

УДК 539.194

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ β -ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ.
НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ
 $Y(MDA)_3$ И $La(MDA)_3$**

© 2007 В.В. Слизнев*, С.Б. Лапшина

*Ивановский государственный химико-технологический университет**Статья поступила 11 апреля 2006 г.*

Неэмпирическим методом Хартри—Фока, а также с учетом корреляции электронов по теории возмущений Меллера—Плессе 2-го порядка с использованием эффективных псевдопотенциалов для описания атомных остовов и двухэкспонентных валентных базисов, дополненных поляризационными функциями, исследовано строение трис-комплексов иттрия и лантана с малоновым диальдегидом ($MDA = C_3O_2H_3$). Для каждой молекулы рассмотрены три наиболее вероятные геометрические конфигурации ядер симметрии D_3 , D_{3h} и C_{2v} . Минимуму на поверхности потенциальной энергии отвечает структура симметрии D_3 . Конфигурации симметрии D_{3h} и C_{2v} соответствуют переходным состояниям на пути двух энергетически наиболее выгодных внутримолекулярных перегруппировок. С привлечением результатов ранее проведенных нами расчетов для молекулы $Sc(MDA)_3$ проанализированы закономерности изменения величин молекулярных параметров в ряду $Sc(MDA)_3 \rightarrow Y(MDA)_3 \rightarrow La(MDA)_3$. Проведено сопоставление теоретических и имеющихся в литературе экспериментальных структурных и спектральных данных.

Ключевые слова: квантовая химия, неэмпирические расчеты, геометрическое строение, колебательные спектры, внутримолекулярные перегруппировки, β -дикетонаты, переходные металлы.

Геометрическая структура ряда трис-комплексов β -дикетонатов элементов IIIВ подгруппы изучена методом газовой электронографии в работах [1—4]. Результаты проведенных исследований показали, что наилучшим образом с экспериментальными данными согласуется равновесная конфигурация симметрии D_3 ($Sc(AA)_3$ [1], $Sc(THD)_3$ [2], $La(THD)_3$ [4], где AA — ацетилацетон; THD — дипивалоилметан) и C_3 ($Y(THD)_3$ [3]).

Авторами [5] были получены спектры КР комплексов $Y(THD)_3$, растворенных в четыреххлористом углероде, бензоле и ацетоне. ИК и КР спектры молекул $La(THD)_3$, запрессованных в таблетки из KBr и полиэтилена, приведены в работе [6]. Интерпретация наблюдаемых колебательных спектров молекул $Y(THD)_3$ была проведена в рамках приближенных моделей силового поля.

Данная работа выполнена в продолжение наших исследований [7, 8], в которых с использованием неэмпирических методов Хартри—Фока и теории возмущений Меллера—Плессе 2-го порядка были вычислены геометрические параметры, силовые постоянные и колебательные спектры бис- и трис-комплексов скандия с малоновым диальдегидом.

Целью настоящей работы является систематическое исследование геометрического строения, силовых полей, колебательных спектров и возможных механизмов внутримолекулярных перегруппировок трис-комплексов $Y(MDA)_3$ и $La(MDA)_3$. Результаты данной работы в сочета-

* E-mail: sliznev@isuct.ru

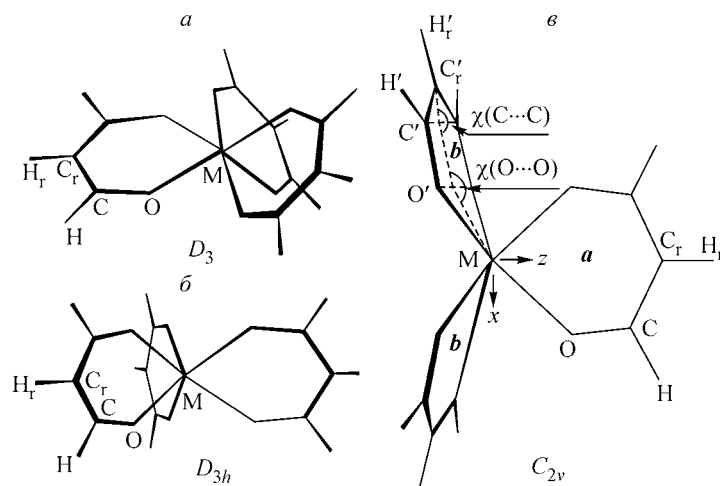


Рис. 1. Рассмотренные геометрические конфигурации ядер комплексов $M(MDA)_3$

нии с полученными нами ранее данными для молекулы $Sc(MDA)_3$ [7, 8] позволяют выявить ряд закономерностей изменения величин молекулярных параметров в ряду $Sc(MDA)_3 \rightarrow Y(MDA)_3 \rightarrow La(MDA)_3$. Полученные данные могут быть полезны для выяснения особенностей строения и образования химической связи β -дикетонатов переходных металлов IIIВ группы периодической системы элементов, а также для интерпретации имеющихся экспериментальных данных.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Все расчеты проведены по версии PC GAMESS [9] программы GAMESS [10] с использованием ограниченного метода Хартри—Фока (RHF) и с учетом корреляции электронов по теории возмущений Меллера—Плессе 2-го порядка (MP2). В состав атомных остовов, описанных при помощи эффективных потенциалов (на атомах Y, La — релятивистский) [11—13], были включены электроны на орбиталях $1s^2$ (C, O, Y, La), $2s^2, 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}$ (Y, La) и $4s^2 4p^6 4d^{10}$ (La). Валентные базисы ($\xi_s = \xi_p$) на атомах C, O (31G), $(8s 8p 5d) \rightarrow [4s 4p 3d] — Y$; $(9s 9p 5d) \rightarrow [4s 4p 3d] — La$ взяты из работ [11—13], а базис на атоме H (31G) — из [14]. Во всех расчетах базисы на атомах C, O и H были дополнены поляризационными d - и p -функциями [15] с экспонентами $\xi_d = 0,8$ (C, O) и $\xi_p = 1,1$ (H). Базисы на атомах Y и La были дополнены поляризационными функциями f -типа: $(2f) \rightarrow [2f] — Y$ [16] и $(5f) \rightarrow [3f] — La$ [17].

Для молекул $Y(MDA)_3$ и $La(MDA)_3$ были рассмотрены конфигурации симметрии D_3, D_{3h} и C_{2v} (рис. 1). Оптимизация геометрических параметров проведена градиентным методом, реализованным в программе GAMESS. Величины силовых постоянных получены численным дифференцированием значений градиентов полной энергии по координатам симметрии. Градиенты по координатам симметрии были найдены преобразованием аналитически вычисленных в программе GAMESS значений градиентов полной энергии по декартовым координатам атомов. Преобразование градиентов, расчет силовых постоянных и колебательного спектра в гармоническом приближении проведены при помощи программы ANOCOR [7].

Расчет значений порядка связи выполнен в соответствии с работами Майера (см. [18] и ссылки в ней). Результаты расчетов представлены в табл. 1—3 и 6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

Учет корреляции электронов приводит (см. табл. 1) к уменьшению расчетного расстояния M—O. Наиболее значительное уменьшение $R_c(M—O)$ ($\sim 0,041 \text{ \AA}$) при переходе RHF \rightarrow MP2 наблюдается в комплексе $La(MDA)_3$. Геометрические параметры хелатного цикла при учете корреляционных эффектов во всех молекулах изменяются одинаково как в конфигурации D_3 , так и D_{3h} симметрии. Наибольшая величина корреляционной поправки к относительной энергии

Т а б л и ц а 1

Геометрические параметры (R_c в Å, α_c в град.) и относительные энергии (h в кДж/моль) конфигураций симметрии D_3 и D_{3h} молекул $M(\text{MDA})_3$ ($M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$)

Параметр	Sc(MDA) ₃			Y(MDA) ₃				La(MDA) ₃			
	D_3^*		D_{3h}	D_3^*		D_{3h}		D_3^*		D_{3h}	
	RHF	MP2	RHF	RHF	MP2	RHF	MP2	RHF	MP2	RHF	MP2
$R_c(\text{M—O})$	2,125	2,111	2,137	2,276	2,251	2,282	2,254	2,453	2,414	2,452	2,410
$R_c(\text{O—C})$	1,256	1,287	1,254	1,255	1,286	1,254	1,286	1,254	1,287	1,254	1,286
$R_c(\text{C—C}_r)$	1,414	1,423	1,413	1,414	1,424	1,414	1,424	1,416	1,425	1,416	1,425
$R_c(\text{C—H})$	1,101	1,112	1,102	1,102	1,113	1,102	1,113	1,103	1,113	1,103	1,113
$R_c(\text{C}_r\text{—H}_r)$	1,088	1,098	1,088	1,088	1,098	1,088	1,098	1,088	1,098	1,088	1,098
$\alpha_c(\text{O—M—O})$	81,6	84,4	78,0	75,8	78,2	74,2	77,1	70,6	72,6	69,7	71,7
$\alpha_c(\text{M—O—C})$	132,0	130,2	135,3	134,7	133,2	136,2	134,3	136,6	135,8	137,6	136,8
$\alpha_c(\text{O—C—C}_r)$	126,6	126,4	125,9	126,6	126,3	126,3	126,2	126,9	126,5	126,7	126,2
$\alpha_c(\text{C—C}_r\text{—C})$	121,2	122,4	119,5	121,7	122,7	120,9	122,0	122,3	122,9	121,7	122,2
$\alpha_c(\text{H—C—C}_r)$	117,1	117,6	117,6	116,8	117,4	117,1	117,6	116,4	117,1	116,6	117,3
$\alpha_c(\text{H—C}_r\text{—C})$	119,4	118,8	120,2	119,1	118,7	119,6	119,0	118,9	118,6	119,2	118,9
h	0	0	41,7	0	0	14,2	6,4	0	0	4,0	3,3

* Угол скручивания (угол между проекциями связей M—O , входящих в один хелатной цикл, на плоскость, расположенную перпендикулярно к оси симметрии C_3) по данным RHF $2\theta = 49,8^\circ$ ($M = \text{Sc}$); $44,3^\circ$ ($M = \text{Y}$); $38,2^\circ$ ($M = \text{La}$), по данным MP2 $2\theta = 53,0^\circ$ ($M = \text{Sc}$); $40,4^\circ$ ($M = \text{Y}$); $32,8^\circ$ ($M = \text{La}$).

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры*, относительные энергии и дипольные моменты (μ_c в D) конфигураций симметрии C_{2v}^{**} молекул $M(\text{MDA})_3$ (где $M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) по данным расчетов в приближении MP2

Параметр	Sc(MDA) ₃		Y(MDA) ₃		La(MDA) ₃	
	Цикл <i>a</i>	Цикл <i>b</i>	Цикл <i>a</i>	Цикл <i>b</i>	Цикл <i>a</i>	Цикл <i>b</i>
$R_c(\text{M—O})$	2,129	2,112	2,265	2,243	2,432	2,404
$R_c(\text{O—C})$	1,287	1,288	1,286	1,287	1,286	1,287
$R_c(\text{C—C}_r)$	1,421	1,422	1,423	1,424	1,425	1,425
$R_c(\text{C—H})$	1,112	1,112	1,113	1,113	1,114	1,113
$R_c(\text{C}_r\text{—H}_r)$	1,098	1,098	1,098	1,098	1,099	1,099
$\alpha_c(\text{O—M—O})$	80,1	83,6	76,8	80,0	71,7	74,0
$\alpha_c(\text{M—O—C})$	133,9	128,6	134,4	129,1	136,4	134,0
$\alpha_c(\text{O—C—C}_r)$	125,8	126,4	126,2	126,7	126,4	126,8
$\alpha_c(\text{C—C}_r\text{—C})$	120,6	121,9	122,1	123,4	122,7	123,5
$\alpha_c(\text{H—C—C}_r)$	118,1	117,7	117,5	117,1	117,0	116,8
$\alpha_c(\text{H}_r\text{—C}_r\text{—C})$	119,7	119,0	119,0	118,2	118,7	118,2
$\alpha_c(\text{O—M—O}')$		83,1		84,2		87,2
$\chi_c(\text{O}\cdots\text{O})^{***}$	180	162,5	180	162,0	180	172,7
$\chi_c(\text{C}\cdots\text{C})^{***}$	180	176,8	180	167,4	180	175,1
h		34,3		3,7		7,8
μ		1,36		1,26		0,39

* Обозначения ядер приведены на рис. 2.

** Обозначения циклов *a* и *b* приведены на рис. 1, в.

*** Двугранный угол, определяющий неплоский изгиб хелатного цикла по линии ядер $\text{O}\cdots\text{O}$ или $\text{C}\cdots\text{C}$ (см. рис. 1, в).

Т а б л и ц а 3

Значения частот гармонических колебаний (ω_i , см⁻¹), интенсивностей полос (указаны в скобках, км/моль) в ИК спектрах и приближенное описание колебаний молекул Sc(MDA)₃, Y(MDA)₃ и La(MDA)₃ симметрии D₃ по данным расчетов методом MP2

Sc(MDA) ₃	Y(MDA) ₃	La(MDA) ₃	Отнесение	Sc(MDA) ₃	Y(MDA) ₃	La(MDA) ₃	Отнесение
3272	3274	3273	$r(C_r-H)$	3277 (24)	3275 (18)	3275 (22)	$r(C_r-H)$
3119	3110	3102	$r(C-H)$	3123 (188)	3109 (216)	3101 (260)	$r(C-H)$
1688	1691	1688	$r(C-O)+$ $r(C-C_r)+\delta(C_rCH)$	3123 (54)	3108 (106)	3101 (102)	$r(C-H)$
1403	1404	1398	$\delta(C_rCH)+r(C-O)$	1666 (2436)	1670 (1856)	1667 (2032)	$r(C-O)+$ $r(C-C_r)+\delta(C_rCH)$
1047	1031	1026	$r(C-C_r)+\psi$	1584 (864)	1582 (344)	1577 (262)	$r(C-C_r)$
1010	1040	1033	$\psi+r(C-C_r)$	1484 (78)	1482 (36)	1479 (28)	$r(C-O)+$ $\delta(C_rCH)+\delta(CC_rH_r)$
908	905	905	$\delta(CC_rH_r)$	1401 (626)	1402 (414)	1396 (432)	$\delta(C_rCH)+r(C-O)$
410	387	353	$r(M-O)$	1351 (204)	1347 (134)	1341 (110)	$\delta(C_rCH)+r(C-O)$
268	247	234	ξ	1137 (2)	1138 (0)	1139 (0)	$\delta(CC_rH_r)$
179	181	178	$\delta(MOC)+r(M-O)$	1050 (0)	1039 (0)	1033 (0)	ψ
87	46	33	$\delta(OMO)$	1033 (50)	1029 (42)	1024 (51)	$r(C-C_r)$
3123 (157)	3108 (194)	3100(227)	$r(C-H)$	973 (18)	955 (1)	949 (2)	ψ
1598 (1877)	1596 (1255)	1589(1331)	$r(C-C_r)$	910 (16)	903 (8)	903 (8)	$\delta(CC_rH_r)+\delta(MOC)$
1465 (22)	1490 (40)	1486 (53)	$r(C-O)+$ $\delta(C_rCH)+\delta(CC_rH_r)$	789 (62)	784 (66)	779 (68)	ρ
1353 (266)	1358 (299)	1352(359)	$\delta(C_rCH)+r(C-O)$	483 (92)	482 (24)	479 (16)	$\delta(MOC)$
1141 (13)	1138 (0)	1138 (0)	$\delta(CC_rH_r)$	458 (546)	377 (104)	328 (308)	$r(M-O)+\xi$
930 (9)	953 (0)	950 (0)	ψ	408 (24)	398 (334)	386 (148)	$\xi+r(M-O)$
787 (23)	784 (16)	778 (13)	ρ	306 (2)	280 (2)	227 (6)	$r(M-O)$
486 (72)	482 (60)	479 (68)	$\delta(MOC)$	267 (8)	245 (0)	238 (0)	ξ
395 (32)	388 (15)	382 (12)	ξ	257 (14)	232 (24)	212 (46)	$\delta(MOC)$
355 (39)	307 (5)	240 (5)	$r(M-O)$	165 (16)	127 (22)	114 (18)	$\delta(OMO)+\chi$
127 (3)	101 (1)	93 (3)	$\delta(OMO)+\chi$	67 (0)	43 (0)	39 (0)	$\delta(OMO)$
34 (4)	41 (2)	39 (0)	$\chi+\delta(OMO)$	19 (4)	25 (2)	26 (0)	$\chi+\delta(OMO)$

Примечание. Частоты приведены в соответствии с колебательными представлениями $\Gamma_{vib}=11a_1+12a_2+23e$. Обозначения: r — изменение расстояния, δ — изменение валентного угла (угол ОМО — угол между связями М—О, расположенными в разных циклах), ψ , ρ — выход связей С—Н и С_r—Н_r соответственно из плоскости цикла, ξ — скручивание цикла по связи С—С_r, χ — деформация цикла по линии О...О. Первой указана координата, дающая наибольший вклад в вычисленное распределение потенциальной энергии по колебательным координатам. Координаты, дающие вклад менее 20 %, опущены.

рассмотренных конфигураций получена для молекулы Y(MDA)₃: значение h конфигурации симметрии D_{3h} при учете корреляционных эффектов уменьшается на 7,8 кДж/моль (см. табл. 1). Далее будут обсуждаться результаты, полученные методом MP2.

Проведенные нами расчеты (см. табл. 1, 2) показывают, что наименьшей энергией обладает конфигурация симметрии D₃. Полученные значения валентного угла $\alpha_c(OMO)$ и угла скручивания 2θ указывают на довольно значительное искажение формы координационного полиэдра [MO₆] в равновесной конфигурации молекулы M(MDA)₃ по сравнению с правильным окта-

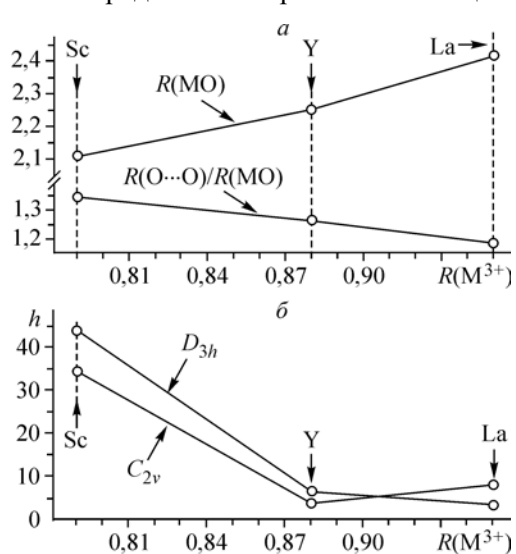
эдром. Согласно данным табл. 1 величина отклонения возрастает при переходе от $\text{Sc}(\text{MDA})_3$ к $\text{La}(\text{MDA})_3$. Фрагмент $[\text{MDA}]$ в основной структуре всех молекул остается плоским.

В отличие от конфигурации симметрии D_{3h} координационный полиэдр в структуре симметрии C_{2v} представляет собой искаженную тригональную призму — лежащие в основании призмы треугольники оказываются равнобедренными и плоскости треугольников не параллельны. Следует также отметить еще одну особенность геометрического строения конфигурации симметрии C_{2v} по сравнению со структурами симметрии D_3 и D_{3h} , а именно: оба симметрично эквивалентных хелатных цикла являются неплоскими (см. рис. 1, в). Двугранный угол изгиба цикла по линии χ ($\text{O}'\cdots\text{O}'$) составляет $162,5^\circ$. Более того, в этих циклах даже хелатный фрагмент неплоский: $\chi(\text{C}'\cdots\text{C}')$ $176,8^\circ$. В последнем случае отклонение от плоскости составляет всего $3,2^\circ$. Тем не менее эта величина является значимой, поскольку погрешность оптимизации двугранного угла $\chi(\text{C}'\cdots\text{C}')$ составляет всего $\approx 0,1^\circ$.

Данные, приведенные в табл. 1 и 2, показывают, что различия величин межъядерных расстояний и валентных углов в разных хелатных фрагментах ($-\text{O}-\text{CH}-\text{C}_r\text{H}_r-\text{CH}-\text{O}-$) структуры симметрии C_{2v} весьма незначительны. Более того, геометрия хелатного фрагмента мало изменяется и при переходе от конфигурации симметрии C_{2v} к структуре симметрии D_3 или D_{3h} . В отличие от хелатного фрагмента изменения геометрии координационного полиэдра $[\text{MO}_6]$, происходящие при переходе $D_3 \rightarrow C_{2v}$, более заметны: расстояния $\text{M}-\text{O}$ в цикле **a** (см. рис. 1, в) увеличиваются на $0,014 \div 0,018 \text{ \AA}$, а значения $R_c(\text{M}-\text{O})$ в цикле **b** (см. рис. 1, в) систематически уменьшаются при переходе от $\text{Sc}(\text{MDA})_3$ к $\text{La}(\text{MDA})_3$. В $\text{La}(\text{MDA})_3$ уменьшение теоретического значения $R_c(\text{M}-\text{O})$ достигает $0,010 \text{ \AA}$. В отличие от структуры симметрии C_{2v} , в конфигурациях симметрии D_{3h} и D_3 вычисленные значения $R_c(\text{M}-\text{O})$ различаются не более чем на $0,004 \text{ \AA}$.

Сопоставление геометрических параметров показывает, что в ряду $\text{Sc}(\text{MDA})_3 \rightarrow \text{Y}(\text{MDA})_3 \rightarrow \text{La}(\text{MDA})_3$ наиболее значительно изменяются геометрические параметры координационного полиэдра $[\text{MO}_6]$. Для описания геометрической структуры координационного полиэдра в β -дикетонатах обычно используют два параметра: значение расстояния $R_c(\text{M}-\text{O})$ и величину "лигандного бита" (b). Последняя определяется по соотношению $b = R_c(\text{O}\cdots\text{O})/R_c(\text{M}-\text{O})$, где $R_c(\text{O}\cdots\text{O})$ — расстояние между ядрами атомов кислорода, входящих в один хелатный цикл. С использованием полученных в приближении MP2 данных для основной структуры (см. табл. 1) нами были построены графики зависимости величин $R_c(\text{M}-\text{O})$ и b от ионного радиуса M^{3+} . При нахождении корреляций была использована система ионных радиусов Бачанова [19]. Результаты аппроксимации показали, что зависимости оказались близки к линейным с коэффициентом корреляции k , равным $0,995 \div 1,000$ (рис. 2, а).

Расчет силовых полей показал, что структура симметрии D_{3h} отвечает седловой точке первого порядка на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) всех изученных комплексов. Ана-



лиз формы колебания (симметрия a_1''), отвечающей мнимой частоте, показал, что преобладающий вклад в это колебание вносят координаты, описывающие синхронный поворот каждого лиганда относительно проходящей через него оси C_2 . Таким образом, конфигурация симметрии D_{3h} соответствует вершине барьера на пути внутримолекулярной перегруппировки между двумя эквивалентными структурами симметрии D_3 .

В работе [8] для молекулы $\text{Sc}(\text{MDA})_3$ было показано, что структура симметрии C_{2v} является сед-

Рис. 2. Зависимость равновесного расстояния $R_c(\text{M}-\text{O})$, величины "лигандного бита" (а) и высоты барьеров внутримолекулярных перегруппировок (б) от ионного радиуса катиона M^{3+}

ловой точкой 1-го порядка и отвечает вершине барьера на пути внутримолекулярной перегруппировки между эквивалентными конфигурациями симметрии D_3 . Результаты расчетов силового поля молекулы $La(MDA)_3$ показали, что структура симметрии C_{2v} соответствует седловой точке 1-го порядка на ППЭ. Подобно $Sc(MDA)_3$ [8] единственная мнимая частота в конфигурации симметрии C_{2v} молекулы $La(MDA)_3$ обладает формой колебания, относящейся к неприводимому представлению a_2 . Расчет силового поля комплекса $Y(MDA)_3$ указывает на то, что структура симметрии C_{2v} соответствует минимуму на ППЭ. Нужно отметить, что в конфигурации C_{2v} молекулы $Y(MDA)_3$ самая низкая частота колебания имеет величину всего $7,6 \text{ см}^{-1}$ и форму колебания, совпадающую с формой колебания соответствующих мнимых частот молекул $Sc(MDA)_3$ и $La(MDA)_3$. Очевидно, ППЭ молекулы $Y(MDA)_3$ вдоль координаты, соответствующей внутримолекулярной перегруппировке $C_{2v} \rightarrow D_3$, имеет весьма пологий характер. На это же указывает низкое значение относительной энергии структуры C_{2v} (см. табл. 1). По-видимому, для надежного предсказания типа стационарных точек на таких участках ППЭ нужно использовать более высокие теоретические приближения. Тем не менее вывод о нежестком характере внутримолекулярной перегруппировки на пути $C_{2v} \rightarrow D_3$ в $Y(MDA)_3$ является, по нашему мнению, достаточно обоснованным.

Проведенные расчеты показывают, что наиболее энергетически выгодные перегруппировки между различными эквивалентными конфигурациями симметрии D_3 происходят двумя способами. Первый описывает синхронный поворот каждого лиганда относительно проходящей через него оси C_2 , причем барьеру соответствует структура симметрии D_{3h} . Второй способ включает в себя следующие виды внутримолекулярных движений: поворот двух хелатных лигандов относительно проходящей через каждый из них псевдооси C_2 (в конфигурации D_3 это три оси симметрии C_2); поворот третьего лиганда сопряжен со встречным поворотом всего оставшегося фрагмента молекулы относительно оси симметрии C_2 . При этом переходной структуре отвечает конфигурация симметрии C_{2v} . Вывод о механизме второй перегруппировки сделан на основе анализа соответствующих форм колебаний в конфигурациях симметрии D_3 (колебательное представление e , частоты 67 (Sc), 43 (Y) и 39 (La) см^{-1} , см. табл. 3) и C_{2v} (колебательное представление a_2). Рассмотренные механизмы перегруппировок схематично изображены на рис. 3, а. Проведенный анализ показывает, что вращение хелатного цикла относительно оси C_2 можно представить в виде внутримолекулярных перегруппировок, проходящих последовательно через конфигурации симметрии D_{3h} и C_{2v} по описанным выше механизмам. Схематично механизм вращения хелатного цикла представлен на рис. 3, б.

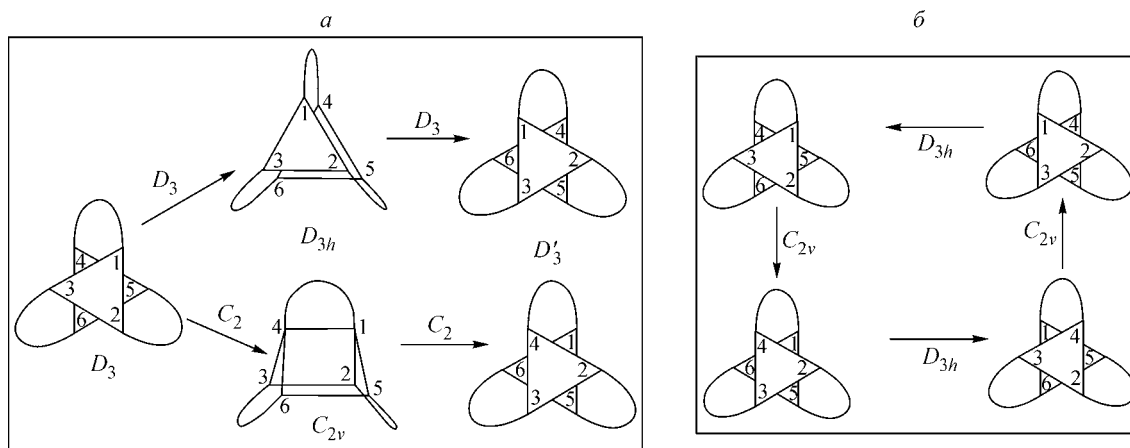


Рис. 3. Схематическое изображение механизмов двух внутримолекулярных перегруппировок между различными эквивалентными конфигурациями симметрии D_3 ; указана симметрия геометрических конфигураций ядер на пути перегруппировки — а, схематическое изображение механизма внутреннего вращения хелатного фрагмента; указана симметрия конфигураций, соответствующих вершинам барьеров — б

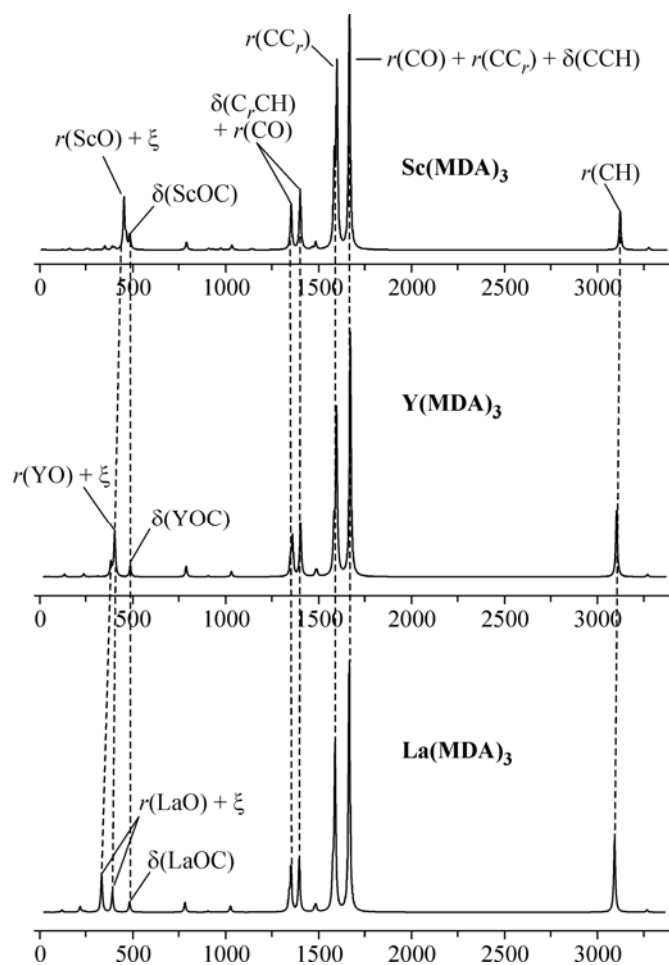


Рис. 4. Смоделированный ИК спектр молекул $M(\text{MDA})_3$

На рис. 2, б показано изменение относительной энергии конфигураций симметрии D_{3h} и C_{2v} в ряду $\text{Sc}(\text{MDA})_3 \rightarrow \text{Y}(\text{MDA})_3 \rightarrow \text{La}(\text{MDA})_3$ в зависимости от ионного радиуса катиона M^{3+} . В комплексах $\text{Sc}(\text{MDA})_3$ и $\text{Y}(\text{MDA})_3$ наиболее энергетически выгодной является перегруппировка, проходящая через конфигурацию симметрии C_{2v} , а в молекуле $\text{La}(\text{MDA})_3$ — через структуру симметрии D_{3h} . В монографии Киперта [20] положение структур симметрии D_{3h} и C_{2v} на энергетической шкале определяется размером "лигандного бита". Нужно отметить, что предсказания автора [20] относительно соотношения энергий структур симметрии D_{3h} и C_{2v} во многом оправдываются. По данным [20], при значениях $b > 1,3$ относительная энергия конфигурации C_{2v} должна быть меньше относительной энергии структуры D_{3h} , при $b \approx 1,3$ энергии этих структур близки, а при $b < 1,3$ структура симметрии D_{3h} становится более энергетически выгодной по сравнению с конфигурацией симметрии

C_{2v} . Проведенные нами расчеты комплексов $M(\text{MDA})_3$ подтверждают этот результат (см. табл. 1): в $\text{Sc}(\text{MDA})_3$ с $b = 1,34$ (конфигурация D_3) структура симметрии C_{2v} лежит на энергетической шкале ниже конфигурации D_{3h} на 9,4 кДж/моль; в $\text{Y}(\text{MDA})_3$ с $b = 1,26$ энергии структур различаются всего на 2,7 кДж/моль; в $\text{La}(\text{MDA})_3$ с $b = 1,18$ конфигурация симметрии C_{2v} располагается выше структуры D_{3h} на 4,1 кДж/моль. Кроме того, согласно [20], с уменьшением величины b должно произойти также и уменьшение величин относительных энергий конфигураций симметрии D_{3h} и C_{2v} . Действительно, при переходе от $\text{Sc}(\text{MDA})_3$ к $\text{Y}(\text{MDA})_3$ и далее к $\text{La}(\text{MDA})_3$ происходит значительная энергетическая стабилизация структур D_{3h} и C_{2v} . Следовательно, трис-комплексы β -дикетонатов иттрия и лантана нужно рассматривать как структурно-нежесткие системы.

На рис. 4 представлены смоделированные ИК спектры равновесной структуры молекул $M(\text{MDA})_3$. Данные, приведенные в табл. 3 и на рис. 4, показывают, что во всех рассмотренных молекулах полосы, отвечающие колебаниям хелатного фрагмента, находятся в одних и тех же участках спектра и имеют близкое соотношение интенсивностей. Причиной присутствия характеристических полос в ИК спектрах, как следует из проведенного анализа распределения потенциальной энергии (см. табл. 3), является то, что в формах этих колебаний координаты, описывающие колебания кислород-углеродного каркаса и координационного полиэдра $[\text{MO}_6]$, не смешиваются друг с другом. Кроме того, в работе [7] было показано, что положение высокоинтенсивных полос не зависит от природы заместителя в хелатном фрагменте. Таким образом, полосы, соответствующие колебаниям кислород-углеродного каркаса хелатного цикла, являются наиболее интенсивными в ИК, и их положение и соотношение интенсивностей практически не зависят от природы атома металла и заместителя в хелатном фрагменте.

Т а б л и ц а 4

Сопоставление теоретических величин геометрических параметров конфигурации симметрии D_3 молекул $M(MDA)_3$ с экспериментальными данными для родственных молекул $Sc(AA)_3$ и $M(THD)_3$

Параметр	Sc(MDA) ₃	Sc(AA) ₃	Sc(THD) ₃	Y(MDA) ₃	Y(THD) ₃	La(MDA) ₃	La(THD) ₃
	MP2	ЭГ[1]*	ЭГ[2]*	MP2	ЭГ[3]**	MP2	ЭГ[4]*
$R(M—O)$	2,111	2,076(4)	2,066(5)	2,251	2,230(5)	2,414	2,371(6)
$R(O—C)$	1,287	1,271(3)	1,272(3)	1,286	1,283(4)	1,287	1,278(5)
$R(C—C_r)$	1,423	1,386(4)	1,385(3)	1,424	1,411(8)	1,425	1,396(7)
$\alpha(O—M—O)$	84,4	82,4(13)	82,4(4)	78,2	75,0(11)	72,6	71,4(2)
$\alpha(C—C_r—C)$	122,4	123,8(15)	123,2(15)	122,7	123,7(12)	122,9	123,7(13)
$\alpha(O—C—C_r)$	126,4	124,6(21)	124,8(16)	126,3	(123,2)***	126,5	125,0(17)
$\chi(O\cdots O)$	0	3,0(27)	2,3(26)	0	17,0(29)	0	3,0(14)
$2\theta^{****}$	53,0	53,6(11)	51,4(15)	40,4	(23,6)	32,8	45,4(21)

* r_α -параметры.

** r_a -параметры.

*** Вычислены по геометрическим параметрам, приведенным в [3].

**** См. примечание к табл. 1.

СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

В табл. 4 сопоставлены данные нашего теоретического расчета комплексов $M(MDA)_3$ с имеющимися результатами экспериментальных исследований родственных соединений. Совпадение в пределах погрешностей значений геометрических параметров хелатного фрагмента в молекулах $Sc(AA)_3$, $Sc(THD)_3$, $Y(THD)_3$ и $La(THD)_3$ подтверждает сделанный выше вывод о незначительном влиянии заместителя и центрального атома на свойства хелатного фрагмента. Теоретические величины межъядерных расстояний систематически завышены по сравнению с данными электронографического эксперимента. Среднее и максимальные отклонения вычисленных значений R_e составляют 0,023 и 0,043 Å соответственно. Отклонения теоретических значений валентных углов от экспериментальных величин не превышают 3°. Рассчитанные значения угла скручивания (2θ) прекрасно согласуются с наблюдаемыми величинами в случае комплексов со скандием (см. табл. 4). В случае соединений иттрия и лантана наблюдается довольно значительное различие между теоретическими и экспериментальными величинами угла 2θ . Следует также отметить, что комплекс $Y(THD)_3$ по данным [3] обладает равновесной геометрической конфигурацией симметрии C_3 с неплоским хелатным циклом. В то же время, согласно результатам расчета и экспериментальным данным для родственных соединений, равновесная конфигурация *трис*-комплексов β -дикетонатов скандия, иттрия и лантана имеет симметрию D_3 и плоский хелатный цикл.

Отнесение измеренных спектров соединения $Y(THD)_3$ было проведено авторами [5] в соответствии с неприводимыми представлениями точечной группы симметрии D_{3h} на основе весьма приближенной модели силового поля. Интерпретация наблюдаемого ИК и КР спектра комплекса $La(THD)_3$ была сделана в предположении равновесной геометрической конфигурации симметрии D_3 [6] на основе знания характеристичных полос колебаний отдельных функциональных групп. Природа заместителя в β -положении, как было показано выше, практически не влияет на геометрические параметры и частоты колебаний хелатного цикла. Таким образом, проведенный нами анализ нормальных колебаний комплексов $Y(MDA)_3$ и $La(MDA)_3$ (см. табл. 3) может быть использован при интерпретации наблюдаемых колебательных спектров родственных соединений $Y(THD)_3$ и $La(THD)_3$. Сопоставление вычисленных ($Y(MDA)_3$ и $La(MDA)_3$) и наблюдаемых ($Y(THD)_3$ и $La(THD)_3$) частот колебаний приведено в табл. 5. Отнесение наблюдаемых в [6] полос в соответствии с симметрией и вкладом естественных координат

Т а б л и ц а 5

Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений частот колебаний для трис-комплексов β-дикетонатов иттрия и лантана

Расчет	Опыт* [5]	Расчет	Опыт [6]
Y(MDA) ₃	Y(THD) ₃	La(MDA) ₃	La(THD) ₃
1691(a ₁);1670(e)	1646		
		1589(a ₂)	1585
1582(e)	1527	1577(e)	1565
		1486(a ₂)	1470
1482(e)	1449	1479(e)	1454
		1398(a ₁)	1397
1404(a ₁);1402(e)	1361**	1396(e)	1378
		1352(a ₂)	1365
		1341(e)	1350
1138(e)	1143	1139(e);1138(a ₂)	1133
1040(a ₁);1039(e)	1023	1033(a ₁);1033(e); 1024(e);	1026 1012
955(e)	932	950(a ₂);949(e) 903(e)	943 923
784(e)	732	779(e);778(a ₂)	768; 756
482(e)	492**	479(a ₂);479(e) 386(e);382(a ₂)	472 387; 385
		353(a ₁)	363
		328(e)	324
247(a ₁); 245(e)	246**	240(a ₂);238(e) 227(e)	246; 248 206
		212(e)	191; 194
181(a ₁)	175***	178(a ₁) 114(e) 93(a ₂)	181 107; 109 90,3

* Большая часть полос приведена для вещества, растворенного в CCl₄.

** Раствор в бензоле.

*** Раствор в ацетоне.

Т а б л и ц а 6

Величины зарядов (по Малликену) на атомах (q, ē) и порядки связей (Q, ē) в равновесной конфигурации симметрии D₃ по данным расчета методом MP2

Параметр	Sc(MDA) ₃	Y(MDA) ₃	La(MDA) ₃
q(M)	1,031	0,989	1,478
q(O)	-0,276	-0,221	-0,255
q(C)	-0,086	-0,181	-0,189
q(C _r)	0,225	0,322	0,265
q(H)	0,008	-0,001	-0,009
q(H _r)	0,139	0,153	0,148
Q(M—O)	0,458	0,449	0,354
Q(O—C)	1,404	1,408	1,471
Q(C—C _r)	1,203	1,109	1,126
Q(C—H)	0,919	0,922	0,923
Q(C _r —H _r)	0,891	0,908	0,910

нат в форму колебания молекулы La(THD)₃ сделано в основном для высокочастотной области спектра ($\nu_i > 500 \text{ см}^{-1}$). Для низкочастотной области спектра в [6] приведены только значения частот колебаний. Лишь полосы вблизи 400 и 248 см^{-1} были отнесены авторами [6] к колебаниям связей M—O и изменениям валентных углов O—M—O. Сделанное нами отнесение частот колебаний молекулы La(THD)₃ (см. табл. 5) существенно отличается от приведенного авторами [6]. Интерпретация наблюдаемого [5] спектра молекулы Y(THD)₃ в рамках равновесной конфигурации симметрии D₃ проведена в настоящей работе впервые.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСАХ M(MDA)₃

Данные, приведенные в табл. 6, показывают, что порядок связей в хелатном фрагменте во всех рассмотренных соединениях мало изменяется при переходе от Sc к La. Малое изменение распределения электронной плотности в лиганде коррелирует с отмеченной выше близостью геометрических параметров, силовых постоянных и частот колебаний хелатного фрагмента. Связи C—O и C—C_r в лиганде, как следует из табл. 6, можно отнести к полуторным, а связи C—H — к ординарным.

Расчет величин зарядов и порядка связей (см. табл. 6) в координационном полиэдре [MO₆] показал, что связь M—O является полярной. Таким образом, приведенные в табл. 6 значения порядка химических связей свидетельствуют о наличии π-сопряжения только в кислород-углеродном каркасе хелатного фрагмента. Вычисленные величины порядка связей M—O показывают, что ионность связи M—O и, следовательно, доля электронной плотности, перетекшей

с атома металла в хелатные фрагменты, возрастают при переходе от Sc(MDA)₃ к La(MDA)₃. Избыточная электронная плотность в лиганде локализуется вблизи атомов кислорода. Таким образом, трис-комплексы M(MDA)₃ можно рассматривать как катион M³⁺, координированный тремя анионами [MDA], т.е. M³⁺[MDA]₃⁻. Очевидно, преимущественно ионный характер связи M—O объясняет выявленные выше линейные корреляции величин молекулярных параметров со значением ионного радиуса катиона M³⁺.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-32661а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белова Н.В., Гуричева Н.И., Гуричев Г.В. и др. // Журн. структур. химии. — 2002. — **43**, № 1. — С. 61 — 68.
2. Белова Н.В., Гуричева Н.И., Гуричев Г.В. и др. // Там же. — № 6. — С. 1001 — 1007.
3. Shibata S., Iijima K., Kimura S. // J. Mol. Struct. — 1986. — **144**. — P. 181 — 186.
4. Guricheva N.I., Belova N.V., Shlykov S.A. et al. // Ibid. — 2002. — **605**. — P. 171 — 176.
5. Белова Н.В., Гуричева Н.И., Гуричев Г.В. и др. // Журн. структур. химии. — 1997. — **38**, № 3. — С. 470 — 479.
6. Lee H.-Y., Cleveland F.F., Ziomek J.S., Jarke F. // Appl. Spectr. — 1972. — **26**, N 2. — P. 251 — 256.
7. Слизнев В.В., Латина С.Б., Гуричев Г.В. // Журн. структур. химии. — 2002. — **43**, № 6. — С. 989 — 1000.
8. Слизнев В.В., Латина С.Б., Гуричев Г.В. // Там же. — 2004. — **45**, № 2. — С. 219 — 224.
9. Granovsky A.A., www. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
10. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. — 1993. — **14**, N 11. — P. 1347 — 1363.
11. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. // J. Chem. Phys. — 1984. — **81**, N 12. — P. 6026 — 6033.
12. Stevens W.J., Basch H., Krauss M., Jasien P. // Canad. J. Chem. — 1992. — **70**, N 2. — P. 612 — 630.
13. Cundari T.R., Stevens W.J. // J. Chem. Phys. — 1993. — **98**, N 7. — P. 5555 — 5565.
14. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // Ibid. — 1971. — **54**. — P. 724 — 728.
15. Hariharan P.C., Pople J.A. // Theoret. Chim. Acta (Berl.). — 1973. — **28**. — P. 213 — 222.
16. Langhoff S.R., Pettersson L.G.M., Bauschlicher Ch.W.Jr., Partridge H. // J. Chem. Phys. — 1987. — **86**, N 1. — P. 268 — 278.
17. Соломоник В.Г., Марочко О.Ю. // Журн. структур. химии. — 2000. — **41**, № 5. — С. 885 — 895.
18. Mayer I. // Int. J. Quant. Chem. — 1986. — **29**. — P. 477 — 483.
19. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства. Справочник. 2-е изд. — М.: Металлургия, 1976.
20. Киперт Д. Неорганическая стереохимия. — М.: Мир, 1985.