

УДК 541.6:541.49:546.74

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НА ОСНОВАНИИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ  
ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ  
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ(II)****А.А. Комиссаров, В.В. Короченцев, В.И. Вовна***Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

E-mail: vovna.vi@dvfu.ru

*Статья поступила 15 января 2014 г.*

Исследована электронная структура бис-ацетилацетоимината и этилен-бис-ацетилацетоимината никеля(II) методом теории функционала плотности. На основании квантово-химических расчетов в приближении теоремы Купманса выполнено отнесение полос газофазных спектров исследованных комплексов. Установлено влияние аминозамещения ацетилацетоната никеля на характер связи лигандов с комплексообразователем.

DOI: 10.15372/JSC20150323

**Ключевые слова:** ацетилацетоиминат никеля, фотоэлектронные спектры, теория функционала плотности, электронная структура, дефект Купманса.

**ВВЕДЕНИЕ**

Внутрикомплексные соединения переходных *d*-металлов с  $\beta$ -дикетонатными лигандами представляют особый интерес из-за своих физико-химических свойств и широкой применимости [ 1 ]: их адсорбции на металлических поверхностях, кластерах, на биологических молекулах [ 2 ]; возможности использования в качестве медиаторов и катализаторов в полимеризации олефинов [ 3, 4 ]; сложной природы связывания металл—лиганд [ 5, 6 ]; применимости в промышленности [ 7 ] и т.п. Так как большинство физико-химических свойств соединений определяется природой их электронной структуры, для глубокого и детального исследования этих свойств важно изучить электронное строение соединений, в частности, структуру валентных орбиталей. Высокоинформативным способом изучения электронного строения является комбинация методов квантово-химического моделирования и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии.

Из-за высокой плотности электронных состояний в валентной зоне и низкой структурированности отдельных полос ультрафиолетовых фотоэлектронных спектров хелатных комплексов *3d*-металлов представляет собой сложную задачу.

Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры, полученные с источником излучения HeI, опубликованы нами в работы [ 8 ].

Успешное применение метода интерпретации фотоэлектронных спектров, проведенное с помощью квантово-химического моделирования применительно к бис-ацетилацетонату никеля(II) (Ni(acac)<sub>2</sub>) в работе [ 9 ], дает основания провести исследование области валентных орбиталей бис-ацетилацетоимината и этилен-бис-ацетилацетоимината никеля(II) (Ni(Acim)<sub>2</sub> и NiEcim соответственно) с использованием метода теории функционала плотности.

Целью данной работы является изучение электронной структуры комплексов  $\text{Ni}(\text{Acim})_2$  и  $\text{NiEsim}$  и отнесение полос ультрафиолетовых фотоэлектронных спектров данных соединений к результатам расчетов.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Квантово-химическое моделирование выполнено с использованием пакетов программ GAMESS-US [10] и Firefly 7.1.G-8.0.0 [11] — модифицированной версии GAMESS-US. Для оптимизации геометрии комплексов и для получения энергетических характеристик молекулярных уровней применен метод теории функционала плотности (ТФП), позволяющий при оптимальном выборе функционала и базиса волновых функций добиться результатов того же уровня, что и в более совершенных методах, но со значительной экономией расчетных ресурсов и времени. Выбор функционала обусловлен оптимальным сочетанием качества описания свойств хелатных комплексов переходных металлов и скорости выполнения расчетов [3—7, 12, 13] и обоснован работами [1, 9], поэтому в методе ТФП использован гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP.

В качестве базисного набора волновых функций был выбран базисный набор Попла 6-31G(*d,p*) для предварительной оптимизации геометрии соединений и базисный набор Ахлричса def2-TZVPP для окончательной оптимизации геометрии и вычисления энергетических характеристик. Разделение процедуры оптимизации на предварительную и окончательную позволило сократить общее время, затраченное на квантово-химическое моделирование.

Выбор базиса def2-TZVPP, включающего поляризационные функции [14—16], для расчета  $\beta$ -дикетонатных комплексов металлов обоснован нами ранее в [9]. С целью проверки соответствия рассчитанных оптимизированных структур точкам локального минимума на поверхности потенциальной энергии для всех соединений проводили расчет матрицы Гессе.

Отнесение рассчитанных энергий орбиталей Кона—Шема к экспериментальным значениям вертикальных энергий ионизации (ЭИ) выполнено в приближении расширенной теоремы Купманса  $\text{ЭИ}_v(i) = -\epsilon(i) + \delta(i)$  [17, 18], позволяющей при учете зависимости дефекта Купманса  $\delta(i)$  от характера электронного уровня получить соответствие расчетных энергий  $\epsilon(i)$  экспериментальным энергиям ионизации (ЭИ) [8, 19, 20].

Для установления влияния металла на молекулярные орбитали лигандов были рассчитаны комплексы с замороженной геометрией с заменой никеля на атом водорода.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ

Квантово-химическое моделирование показало наличие двух равновесных конформаций бис-ацетилацетоимината никеля в *транс*- и *цис*-формах. Сравнение расчетных полных энергий обеих структур показало, что более оптимальной является *транс*-конформация комплекса, однако различие в полной энергии между *транс*- и *цис*-конформациями составляет лишь 0,22 эВ, что лежит в пределах ошибки расчета. По этой причине не представляется возможным однозначно определить оптимальную равновесную конформацию бис-ацетилацетоимината никеля исходя только из расчетных данных. Кроме того, рассмотрение *цис*-конформации  $\text{Ni}(\text{Acim})_2$  наряду с *транс*-конформацией позволяет изучить изменения в валентной области этилен-бис-ацетилацетоимината никеля, представляющего собой соединение никеля с двумя ацетилацетоиминами, соединенными между собой этиленовым мостиком, связанным с атомами азота.

За отправную точку изучения электронной структуры и анализа валентной области фотоэлектронных спектров  $\text{Ni}(\text{Acim})_2$  и  $\text{NiEsim}$  были взяты полученные нами ранее расчетные и экспериментальные данные комплекса ацетилацетоната никеля(II) ( $\text{Ni}(\text{Acac})_2$ ) [9]. Квантово-химическое моделирование комплекса  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$  в [9] было проведено тем же методом, что и в настоящей работе.

Все соединения согласно расчетам имеют близкое к плоскоквадратному окружение иона металла; этиленовый мостик в  $\text{NiEsim}$  расположен под углом в  $31^\circ$  по отношению к плоскости хелатного цикла. Точечные группы симметрии комплексов:  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$  —  $D_{2h}$ ,  $\text{Ni}(\text{Acim})_2$  (*транс*-

Т а б л и ц а 1

Длины связей (Å) и валентные углы (град.) бис-ацетилацетоната, бис-ацетилацетоимината (транс и цис форма) и этилен-бис-ацетилацетоимината никеля(II)

Связь	Соединение								
	Ni(Асас) <sub>2</sub>	Ni(Асим) <sub>2</sub>		NiЕсим	Угол	Ni(Асас) <sub>2</sub>	Ni(Асим) <sub>2</sub>		NiЕсим
		транс	цис				транс	цис	
Ni—O	1,862	1,867	1,876	1,870	Ni—O—C <sub>BO</sub>	126,7	127,1	128,4	127,0
Ni—N	—	1,870	1,871	1,884	Ni—N—C <sub>BN</sub>	—	128,8	128,6	126,6
O—C <sub>BO</sub>	1,271	1,285	1,274	1,274	O—C <sub>BO</sub> —C <sub>γ</sub>	125,0	125,6	125,1	125,1
N—C <sub>BN</sub>	—	1,303	1,314	1,316	N—C <sub>BN</sub> —C <sub>γ</sub>	—	122,0	122,9	122,8
C <sub>BO</sub> —C <sub>γ</sub>	1,398	1,383	1,392	1,390	O—C <sub>BO</sub> —C <sub>MeO</sub>	114,8	114,2	114,8	114,8
C <sub>BN</sub> —C <sub>γ</sub>	—	1,416	1,405	1,409	N—C <sub>BN</sub> —C <sub>MeN</sub>	—	119,9	118,2	120,3
C <sub>BO</sub> —C <sub>MeO</sub>	1,507	1,508	1,509	1,509	C <sub>BO</sub> —C <sub>γ</sub> —C <sub>BN</sub>	122,6	123,4	122,8	124,2
C <sub>BN</sub> —C <sub>MeN</sub>	—	1,509	1,510	1,513	O—Ni—N	94,2	93,1	92,2	94,1
N—C <sub>R</sub>	—	—	—	1,460	Ni—N—C <sub>R</sub>	—	—	—	111,8
C <sub>R</sub> —C <sub>R</sub>	—	—	—	1,517	N—C <sub>R</sub> —C <sub>R</sub>	—	—	—	108,0

форма) — C<sub>2h</sub>, Ni(Асим)<sub>2</sub> (цис-форма) и NiЕсим — C<sub>2v</sub>. Расчетные геометрические параметры каждой структуры приведены в табл. 1, обозначения атомов представлены на рис. 1.

При аминзамещении длина связи Ni—O возрастает, связь Ni—N длиннее связи металл—кислород. В цис-конформации связь азота с металлом длиннее, чем в транс-конформации, что можно объяснить уменьшением полярности связи Ni—O (табл. 2), происходит искажение связей внутри хелатного цикла. Соединение атомов азота этиленовым мостиком мало влияет на структуру хелатов, но приводит к увеличению длины связи Ni—N и уменьшению связи Ni—O. Такое изменение длин связи объясняется меньшими электронно-донорными свойствами этилена в сравнении с двумя атомами водорода по отношению к атомам азота.

Согласно расчетам порядок связей металла с атомами первой координационной сферы возрастает при аминзамещении, усиливается ковалентное связывание атомов никеля с азотом по сравнению со связью с кислородом. Порядки связей между атомами первой и второй координационной сферы в среднем уменьшаются (см. табл. 2).

При рассмотрении зарядов (табл. 3) при переходе от Ni(Асас)<sub>2</sub>, Ni(Асим)<sub>2</sub> (транс) к Ni(Асим)<sub>2</sub> (цис), а затем к NiЕсим наблюдается, в общем, уменьшение полярности всех связей, так как атом азота является более слабым акцептором электронной плотности, чем кислород, а в случае NiЕсим — этилен проявляет более слабые донорные свойства, чем два атома водорода. Стоит также отметить, что при аминзамещении донорные свойства метильных групп Me<sub>O</sub> ослабевают, а Me<sub>N</sub> незначительно возрастают. Влияние отрицательного заряда на азоте, боль-

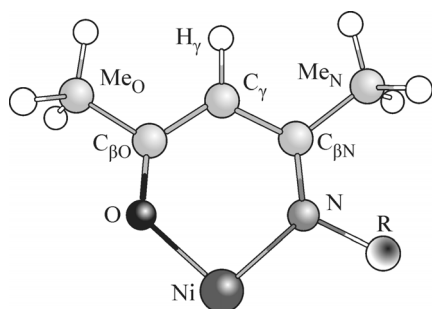


Рис. 1. Структура и обозначение атомов хелата (R = H, CH<sub>2</sub>)

Т а б л и ц а 2

Порядок связи в комплексах

Связь	Ni(Асас) <sub>2</sub>	Ni(Асим) <sub>2</sub>		NiЕсим
		транс	цис	
Ni—O	0,535	0,547	0,539	0,562
Ni—N	—	0,664	0,683	0,666
O—C <sub>β</sub>	1,637	1,555	1,618	1,607
N—C <sub>β</sub>	—	1,656	1,590	1,591

шего чем на кислороде, ослабляется эффектом поля от положительно заряженного водорода при атоме азота.

Как Ni(Асас)<sub>2</sub>, так и Ni(Асим)<sub>2</sub> и NiЕсим являются низкоспиновыми соединениями — в плоскоквадратном кристаллическом поле лигандов *d*-уровень иона никеля расщепляется на нижний дважды вырожденный и три невырожденных уровня [ 21 ] (при этом вырождение в комплексах снимается в связи с нарушением плоскоквадратной симметрии), а так как 3*d*-подуровень никеля заполнен восемью электронами, то все уровни 3*d*-подуровня иона никеля в комплексах заняты парами электронов.

Комплексы Ni(Асас)<sub>2</sub> и Ni(Асим)<sub>2</sub> изоэлектронны и характеризуются 67 парами электронов, из которых 23 пары являются остовными и 44 валентными. Комплекс NiЕсим имеет на две пары остовных и на пять пар валентных электронов больше. Целесообразно рассмотреть верхнюю валентную область, а именно 12—14 верхних занятых уровней.

Электронную структуру верхних валентных уровней рассматриваемых трех комплексов можно охарактеризовать набором МО, представляющих собой комбинацию равных по симметрии атомных орбиталей (АО) металла ( $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{zy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) и МО лигандов ( $\pi_3$ ,  $n_-$ ,  $n_+$ ,  $\pi_2$ ,  $\pi_1$ ).

Наименее смешанными МО являются  $\pi_1$  и  $\pi_2$  — нечетные орбитали лигандов и четная 3*d*<sub>z<sup>2</sup></sub>-АО металла. На рис. 2 представлены соответствующие МО. В верхней части рисунка отображено смешивание четных относительно операции инверсии лигандных МО и аналогичных по симметрии АО никеля для комплекса Ni(Асим)<sub>2</sub>. Подобным образом взаимодействуют и орбитали NiЕсим.

В связи с понижением симметрии аминзамещенных комплексов по сравнению с исходным комплексом ацетилацетоната никеля смешивание АО никеля с МО лигандов в этих комплексах возрастает, так же как и в случае перехода от *транс*-конформации Ni(Асим)<sub>2</sub> к *цис*-конформации и к NiЕсим. Например, орбитали  $\pi_3$  и  $n_-$ , слабо смешанные в *транс*-форме Ni(Асим)<sub>2</sub>, с изменением конформации при переходе от группы симметрии C<sub>2h</sub> к C<sub>2v</sub> приобретают вклад АО металла (табл. 4, см. рис. 2).

Влияние АО металла на энергии МО лигандов в комплексах Ni(Асим)<sub>2</sub> и NiЕсим продемонстрировано на соответствующей корреляционной диаграмме (рис. 3). На ней сопоставлены расчетные энергии электронных уровней бис-хелатов никеля и энергии  $\alpha$ -спин-орбиталей модельных бис-хелатов водорода. Энергии АО Ni взяты произвольно для наглядности диаграммы. Последовательность МО *цис*-формы Ni(Асим)<sub>2</sub> совпадает с последовательностью МО NiЕсим (рис. 4).

Основное отличие электронных структур NiЕсим и *цис*-конформации Ni(Асим)<sub>2</sub> от электронной структуры *транс*-конформации Ni(Асим)<sub>2</sub> заключается в изменении характера *n*-орбиталей: орбитали  $n_-$  и  $n_+$  становятся локализованными в большей степени на атомах кислорода или азота (см. рис. 2), что усиливает межэлектронное взаимодействие этих уровней и приводит к заметному изменению энергии МО (см. рис. 4).

Верхними занятыми молекулярными орбиталями (ВЗМО) комплексов Ni(Асим)<sub>2</sub> и NiЕсим согласно расчетам являются  $\pi_3$ -орбитали со вкладами соответствующей по симметрии  $d_{xz}$ -орбитали металла, и составляющими 25 и 22 % соответственно (см. табл. 4). Ниже при энергии 6,0 эВ лежат два слабосмешанных уровня — нечетный  $\pi_3$  и четный  $d_{z^2}$ . При энергиях 6,3—

Т а б л и ц а 3

Натуральные заряды атомов бис-ацетилацетоната, бис-ацетилацетоимината (в *транс* и *цис* формах) и этилен-бис-ацетилацетоимината никеля(II)

Атом	Соединение			
	Ni(Асас) <sub>2</sub>	Ni(Асим) <sub>2</sub>		NiЕсим
		<i>транс</i>	<i>цис</i>	
Ni	1,085	1,003	1,004	0,989
O	-0,640	-0,683	-0,648	-0,649
N	—	-0,717	-0,734	-0,546
(N+H <sub>R</sub> )		(-0,345)	(-0,387)	
C <sub>βO</sub>	0,492	0,460	0,476	0,470
C <sub>βN</sub>	—	0,292	0,288	0,293
C <sub>γ</sub> +H <sub>γ</sub>	-0,277	-0,253	-0,257	-0,244
Me <sub>O</sub>	0,014	0,003	0,007	0,006
Me <sub>N</sub>	—	0,022	0,022	0,017
(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )/2	—	—	—	0,159

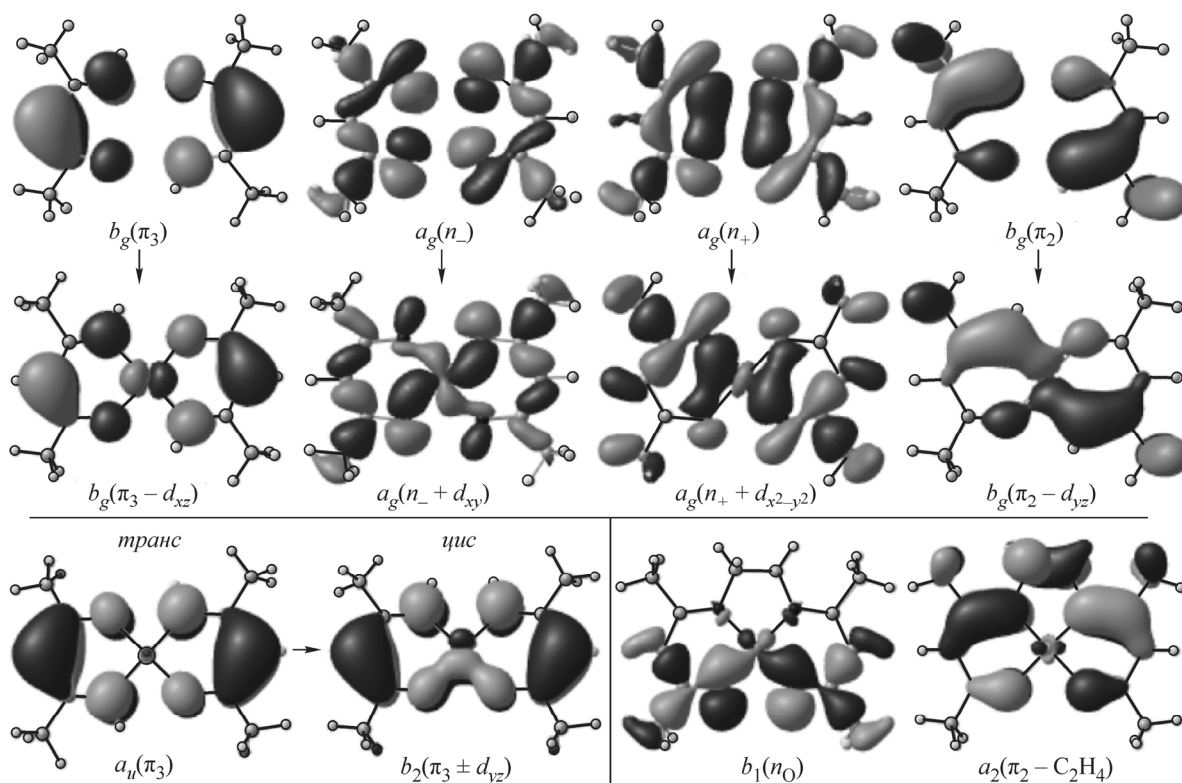


Рис. 2. МО верхней валентной зоны комплексов Ni(Acim)<sub>2</sub> и NiEcim.

Сверху — четные лигандные орбитали и соответствующие им МО Ni(Acim)<sub>2</sub>. Снизу слева — смешивание нечетной  $\pi_3$  МО с АО никеля в связи с понижением симметрии. Снизу справа — характерные МО хелатов  $C_{2v}$  симметрии

Т а б л и ц а 4

Состав и энергия верхних валентных уровней бис-ацетилацетоиимината (в транс- и цис-форме) и этилен-бис-ацетилацетоиимината никеля(II)

Ni(Acim) <sub>2</sub> , транс, C <sub>2h</sub>			Ni(Acim) <sub>2</sub> , цис, C <sub>2v</sub>			NiEcim, C <sub>2v</sub>		
-ε, эВ	МО	Вклад*	-ε, эВ	МО	Вклад*	-ε, эВ	МО	Вклад*
5,16	$\pi_3-d_{xz}$	25/16/18	5,16	$\pi_3-d_{xz}$	25/16/19	5,04	$\pi_3-d_{xz}$	22/15/20/4
6,01	$\pi_3$	2/14/19	5,99	$\pi_3\pm d_{yz}$	7/11/21	5,84	$\pi_3\pm d_{yz}$	6/10/22/4
6,03	$d_z^2$	94/4/2	6,04	$d_z^2$	91/6/1	6,01	$d_z^2$	90/6/1/0
6,34	$d_{yz}-\pi_2$	81/4/2	6,38	$d_{yz}-\pi_2$	76/7/1	6,35	$d_{yz}-\pi_2$	76/7/1/0
6,94	$d_{xz}+\pi_3$	66/1/2	6,87	$n_-d_{x^2-y^2}$	33/43/5	6,79	$n_-d_{x^2-y^2}$	36/38/6/1
7,21	$n_-$	2/56/9	6,96	$d_{xz}+\pi_3$	66/1/2	6,90	$d_{xz}+\pi_3$	66/4/2/1
7,26	$d_{x^2-y^2}-n_+$	68/22/0	7,57	$n_0+d_{xy}$	9/60/1	7,55	$n_0+d_{xy}$	9/60/1/0
8,36	$n_-+d_{xy}$	38/26/2	7,88	$d_{x^2-y^2}+n_-$	63/10/7	7,83	$d_{x^2-y^2}+n_-$	63/9/7/6
8,56	$n_+-4p_x$	7/12/44	8,68	$\pi_2$	1/26/34	8,24	$\pi_2+C_2H_4$	1/18/24/19
8,65	$\pi_2$	0/22/36	9,08	$n_N+d_{xy}$	14/4/34	8,58	$n_N+d_{xy}$	16/3/33/14
9,24	$\pi_2+d_{yz}$	16/11/39	9,25	$\pi_2+d_{yz}$	15/15/37	8,96	$\pi_2+d_{yz}$	14/8/33/8
9,67	$n_++d_{x^2-y^2}$	18/10/16	9,71	$n_++d_{x^2-y^2}$	15/12/20	9,37	$n_++d_{x^2-y^2}$	18/12/24/21
9,77	$\pi_1$	1/29/10	9,74	$\pi_1$	2/28/8	9,57	$\pi_1+d_{xz}$	6/31/2/8
9,81	$\pi_1+d_{yz}$	8/33/4	9,74	$\pi_1+d_{yz}$	7/22/11	9,68	$\pi_1+d_{yz}$	3/35/2/1

\* Вклады в МО атомных орбиталей Ni/2O/2N/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> указаны в процентах.

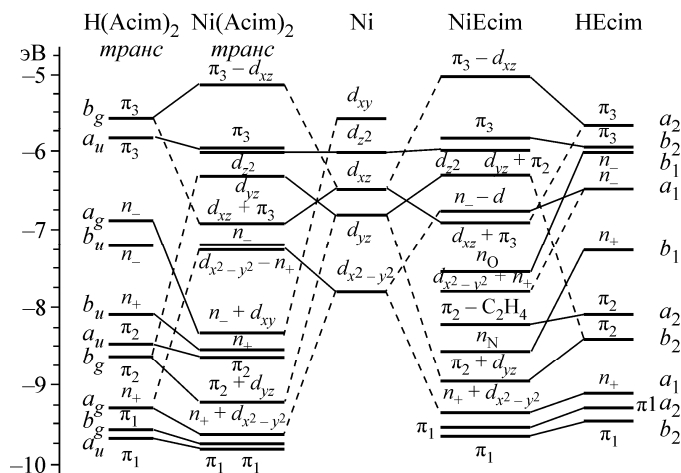


Рис. 3. Корреляционная диаграмма энергий МО Ni(Acim)<sub>2</sub> и NiEcim с лигандными МО, связывание Ni-лиганда обозначено знаком "+", антисвязывание "-" (АО 3d-уровней Ni приведены для качественной оценки)

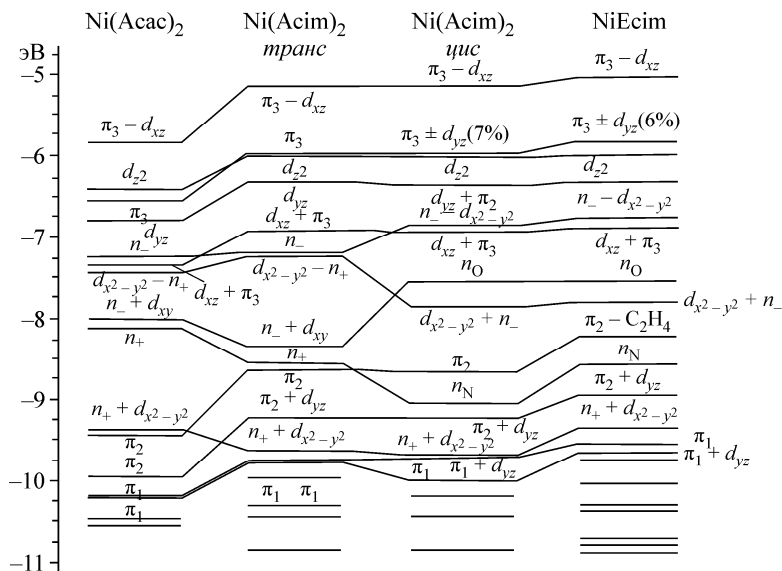


Рис. 4. Корреляционная диаграмма верхних валентных уровней бис-хелатов никеля(II)

6,4 и 6,9—7,0 эВ находятся два уровня с преобладающим вкладом  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$  орбиталей никеля (76—81 и 66 % соответственно). Четвертый преимущественно  $d$ -уровень (вклад 68 %) имеет энергию 7,26 эВ для *транс*-конформации комплекса Ni(Acim)<sub>2</sub>. С понижением симметрии в комплексах Ni(Acim)<sub>2</sub> и NiEcim антисвязывающий вклад  $n_+$ -орбитали лигандов заменяется связывающим вкладом  $n_-$ -орбитали, в результате уровень  $d_{x^2-y^2}$  претерпевает стабилизацию на 0,6 эВ. Локализованная преимущественно на лигандах орбиталь  $n_-$  ацетилацетоимината в *транс*-форме с энергией 7,21 эВ дестабилизируется в комплексах, имеющих  $C_{2v}$  симметрию, на 0,3—0,4 эВ за счет появления антисвязывающего вклада  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали. Далее в шкале энергии лежат 2  $n$ - и 4  $\pi$ -орбитали (см. табл. 4).

В общем случае стабилизация лигандных уровней обусловлена связывающим взаимодействием АО металла с МО хелатов, дестабилизация, соответственно, антисвязывающим взаимодействием орбиталей (см. рис. 3).

Для наглядности влияния аминзамещения на энергии электронных уровней бис-хелатов никеля на основании расчетных данных была построена корреляционная диаграмма верхних валентных уровней комплексов  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Acim})_2$  в *транс*- и *цис*-формах и  $\text{NiEsim}$  (см. рис. 4).

При аминзамещении наблюдается сильная дестабилизация  $\pi_2$ - и  $\pi_3$ -уровней, в меньшей степени дестабилизация  $\pi_1$ - и  $d$ -уровней и стабилизация  $n$ -уровней (см. рис. 4). Изменение энергий  $\pi_3$ - и  $\pi_2$ -орбиталей составляет 0,7—0,8 и 0,9 эВ соответственно,  $d$ -орбиталей — 0,3—0,5 эВ. Последовательность МО  $\text{Ni}(\text{Acim})_2$  в *цис*-форме и  $\text{NiEsim}$  совпадает.

Для случая *транс*-формы бис-ацетилацетоимината никеля энергия дестабилизации нижней  $n$ - и двух  $n$ -орбиталей составляет 0,2—0,3 эВ. Верхняя  $n$ -орбиталь близка по энергии к  $n$ -орбитали незамещенного хелата, что обусловлено преимущественным вкладом АО атомов кислорода в эту МО. Дестабилизация уровней связана с уменьшением полярности связи и увеличением длин связей в комплексах.

В случае *цис*-формы происходит изменение энергий трех  $n$ -орбиталей. Верхняя  $n$ -орбиталь дестабилизируется на величину 0,34 эВ (см. табл. 4) за счет антисвязывающего вклада АО никеля в результате понижения симметрии комплекса. Вторая  $n$ -орбиталь (обозначенная для комплексов  $C_{2v}$  симметрии как  $n_O$ ) дестабилизируется на 0,79 эВ, что объясняется отсутствием связывающего вклада  $d_{xy}$ -орбитали металла и преимущественной локализацией МО на атомных орбиталях атомов кислорода, что приводит к усилению межэлектронного взаимодействия на этом уровне. Следующая орбиталь — верхняя  $n_+$ -орбиталь ( $n_N$ ) — стабилизируется за счет появления связывающего вклада  $d_{xy}$ -орбитали металла вместо антисвязывающего вклада  $4p_x$ -АО. Нижняя из  $n$ -орбиталей не претерпевает значительного изменения ни по составу, ни по энергии.

Дестабилизация электронных уровней этилен-бис-ацетилацетоимината никеля происходит вследствие антисвязывающего вклада орбиталей этиленового фрагмента и для большей части МО верхней валентной зоны лежит в пределах 0,05—0,1 эВ относительно уровней *цис*-формы ацетилацетоимината (см. рис. 4 и табл. 4). Вклад этиленовых орбиталей в состав таких МО незначителен. Наибольшую дестабилизацию претерпевают  $n_N$ ,  $n_+$  и два  $\pi_2$ -уровня (0,3—0,5 эВ).

Основание для сравнения расчетных значений энергий МО с экспериментальными ЭИ дает расширенная теорема Купманса [17, 18], позволяющая поставить в соответствие энергию МО экспериментальной ЭИ с учетом поправки  $\delta_i$ , называемой дефектом Купманса. Величина дефекта зависит от характера электронного уровня и предполагается маломеняющейся в границах одного теоретического подхода при применении к схожим объектам. Так, дефекты Купманса, установленные для электронных уровней  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$  [9], могут использоваться для нахождения  $\delta_i$  для комплексов  $\text{Ni}(\text{Acim})_2$  и  $\text{NiEsim}$  и не должны сильно расходиться.

На основании предложенной методики, а также анализа интенсивностей и полуширин полос ультрафиолетовых фотоэлектронных спектров  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Acim})_2$  и  $\text{NiEsim}$  было показано, что *транс*-конформация бис-ацетилацетоимината никеля в наибольшей мере соответствует реальной структуре этого соединения в свободном состоянии. Расчет показал малое различие в электронной структуре *цис*-конформации  $\text{Ni}(\text{Acim})_2$  и  $\text{NiEsim}$  (сохранение последовательности МО и лишь незначительное изменение в энергии), из чего следует, что и спектры должны быть схожи — в частности, полоса 7 спектра  $\text{Ni}(\text{Acim})_2$  для *цис*-конформации должна иметь приблизительно ту же энергию, что и полоса 6 спектра  $\text{NiEsim}$ .

В результате было выполнено отнесение полос фотоэлектронных спектров  $\text{Ni}(\text{Acim})_2$  и  $\text{NiEsim}$  (рис. 5). Экспериментальные энергии полос спектров и соответствующие этим полосам расчетные энергии уровней и соответствующие дефекты Купманса занесены в табл. 5. Полученная зависимость величин дефектов Купманса  $\delta(3d) < \delta(\pi_3) < \delta(n)$  для различных типов орбиталей комплексов  $\text{Ni}(\text{Acim})_2$  и  $\text{NiEsim}$  соответствует установленной зависимости  $\delta$  для  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$  [9].

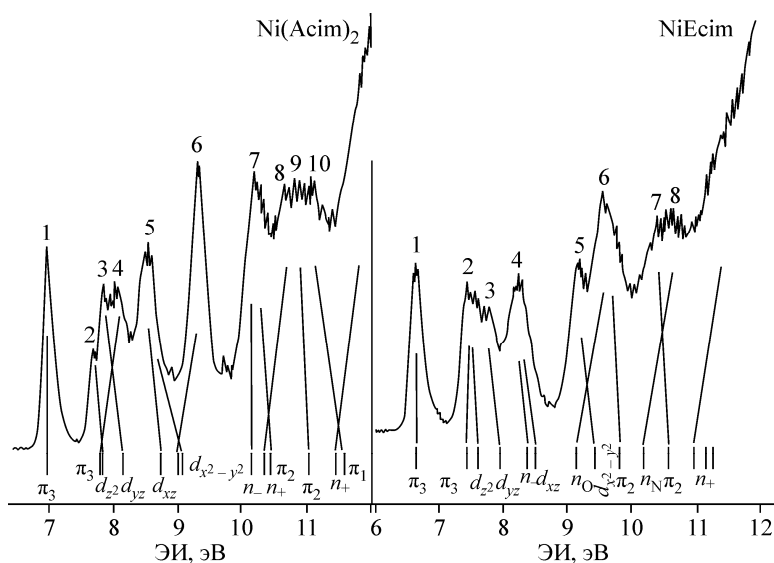


Рис. 5. Отнесение полос фотоэлектронных спектров Ni(Acim)<sub>2</sub> (слева) и NiEcim (справа) (значения δ приведены в табл. 5)

Т а б л и ц а 5

Отнесение полос фотоэлектронных спектров Ni(Acim)<sub>2</sub> и NiEcim

Ni(Acim) <sub>2</sub> (транс-конформация)					NiEcim				
Эксперимент		Отнесение полос			Эксперимент		Отнесение полос		
Пик	ЭИ, эВ	МО	-ε <sub>i</sub> , эВ	δ <sub>i</sub>	Пик	ЭИ, эВ	МО	-ε <sub>i</sub> , эВ	δ <sub>i</sub>
1	6,93	π <sub>3</sub> -d <sub>xz</sub>	5,16	1,77	1	6,58	π <sub>3</sub> -d <sub>xz</sub>	5,04	1,54
2	7,63	d <sub>z</sub> <sup>2</sup>	6,03	1,60	2	7,5	π <sub>3</sub> ±d <sub>yz</sub>	5,84	1,66
3	7,79	d <sub>yz</sub> -π <sub>2</sub>	6,34	1,45			d <sub>z</sub> <sup>2</sup>	6,01	1,49
4	8,08	π <sub>3</sub>	6,01	2,07	3	7,8	d <sub>yz</sub> -π <sub>2</sub>	6,35	1,45
5	8,49	d <sub>xz</sub> +π <sub>3</sub>	6,94	1,55	4	8,19	d <sub>xz</sub> +π <sub>3</sub>	6,90	1,29
		d <sub>x</sub> <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> -n <sub>+</sub>	7,26	1,23			n <sub>-</sub> -d <sub>x</sub> <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>	6,79	1,40
6	9,29	n <sub>-</sub>	7,21	2,08	5	9,12	d <sub>x</sub> <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> +n <sub>-</sub>	7,83	1,29
7	10,15	n <sub>+</sub> +d <sub>xy</sub>	8,36	1,79	6	9,5	n <sub>O</sub> +d <sub>xy</sub>	7,55	1,95
		π <sub>2</sub>	8,65	1,50			π <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	8,24	1,26
8	10,6	n <sub>+</sub> +4p <sub>x</sub>	8,56	2,04	7	10,4	π <sub>2</sub> +d <sub>yz</sub>	8,96	1,44
9	10,8	π <sub>2</sub> +d <sub>yz</sub>	9,24	1,56	8	10,7	n <sub>N</sub> +d <sub>xy</sub>	8,58	2,12
10	11,1	π <sub>1</sub>	9,77	1,33					

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод интерпретации фотоэлектронных спектров при помощи квантово-химического моделирования в рамках теории функционала плотности позволяет исследовать электронное строение валентной области хелатных комплексов переходных 3d-металлов, проводить интерпретацию полос фотоэлектронных спектров и изучать природу электронных уровней, что было продемонстрировано на примере бис-ацетилацетоимината и этилен-бис-ацетилацетоимината никеля(II).



Полярность связей внутри хелатных циклов при аминозамещении понижается, ковалентность связывания атомов хелатов возрастает. В комплексе  $\text{Ni}(\text{Acim})_2$  полярность связи  $\text{Ni}-\text{O}$  возрастает до 10 %, в  $\text{NiEsim}$  не изменяется по сравнению с  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$ . Ковалентность связывания металла с атомами первой координационной сферы при аминозамещении возрастает до 20 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научного фонда ДВФУ (грант 12-03-13008-16/13) и Министерства образования и науки РФ в рамках Государственного задания № 2014/36 по НИР № 1137 Дальневосточного федерального университета.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Парыгина Г.К., Трубина С.В., Тарасенко О.А. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**. – С. 22 – 43.
2. Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. // Coord. Chem. Rev. – 2009. – **253**. – P. 1099 – 1201.
3. Radon M., Srebro M., Broclawik E. // J. Chem. Theory Comput. – 2009. – **5**. – P. 1237 – 1244.
4. Zeller A., Herdtweck E., Strassner Th. // Inorg. Chem. Comm. – 2004. – **7**. – P. 296 – 301.
5. Miteva T., Romanova J., Ivanova A., Tadjer A., Baumgarten M. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – P. 379 – 390.
6. Novak I., Kovač B. // J. Organ. Chem. – 2007. – **692**. – P. 2299 – 2305.
7. 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 – 2334.
8. Vovna V.I., L'vov I.B., Slabzhennikov S.N., Ustinov A.Yu. // J. Electron Spectr. Relat. Phenom. – 1998. – **88-91**. – P. 109 – 117.
9. Vovna V.I., Korochentsev V.V., Komissarov A.A., L'vov I.B. // Russ. J. Phys. Chem. B. – 2013. – **7**, N 3. – P. 220 – 224.
10. Gordon M. <http://www.msg.ameslab.gov/games/index.html>.
11. Грановский А.А. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
12. Kudrat-E-Zahan Md., Nishida Y., Sakiyama H. // Inorg. Chim. Acta. – 2010. – **363**. – P. 168 – 172.
13. 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 – 18506.
14. Schäfer A., Huber C., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. – 1994. – **100**. – P. 5829.
15. Eichkorn K., Treutler O., Öhm H., Häser M., Ahlrichs R. // Chem. Phys. Lett. – 1995. – **242**. – P. 652.
16. Eichkorn K., Weigend F., Treutler O., Ahlrichs R. // Theor. Chem. Acc. – 1997. – **97**. – P. 119.
17. Ernzerhof M. // J. Chem. Theory Comput. – 2009. – **5**. – P. 793 – 797.
18. Luo J., Xue Z.Q., Liu W.M., Wu J.L., Yang Z.Q. // J. Phys. Chem. – 2006. – **110**. – P. 12005 – 12009.
19. Vovna V.I., Tikhonov S.A., L'vov I.B. // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2011. – **85**, N 11. – P. 1942 – 1948.
20. Vovna V.I., Korochentsev V.V., Docenko A.A. // Russ. J. Coord. Chem. – 2012. – **38**, N 1. – P. 36 – 43.
21. Atkins P.W., Overton T.L., Rourke J.P., Weller M.T., Armstrong F.A. Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry. – Oxford UK, 2010.