

УДК 539.27

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ N,N'-ЭТИЛЕН-БИС(АЦЕТИЛАЦЕТОНИМИНАТОВ) НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II), MO₂N₂C₁₂H₁₈, ПО ДАННЫМ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ© 2008 Г.В. Гиричев^{*1}, Н.И. Гиричева², Н.П. Кузьмина³, Ю.С. Медведева², А.Ю. Рогачев³¹Ивановский государственный химико-технологический университет²Ивановский государственный университет³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Статья поступила 4 февраля 2008 г.

Методом газовой электронографии исследовано строение молекул N,N'-этилен-бис(ацетилацетониминатов) никеля(II) и меди(II), NiO₂N₂C₁₂H₁₈ и CuO₂N₂C₁₂H₁₈ при температуре 442(5) и 425(5) К соответственно. Установлено, что обе молекулы имеют симметрию C₂ с практически плоским строением координационного центра MN₂O₂ и межъядерными расстояниями $r_{\text{hl}}(\text{M}-\text{O}) = 1,862(10)/1,923(17) \text{ \AA}$ и $r_{\text{hl}}(\text{M}-\text{N}) = 1,879(10)/1,947(18) \text{ \AA}$ для Ni(acacen) и Cu(acacen) соответственно. Показано, что строение свободных молекул близко к строению молекул в кристалле. Квантово-химические расчеты методом DFT/B3LYP в базисах CEP-31G и 6-31G* дают структуру молекул, удовлетворительно согласующуюся с найденной в эксперименте. Рассмотрены низкоспиновое ¹A и высокоспиновое ³A состояния молекулы Ni(acacen). Обнаружено существенное изменение геометрического и электронного строения координационного центра MN₂O₂ при изменении мультиплетности. Для молекулы NiO₂N₂C₁₂H₁₈, согласно эксперименту и расчетам, низкоспиновое состояние ¹A является основным. Методом B3LYP/CEP-31G изучено внутреннее вращение метильных групп CH₃(CN) и CH₃(CO). Показано, что стерические препятствия приводят к высокому барьеру вращения группы CH₃(CN).

Ключевые слова: строение, основания Шиффа, CuO₂N₂C₁₂H₁₈, NiO₂N₂C₁₂H₁₈, Cu(acacen), Ni(acacen), электронография, квантово-химические расчеты.

Тетраденатные [N₂O₂]-донорные основания Шиффа часто используют для синтеза комплексов 3d-переходных металлов. Свойства этих комплексов определяются природой лиганда и его конформационными характеристиками [1]. В силу своего геометрического и электронного строения такие соединения как N,N'-этилен-бис(ацетилацетониминаты) и N,N'-этилен-бис(салицилальдиминаты) металлов (далее обозначаются как M(acacen), M(salen)) являются удобными строительными блоками при создании супрамолекулярных структур. С точки зрения технологии МОСVD, перспективными являются гетероядерные соединения, состоящие из хелатных комплексов лантанидов и комплексов 3d-металла с основанием Шиффа в качестве нейтрального лиганда, дополняющего координационную сферу центрального металла-комплексобразователя.

Строение молекул N,N'-этилен-бис(ацетилацетониминатов) никеля и меди в газовой фазе неизвестно. Однако методом рентгеноструктурного анализа изучены монокристаллы этих соединений [2—4]. Установлено, что они построены из мономерных молекул, которые характеризуются почти плоским строением координационного центра MN₂O₂ с близкими длинами координационных связей M—N и M—O (их различие составляет 0,014 и 0,027 Å для Ni(acacen))

* E-mail: girichev@isuct.ru

и Cu(асасен) соответственно). Молекулярные структуры кристаллических Ni(асасен) и Cu(асасен) отличаются величиной торсионного угла $\varphi(\text{NCCN})$, определяющей скручивание этиленового мостика. В молекуле Ni(асасен) торсионное напряжение в этиленовом мостике существенно выше ($\varphi = 22^\circ$), чем в Cu(асасен) ($\varphi = 39^\circ$). Очевидно, что торсионное напряжение в данных комплексах будет минимальным, если угол $\varphi(\text{NCCN})$ близок к 60° , т.е. при шахматном расположении двух групп CH_2N . Причиной отличия в скручивании этиленового мостика двух молекул, по-видимому, является различие в кристаллической упаковке Ni(асасен) и Cu(асасен). Кристаллическая упаковка Ni(асасен) характеризуется тем, что плоскости шестиугольных фрагментов ближайших молекул находятся в плоскостях, расположенных под значительными углами друг к другу так, что этиленовый мостик одной молекулы ориентирован по направлению к атомам кислорода другой молекулы. Кристаллическая структура Cu(асасен) построена из фрагментов, содержащих две молекулы, расположенные в практически параллельных плоскостях и сдвинутые одна относительно другой так, что атом меди одной молекулы проектируется почти в центр шестиугольного фрагмента другой молекулы. При этом этиленовые мостики направлены в противоположные стороны. Следует отметить, что в структуре Ni(асасен) также можно выделить димерные фрагменты.

Положение атомов водорода в работах [2, 4] не определено. Если учесть атомы водорода, то ожидаемые кратчайшие расстояния между двумя соседними молекулами в кристалле составят менее 3 Å. Это может приводить к заметному искажению геометрии молекулы и отличию строения молекулы в кристалле и газовой фазе.

В работе [5] выполнены квантово-химические исследования строения свободных молекул M(salen) и M(асасен) (M = Ni, Cu). Авторы использовали методы Хартри—Фока (HF/SBK) и теорию функционала плотности (B3LYP/SBK). Рассчитанную геометрию свободных молекул сравнивали с геометрией молекул в кристаллах, и был сделан вывод о том, что метод теории функционала плотности дает картину координационного окружения иона металла, более похожую на структуру в кристалле, чем метод Хартри—Фока. Это касается как длин связи, так и значений валентных углов.

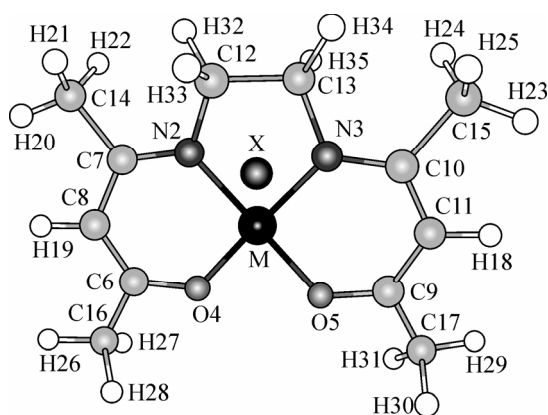
Настоящая работа продолжает исследования свободных молекул комплексов 3d-металлов с основаниями Шиффа [6]. В ней приведены результаты синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента, а также квантово-химических расчетов для молекул Ni(асасен) и Cu(асасен), рассмотрены вопросы о сублимации, составе пара, геометрическом строении свободных молекул, влиянии природы атома металла и его электронного состояния, а также эффектов межмолекулярного взаимодействия в конденсированной фазе на геометрию комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов Cu(II) и Ni(II) с $\text{H}_2(\text{асасен})$ проводили по стандартной методике [7] взаимодействием ацетатов металлов (25%-й избыток) и основания Шиффа в ацетоне при кипячении с обратным холодильником в течение 4 ч. Непрореагировавший остаток ацетата металла был отделен от раствора фильтрованием. Растворитель был удален упариванием на ротаторном испарителе. Образовавшийся осадок комплексов Cu(асасен) (темно-фиолетового цвета) и Ni(асасен) (темно-красного цвета) был выдержан в вакууме (10^{-2} мм рт.ст.) при температуре 100°C для удаления остатков уксусной кислоты, выделившейся в ходе реакции. Выход целевого продукта составил около 75 %. Согласно полученным спектрам, синтезированные препараты отвечают требуемому составу: Ni(асасен), ^1H ЯМР [CDCl_3], δH (м.д.): 1,86 (s, 6H, H(20)), 1,87 (s, 6H, H(26)), 3,01 (s, 4H, H(32)), 4,90 (s, 2H, H(19)); ^{13}C ЯМР [CDCl_3], δC (м.д.): 21,14 (s, C(7)), 24,41 (s, C(16)), 53,05 (s, C(12)), 99,57 (s, C(8)), 164,56 (s, C(14)), 176,81 (s, C(6)); ИК спектр, cm^{-1} : 3066, 3000, 2954, 2856 (C—H), 1604, 1590, 1566 (C—N, C—O), 1520, 1466, 1436, 1378 (C—C); Cu(асасен), ИК спектр, cm^{-1} : 3066, 2994, 2958, 2854 (C—H), 1590, 1564 (C—N, C—O), 1518, 1474, 1464, 1518 (C—C). Нумерация атомов приведена на рис. 1.

Электронографический эксперимент проводили на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [8, 9]. Препарат Ni(асасен) и Cu(асасен) испаряли из молибденовой эффузионной

Рис. 1. Геометрическая модель молекул $\text{M}(\text{асасен})$ с нумерацией атомов



ячейки при T 442(5) и 425(5) К соответственно. Размер сопла ячейки равен 0,6/1,6 мм (диаметр/длина); отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия составляло около 500. Температуру ячейки измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР-5/20. Ускоряющее напряжение составляло 78 и 77 кВ для $\text{Ni}(\text{асасен})$ и $\text{Cu}(\text{асасен})$ соответственно. Во время съемок электронограмм в дифракционной камере поддерживали вакуум $2\text{--}3 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. Электронограммы снимали с двух расстояний "сопло ампулы—фотопластинка" L_1 598 и L_2 338 мм. С каждого расстояния получено по 6 электронограмм исследуемого вещества и по две электронограммы кристаллического стандарта ZnO . Электронограммы ZnO снимали до и после получения электронограмм исследуемого вещества с целью определения и контроля изменения длины волны электронов. Электронограммы газа сканировали на автоматизированном микрофотометре [10] с шагом 0,1 мм вдоль диагонали фотопластинки. Сканированию подвергали область размером 10×130 мм, число равноотстоящих линий сканирования составляло 33. Кривые полной интенсивности рассеяния получены в интервалах: $s = 1,2 \div 15,9$ и $s = 4,0 \div 27,8 \text{ \AA}^{-1}$ для $\text{Ni}(\text{асасен})$ и $s = 1,2 \div 15,7$ и $s = 4,0 \div 27,8 \text{ \AA}^{-1}$ для $\text{Cu}(\text{асасен})$.

Съемки электронограмм сопровождалась записью масс-спектров. В табл. 1 приведены масс-спектры исследуемых паров $\text{Ni}(\text{асасен})$ и $\text{Cu}(\text{асасен})$, зарегистрированные одновременно со съемками электронограмм. В масс-спектре паров $\text{Ni}(\text{асасен})$ и $\text{Cu}(\text{асасен})$ были обнаружены ионы с массой, равной массе молекулярного иона $\text{MO}_2\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{18}$, и более легкие ионы, являющиеся результатом диссоциативной ионизации мономерных молекул под действием электронного удара. Это позволяет быть уверенным в отсутствии димерных форм и летучих примесей в паре над $\text{Ni}(\text{асасен})$ и $\text{Cu}(\text{асасен})$ в условиях электронографического эксперимента.

Т а б л и ц а 1

Масс-спектры паров $\text{Ni}(\text{асасен})$ и $\text{Cu}(\text{асасен})$, записанные одновременно со съемками электронограмм ($U_{\text{иониз}} = 50$ В)

Ni(асасен)			Cu(асасен)		
m/e	Ион	$I_{\text{отн}}, \%$	m/e	Ион	$I_{\text{отн}}, \%$
58	Ni^+	14	63	Cu^+	12
84	NiNC^+	13	97	NOC_5H_7^+	11
97	NiNC_2H^+	29	105	CuOC_2H^+	6
109	NiNC_3H^+	13	111	NOC_6H_9^+	24
123	$\text{NiNC}_4\text{H}_3^+$	12	144	$\text{CuNOC}_4\text{H}_3^+$	11
139	$\text{NiNOC}_4\text{H}_3^+$	32	154	$\text{NiNOC}_5\text{H}_6^+$	7
154	$\text{NiNOC}_5\text{H}_6^+$	7	169	$\text{NiNOC}_6\text{H}_9^+$	93
169	$\text{NiNOC}_6\text{H}_9^+$	93	174	$\text{CuNOC}_6\text{H}_9^+$	100
280	$\text{NiN}_2\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_{18}^+$	100	285	$\text{CuN}_2\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_{18}^+$	52

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Квантово-химические расчеты структуры и силового поля молекул $\text{Ni}(\text{асасен})$ и $\text{Cu}(\text{асасен})$ были выполнены для оценки стартовых значений геометрических параметров и амплитуд колебаний в анализе МНК экспериментальной функции приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$, для оценки барьеров внутреннего вращения метильных групп, для изучения распределения электронной плотности в комплексах и установления спинового состояния комплекса никеля.

Все квантово-химические расчеты проведены при помощи программы GAUSSIAN-03 [11] с использованием метода DFT в вариантах B3LYP/CEP-31G и B3LYP/6-31G*.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Анализ электронографических данных выполнен в предположении, что в паре присутствуют молекулы одного сорта, имеющие ось симметрии второго порядка и принадлежащие к точной группе C_2 .

При составлении Z-матрицы для построения геометрической модели молекулы принято, что: ось симметрии C_2 проходит через атом металла М, мнимый атом Х и далее через середину связи С—С этиленового мостика (см. рис. 1); геометрическое строение координационного центра MN_2O_2 определяется межъядерными расстояниями М—N2 и М—O4, углами $\angle N2MX$ и $\angle O4MX$, а также торсионным углом $\varphi(O4MXN2)$, задающим неплоскостность координационного центра; метильные группы имеют локальную симметрию C_{3v} ; геометрические параметры неэквивалентных групп CH_3 отличаются друг от друга; сумма валентных углов при атомах С6, С7 и С8 составляет 360° .

В результате геометрическая модель оказалась заданной с помощью 38 независимых параметров: четырнадцать межъядерных расстояний $r(C12-C13)$, $r(C6-C8)$, $r(C7-C8)$, $r(C7-C14)$, $r(C6-C16)$, $r(C12-N2)$, $r(N2-C7)$, $r(O4-C6)$, $r(M-N2)$, $r(M-O4)$, $r(C8-H19)$, $r(C14-H20)$, $r(C16-H26)$, $r(C12-H32)$, семнадцать валентных углов $\angle N2MX$, $\angle O4MX$, $\angle C6O4M$, $\angle C7N2M$, $\angle C12N2M$, $\angle C8C6C16$, $\angle C16C6O4$, $\angle C8C7C14$, $\angle C14C7N2$, $\angle H19C8C7$, $\angle H19C8C6$, $\angle H20C14C7$, $\angle H26C16C6$, $\angle H32C12C13$, $\angle H32C12N2$, $\angle H33C12N2$, $\angle H33C12C13$ и семи торсионных углов $\varphi(O4MXN2)$, $\varphi(C6O4MX)$, $\varphi(C7N2MX)$, $\varphi(C8C6C7O4)$, $\varphi(C12N2MN3)$, $\varphi(H20C14C7C8)$, $\varphi(H26C16C6C8)$.

Одновременное и независимое определение 38 структурных параметров из электронографических данных не представляется возможным вследствие их корреляции. Для уменьшения корреляции в процессе анализа МНК независимо варьируемыми были выбраны:

— 6 типов межъядерных расстояний: С—С, N—С, М—N, М—O, С—H, O—С, причем между неэквивалентными расстояниями одного типа из приведенного выше списка удерживали разницу, полученную в квантово-химических расчетах;

— 9 валентных углов: $\angle N2MX$, $\angle O4MX$, $\angle C6O4M$, $\angle C7N2M$, $\angle C12N2M$, $\angle H20C14C7$, $\angle H26C16C6$, $\angle H32C12C13$, $\angle H32C12N2$; разница между углами $\angle C8C6C16$ и $\angle C16C6O4$, $\angle C8C7C14$ и $\angle C14C7N2$, а также значения углов $\angle H19C8C6$ и $\angle H19C8C7$ фиксировали на квантово-химических величинах (из-за большой погрешности определения углов типа НСС в этиленовом мостике принято, что $\angle H32C12C13 = \angle H33C12N2$, а $\angle H33C12C13 = \angle H32C12N2$, поскольку, согласно квантово-химическим расчетам, различие в значениях указанных углов не превышает 3°).

— 6 торсионных углов $\varphi(O4MXN2)$, $\varphi(C6O4MX)$, $\varphi(C7N2MX)$, $\varphi(C12N2MN3)$, $\varphi(H20C14C7C8)$, $\varphi(H26C16C6C8)$.

В результате наложенных ограничений число варьируемых параметров сократилось до 21. Эти параметры вместе с одиннадцатью группами амплитуд для Ni(асасен) и тринадцатью для Cu(асасен) варируют в процессе анализа МНК независимо.

Стартовые величины для межъядерных расстояний, валентных и торсионных углов были взяты из результатов расчета структуры методом B3LYP/CEP-31G. Стартовые значения амплитуд колебаний, так же как и колебательные поправки к межъядерным расстояниям $\Delta r = r_{h1} - r_a$ были рассчитаны по программе SHRINK [12] с использованием нелинейных соотношений между декартовыми и внутренними координатами на основе силового поля и геометрии молекулы, полученных в тех же расчетах B3LYP/CEP-31G. Отметим, что в процедуре МНК поправки Δr не варируют. Фазы и амплитуды атомного рассеяния взяты из работы [13].

Экспериментальные функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ и функция радиального распределения $f(r)$ совместно с теоретическими функциями, соответствующими оптимизированным значениям структурных параметров молекулы, приведены на рис. 2 и 3. Результаты анализа МНК функций $sM(s)$ представлены в табл. 2 и 3, причем в табл. 2 приведены оптимизированные значения параметров r_a для наиболее значимых термов молеку-

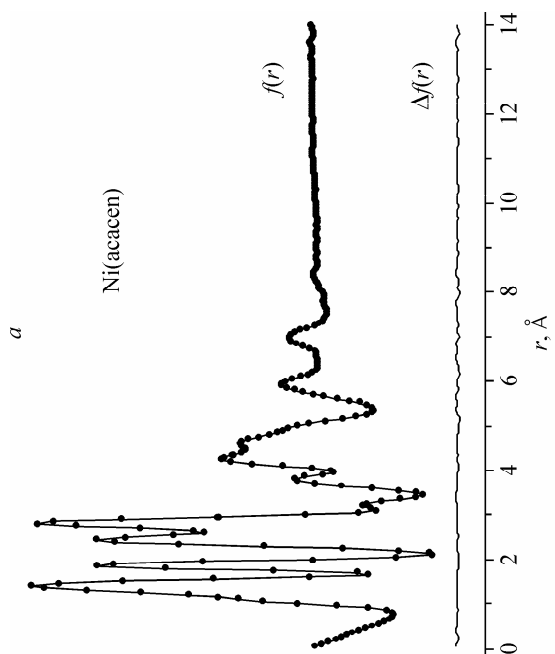


Рис. 2 (слева). Функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ молекулы Ni(acacen) (а) и Cu(acacen) (б) (экспериментальная — точки, теоретическая — сплошная линия)

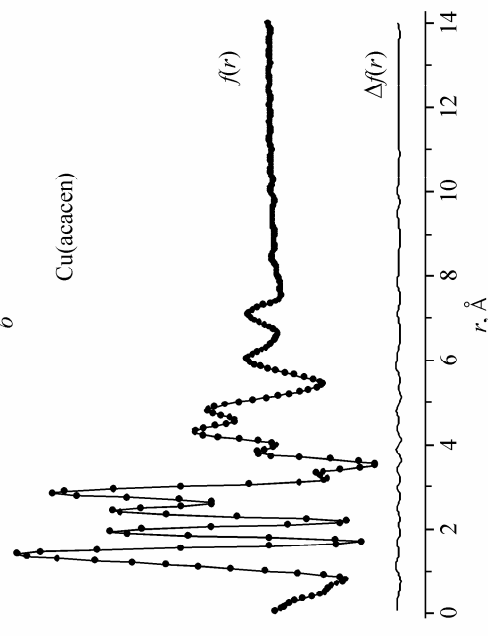
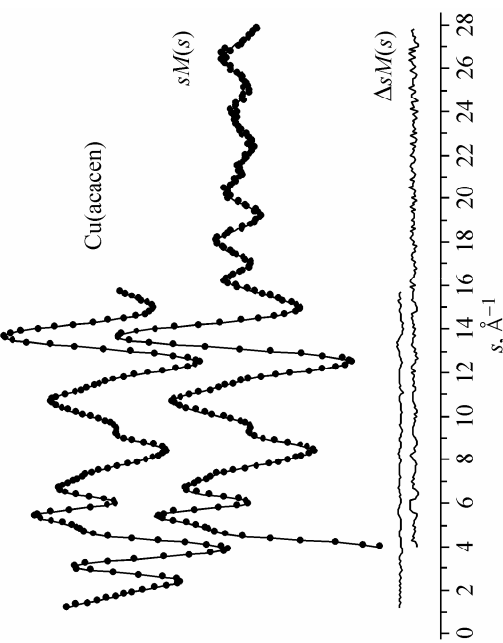
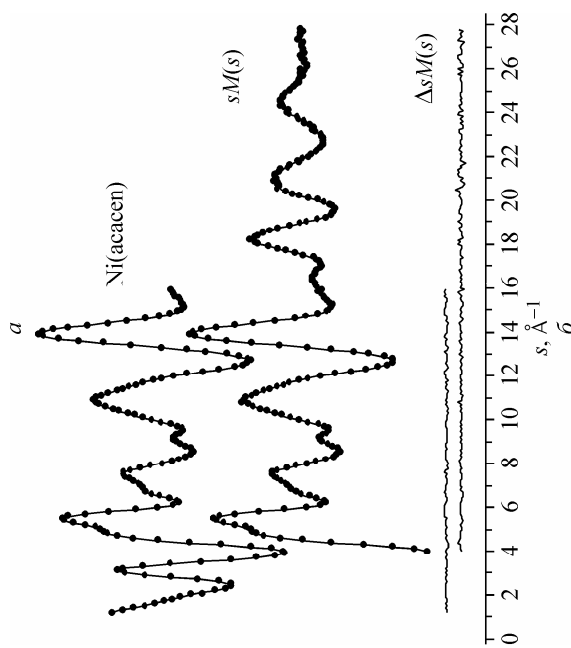


Рис. 3 (справа). Функции радиального распределения $f(r)$ молекулы Ni(acacen) (а) и Cu(acacen) (б) (экспериментальная — точки, теоретическая — сплошная линия)



Т а б л и ц а 2

Молекулы Ni(асасен) и Cu(асасен). Величины r_a -параметров, экспериментальные и рассчитанные амплитуды колебаний, поправки к межъядерным расстояниям Δr (в Å)

Терм ^а	r_a	$L_{\text{эксп}}$	$L_{\text{расч}}^{\text{б}}$	$\Delta r = r_{\text{hl}} - r_a^{\text{в}}$	№ группы ^г	Терм ^а	r_a	$L_{\text{эксп}}$	$L_{\text{расч}}^{\text{б}}$	$\Delta r = r_{\text{hl}} - r_a^{\text{в}}$	№ группы ^г
Ni(асасен)						Cu(асасен)					
C8—H19	1,087(1) ^д	0,075(3) ^е	0,075	0,0014	1	C8—H19	1,112(1) ^д	0,070(4) ^е	0,075	0,0014	1
C6—O4	1,292(2)	0,042(4)	0,043	-0,0013	2	C6—O4	1,285(2)	0,036(6)	0,043	-0,0006	2
N2—C7	1,324(3)	0,042	0,043	0,0028	2	N2—C7	1,314(3)	0,036	0,043	0,0014	2
C6—C8	1,395(1)	0,044	0,045	-0,0001	2	C8—C6	1,402(1)	0,039	0,046	0,0004	2
C7—C8	1,415	0,045	0,046	-0,0005	2	C7—C8	1,423	0,040	0,046	-0,0003	2
N2—C12	1,472	0,050	0,052	-0,0007	2	N2—C12	1,457	0,044	0,051	0,0007	2
C6—C16	1,507	0,050	0,051	-0,0004	2	C6—C16	1,513	0,045	0,051	-0,0002	2
C7—C14	1,515	0,050	0,052	0,0007	2	C7—C14	1,521	0,045	0,052	0,0002	2
C12—C13	1,550	0,050	0,051	-0,0061	2	C12—C13	1,548	0,045	0,052	-0,0025	2
Ni—O4	1,867(4)	0,065(1)	0,060	-0,0037	3	Cu—O4	1,921(6)	0,073(3)	0,067	0,0018	3
Ni—N2	1,868(4)	0,061	0,056	0,0101	3	Cu—N2	1,943(7)	0,070	0,063	0,0041	3
C16—O4	2,350	0,073(3)	0,068	0,0031	4	C16—O4	2,351	0,064(8)	0,067	0,0031	4
C8—O4	2,385	0,062	0,057	0,0016	4	C8—O4	2,390	0,054	0,058	0,0041	4
N2—C13	2,415	0,068	0,063	0,0113	4	N3—C12	2,453	0,071	0,074	0,0012	4
N2—C14	2,465	0,070	0,065	0,0036	4	N2—C14	2,467	0,062	0,065	-0,0003	4
O4—O5	2,512	0,118	0,114	-0,0446	4	O4—O5	2,733	0,143(5)	0,137	-0,0864	5
N2—N3	2,581	0,078	0,073	0,0038	4	N2—N3	2,667	0,872	0,082	-0,0157	5
N2—O4	2,749	0,092(3)	0,087	0,0118	5	N2—O4	2,805	0,099	0,093	0,0139	5
Ni—C12	2,767	0,078	0,073	0,0310	5	Cu—C12	2,819	0,087	0,081	0,0206	5
Ni—C6	2,814	0,070	0,065	0,0073	5	Cu—C6	2,855	0,077	0,072	0,0160	5
Ni—C7	2,853	0,070	0,065	0,0132	5	Cu—C7	2,913	0,079	0,074	0,0164	5
Ni—C8	3,204	0,078	0,073	0,0126	5	Cu—C8	3,242	0,080(7)	0,082	0,0233	6
N2—O5	3,717	0,086(8)	0,078	0,0240	6	N2—O5	3,825	0,089(11)	0,096	0,0454	7
C6—O5	3,777	0,121	0,113	-0,0271	6	C6—O5	3,942	0,134	0,140	-0,0202	7
N2—C10	3,875	0,088	0,080	0,0239	6	N2—C10	3,954	0,083	0,089	0,0129	7
C12—O4	4,112	0,106	0,098	0,0118	6	C12—O4	4,149	0,103(20)	0,101	0,0274	8
Ni—C16	4,144	0,085(7)	0,082	0,0145	7	Cu—C16	4,198	0,088	0,086	0,0244	8
Ni—C14	4,244	0,080	0,077	0,0243	7	Cu—C14	4,314	0,087	0,085	0,0242	8
C14—O4	4,422	0,091	0,088	0,0125	7	N2—C16	4,421	0,084	0,082	0,0243	8
N2—C16	4,395	0,084	0,080	0,0250	7	C14—O4	4,466	0,092	0,090	0,0143	8
C14—C16	4,990	0,099	0,096	0,0109	7	C14—C16	4,995	0,089(11)	0,096	0,0148	9
C9—C12	5,033	0,116	0,113	-0,0022	7	C9—C12	5,114	0,104	0,111	0,0684	9
C6—C9	5,052	0,104	0,101	0,0874	7	C6—C9	5,165	0,134	0,141	0,0257	9
C7—C10	5,162	0,087	0,084	0,0468	7	C7—C10	5,233	0,085	0,093	0,0381	9
C7—C9	5,638	0,099(20)	0,089	0,0482	8	C7—C9	5,731	0,138(26)	0,106	0,0695	10
C12—C16	5,824	0,100	0,090	0,0197	8	C12—C16	5,845	0,122	0,090	0,0349	10
C14—O5	6,040	0,108	0,099	0,0510	8	C14—O5	6,138	0,173	0,141	0,0964	10
C8—C11	6,378	0,108	0,098	0,0546	8	C8—C11	6,452	0,142	0,110	0,0772	10
C16—C17	6,552	0,227(15)	0,211	-0,0430	9	C16—C17	6,780	0,258(20)	0,249	0,0089	11
C14—C15	7,003	0,158	0,142	0,0619	9	C14—C15	7,077	0,188	0,179	0,0264	11
C14—C17	8,308	0,149(72)	0,126	0,1074	10	C16—H29	7,757	0,359(209)	0,280	0,1229	12
H20—H30	9,122	0,538(2497)	0,392	0,1746	11	C14—C17	8,423	0,255(239)	0,157	0,1338	13

^а Приведены параметры r_a и $L_{\text{эксп}}$ для наиболее значимых термов молекулы, входящих в разные структурные пики функции $f(r)$ (см. рис. 3, а для Ni(асасен) и рис. 3, б для Cu(асасен)).

^б Амплитуды и поправки Δr вычислены по силовому полю, полученному из расчетов методом B3LYP/CEP-31G для основного электронного состояния ¹A молекулы Ni(асасен) и ²A — молекулы Cu(асасен).

^в Поправки рассчитаны с учетом нелинейной связи между естественными и декартовыми колебательными координатами в рамках подхода [12] и не варьировались в ходе анализа МНК.

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

^д Для независимо уточняемых межъядерных расстояний в скобках представлены $\sigma_{\text{МНК}}$.

^е Для независимо уточняемых амплитуд колебаний в скобках приведены $3\sigma_{\text{МНК}}$.

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры молекул Ni(асасен) и Cu(асасен), полученные методами PCA, газовой электронографии и в квантово-химических расчетах

Расстояния в Å, углы в град.	Ni(асасен)			Cu(асасен)		
	X-ray ^а [2]	B3LYP/CEP-31G	ЭГ r_{hl} 3,0 %	X-ray ^а [4]	B3LYP/CEP-31G	ЭГ r_{hl} 4,1 %
$r(\text{C12—C13})$	1,457	1,541	1,544(12) ^б	1,549	1,552	1,545(19)
$r(\text{C7—C8})$	1,427	1,438	1,415(4)	1,422	1,441	1,423(4)
$r(\text{C8—C6})$	1,390	1,418	1,395(4)	1,387	1,422	1,403(4)
$r(\text{C7—C14})$	1,543	1,539	1,516(4)	1,526	1,540	1,521(4)
$r(\text{C6—C16})$	1,510	1,530	1,507(4)	1,510	1,532	1,513(4)
$r(\text{C12—N2})$	1,474	1,492	1,471(7)	1,432	1,489	1,458(8)
$r(\text{N2—C7})$	1,314	1,348	1,327(7)	1,293	1,346	1,317(8)
$r(\text{C—H}_{\text{cp}})$	—	1,097	1,098(3)	—	1,095	1,113(4)
$r(\text{C6—O4})$	1,293	1,320	1,291(5)	1,270	1,324	1,284(6)
$r(\text{N2—M})$	1,874	1,889	1,879(10)	1,968	1,963	1,947(18)
$r(\text{O4—M})$	1,857	1,869	1,862(10)	1,941	1,936	1,923(17)
$r(\text{N—N})$	2,567	2,617	2,593(16)	2,702	2,690	2,657(20)
$r(\text{O—O})$	2,461	2,515	2,455(16)	2,683	2,710	2,646(43)
$r(\text{N—O})$	2,757	2,747	2,765(11)	2,833	2,828	2,819(17)
$\angle \text{C13C12N2}$	111,0	107,5	107,3(7) ^в	110,1	108,5	109,7(15)
$\angle \text{C12N2C7}$	119,6	120,2	118,4(10)	124,2	121,6	120,2(15)
$\angle \text{N2C7C8}$	122,0	122,7	122,8(5)	125,0	122,7	122,5(12)
$\angle \text{C7C8C6}$	125,5	123,2	124,2(5)	123,0	124,9	125,2(7)
$\angle \text{O4C6C8}$	123,5	124,0	125,4(5)	127,8	124,8	126,0(10)
$\angle \text{NMN}$	86,5	87,7	87,3(5)	86,0	86,5	86,0(7)
$\angle \text{OMO}$	83,0	84,6	82,5(5)	88,2	88,8	86,9(10)
$\angle \text{NMO}$	95,3	93,3	95,3(5)	92,9	93,0	93,5(7)
$\varphi(\text{N2C12C13N3})$	21,64	39,2	39,1(10) ^г	38,7	41,5	35,3(34)
$\varphi(\text{C7N2C12C13})$	167,4	155,3	168,0(17)	154,7	153,8	162,3(38)
$\varphi(\text{C8C7N2C12})$	177,8	174,5	160,6(20)	174,3	177,1	165,3(37)
$\varphi(\text{C6C8C7N2})$	2,1	-0,9	-4,0(23)	4,8	-4,3	-4,3(65)
$\varphi(\text{O4N2O5N3})$	178,2	174,0	171,3(56)	175,8	163,4	179,7(70)
$\varphi(\text{H20C14C7C8})$	—	1,3	-2,1(176)	—	2,7	-4,9(294)
$\varphi(\text{H26C16C6C8})$	—	-1,6	-2,6(150)	—	-0,5	-3,2(309)
$\sum \angle \text{цикл}$	532,9	526,5	526,7(12)	527,2	525,5	529,6(30)
$\sum \angle (\text{N})$	359,5	359,6	356,8(12)	359,9	359,7	359,2(22)

^а Среднее значение расстояния в кристалле.

^б Полная погрешность в величинах межъядерных расстояний рассчитана по формуле $\sigma = (\sigma_{\text{sc}}^2 + (2,5\sigma_{\text{LS}})^2)^{1/2}$, где $\sigma_{\text{sc}} = 0,002r$.

^в Погрешность в величинах валентных углов принята равной $2,5\sigma_{\text{МНК}}$.

^г Погрешность в величинах торсионных углов принята равной $\sigma_{\text{МНК}}$.

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

Из-за близости значений межъядерных расстояний $r(M-N)$ и $r(M-O)$ при их независимом варьировании коэффициенты корреляции между ними составили величину 0,99. Это обстоятельство привело к большой погрешности определения этих параметров (см. табл. 2 и 3). Однако полученные в ходе анализа МНК значения разности расстояний $r(M-N)$ и $r(M-O)$ удовлетворительно согласуются с таковыми по квантово-химическим расчетам.

Коэффициенты корреляции, превышающие величину 0,7, были получены для пар структурных параметров в обеих исследуемых молекулах: для Ni(acacen): $r(C6-C8)/r(C6-O4) = -0,84$, $r(C6-C8)/r(N2-C7) = -0,87$, $r(N2-C7)/r(C6-O4) = -0,82$, $\angle C7N2Ni/\angle C6O4Ni = -0,81$, $\angle H26C16C6/\angle H20C14C7 = -0,85$, $\varphi(C6O4NiX)/\varphi(O4NiXN2) = -0,96$; для Cu(acacen): $r(C6-C8)/r(C6-O4) = -0,81$, $r(C6-C8)/r(N2-C7) = -0,77$, $\angle C7N2Cu/r(Cu-N2) = 0,74$, $\angle C7N2Cu/r(Cu-O4) = 0,72$, $\varphi(O4CuXN2)/\angle O4CuX = -0,86$; $\varphi(C6O4CuX)/\angle O4CuX = -0,90$; $\varphi(C7N2CuX)/\varphi(O4CuXN2) = -0,76$.

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав пара. В соответствии с зарегистрированными масс-спектрами в паре над твердыми Ni(acacen) и Cu(acacen) при температуре 442(5) и 425(5) К соответственно присутствует единственная молекулярная форма со стехиометрией $MO_2N_2C_{12}H_{18}$. Димерных молекул как в паре над Ni(acacen), так и над Cu(acacen) не обнаружено, несмотря на то, что в кристаллических комплексах этих соединений между ближайшими атомами соседних молекул имеются расстояния меньше, чем сумма их ван-дер-ваальсовых радиусов.

Геометрическое строение. Модель молекул Ni(acacen) и Cu(acacen) с осью симметрии C_2 хорошо соответствует эксперименту. Фактор рассогласования R_f между экспериментальной и теоретической функциями $sM(s)$ составил 3,0 и 4,1 %, для Ni(acacen) и Cu(acacen) соответственно.

Геометрическая структура обеих молекул характеризуется близким к плоскому строением координационного центра MN_2O_2 , несмотря на разное электронное строение центрального атома металла и разную мультиплетность основного электронного состояния молекул. В каждом комплексе соотношение длин координационных связей $M-N$ и $M-O$ отражает то, что эффективный атомный радиус N незначительно больше радиуса O.

В то же время координационный центр CuN_2O_2 в молекуле Cu(acacen) заметно больше центра в Ni(acacen). Например, это следует из сопоставления периметров $NNOO$ координационных центров, 10,9 Å для молекулы Cu(acacen) и 10,5 Å в Ni(acacen). Причем в Cu(acacen) координационный центр имеет строение, близкое к прямоугольнику, с одинаковыми, в пределах погрешности, расстояниями $N...N$ и $O...O$. В молекуле Ni(acacen) координационный центр имеет форму, близкую к трапеции с основанием $N...N$. При этом наблюдается большое отличие в расстояниях между атомами $O...O$ двух комплексов.

Геометрические параметры органических лигандов — длины связей $C-C$, $C-N$, $C-O$ и большинство валентных углов в молекулах Ni(acacen) и Cu(acacen) — согласуются в пределах погрешности их определения.

Так же как и в молекуле Ni(salen), изученной нами ранее [6], пятичленный цикл в двух комплексах Ni(acacen) и Cu(acacen) имеет форму *твист*-конформации с наибольшим торсионным углом вокруг связи $C-C$ (угол $\varphi(NCCN)$ составляет 38,5(30)° в молекуле Ni(acacen) и 35,3(85)° в Cu(acacen)) и наименьшим торсионным углом вокруг связи $M-N$ (угол $\varphi(NMNC)$ равен 11,8(7) и 10,3(25)° соответственно). Торсионный угол $\varphi(CCNM)$ в пятичленном цикле составляет 31,8(20) и 27,4(65)°. Сумма внутренних углов в пятичленном циклическом фрагменте $MNCCN$ оказывается равной 526,7(13)° в молекуле Ni(acacen) и 529,6(30)° в Cu(acacen), что заметно меньше величины 540°, характерной для плоского пятиугольника. Сумма валентных

углов при атомах азота в обеих молекулах равна в пределах погрешности их определения и составляет $356,8(13)$ ($\text{Ni}(\text{асасен})$) и $359,2(23)^\circ$ ($\text{Cu}(\text{асасен})$), свидетельствуя о плоской или очень близкой к плоской координации связей N2—C12 , N2—C7 и N2—M . Связи N2—C12 и N2—C7 имеют разную длину, причем величина $r(\text{N2—C7})$ характерна для двойной связи $\text{N}=\text{C}$, а величина $r(\text{N2—C12})$ — для одинарной связи.

В табл. 3 найденные электронографически структурные параметры свободных молекул сравниваются с параметрами молекул в кристаллах [2, 4], а также с результатами расчетов методом B3LYP/CEP-31G . Отметим, что получаемые с помощью данных методов структурные параметры имеют разный физический смысл. Однако связанное с этим ожидаемое различие в параметрах не превышает погрешности их определения электронографическим методом.

Рассматриваемые молекулы представляют тот случай, когда их строение в кристалле и газе довольно близко. Все параметры координационного центра M—O , M—N , O...O , N...N не изменяются при переходе "кристалл—газ". Отличие наблюдается в параметрах этиленового мостика комплекса $\text{Ni}(\text{асасен})$, которое вызвано, как отмечалось выше, эффектами упаковки молекул в кристалле. Для комплекса $\text{Cu}(\text{асасен})$ в кристалле с другим типом пространственной группы значительного эффекта искажения этиленового мостика не наблюдается. Метод B3LYP/CEP-31G в целом хорошо описывает особенности строения комплексов Ni и Cu и, по видимому, может быть использован для расчета геометрического строения координационных соединений Ni и Cu с другими классами органических лигандов.

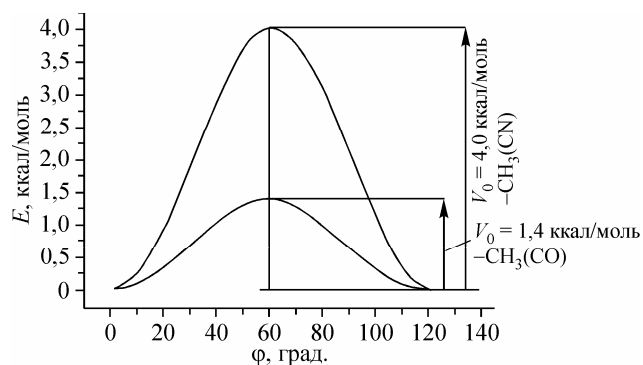
Положение метильных групп и внутреннее вращение в $\text{M}(\text{асасен})$. В комплексах $\text{M}(\text{асасен})$ имеются два вида геометрически неэквивалентных групп CH_3 . Одну из них обозначим как $\text{CH}_3(\text{CN})$, а вторую $\text{CH}_3(\text{CO})$.

В анализе МНК функций $sM(s)$ найдено, что величины торсионных углов $\varphi(\text{H20C14C7C8})$ и $\varphi(\text{H26C16C6C8})$ составляют $-2^\circ(18)$ и $-2^\circ(15)$ для комплекса $\text{Ni}(\text{асасен})$ и $-5^\circ(29)$ и $-3^\circ(31)$ для $\text{Cu}(\text{асасен})$ соответственно, т.е. связи H20—C14 и H26—C16 находятся в *транс*-положении к связям C7—N2 и C6—O4 .

Следует отметить, что большая погрешность в значениях торсионных углов (близких к нулю), определяющих положение метильных групп, почти целиком связана с формализмом оценки стандартных отклонений в использованной программе анализа МНК. В действительности, вариация стартовых приближений для этих углов в диапазоне $\pm 10^\circ$ от оптимальных значений практически не влияет на оптимизированные значения этих углов, воспроизводящиеся с точностью до $1-2^\circ$.

Анализ возможности внутреннего вращения групп CH_3 выполнен на примере комплекса $\text{Ni}(\text{асасен})$. Для этого методом B3LYP/CEP-31G проведено сканирование поверхности потенциальной энергии в зависимости от торсионных углов $\varphi(\text{H20C14C7C8})$ и $\varphi(\text{H26C16C6C8})$ с учетом релаксации остальных геометрических параметров. Функции внутреннего вращения показаны на рис. 4. Барьер внутреннего вращения группы $\text{CH}_3(\text{CN})$ составил 4,0 ккал/моль, что существенно превышает барьер внутреннего вращения группы $\text{CH}_3(\text{CO})$ (1,4 ккал/моль). Как видно из рис. 4, метильные группы обладают разной свободой внутреннего вращения, что объясняется их различным пространственным окружением.

Рис. 4. Потенциальные функции внутреннего вращения метильных групп $\text{CH}_3(\text{CO})$ и $\text{CH}_3(\text{CN})$ молекулы $\text{Ni}(\text{асасен})$ (низкоспиновое состояние 1A)



Геометрическое строение и относительная энергия молекулы Ni(acacen) в низко- и высокоспиновом электронных состояниях по данным расчетов B3LYP/6-31G*

Расстояние (Å), угол (град.)	Симметрия C_2 , электронное состояние 1A		Симметрия C_2 , электронное состояние 3B		Расстояние (Å), угол (град.)	Симметрия C_2 , электронное состояние 1A		Симметрия C_2 , электронное состояние 3B		Симметрия C_1 , электронное состояние 3A	
	Симметрия C_2 , электронное состояние 1A	Симметрия C_2 , электронное состояние 3B	Симметрия C_2 , электронное состояние 3B	Симметрия C_2 , электронное состояние 1A		Симметрия C_2 , электронное состояние 3B	Симметрия C_1 , электронное состояние 3A	Симметрия C_1 , электронное состояние 3A	Симметрия C_1 , электронное состояние 3A	Симметрия C_1 , электронное состояние 3A	
$r(C12-C13)$	1,521	1,542	1,542		$\angle C7C8C6$	123,3	125,5	125,5	125,5	125,5	125,5
$r(C7-C8)$	1,412	1,420	1,422	1,417	$\angle O4C6C8$	124,7	125,6	125,8	125,8	125,8	125,5
$r(C6-C8)$	1,392	1,395	1,394	1,399	$\angle NMN$	87,8	96,3	86,3		86,3	
$r(C12-N2)$	1,463	1,459	1,459	1,460	$\angle OMO$	84,4	100,6	99,9		99,9	
$r(N2-C7)$	1,325	1,320	1,318	1,322	$\angle NMO$	94,0	92,9	93,0	93,1	93,0	93,1
$r(C-H_{cp})$	1,094	1,094	1,094		$\varphi(N2C12C13N3)$	40,3	45,5	45,2		45,2	
$r(C6-O4)$	1,282	1,288	1,290	1,285	$\varphi(C7N2C12C13)$	154,6	142,0	136,2	147,7	136,2	147,7
$r(N2-M)$	1,858	1,947	1,951	1,943	$\varphi(C8C7N2C12)$	175,1	171,9	170,6	173,3	170,6	173,3
$r(O6-M)$	1,841	1,911	1,909	1,914	$\varphi(C6C8C7N2)$	4,3	-6,4	-6,9	-6,3	-6,9	-6,3
$r(N-N)$	2,576	2,664	2,663		$\varphi(O4N2O5N3)$	172,3	128,3	127,9		127,9	
$r(O-O)$	2,473	2,939	2,926		$\sum \angle \text{цикл}$	525,8	522,7	522,7		522,7	
$r(N-O)$	2,705	2,796	2,801	2,800	$\sum \angle (N)$	359,7	360,0	359,7	360,0	359,7	360,0
$\angle C13C12N2$	107,3	107,9	107,8	107,9	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	35	25i	30		30	
$\angle C12N2C7$	120,5	122,9	123,1	122,7	$\Delta E, \text{ккал/моль}$	0	10,16	10,12		10,12	
$\angle N2C7C8$	122,3	121,7	121,6	121,8							

Высоко- и низкоспиновое состояние молекулы Ni(acacen). В работе [6] было показано, что геометрическое строение молекулы Ni(salen) в разных спиновых состояниях сильно различается. Энергетически более устойчивым является низкоспиновое состояние симметрии 1A , геометрия которого, согласно расчетам B3LYP/CEP-31G, близка к геометрии свободной молекулы, найденной методом газовой электронографии.

Подобный сравнительный анализ проведен в настоящей работе для молекулы Ni(acacen). Нами выполнены расчеты геометрического и электронного строения молекулы Ni(acacen) в низко- и высокоспиновом состоянии методом B3LYP/6-31G*, результаты которых приведены в табл. 4.

Геометрическое строение. Согласно расчетам, молекула Ni(acacen) симметрии C_2 в высокоспиновом состоянии 3B имеет одну мнимую частоту (см. табл. 4, столбец 2). Форма колебания, соответствующая мнимой частоте, отвечает "складыванию" двух циклических фрагментов в молекуле по оси Z (ось, проходящая через атомы M и X, см. рис. 1). Поэтому нами выполнена оптимизация геометрического строения комплекса Ni(acacen) с суммарным спином $S=1$ без наложения каких-либо ограничений по симметрии. В результате была получена геометрия симметрии C_1 , в которой координационные связи Ni—N, так же как и Ni—O, являются неэквивалентными, хотя средние значения $r(\text{Ni—N})$ и $r(\text{Ni—O})$ модели C_1 воспроизводят соответствующие длины связей в модели симметрии C_2 (см. табл. 4, столбец 3).

Несимметричная модель C_1 (электронное состояние симметрии 3A) соответствует минимуму на поверхности потенциальной энергии и имеет действительные значения всех частот колебаний. Электронная энергия такой модели лишь на 0,04 ккал/моль ниже электронной энергии модели симметрии $C_2(^3B)$, которой отвечает седловая точка первого порядка на поверхности потенциальной энергии. Однако нельзя исключить, что понижение симметрии молекулы с $C_2(^3B)$ до $C_1(^3A)$ является кажущимся и вызвано дефектами метода расчета.

Наиболее предпочтительным с энергетической точки зрения является низкоспиновое состояние комплекса $\text{Ni}(\text{acacen})$ типа 1A , энергия которого на ~ 10 ккал/моль ниже энергии высокоспинового состояния 3A (см. табл. 4).

Сравним строение молекулы $\text{Ni}(\text{acacen})$ в низко- и высокоспиновом состоянии (см. табл. 4, столбцы 1 и 3). Смена мультиплетности с 1 на 3 привела к серьезному изменению геометрического строения молекулы (рис. 5). Существенно изменилось строение координационного центра NiN_2O_2 . Произошло увеличение длин координационных связей $\text{Ni}-\text{N}$ на $0,09 \text{ \AA}$, $\text{Ni}-\text{O}$ на $0,06 \text{ \AA}$, расстояние между атомами кислорода $\text{O}\dots\text{O}$ увеличилось на $\sim 0,5 \text{ \AA}$. Координационный центр стал в значительной степени неплоским — торсионный угол $\varphi(\text{ONON})$ с величины $172,3^\circ$, характерной для низкоспинового состояния, уменьшился до $127,9^\circ$.

Параметры лиганда также изменились. Расстояние $r(\text{C}-\text{C})$ и $r(\text{C}-\text{O})$ увеличились, а расстояния $r(\text{N}-\text{C})$ сократились, хотя изменения в строении органического лиганда оказались не столь существенными, как изменения в координационном центре. Описанное искажение геометрии соответствует эффективному увеличению объема центрального иона при его переходе из низкоспинового в высокоспиновое состояние. Отметим, что экспериментальные параметры молекулы $\text{Ni}(\text{acacen})$, найденные методом газовой электронографии, соответствуют тому, что в насыщенном паре при $T 442(5) \text{ K}$ молекулы $\text{Ni}(\text{acacen})$ находятся в низкоспиновом состоянии.

NBO-анализ. Для двух обсуждаемых спиновых состояний молекулы $\text{Ni}(\text{acacen})$ был выполнен NBO-анализ распределения электронной плотности. В табл. 5 приведены NBO-заряды на атомах и электронные конфигурации атомов в молекуле $\text{Ni}(\text{acacen})$. Энергетическая последовательность $3d$ -атомных орбиталей для низкоспинового состояния $\text{Ni}(\text{acacen})$, показанная на рис. 6, соответствует представлениям теории кристаллического поля. Самую низкую энергию имеет $3d_{z^2}$ -орбиталь, электронная плотность которой по сравнению с другими $3d$ -атомными орбиталями максимально удалена от отрицательно заряженных атомов кислорода и азота координационного центра, а максимальную энергию имеет $3d_{yz}$ -атомная орбиталь, лепестки которой направлены к атомам кислорода и азота. Энергетически невыгодная орбиталь оказывается свободной. Большое различие между энергией орбиталей $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{yz}$ приводит к тому, что низкоспиновое состояние оказывается предпочтительнее высокоспинового.

Электронные конфигурации большинства атомов в молекуле изменяются незначительно при смене спинового состояния комплекса. Однако электронная конфигурация атома никеля претерпевает существенные изменения. Происходит уменьшение электронной плотности на $4s$ - и $3d$ -атомных орбиталях центрального атома, в результате чего положительный заряд на атоме

Т а б л и ц а 5

Электронные конфигурации атомов и заряды на атомах в молекуле $\text{Ni}(\text{acacen})$ для низкоспинового 1A и для высокоспинового 3A состояний (метод B3LYP/CEP-31G)

Атом	Электронная конфигурация	Заряд на атоме	Электронная конфигурация	Заряд на атоме
	Низкоспиновое состояние 1A		Высокоспиновое состояние 3A	
Ni	[core]4s(0,42)3d(8,34)4p(0,03)5s(0,01) ^a	1,20	[core]4s(0,35)3d(8,15)4p(0,04)5s(0,01)	1,45
N2	[core]2s(1,34)2p(4,30)3p(0,02)	-0,65	[core]2s(1,34)2p(4,34)3p(0,02)	-0,71
O4	[core]2s(1,69)2p(5,02)3p(0,01)3d(0,01)	-0,72	[core]2s(1,70)2p(5,07)3p(0,01)	-0,78
C12	[core]2s(1,01)2p(3,24)3p(0,01)3d(0,01)	-0,27	[core]2s(1,02)2p(3,23)3p(0,01)3d(0,01)	-0,27
C7	[core]2s(0,83)2p(2,85)3p(0,02)3d(0,01)	0,29	[core]2s(0,83)2p(2,84)3p(0,02)3d(0,01)	0,30
C8	[core]2s(0,95)2p(3,49)3p(0,01)	-0,45	[core]2s(0,95)2p(3,49)3p(0,01)	-0,45
C6	[core]2s(0,82)2p(2,65)3p(0,02)3d(0,01)	0,49	[core]2s(0,83)2p(2,65)3p(0,02)3d(0,01)	0,48
C14	[core]2s(1,10)2p(3,61)	-0,72	[core]2s(1,10)2p(3,61)	-0,72
C16	[core]2s(1,11)2p(3,60)	-0,72	[core]2s(1,11)2p(3,60)	-0,72

^a Указаны АО, заселенность которых не менее $0,01e$.

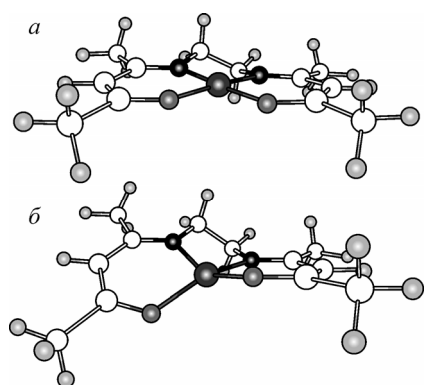


Рис. 5. Строение молекулы Ni(acacen) в электронном состоянии 1A — *a*, 3A — *б*

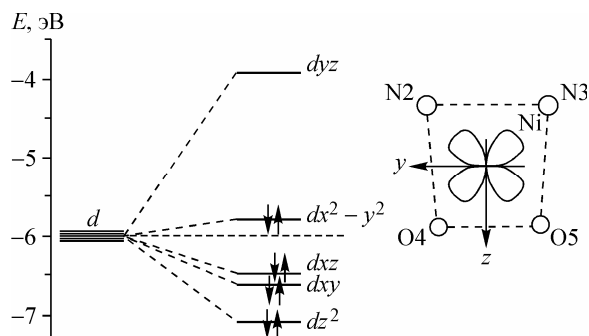


Рис. 6. Энергия натуральных $3d$ -АО и строение координационного центра молекулы Ni(acacen). Электронное состояние 1A . Обозначения d -АО соответствуют указанной системе координат

никеля в высокоспиновом состоянии комплекса увеличивается. В то же время увеличиваются отрицательные заряды на атомах азота и кислорода, т.е. координационные связи Ni—N и Ni—O становятся более ионными. Заметим, однако, что конфигурация атома никеля как в высокоспиновом, так и в низкоспиновом состоянии близка к электронной конфигурации иона Ni^{2+} ($4s^0 3d^8$).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Comprehensive Coordination Chemistry* / Eds. G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty. — Oxford: Pergamon Press, 1987. — V2. — P. 716.
2. Lin Ch.-Ch., Liu Sh.-X., Shi Sh. et al. // *Jieyou Huaxue* (Chinese J. Struct. Chem). — 1990. — **9**. — P.133.
3. Cariati F., Morazzoni F., Busetto C. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* — 1976. — P. 342.
4. Hall D., Rae A.D., Waters T.N. // *J. Chem. Soc.* — 1963. — P. 5897.
5. Рогачев А.Ю., Немухин А.В., Кузьмина Н.П. // *Журн. неорганической химии*. — 2005. — **50**, № 7. — С. 1123 — 1131.
6. Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Кузьмина Н.П. и др. // *Журн. структур. химии*. — 2005. — **46**, № 5. — С. 843 — 853.
7. Pahor N.B., Calligaris M., Nardin G., Randaccio L. // *Acta Crystallogr., Sect. B.* — 1978. — **B34**. — P. 2726; Combes M.A. // *Comp. Rend.* — 1889. — **108**. — P. 1252; Hovey R.J., O'Connell J.J., Martell A.E. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1959. — **81**. — P. 3189; Salman S.A., Orabi A.S., El-Shetary B.A., Lentz A. // *Trans. Met. Chem.* — 2002. — **27**. — P. 447.
8. Girichev G.V., Utkin A.N., Revichev Yu. F. // *Prib. Tekh. Eksp. (Russian)*. — 1984. — N 2. — P. 187 — 190.
9. Girichev G.V., Shlykov S.A., Revichev Yu. F. // *Ibid.* — 1986. — N 4. — P. 167 — 169.
10. Girichev E.G., Zakharov A.V., Girichev G.V., Bazanov M.I. // *Izv.VUZ. Tekstiln. Prom. (Russian)*. — 2000. — N 2. — P. 142 — 146.
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. *Gaussian-03, Revision B.03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
12. Sipachev V.A. // *J. Mol. Struct.* — 2001. — **567—568**. — P. 67; Sipachev V.A. // *J. Mol. Struct.* — 1985. — **121**. — P. 143; Sipachev V.A. / In: *Advances in Molecular Structure Research* / Eds. I. Hargittai, M. Hargittai. — N. Y.: JAI Press, 1999. — **5**. — P. 263.
13. Ross A.W., Fink M., Hildebrand R.L. *International Tables of Crystallography, C.* — Dodrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992.