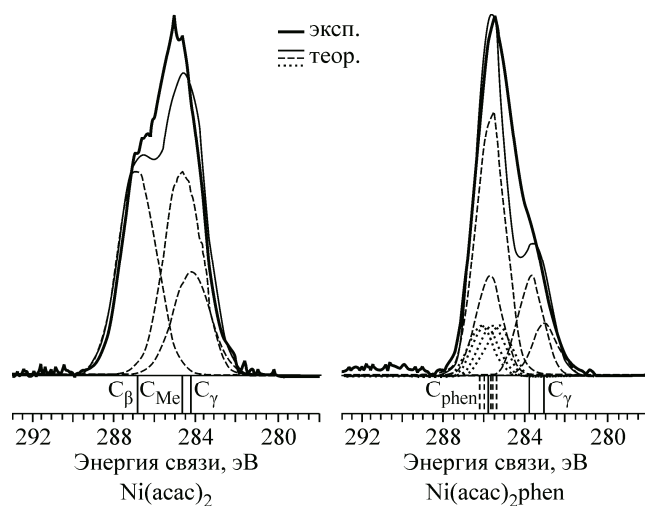


Рис. 4. Экспериментальные и теоретические спектры C1s-уровней ацетилацетоната никеля и его аддукта с фенантролином

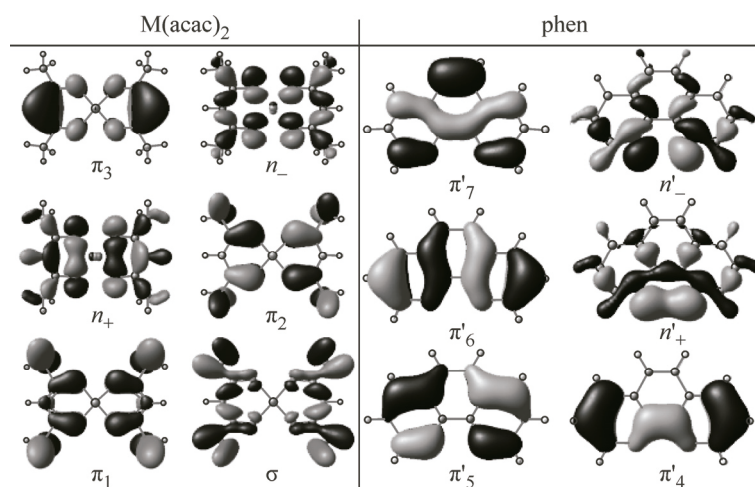


Рис. 5. Молекулярные орбитали бис-ацетилацетоната металла и фенантролина

Т а б л и ц а 4

Состав верхних занятых МО аддукта ацетилацетоната никеля с фенантролином: энергии электронных уровней (эВ), вклады (%) АО Ni, МО хелатов и МО фенантролина в МО комплекса и тип орбиталей

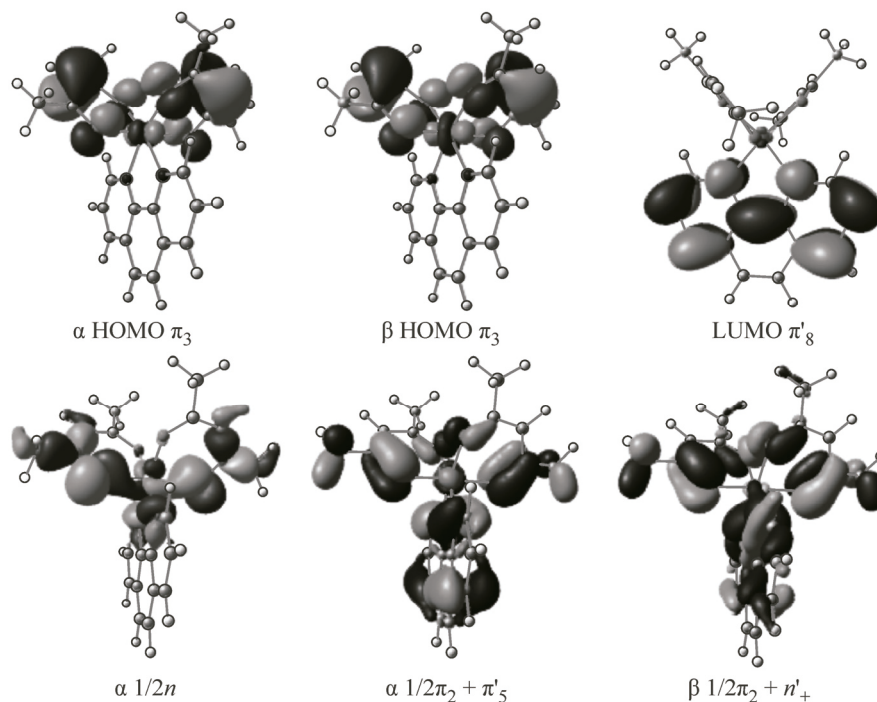
α				β			
ε , эВ	Ni	2*acac	phen	ε , эВ	Ni	2*acac	phen
-5,37	5,4	94,3 (π_3)	0,2	—	—	—	—
-5,43	3,2	96,6 (π_3)	0,2	—	—	—	—
-5,45	18,2	78,4 (n_-)	3,4 (n'_+)	-5,27	10,1	89,3 (π_3)	0,6
-5,77	17,6	70,4 (n_-)	12,0 (n'_-)	-5,42	2,5	96,7 (π_3)	0,8
-6,69	10,0	78,2 (1/2n)	11,8 (n'_-)	-6,21	3,2	95,9 (n_-)	0,9
-7,02	21,0	73,1 (n_+)	5,9 (n'_+)	-6,41	14,6	83,6 (n_-)	1,8
-7,04	3,7	1,7	94,5 (π'_7)	-6,47	62,3	31,5 (n_+)	6,1
-7,40	0,8	1,6	97,5 (π'_6)	-6,54	66,3	32,6 (n_+)	1,1
-7,43	40,5	31,2 (1/2 π_2)	28,4 (n'_-)	-6,87	73,1	25,2 (1/2n)	1,7
-7,64	65,2	25,3 (π_1)	9,6	-7,08	1,6	4,1	94,3 (π'_7)
-8,07	69,4	24,3 (1/2n)	6,3	-7,37	32,3	66,0 (n_+)	1,8
-8,13	50,1	34,9 (n_+)	15,0 (n'_-)	-7,39	1,6	8,5	89,9 (π'_6)
-8,30	33,3	42,6 (1/2n)	24,1 (n'_+)	-7,61	30,8	55,8 (n_+)	13,4 (π'_6)
-8,72	6,7	83,1 (π_2)	10,2	-8,42	7,0	7,2	85,7 (n'_-)
-8,73	3,6	45,5 (1/2 π_2)	50,9 (π'_5)	-8,65	1,3	60,6 (1/2 π_2)	38,1 (n'_+)
-8,94	1,8	13,3 (1/2 π_2)	84,9 (π'_4)	-8,65	1,7	92,8 (π_2)	5,5
-9,04	18,8	34,2 (π_2)	47,0 (π'_5)	-8,81	3,4	4,9	91,7 (π'_5)
-9,07	8,0	77,8 (π_1)	14,2 (n'_-)	-8,94	0,4	6,7	92,9 (π'_4)
-9,46	23,0	40,7 (σ)	36,3 (n'_+)	-9,06	11,3	42,5 (π_2)	46,2 (n'_+)
-9,56	20,7	48,0 (1/2 π_1 + σ)	31,2 (σ')	-9,18	2,3	90,6 (π_1)	7,0
-9,56	11,4	80,6 (π_1)	8,0	-9,47	5,4	90,4 (π_1)	4,2

смешивающихся с 3d-АО металла верхних лигандных МО ацетилацетоната металла и 6 верхних МО фенантролина (слева).

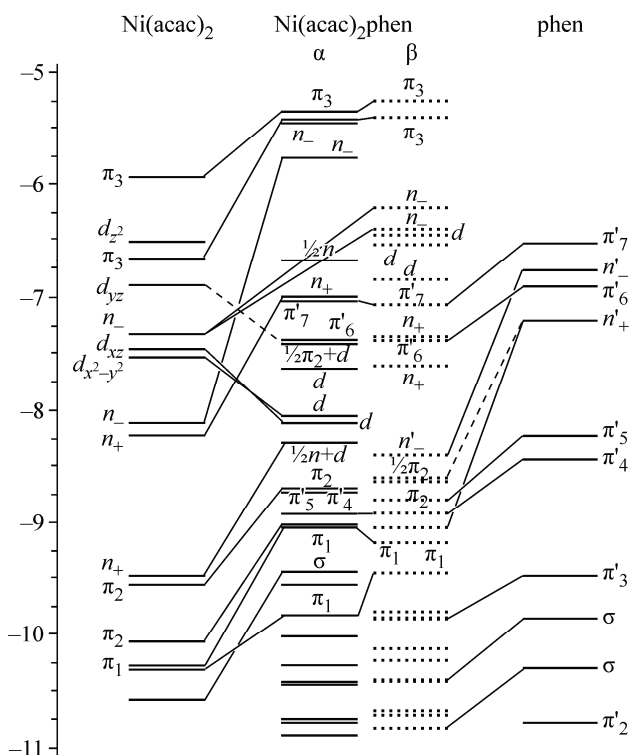
Закономерности в изменениях уровней верхней валентной области при добавлении азотсодержащего лиганда рассмотрены на примере аддукта ацетилацетоната никеля с фенантролином. Верхние заполненные электронные уровни α - и β -электронов комплекса Ni(acac)₂phen характеризуются молекулярными орбиталями ацетилацетонов с различными вкладами 3d-уровней никеля (табл. 4, см. рис. 5). ВЗМО являются π_3 -уровни ацетилацетонов и металла, не смешанные с МО фенантролина (рис. 6).

Последовательность молекулярных орбиталей аддукта представляет собой набор уровней Ni(acac)₂, π -уровней фенантролина и смешанных n -уровней всех лигандов. Нехарактерные для Ni(acac)₂ n - и π -орбитали (см. рис. 6), электронная плотность в которых распределена вдоль связей комплексообразователя с участием только одного атома кислорода хелатов, обозначены с префиксом 1/2. Появление подобных орбиталей вызвано искажением геометрии и изменением симметрии комплекса.

В α -наборе электронов наблюдается значительное смешивание d -АО металла с молекулярными орбиталями лигандов. Между металлом и дополнительным лигандом образуется комбинация связывающих и антисвязывающих орбиталей, не дающая в сумме вклада в связывание фенантролина с бис-ацетилацетонатом никеля.

Рис. 6. Молекулярные орбитали Ni(acac)₂phen

В β -наборе делокализация d -электронов существенно меньше, чем в α -наборе, можно выделить три уровня, соответствующих преимущественно $3d$ -уровням металла — с энергиями $-6,47$, $-6,54$ и $-6,87$ эВ. В отличие от α -электронов, β -электроны никеля d_{xy} , d_{yz} и d_{zx} участвуют в связывании металла с аддуктом, в то время как антисвязывающие $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} с энергиями $-0,02$ и $0,10$ эВ не заняты.



На диаграмме (рис. 7) отображена корреляция уровней ацетилацетоната никеля, аддукта Ni(acac)₂phen и свободного фенантролина. Уровни хелатов в комплексе Ni(acac)₂phen претерпевают дестабилизацию $1-1,5$ эВ, что обусловлено увеличением электронной плотности на атомах хелатов.

Стабилизация несмешанных орбиталей фенантролина объясняется отдачей электронной плотности с атомов углерода пиридиновых циклов. Смешивание орбиталей фенантролина с АО металла характерно для n -уровней с преобладающим вкладом АР атомов азота. Межлигандное смешивание без участия металла наблюдается для обладающих одинаковой симметрией π_2 -орбиталей хелатов и π'_4 - и π'_5 -орбиталей фенантролина. Изменение электростатического

Рис. 7. Корреляционная диаграмма верхних занятых электронных уровней комплексов Ni(acac)₂ и Ni(acac)₂phen и фенантролина

Т а б л и ц а 5

Теоретические энергии глубоких валентных уровней (эВ)

Уровень	Ni(acac) ₂	Ni(acac) ₂ phen	Co(acac) ₂ phen	Уровень	Ni(acac) ₂	Ni(acac) ₂ phen	Co(acac) ₂ phen
C2s	-19,25 / 3b _{3u}	-18,32; -18,38	-18,28; -18,41	N2s	—	-26,32; -26,96	-26,26; -26,95
	-19,26 / 3a _g	-18,38; -19,60	-18,41; -19,62	O2s	-28,04 / 1b _{1g}	-26,98	-26,98
	-20,40 / 2b _{1g}	-19,60; -20,46	-19,62; -20,49		-28,10 / 1b _{2u}	-27,02	-26,99
	-20,42 / 2b _{2u}	-20,49; -21,05	-20,52; -21,01		-28,42 / 1b _{3u}	-27,27	-27,30
	-21,36 / 2b _{3u}	-21,10; -22,58	-21,06; -22,54		-28,61 / 1a _g	-27,40	-27,40
	-21,47 / 2a _g	-22,76; -23,90	-22,72; -23,86				

потенциала, связанного с изменением распределения зарядов в хелатах и в меньшей степени с присоединением дополнительного лиганда, приводит к увеличению энергии связи 3d-уровней металла на 0,3—0,7 эВ. Замещение никеля на кобальт приводит к дестабилизации всех уровней на 0,02—0,04 эВ и к большей делокализации 3d-орбиталей.

В табл. 5 приведены расчетные энергии нижних валентных уровней исследуемых комплексов. Влияние поля дополнительного нейтрального лиганда вызывает сдвиг уровней O2s в среднем на 1,1 эВ в сторону меньших энергий, что коррелирует с падением суммарного порядка связей металл—лиганд. Уровни азотсодержащего лиганда в аддуктах стабилизируются, энергия уровней β-дикетонных повышается вследствие повышения электронной плотности на хелатах и экранирования положительного заряда ядер.

ОТНЕСЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ВАЛЕНТНОЙ ОБЛАСТИ

На рис. 8 и 9 приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной области исследуемых соединений. На спектры нанесены рассчитанные плотности состояний валентной области и парциальные вклады 3d-АО металла. На спектре Ni(acac)₂ (см. рис. 8) приведено сопоставление плотности состояний и энергий молекулярных орбиталей и парциальных вкладов Ni3d для трех моделей Ni(acac)₂ — мономера, димера и элемента кристалла из шести мономеров (по рентгеноструктурным данным [20]). Сравнение энергий и парциальных вкладов ме-

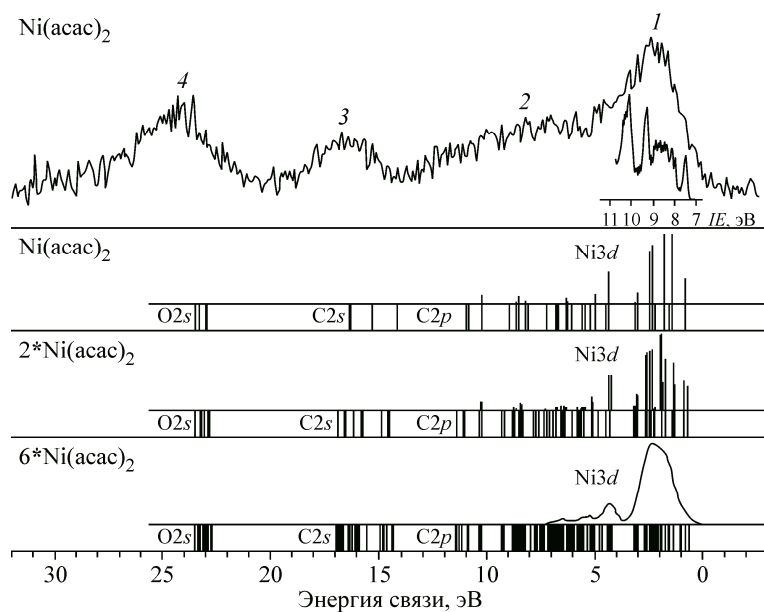


Рис. 8. Рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной области Ni(acac)₂, плотность состояний трех моделей Ni(acac)₂ и парциальные плотности Ni3d

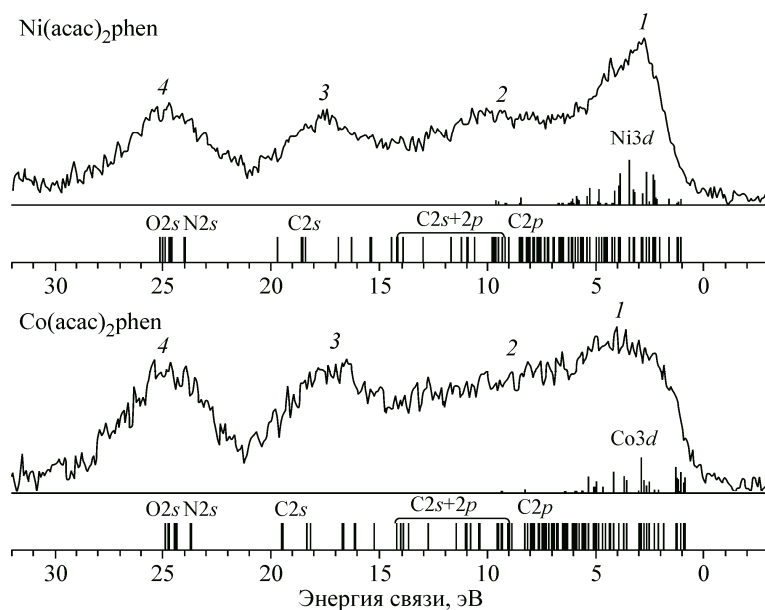


Рис. 9. Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной зоны аддуктов бис-ацетилацетонатов никеля и кобальта с фенантролином

талла модельных структур позволяет сделать вывод, что высокую плотность состояний твердого тела можно качественно объяснить по минимальной модели: парциальные вклады металла мономера и димера имеют схожую структуру и коррелируют с парциальной плотностью $Ni3d$ кристалла. Увеличение числа мономеров в модели кристалла приводит к увеличению плотности состояний с качественным сохранением электронной структуры.

Сдвиг валентных уровней составляет 1,2 эВ относительно начала первой полосы. Дефект Купманса для валентных уровней (кроме $O2s$ и $N2s$) составляет 4,8 для $Ni(acac)_2$, 4,4 для $Ni(acac)_2phen$ и 4,5 эВ для $Co(acac)_2phen$. Для $2s$ уровней кислорода и азота сдвиг составляет 3,5 для $Ni(acac)_2$, 2,5 для $Ni(acac)_2phen$ и 2,5 эВ для $Co(acac)_2phen$.

Пик 1 (2,0 эВ) на спектре $Ni(acac)_2$ (см. рис. 8) обусловлен $3d$ -электронами никеля. Сечение фотоионизации для $3d$ -уровней никеля значительно выше сечения $2p$ -уровней кислорода и углерода. Наложенные на спектр $3d$ -уровни металла с "интенсивностью", соответствующей вкладу АО Ni в МО, согласуются с полушириной и формой полосы 1. Область 2 обусловлена электронами $C2s$ и $C2p$, пик 3 (16,5 эВ) — электронами $C2s$, пик 4 (24,5 эВ) — $O2s$. Уменьшение интенсивности сигнала области 2 в направлении увеличения энергии связи объясняется уменьшением плотности состояний.

В аддукте ацетилацетоната никеля увеличивается число уровней $C2s$ в глубокой валентной зоне, что влияет на спектрах на интенсивность, ширину и положение (сдвиг в сторону больших энергий на 1,1 эВ) пика 3 (17,6 эВ) и на интенсивность сигнала в области 2—3, уровни $N2s$ дают вклад в полосу 4.

На РФЭ-спектре валентной области комплекса кобальта первая полоса имеет заметно меньшую интенсивность. Это обусловлено приблизительно в 2 раза меньшим сечением фотоионизации $3d$ -уровней кобальта и их большей делокализацией по сравнению с $Ni3d$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и моделированием в приближении теории функционала плотности исследована электронная структура аддуктов бис-ацетилацетоната никеля и кобальта с фенантролином. Оценка теоретических зарядов показала, что перенос электронной плотности с нейтрального лиганда на бис-хелатный фрагмент не превышает 0,2 e . Увеличение положительного заряда на металле на 27—28 % и отрицательного на

атомах O и N на 11—15 % позволяет сделать вывод, что связывание нейтрального лиганда с бис- β -дикетонатом имеет ионную природу.

Подробно исследована электронная структура верхней валентной области (в пределах 5 эВ) в приближении ТФП аддукта. Совпадают закономерности в изменениях энергий МО схожего по распределению электронной плотности типа для всей валентной области и для остовных орбиталей, что подтверждается данными РФЭС.

Изменение поля лигандов при добавлении фенантролина перевело атом металла из низкоспинового состояния в высокоспиновое, что может повлиять на оптические и магнитные свойства и привело к появлению дипольного момента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственное задание, проект 16.5904.2017/БЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cauletti C., de Simone M., Stranges S., Piancastelli M.N., Adam M.-Y., Cirilli F., Ianniello A.* // J. Electron Spectr. Relat. Phen. – 1995. – **76**. – P. 277.
2. *Radon M., Srebro M., Broclawik E.* // J. Chem. Theory and Comput. – 2009. – **5**. – P. 1237.
3. *Zeller A., Herdtweck E., Strassner Th.* // Inorg. Chem. Commun. – 2004. – **7**. – P. 296.
4. *Miteva T., Romanova J., Ivanova A., Tadjer A., Baumgarten M.* // Europ. J. Inorg. Chem. – 2010. – **2010**, N 3. – P. 379.
5. *Novak I., Kovač B.* // J. Organometall. Chem. – 2007. – **692**. – P. 2299.
6. *Williams P.A., Jones A.C., Bickley J.F., Steiner A., Davies H.O., Leedham T.J., Impey S.A., Garcia J., Allen S., Rougier A., Blyr A.* // J. Mater. Chem. – 2001. – **11**. – P. 2329.
7. *Emmenegger F., Schlaepfer C.W., Stoeckli-Evans H., Piccand M., Piekarski H.* // Inorg. Chem. – 2001. – **40**. – P. 3884.
8. *Chassot P., Emmenegger F.* // Inorg. Chem. – 1996. – **35**. – P. 5931.
9. *Вовна В.И., Короченцев В.В., Комиссаров А.А., Львов И.Б.* // Хим. физика. – 2013. – **32**, № 6. – С. 10.
10. *Комиссаров А.А., Короченцев В.В., Вовна В.И.* // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 3. – С. 582.
11. *Vovna V.I., Korochentsev V.V., Komissarov A.A., L'vov I.B., Myshakina N.S.* // J. Mol. Struct. – 2015. – **1099**. – P. 579.
12. *Komissarov A.A., Korochentsev V.V., Vovna V.I.* // J. Mol. Struct. – 2016. – **1106**. – P. 227.
13. *Вовна В.И.* Электронная структура комплексов переходных металлов со фтор- и кислородосодержащими лигандами по фотоэлектронным данным. Дис. ... д-ра хим. наук. – Владивосток: ДВГУ, 1989.
14. *Грановский А.А.* [www.http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
15. *Liu S.-J., Song N.-N., Wang J.-X., Huang Y.-Q., Zhao Q., Liu X.-M., Suna S., Huang W.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – **13**. – P. 18497.
16. *Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Парыгина Г.К., Трубина С.В., Тарасенко О.А.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**. – С. 22.
17. *Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R.* // J. Chem. Phys. – 1994. – **100**. – P. 5829.
18. *Vovna V.I., Korochentsev V.V., Docenko A.A.* // Russ. J. Coord. Chem. – 2012. – **38**. – P. 36.
19. *Комиссаров А.А.* Электронная структура бис-хелатных комплексов 3d-металлов и их аддуктов по данным методов теории функционала плотности и фотоэлектронной спектроскопии. Дис. ... к-та физ.-мат. наук. – Владивосток: ДВФУ, 2016.
20. *Shahid M., Hamid M., Mazhar M., Azad Malik M., Raftery J.* // Acta Crystallogr. Section., Sect. E: Struct. Rep. Online. – 2010. – **66**. – P. m949.
21. *Wagner C.D., Gale L.H., Raymond R.H.* // Analyt. Chem. – 1979. – **51**. – P. 466.
22. *Tolman C.A., Riggs W.M., Linn W.J., King C.M., Wendt R.C.* // Inorg. Chem. – 1973. – **12**. – P. 2770.
23. *Григорьев А.Н., Хандаль В.Э., Мартыненко Л.И., Стицын В.И.* // Изв. АН. Сер. хим. – 1982. – **4**. – С. 792.