

УДК 539.194

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ИК СПЕКТРОВ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ДИФТОРИДА БОРА И ЕГО ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ**О.Б. Рябченко, Л.А. Куартон, И.В. Свистунова, В.И. Вовна***Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

E-mail: vovna.vi@dvfu.ru

*Статья поступила 29 декабря 2016 г.**С доработки — 18 января 2017 г.*

Исследованы инфракрасные спектры комплексов ацетилацетоната дифторида бора и его галогензамещенных производных $F_2B(aaX)$ ($X = H, Cl, Br, I$) в кристаллическом состоянии. На основании квантово-химических расчетов методом DFT/B3LYP в базисе 6-311G(d,p) выявлено влияние заместителя на геометрию и силовое поле молекул. Исходя из расчетов нормальных колебаний (НК) и распределения потенциальной энергии (РПЭ) выполнено детальное отнесение ИК полос поглощения. Наиболее чувствительные к природе заместителя полосы принадлежат колебаниям с преимущественным участием связей CC и CO кольца, а также некоторым низкочастотным нехарактеристическим НК с участием атома X . Межмолекулярные взаимодействия, в подтверждение данных РСА, оказывают наибольшее влияние на характеристические полосы фрагмента BF_2 в интервалах $1280—1220$ и $875—835\text{ см}^{-1}$; приведены соответствующие этим взаимодействиям последовательности частотных сдвигов ИК полос в ряду заместителей.

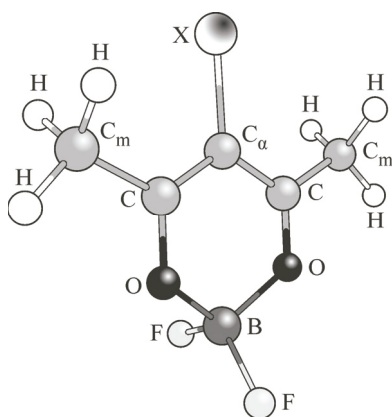
DOI: 10.15372/JSC20170604

Ключевые слова: галогензамещенные β -дикетонаты дифторида бора, ИК спектры, квантово-химические расчеты колебательных спектров, межмолекулярные взаимодействия в кристалле.

ВВЕДЕНИЕ

β -Дикетонатные комплексы бора находят применение в различных областях науки и производства благодаря ряду полезных свойств, среди которых способность многих производных комплексов бора к люминесценции [1, 2]. Эти соединения применяются в молекулярной электронике как обладающие нелинейными оптическими свойствами [3], двухфотонным поглощением [4]. Комплексы дифторида бора используются в качестве допирующих добавок к полимерам при получении фоточувствительных полимерных материалов [5, 6]. Связь между оптическими свойствами комплексов дифторида бора с ароматическими циклами и их электронным строением успешно исследуется методами фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химического моделирования [7—9]. В настоящее время показано, что светотрансформирующие свойства дикетонатов бора зависят не только от строения комплекса, но и от межмолекулярных взаимодействий (ММВ). Наличие в молекулах ацетилацетонатов дифторида бора гетероатома в α -заместителе приводит к возникновению подобных взаимодействий. При их исследовании важными являются методы колебательной спектроскопии, однако подробные описания инфракрасных (ИК) спектров α -замещенных дикетонатов немногочисленны [10].

В то время как комплексы, образованные β -дикетонатными ионами с металлами, широко исследованы методами колебательной спектроскопии [11—15], о β -дикетонатах дифторида бора

Рис. 1. Комплекс $F_2B(aaX)$ ($X = H, Cl, Br, I$)

имеется всего несколько работ, содержащих эмпирическое отнесение лишь некоторых из полос ИК спектра [16—18]. Если при интерпретации спектра опираться на данные по отнесению полос комплексов дикетонатов металлов, это может приводить к ошибкам, так как частоты и состав формы колебаний комплексов дифторидов бора с теми же лигандами могут существенно отличаться. Кроме того, естественное содержание двух изотопных модификаций бора усложняет спектр ввиду того, что многие нормальные колебания с участием как ^{11}B (80 %), так и ^{10}B (20 %) проявляются на спектрах со значительными изотопическими сдвигами.

Целью работы было установление влияния α -галогензаместителя на геометрию и силовое поле изолированного комплекса, а также подробное отнесение ИК полос на основании расчетов нормальных колебаний с тем, чтобы выявить полосы, чувствительные к природе заместителя и к внешним воздействиям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые комплексы (рис. 1) были получены по методикам работы [18]. Спектры поглощения зарегистрированы в диапазоне $4000\text{—}500\text{ см}^{-1}$ на ИК Фурье спектрометре Vertex 70, с разрешением 2 см^{-1} . Образцы готовили прессованием в таблетки с KBr.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

Квантово-химические расчеты проведены с использованием пакета программ Firefly 8.1.0 [18]. Для всех исследуемых комплексов выполнена оптимизация геометрии и проведен расчет нормальных колебаний методом DFT/B3LYP в базе 6-311G(d,p) (для атомов Br и I базисные функции заимствованы из [20]) и получено распределение потенциальной энергии по естественным координатам. Для всех комплексов была определена принадлежность к группе симметрии C_s . Плоскость симметрии проходит через атомы F, B, C_α , X перпендикулярно плоскости, образованной связями C—O. Для характеристики состава формы нормальных колебаний использовали набор из 45 независимых естественных колебательных координат (ЕКК). Визуализацию колебаний и построение симулированных спектров проводили с помощью программы ChemCraft 1.8 [21].

Учет ангармоничности выполняли простым масштабированием. В области ν_{CH} масштабировать множитель $k = 0,962$, в области $1850\text{—}1180\text{ см}^{-1}$ $k = 0,970$, в области $1180\text{—}500\text{ см}^{-1}$ $k = 0,985$, теоретические частоты ниже 500 см^{-1} не масштабировали.

Чтобы корректно моделировать спектры для наглядного сопоставления с экспериментальными, мы провели расчеты НК для комплексов разного изотопного состава по бору. Затем представили результирующий спектральный контур как сумму полос с интенсивностями, скорректированными пропорционально естественному содержанию изотопов. В ходе моделирования суммарного спектрального контура лоренцевыми кривыми полуширины полос задавались заведомо меньше экспериментальных ($9\text{ см}^{-1} < 20\text{—}30\text{ см}^{-1}$), чтобы сохранить тонкие детали структуры спектра. Разделение экспериментального контура на лоренцевы составляющие проводили с учетом результатов расчетов частот и интенсивностей, а также литературных данных [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанные геометрические параметры изолированных комплексов приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы при введении α -заместителя X меняются незначительно (в пре-

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные значения геометрических параметров и силовых постоянных

Связь	Длина связи, Å / Силовая постоянная, мдин·Å ⁻¹			
	F ₂ B(aaH)	F ₂ B(aaCl)	F ₂ B(aaBr)	F ₂ B(aaI)
BF	1,367 / 4,619	1,366 / 4,687	1,366 / 4,679	1,367 / 4,675
BF	1,360 / 4,867	1,356 / 4,963	1,356 / 4,963	1,356 / 4,951
BO	1,524 / 1,804	1,525 / 1,781	1,523 / 1,800	1,521 / 1,834
C _α C	1,394 / 5,753	1,401 / 5,438	1,402 / 5,378	1,405 / 5,272
C _α X	1,079 / 5,697	1,756 / 2,861	1,914 / 2,238	2,127 / 1,680
CO	1,286 / 7,391	1,285 / 7,377	1,285 / 7,336	1,286 / 7,306
CC _m	1,496 / 3,929	1,494 / 3,886	1,495 / 3,876	1,496 / 3,853
Угол	Валентный угол, град.			
FBF	115,34	115,79	115,75	115,68
FBO	107,99	107,97	108,01	108,09
FBO	108,47	108,67	108,70	108,74
OBO	108,38	107,49	107,37	107,20
BOC	123,30	123,16	123,25	123,48
CC _α C	118,90	119,89	119,71	119,05
CC _α X	120,50	119,95	120,05	120,40
C _α CO	122,06	120,67	120,66	120,92
C _α CC _m	122,73	123,20	123,71	124,14
Угол	Межплоскостной угол, град.			
(OBO)—(OCCO)	15,05	23,34	23,72	23,33
(CC _α C)—(OCCO)	3,30	6,38	6,51	6,40

делах 0—0,011 Å и 0,12—1,41° соответственно). Наибольшие изменения претерпевает длина связи C_αC и углы C_αCO, C_αCC_m.

Угол OBO уменьшается на 1,18°, а угол CC_αC увеличивается на 0,99° (оба изменения в пределах 1%). Углы изгиба плоскости кольца по линиям C...C и O...O в результате введения заместителя X увеличиваются, но мало меняются в ряду заместителей. Наибольшее изменение при замещении претерпевают двугранные углы изгибов кольца.

Силовая постоянная связи C_αC снижается на 7,8% по мере ее удлинения на 8,3% в ряду H, Cl, Br, I. Силовая постоянная связи CO уменьшается на 1%, а связи BO — увеличивается на 2,8% при практически неизменных длинах этих связей. В целом силовые постоянные связей более чувствительны к замещению и к природе заместителя, чем геометрические параметры. Из сравнения рассчитанных нами параметров с данными РСА [22, 23] следует, что влияние окружения на комплекс в кристалле приводит к увеличению длины связи CO и уменьшению длин остальных связей кольца.

Комплексы симметрии C_s имеют 45 нормальных колебаний, которые можно распределить по типам симметрии (ТС): Γ_{vib} = 25A' + 20A'', все они активны в ИК.

Рассчитанные и измеренные колебательные частоты, рассчитанные интенсивности НК (I_{теор}) и измеренные интегральные интенсивности (I_{эксп}) полос поглощения всех четырех комплексов представлены в табл. 2 и в таблице электронного приложения S.

Диапазон валентных колебаний C—H. Все НК являются высоко характеристичными (100% в РПЭ). В спектре незамещенного комплекса присутствует четыре слабых полосы, самая высокочастотная из которых при 3086 см⁻¹ принадлежит колебанию ν(C_αH). Остальные три

Т а б л и ц а 2

Отнесение полос в ИК спектрах комплексов с X = H, Br ($\nu_{\text{теор}}$ и $\nu_{\text{эксп}}$ — рассчитанные и измеренные частоты в см^{-1} ; $I_{\text{теор}}$ и $I_{\text{эксп}}$ — рассчитанные и экспериментальные интенсивности в % от максимальных)

F ₂ B(aaH)				Отнесение (РПЭ, %); ТС	F ₂ B(aaBr)				Отнесение (РПЭ, %); ТС	
$\nu_{\text{теор}}$	$I_{\text{теор}}$	$\nu_{\text{эксп}}$	$I_{\text{эксп}}$		$\nu_{\text{теор}}$	$I_{\text{теор}}$	$\nu_{\text{эксп}}$	$I_{\text{эксп}}$		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
		1614	20				1589	10		
1574	49	1579	59	$\nu\text{CO}(58), \nu\text{CC}_{\alpha}(20); A'$	1559	42	1557	37	$\nu\text{CO}(58), \nu\text{CC}_{\alpha}(14), \gamma\text{CH}_3(10); A'$	
							1522	17		
1538	100	1557	100	$\nu\text{CC}_{\gamma}(52), \delta\text{C}_{\alpha}\text{H}(20), \Delta(9); A''$	1466	93	1491	100	$\nu\text{CC}_{\alpha}(58), \nu\text{CC}_m(14), \Delta(10); A''$	
1450	1			$\delta\text{CH}_3(38), \delta\text{CH}_3(24), \nu\text{CO}(22),$ $\delta\text{C}_{\gamma}\text{H}(20); A''$	1442	10	1456	7	$\gamma\text{CH}_3(44), \delta\text{CH}_3(28),$ $\nu\text{CO}(16); A''$	
1441	8	1439	15							$\gamma\text{CH}_3(60),$ $\delta\text{CH}_3(26); A'$
1427	3	1423	11	$\gamma\text{CH}_3(68), \delta\text{CH}_3(24); A'$	1429	1			$\gamma\text{CH}_3(68), \delta\text{CH}_3(14); A'$	
1427	0			$\gamma\text{CH}_3(66), \delta\text{CH}_3(24); A''$	1428	5	1428	6	$\gamma\text{CH}_3(68), \delta\text{CH}_3(12); A''$	
					1412	14	1410	10	$\gamma\text{CH}_3(72), \delta\text{C}_{\gamma}\text{H}(16); A'$	
1396	39	1393	38	$\nu\text{CO}(38), \gamma\text{CH}_3(28), \nu\text{C}_{\alpha}\text{C}(16);$ A''	1373	4	1381	15	$\delta\text{CH}_3(68), \nu\text{CC}_m(16); A'$	
1368	0	1378	11		$\delta\text{CH}_3(74), \nu\text{CC}_m(9); A'$	1368	19	1358	12	$\nu\text{CO}(58), \gamma\text{CH}_3(32); A''$
1361	11	1359	22		$\delta\text{CH}_3(80); A''$	1357	0	1347	13	$\delta\text{CH}_3(94); A''$
1313	0	1339	3	$\nu\text{CC}_{\alpha}(28), \nu\text{CC}_m(24), \Delta(14),$ $\nu\text{CO}(8); A'$	1322	1	1329	6	$\nu\text{CC}_{\alpha}(28), \nu\text{CC}_m(20),$ $\delta\text{CH}_3(16), \Delta(9), \nu\text{CO}(8); A'$	
i 1279 1233	52	i 1228	17	$\nu\text{BF}(86), \Gamma(9); A'$	i 1273 1228	55	i 1219	34	$\nu\text{BF}(85), \Gamma(9); A'$	
		1168					1173			
		i 1200 1147					i 1208 1158			
1189	1	н.о.		$\delta\text{C}_{\gamma}\text{H}(62), \nu\text{CO}(16),$ $\nu\text{CC}_m(10); A''$						
i 1103 1078	73	i 1119	28	$\nu\text{BF}(24), \nu\text{BO}(16),$ $\nu\text{CO}(12), \Delta(10),$ $\nu\text{CC}_m(6); A'$	i 1099 1075	100	i 1118	26	$\nu\text{BF}(24), \Delta(15), \nu\text{CO}(12),$ $\nu\text{BO}(12), \nu\text{CC}_m(8); A'$	
		1088					1092			
		i 1104 1073					i 1107 1078			
1046	0	1058	13	$\delta\text{CH}_3(62), \Gamma(14); A''$ $\delta\text{CH}_3(58), \Gamma(19); A'$ $\delta\text{C}_m\text{H}(68), \nu\text{CC}_{\alpha}(6),$ $\delta\text{C}_{\alpha}\text{H}(5); A''$	1038	3	1044	7	$\delta\text{CH}_3(60), \gamma\text{CH}_3(10); A''$	
1036	3	1048	3		1036	0			$\delta\text{CH}_3(42), \gamma\text{CH}_3(14), \Gamma(25),$	
1027	1	1013	15		1036	0			$\nu\text{BF}(12); A'$ $\delta\text{C}_m\text{H}(70), \nu\text{CC}_{\alpha}(6); A''$	
i 1036 1027	25	i 1023 1013	16	$\nu\text{BF}(39), \delta\text{CH}_3(32),$ $\nu\text{CC}_m(8); A'$	1036 1031	9 13	1033 1016	12 12	$\nu\text{BF}(27), \delta\text{CH}_3(20), \Delta(12),$ $\nu\text{C}_{\alpha}\text{Br}(7); A'$	
975	4	996	10	$\Delta(35), \gamma\text{CH}_3(12),$ $\nu\text{CC}_{\alpha}(20), \nu\text{BF}(8); A'$	1007	8	1005	29	$\gamma\text{CH}_3(76), \nu\text{BF}(8),$ $\nu\text{CC}_{\alpha}(8); A'$	
951	0	953	13	$\nu\text{CC}_m(64), \nu\text{CC}_{\alpha}(16),$ $\nu\text{CO}(12); A''$	934	1	944	10	$\nu\text{CC}_m(62), \nu\text{CO}(14); A''$	
788	3	812	8	$\gamma\text{C}_{\alpha}\text{H}(98); A'$	769	1	794	0	$\nu\text{BO}(42), \nu\text{CC}_m(16), \Delta(22); A'$	
i 780 758	5	i 867 842	1	$\nu\text{BO}(58), \Delta(14),$ $\gamma\text{BF}_2(8); A''$	i 779 759	5	i 860 837	1	$\nu\text{BO}(58), \Delta(15), \gamma\text{BF}_2(6); A''$	
747	5	780	1	$\nu\text{BO}(42), \nu\text{CC}_m(16),$ $\Delta(23); A'$	656	1	653	4	$\Gamma(78), \tau\text{C}-\text{CH}_3(12); A'$	
676	1	666	1	$\Gamma(80), \tau\text{C}-\text{CH}_3(12); A'$	658	1	656	1	$\Gamma(75), \tau\text{C}-\text{CH}_3(13); A'$	

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ⁱ 607 603	3	ⁱ 620 616	1	$\nu\text{BF}_2(23), \delta\text{BF}_2(22),$ $\Delta(17), \nu\text{BO}(16), \nu\text{CC}_m(14); A'$	ⁱ 611 607	3	ⁱ 625 621	2	$\Delta(23), \nu\text{BF}_2(23), \delta\text{BF}_2(22),$ $\nu\text{BO}(14), \nu\text{CC}_m(12); A'$
558	0	558	0	$\Gamma(68), \gamma\text{BF}_2(7); A''$	ⁱ 560 555	0	ⁱ 567 560	1	$\Gamma(53), \gamma\text{BF}_2(38); A''$
ⁱ 532 526	0	ⁱ 547 541	1	$\Delta(45), \gamma\text{BF}_2(45); A''$	540	0	539	1	$\Gamma(62), \gamma\text{BF}_2(26); A''$
497	0	515	0	$\Delta(44), \nu\text{CC}_\alpha(14), \nu\text{CC}_m(16); A'$	518	1	523	1	$\Delta(32), \nu\text{CC}_\alpha(20),$ $\nu\text{C}_\alpha\text{Br}(13), \nu\text{CC}_m(10); A'$
482	0			$\Gamma(65), \tau\text{BF}_2(20), \nu\text{BF}(11); A'$	482	0			$\Gamma(54), \tau\text{BF}_2(11), \nu\text{BF}(9); A'$
455	0			$\Delta(74), \nu\text{BO}(12); A''$	474	0			$\Delta(70), \nu\text{BO}(10); A''$
346	0			$\gamma\text{BF}_2(77), \Gamma(10); A''$	413	0			$\Gamma(36), \nu\text{C}_\alpha\text{Br}(30), \delta\text{BF}_2(10); A'$
327	0			$\Gamma(64), \delta\text{BF}_2(21); A'$	356	0			$\Gamma(24), \gamma\text{BF}_2(41), \nu\text{BO}(10); A''$
290	0			$\Gamma(50), \gamma\text{BF}_2(27), \nu\text{BO}(22); A''$	295	0			$\Delta(66), \nu\text{BO}(14), \delta\text{BF}_2(8); A'$
271	0			$\Delta(72), \nu\text{BO}(10); A'$	289	0			$\Gamma(41), \gamma\text{BF}_2(34), \nu\text{BO}(18); A''$
					236	0			$\Delta(56), \nu\text{C}_\alpha\text{Br}(33); A'$
					233	0			$\gamma\text{C}_\alpha\text{Br}(52), \Gamma(39); A'$
					196	0			$\delta\text{C}_\alpha\text{Br}(81), \Delta(10); A''$
165	0			$\Gamma(91); A'$	141	0			$\tau\text{C}-\text{CH}_3(60), \Gamma(33); A''$
132	0			$\Gamma(95); A'$	129	0			$\tau\text{C}-\text{CH}_3(88); A'$
98	0			$\tau\text{C}-\text{CH}_3(86), \Gamma(11); A''$	123	0			$\Gamma(57), \tau\text{C}-\text{CH}_3(30); A''$
92	0			$\Gamma(90); A'$	116	0			$\Gamma(43), \nu\text{C}_\alpha\text{Br}(23), \tau\text{BF}_2(11); A'$
33	0			$\tau\text{BF}_2(86), \Gamma(14); A'$	29	0			$\tau\text{BF}_2(52), \Gamma(27), \nu\text{C}_\alpha\text{Br}(13); A'$

ⁱ — индексы в парах частот, выделенных жирным шрифтом, относятся к комплексам с ¹⁰B, частоты без индексов в этих парах относятся к комплексам с ¹¹B.

Символические обозначения типов групповых атомных смещений, составляющих НК: ν — валентные колебания; δ — плоские деформационные колебания; γ — неплоские деформационные колебания; Δ — плоские колебания кольца; Γ — неплоские колебания кольца; τ — торсионные колебания; н.о. — не определено.

Относительные экспериментальные интенсивности получены в результате разложения полос. Значения экспериментальных интенсивностей в области 900—500 cm^{-1} , меньшие 0,5 % округлены до нуля, хотя были измерены с более высокой точностью.

полосы валентных колебаний метильных групп наблюдаются в спектрах всех четырех комплексов в интервале между 3030 и 2927 cm^{-1} , при почти неизменных частотах. Эти полосы как нечувствительные к природе α -заместителя не включены в табл. 2 и S.

Обзорные экспериментальные и теоретические спектры комплексов в диапазоне 1750—500 cm^{-1} представлены на рис. 2.

Диапазон 1750—1300 cm^{-1} . Две самые сильные полосы этого диапазона, лежащие между 1580 и 1480 cm^{-1} , принадлежат двум смешанным НК хелатного кольца с преимущественным участием связей CO (58—60 %) в первом и CC_α (48—58 %) во втором колебании. Частоты максимумов этих полос симметричного $\nu(\text{CO})$ и антисимметричного $\nu(\text{CC}_\alpha)$ колебаний снижаются в последовательности $X = \text{H} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ по мере утяжеления заместителя X и уменьшения величин силовых постоянных f обеих этих связей ($f_{\text{CO}}: 7,391 \rightarrow 7,377 \rightarrow 7,336 \rightarrow 7,306$; $f_{\text{CC}_\alpha}: 5,753 \rightarrow 5,438 \rightarrow 5,378 \rightarrow 5,272$ мдин/Å).

В спектре незамещенного комплекса (рис. 3) разность экспериментальных частот $\nu(\text{CO}) - \nu(\text{CC}_\alpha)$ этих двух полос (см. табл. 2) равна 22 cm^{-1} — при измеренных их полуширинах более

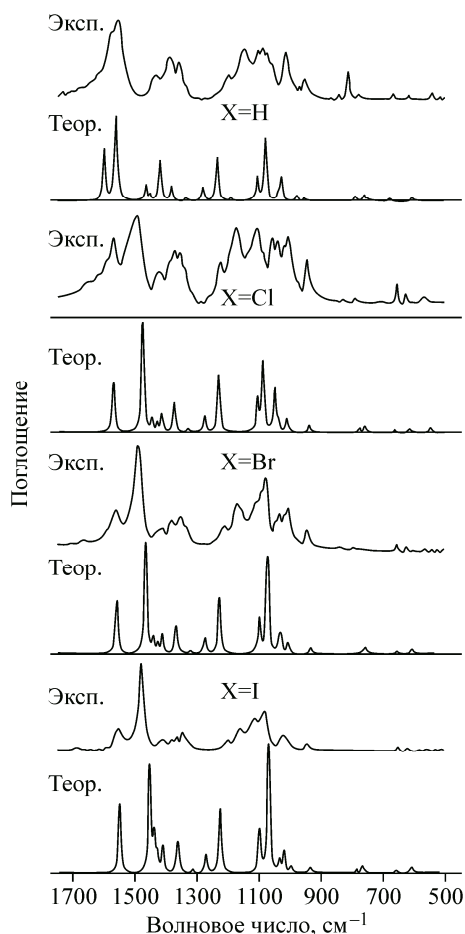


Рис. 2. Обзорные спектры комплексов $F_2V(aaX)$ в диапазоне $1750-500\text{ см}^{-1}$

30 см^{-1} , вследствие чего эти две полосы не проявляются раздельно. Как видно из табл. 2 и S и рис. 2, аналогичные разности для остальных соединений превышают значения полуширин отдельных полос, и поэтому в спектрах галогензамещенных комплексов оба максимума наблюдаются по отдельности. Все экспериментальные разности меньше расчетных. Это может быть связано с чувствительностью фрагментов, определяющих формы данных НК, к воздействию внешнего окружения в кристалле.

В области $1440-1300\text{ см}^{-1}$ в экспериментальных обзорных спектрах всех четырех комплексов различимы три максимума. При разделении экспериментального контура под ним выявлено шесть-семь полос. В этом диапазоне проявляется столько же нормальных колебаний (со случаями совпадения частот), отвечающих движениям метильных групп и некоторых связей хелатного кольца. Одна из полос ($1378-1358\text{ см}^{-1}$) отвечает антисимметричному нормальному колебанию с большим вкладом связи CO.

Несмотря на то, что порядок следования рассматриваемых полос колебаний с участием связей CO и CC_α в спектрах комплексов $Cr(aaCl)_3$ и $Cr(aaBr)_3$ [10] совпадает с тем, что получен в настоящей работе, их положения отличаются.

В спектрах всех комплексов имеется несколько менее интенсивных полос с высокочастотной стороны от полосы $\nu(CO) A'$ и, кроме того, в спектрах замещенных комплексов — одна полоса с низкочастотной стороны от нее, которые отсутствуют в теоретических спектрах; возможно, они обусловлены составными частотами и/или резонансом Ферми.

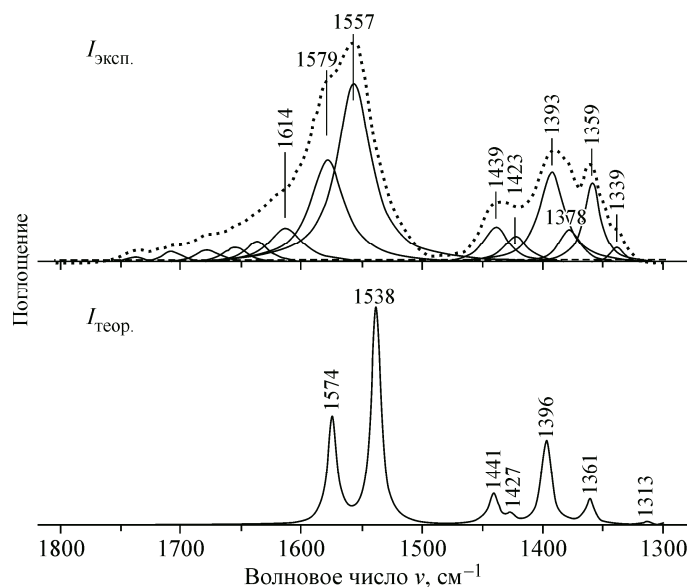


Рис. 3. Компоненты экспериментального ИК спектра (вверху) и теоретический спектр (внизу) комплекса $F_2V(aaH)$ в диапазоне $1800-1300\text{ см}^{-1}$

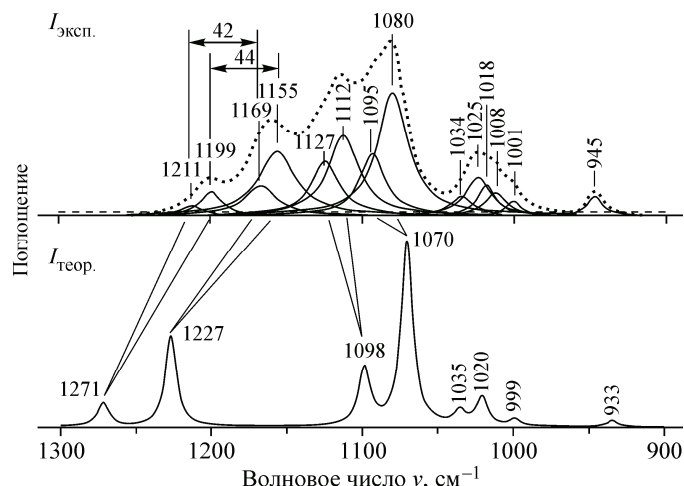


Рис. 4. Компоненты экспериментального ИК спектра (вверху) и симулированный теоретический спектр (внизу) комплекса $F_2V(aaI)$ в диапазоне $1300\text{—}900\text{ см}^{-1}$

Диапазон $1300\text{—}900\text{ см}^{-1}$. В этом диапазоне, согласно расчетам, все рассматриваемые комплексы имеют характеристическое колебание с преимущественным участием группы BF_2 с частотами в интервалах $1279\text{—}1271\text{ см}^{-1}$ ($^{10}BF_2$) и $1233\text{—}1227\text{ см}^{-1}$ ($^{11}BF_2$). Ранее в работе [17] отнесение соответствующей ИК полосы было доказано авторами с помощью ^{10}B -изотопного обогащения. Для ряда комплексов, включая $F_2V(aaH)$, они наблюдали два максимума поглощения (для $^{10}BF_2$ и $^{11}BF_2$) с низкочастотным сдвигом в $45\text{—}55\text{ см}^{-1}$ при переходе от растворов в CS_2 к кристаллам. Наш анализ составляющих под измеренным спектральным контуром показал, что одному этому колебанию соответствует не одна, а две пары полос групп BF_2 , лежащих при частотах ниже рассчитанных. На рис. 4 приведен пример спектра поглощения комплекса $F_2V(aaI)$ с разделением полос в этом диапазоне.

Понижение частоты авторы работы [17] объяснили искажающим влиянием кристаллической решетки на группу BF_2 , мы же обнаружили более тонкие детали спектральных проявлений этого взаимодействия.

В работе [23] методом РСА было показано, что в кристаллическом состоянии у Cl- и Br-замещенных комплексов два атома фтора каждого комплекса участвуют в разных межмолекулярных взаимодействиях (рис. 5): аксиальный атом F^a связан с атомом углерода вышележащего комплекса, а экваториальный атом F^e образует мостик с атомом X, принадлежащим следующему комплексу этой же горизонтальной цепочки внутри кристалла.

Мы обнаружили в спектрах проявление обоих взаимодействий. В результате этих ММВ, по нашим данным, исходное нормальное колебание не только испытывает низкочастотный сдвиг, но и расщепляется на две компоненты. На рис. 4 для полос рассматриваемого характеристиче-

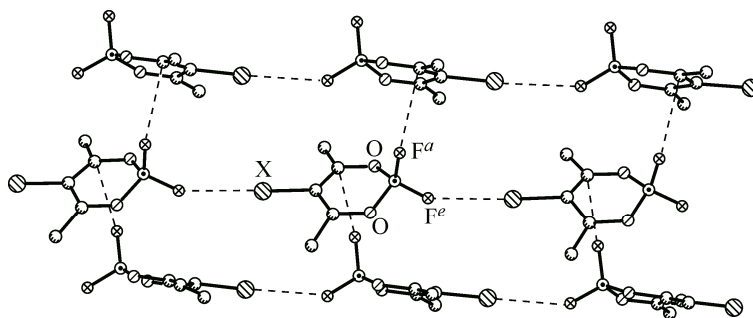


Рис. 5. Расположение хелатных колец в кристалле на примере комплекса $F_2V(aaBr)$, согласно [23]

ского колебания $F_2V(aaI)$ показаны разности частот изотопных компонент, хорошо совпадающие с теоретическими (46 см^{-1}).

Низкочастотная пара изотопных полос ($^{i}1199$ и 1155 см^{-1}) отвечает большему сдвигу в 72 см^{-1} по отношению к рассчитанным частотам НК изолированного комплекса $^{i}1271$ и 1227 см^{-1} (более сильное ММВ), в то время как пара высокочастотных компонент ($^{i}1211$ и 1169 см^{-1}), испытавшая меньший сдвиг в $\sim 58 \text{ см}^{-1}$, обусловлена более слабым межмолекулярным воздействием.

Сравнительный анализ межмолекулярных расстояний в работе [23] позволяет заключить, что экваториальное взаимодействие $F^e \dots X$ сильнее, чем аксиальное $F^a \dots C$ (см. рис. 5).

Хотя данные РСА о геометрических параметрах кристаллов I-замещенного комплекса в литературе отсутствуют, его ИК спектр в этой области качественно очень похож на спектры остальных трех комплексов, поэтому резонно полагать, что свойства ММВ аналогичны в данном ряду всех четырех соединений.

Отсюда следует, что величина меньшего низкочастотного сдвига данного колебания отвечает более слабой связи между соседними молекулярными слоями в кристалле, а больший сдвиг является характеристикой более сильного "горизонтального" ММВ между звеньями в цепочке одного слоя. Из табл. 2 и S следует, что сила ММВ убывает в ряду: $F_2V(aaH) > F_2V(aaI) > F_2V(aaBr) > F_2V(aaCl)$.

Исходный комплекс $VF_2(aaH)$ имеет в этой области в значительной степени локализованное (62 % РПЭ) деформационное плоское колебание $\delta C_\alpha H$ с теоретической частотой 1189 см^{-1} . Полоса этого НК, которая в кристаллическом состоянии должна быть смещена под действием ММВ, по-видимому, накладывается на одну из компонент под сложным контуром так, что не представляется возможным определить ее положение в экспериментальном спектре без привлечения дополнительных данных. Даже замещение α -водорода дейтерием в работе [17] не позволило обнаружить эту полосу в экспериментальном спектре.

Следующий участок спектра ($1154\text{—}1073 \text{ см}^{-1}$) у всех комплексов также содержит под экспериментальным контуром четыре полосы, в то время как расчеты дают всего одно нормальное колебание. Оно происходит с участием группы VF_2 , но на этот раз не является характеристическим (см. табл. 2 и S). При разделении полос (пример для $F_2V(aaI)$ на рис. 4) с учетом рассчитанного изотопического сдвига в 33 см^{-1} под контуром обнаружили две пары полос с разностью частот $30\text{—}33 \text{ см}^{-1}$ в каждой паре. Положения одной из этих пар полос сдвинуты по отношению к расчетным в сторону высоких частот примерно на 27 см^{-1} , а второй пары — в среднем на 12 см^{-1} . Качественно эта закономерность имеет место для всех четырех соединений. Расщепление и сдвиг, возможно, происходят из-за двух типов ММВ, в которых непосредственно участвуют как минимум четыре атома от каждого комплекса, однако чувствительность этого нехарактеристического НК к ММВ значительно ниже, чем характеристического колебания с участием группы VF_2 . По-видимому, эта низкая чувствительность к ММВ связана с тем, что в состав формы этого колебания входят как валентные, так и деформационные ЕКК, чьи отклики на ММВ могут частично или полностью компенсироваться в результирующем изменении частоты колебания, а следовательно, в величине смещения максимума полосы в ИК спектре. Не исключено присутствие в этом интервале дополнительных полос, обусловленных эффектами ангармоничности.

Стоит отметить, что α -галогензамещенные комплексы хрома вообще не имеют полос в диапазоне $1280\text{—}1100 \text{ см}^{-1}$ [10].

Низкочастотная часть (до 980 см^{-1}) рассматриваемой области содержит полосы, принадлежащие деформационным колебаниям с участием метильных групп и хелатного кольца, с вовлечением в некоторые из них валентных смещений связи $C_\alpha X$ и смешанных движений группы VF_2 , причем присутствие атома бора подразумевает изотопическое расщепление соответствующих полос. Однако некоторые полосы НК с участием атома ^{10}B не определяются в связи с низкими интенсивностями, малым изотопическим расщеплением ($\Delta_i \leq 8 \text{ см}^{-1}$) и обилием компонент под сложным контуром, поэтому они не приведены в таблицах.

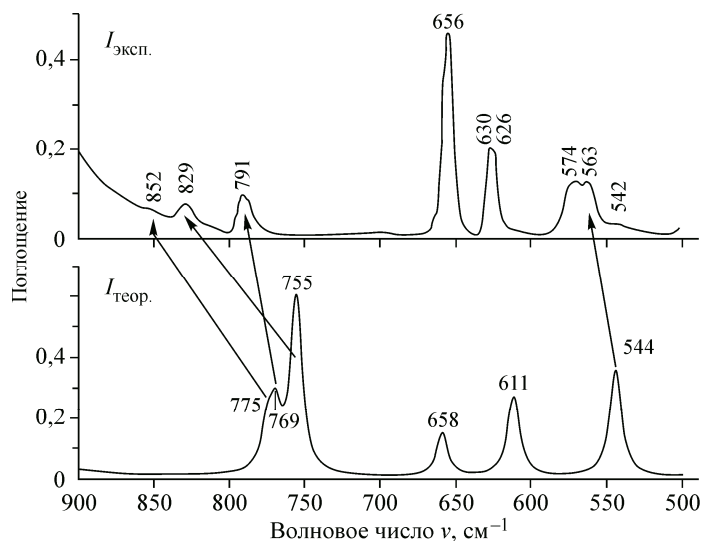


Рис. 6. Экспериментальный ИК спектр (вверху) и смоделированный теоретический спектр (внизу) комплекса $F_2B(aaCl)$ в диапазоне $900\text{—}500\text{ см}^{-1}$

Самая низкочастотная компонента рассматриваемой группы полос — в узком интервале $1005\text{—}996\text{ см}^{-1}$ — в спектрах всех комплексов соответствует смешанному НК, слабо чувствительному к природе заместителя.

Изолированная полоса в интервале $953\text{—}944\text{ см}^{-1}$ в спектрах всех комплексов обусловлена валентными движениями связей кольца.

Диапазон $900\text{—}500\text{ см}^{-1}$. В этой области единственный из всех комплексов $F_2B(aaH)$ имеет характеристическое неплоское деформационное колебание $\gamma C_\alpha H$ с частотой 788 см^{-1} , которое проявляется на спектре полосой при 812 см^{-1} .

На рис. 6 показаны характерные для галогензамещенных комплексов экспериментальный и рассчитанный спектры на примере комплекса $F_2B(aaCl)$ в этом диапазоне.

Два нормальных колебания в интервале $786\text{—}755\text{ см}^{-1}$ для всех комплексов происходят в основном с участием связи BO и кольца. Одно из них — антисимметричное — имеет значительный изотопический сдвиг ($19\text{—}21\text{ см}^{-1}$). Отнесение полос этого колебания доказано в работе [17] с помощью изотопного обогащения ^{10}B , где для незамещенного комплекса зарегистрированы максимумы при 865 (^{10}B) и 842 (^{11}B) см^{-1} — по нашим данным 867 и 842 см^{-1} (см. табл. 1). На рис. 6 у комплекса $F_2B(aaCl)$ полосы этого НК расположены при 852 и 829 см^{-1} . На спектре всех комплексов изотопическая пара полос симметричного колебания наблюдается при волновых числах примерно на 80 см^{-1} выше расчетных. Порядок убывания абсолютных численных значений величин этого сдвига в ряду заместителей X ($F_2B(aaH) \geq F_2B(aaI) > F_2B(aaBr) > F_2B(aaCl)$) коррелирует с последовательностью низкочастотных сдвигов полос νBF . Таким образом, сопоставление описанного выше поведения этих полос с поведением полос колебания νBF позволяет предположить, что этот высокочастотный сдвиг также обусловлен межмолекулярными взаимодействиями в кристалле. Второе из этих колебаний, симметричное, проявляется в случае хлорзамещенного комплекса при 791 см^{-1} , его рассчитанный изотопический сдвиг порядка 1 см^{-1} .

Изолированная полоса в интервале $666\text{—}652\text{ см}^{-1}$ в спектрах всех комплексов обусловлена неплоскими вибрациями кольца и крутильными движениями групп CH_3 .

Под контуром полосы $630\text{—}616\text{ см}^{-1}$ удалось выделить изотопические компоненты с расщеплением $\Delta_i = 4\text{ см}^{-1}$, что согласуется с расчетной разностью для нормального колебания с участием атома бора и хелатного кольца. Вероятно, из-за сложности состава формы этого НК положение этой полосы слабо чувствительно к ММВ. Ее отнесение согласуется с приведенным в работе [17].

В интервале 574—514 см⁻¹ присутствуют три нормальных колебания, два из которых антисимметричные и одно симметричное. Для замещенных комплексов в состав последнего НК входит валентная координата C_αX, так что волновое число соответствующей полосы снижается в ряду X = Cl, Br, I. Два антисимметричных колебания происходят с участием кольца и группы BF₂.

Диапазон ниже 500 см⁻¹. Табл. 2 и S включают, за отсутствием экспериментальных данных, только результаты расчетов НК. В интервале 500—165 см⁻¹ проявляются деформационные колебания кольца, групп BF₂, а также валентные и деформационные колебания с участием ВО. Здесь же имеется несколько НК кольца со значительными вкладами ЕКК с участием заместителя. К составу формы колебаний с волновыми числами ниже 165 см⁻¹ примешиваются крутильные движения групп CH₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ составляющих сложного спектрального контура комплексов F₂B(aaX) (X = H, Cl, Br, I) с хорошим совпадением экспериментальных и рассчитанных частот для комплексов разного изотопного состава, что позволило выполнить детальное отнесение ИК полос. Обнаружены и проанализированы некоторые спектральные закономерности колебаний с участием связей СО и СС в высокочастотной области, коррелирующие с рентгеноструктурными данными. Выделены характеристические и нехарактеристические колебания, обладающие различной чувствительностью к природе гало-заместителя и ММВ в кристалле. Количественно оценены спектральные проявления двух типов обнаруженных ранее методом РСА межмолекулярных взаимодействий — по полосам характеристических валентных колебаний с участием групп BF₂, которые испытывают расщепление и низкочастотный сдвиг. Обсуждено поведение полос нехарактеристических колебаний под действием ММВ. Полученные результаты имеют ценность для дальнейшего изучения более сложных β-дикетонатных комплексов дифторида бора с привлечением методов колебательной спектроскопии.

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

Авторы благодарны П.Н. Рябченко за содействие и Е.И. Войт за ценные консультации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sakai A., Tanaka M., Ohta E., Yoshimoto Y., Mizuno K., Ikeda H. // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – **53**. – P. 4138 – 4141.
2. Bukvetskii B.V., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Yu. // *J. Struct. Chem.* – 2012. – **53**, N 1. – P. 73 – 81.
3. Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Nagorny I.G., Pavlov A.N. // *Opt. Spectr.* – 2013. – **114**, N 4. – P. 568 – 569.
4. Zojer E., Wenseleers W., Halik M. et al. // *Chem. Phys. Chem.* – 2004. – **5**, N 7. – P. 982.
5. Gerasov A.O., Shandura M.P., Kovtun Yu.P. // *Dyes and Pigments.* – 2008. – **77**. – P. 598 – 607.
6. Kulchin Yu.N., Vitrik O.B., Zhizhchenko A.Yu., Mirochnik A.G., Fedorenko E.V. // *Opt. Spectr.* – 2012. – **112**, N 4. – P. 514 – 518.
7. Vovna V.I., Tikhonov S.A., Kazachek M.V., Lvov I.B., Korochentsev V.V., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. // *J. Electron Spectr. Related Phenom.* – 2013. – **189**. – P. 116 – 121.
8. Vovna V.I., Kazachek M.V., Lvov I.B. // *Opt. Spectr.* – 2012. – **112**, N 4. – P. 497 – 505.
9. Tikhonov S.A., Vovna V.I., Gelfand N.A., Osmushko I.S., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. // *J. Phys. Chem. A.* – 2016. – **120**. – P. 7361 – 7369.
10. Dolati F., Tayyari F., Vakili M., Ebrahimi A. // *J. Mol. Struct.* – 2016. – **1103**. – P. 1 – 8.
11. Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* – New York, London: John Wiley & Sons, 1963.
12. Tayyari S.F., Rahemib H., Nekoei A.R., Zahedi-Tabrizi M., Wang Y.A. // *Spectrochim. Acta A.* – 2007. – **66**. – P. 394 – 404.
13. Diaz-Acosta I., Baker J., Cordes W., Pulay P. // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – **105**. – P. 238.

14. *Tayyari S.F., Bakhshi T., Mahdizadeh S.J., Mehrani S., Sammelson R.E.* // J. Mol. Struct. – 2009. – **938**. – P. 76 – 81.
15. *Slabzhennikov S.N., Ryabchenko O.B., Kuarton L.A.* // Russ. J. Coord. Chem. – 2008. – **34**, N 7. – P. 551 – 553.
16. *Brown N.M.D., Bladon P.* // J. Chem. Soc. A. – 1969. – N 3. – P. 526 – 532.
17. *Kopteva T.S., Medvedeva V.G., Rodionov A.N., Ruchyova N.I., Skoldinov A.P., Shigorin D.N.* // Zh. Obs. Khim. (Rus.). – 1978. – **48**. – P. 1587 – 1590.
18. *Svistunova I.V., Fedorenko E.V.* // Russ. J. Gen. Chem. – 2008. – **78**, N 8. – P. 1515 – 1523.
19. *Granovsky A.A.* Firefly version 8.1.0, [http:// classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
20. Basis Set Exchange: [https:// bse.pnl.gov/bse/portal](https://bse.pnl.gov/bse/portal).
21. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* Chemcraft graphical program for visualization of computed results, [http:// www.chemcraftprog.com](http://www.chemcraftprog.com).
22. *Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V., Zhikhareva P.A., Karasev V.E.* // Russ. J. Gen. Chem. – 2002. – **72**. – P. 737 – 740.
23. *Svistunova I.V., Gerasimenko A.V., Korochentsev V.V., Shapkin N.P., Vovna V.I.* // J. Struct. Chem. – 2012. – **53**, N 6. – P. 1105 – 1110.