

УДК 539.27:539.194

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГЕТИКИ β -ДИКЕТОНАТОВ.
XVI. МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЦИНКА ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ
ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2009 Е.В. Антина², Н.В. Белова¹, М.Б. Березин², Г.В. Гиричев^{1*}, Н.И. Гиричева³,
А.В. Захаров¹, А.А. Петрова¹, С.А. Шлыков¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

²Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Иваново

³Ивановский государственный университет

Статья поступила 30 декабря 2008 г.

Выполнено исследование структуры молекулы ацетилацетоната цинка посредством синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента при температуре 376(7) К, а также квантово-химических расчетов. Установлено, что молекула $Zn(acac)_2$ имеет структуру симметрии D_{2d} с хелатными циклами, расположенными во взаимно-перпендикулярных плоскостях. Основные геометрические параметры молекулы $Zn(acac)_2$ следующие: $r_{hl}(Zn-O) = 1,942(4) \text{ \AA}$, $r_{hl}(C-O) = 1,279(3) \text{ \AA}$, $r_{hl}(C-C_r) = 1,398(3) \text{ \AA}$, $r_{hl}(C-C_m) = 1,504(5) \text{ \AA}$, $\angle(O-Zn-O) = 93,2(7)^\circ$, $\angle(Zn-O-C) = 125,9(7)^\circ$, $\angle(C-C_r-C) = 125,8(14)^\circ$, $\angle(O-C-C_m) = 115,2(9)^\circ$. Значение эффективного угла поворота метильных групп, близкое к 30° , свидетельствует об их свободном вращении. На основании квантово-химических расчетов получены частоты колебаний и проведена интерпретация ИК спектра молекулы $Zn(acac)_2$.

Ключевые слова: газовая электронография, квантовая химия, масс-спектрометрия, ацетилацетонат цинка, молекулярная структура, частоты колебаний.

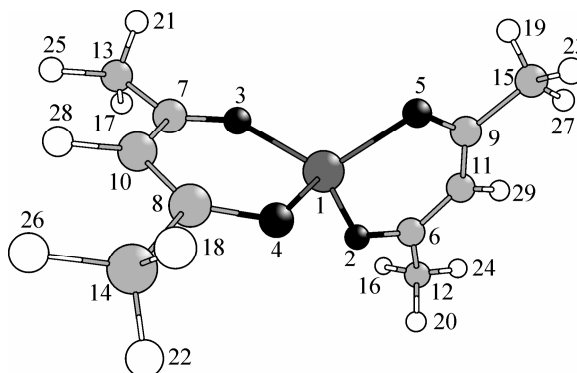
Настоящая работа продолжает серию исследований структуры и энергетики бис- β -дикетонатов металлов [1—9] и посвящена изучению строения молекул и спектроскопических свойств бис-ацетилацетоната цинка методом газовой электронографии и посредством квантово-химических расчетов.

Электронографическое исследование ацетилацетоната цинка впервые было выполнено в 1981 г. Авторы работы [10] сделали вывод о том, что молекула $Zn(acac)_2$ имеет равновесную структуру симметрии D_{2d} с расположением двух хелатных фрагментов $O-C-C_r-C-O$ во взаимно-перпендикулярных плоскостях. Заметим, что при интерпретации электронографических данных авторами [10] были сделаны некоторые допущения. В частности, фиксировались значения межъядерных расстояний $r_g(C-H) = 1,10 \text{ \AA}$. Положение метильных групп принимали таким, что связь C_m-H , лежащая в плоскости хелатного кольца, "заслоняет" связь $C-O$ лиганда. Однако такое расположение групп CH_3 , согласно недавним исследованиям внутреннего вращения радикалов-заместителей в β -дикетонатах [11], соответствует седловой точке четвертого порядка на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Минимуму ППЭ соответствует положение метильных групп, где связь C_m-H , лежащая в плоскости хелатного кольца, "заслоняет" связь $C-C_r$ лиганда.

* E-mail: girichev@isuct.ru

Рис. 1. Модель молекулы $Zn(acac)_2$.

В тексте статьи приняты следующие обозначения: C = C6, C7, C8, C9; C_r = C9, C10; C_m = C12, C13, C14, C15; H' = H24, H25, H26, H27



Кроме того, для расчета величин амплитуд колебаний и поправок на перпендикулярные смещения к межъядерным расстояниям авторы [10] использовали диагональное силовое поле, оцененное авторами [12] на основании спектроскопических исследований $Cu(acac)_2$, а также силовые постоянные растяжения связей $Zn-O$ и $C-O$, найденные авторами [13] при исследовании ИК спектров $Zn(acac)_2$ [13]. Но, как известно, именно колебания с низкими частотами, лежащие за пределами экспериментальных диапазонов исследований [12—14], в значительной степени определяют величины колебательных поправок. Стартовые значения амплитуд колебаний могут быть уточнены МНК. Но авторами [10] из 79 термов, определяющих дифракционную картину $Zn(acac)_2$, в ходе структурного анализа амплитуды колебаний уточнялись только для пяти. Причем, все выбранные 5 термов относятся к разным пикам на кривой радиального распределения $f(r)$. Остальные амплитуды, относящиеся к данному пику $f(r)$, фиксировались. В работе [9] отмечалось, что если для всех бис- β -дикетонатов sp -элементов характерна симметрия молекул D_{2d} , то для комплексов d -металлов реализуется как структура D_{2d} , так и D_{2h} с расположением двух хелатных колец в одной плоскости. Но, несмотря на различие в строении координационного полиэдра MO_4 в комплексах sp - и d -элементов, наблюдается общая тенденция уменьшения угла $\angle OMO$ при увеличении межъядерного расстояния $r(M-O)$. Геометрическое строение лиганда при этом практически не меняется. Однако структурные параметры молекулы $Zn(acac)_2$, найденные авторами [10], оказались несколько выпадающими из этой зависимости. Указанное обстоятельство явилось одной из причин, побудивших нас провести повторное электронографическое исследование молекулы ацетилацетоната цинка. Использование современных методик проведения эксперимента и обработки данных, а также использование данных квантово-химических расчетов для определения колебательных поправок позволяет определять структурные параметры молекул с большим числом атомов с более высокой точностью, чем это было сделано в работе [10].

В литературе имеются экспериментальные данные об инфракрасных спектрах ацетилацетонатов двухвалентных металлов, включая $Zn(acac)_2$ [13, 14]. Авторами [13] был получен ИК спектр ацетилацетоната цинка в диапазоне $400-1600\text{ см}^{-1}$, а также проведены теоретические расчеты и сделаны отнесения частот колебаний. В работе [14] получены ИК спектры поглощения $Zn(acac)_2$ в матрице CO_2 и в полимерном материале при температуре 77 К, спектр $Zn(acac)_2$, осажденного на подложку при испарении препарата из эффузионной ячейки, а также спектр твердого $Zn(acac)_2$, полученного нагреванием подложки после экспериментов с матрицей из CO_2 до комнатной температуры. Использование современных квантово-химических расчетов позволяет проверить правильность сделанных в работе [13] отнесений, а также получить значения частот, лежащих за пределами диапазонов, исследованных в работах [13, 14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса $Zn(acac)_2$ выполнен в соответствии с общей методикой, описанной в [15, 16], следующим образом: 10 г (0,046 моль) ацетата цинка, 40 мл H_2O и 9,4 мл (0,092 моль) ацетилацетона нагревали на водяной бане до растворения соли, раствор отфильтровывали горячим, охлаждали, перекристаллизовывали из смеси гексан—хлороформ. Выход продукта составил 63 %.

Т а б л и ц а 1

Условия съемки электронограмм паров насыщенного пара над ацетилацетонатом цинка(II)

Расстояние сопло ампулы—фотопластинка, мм	598	338
Интенсивность электронного пучка, мкА	0,74	1,21
Температура эффузионной ячейки, К	378(5)	374(5)
Ускоряющее напряжение, кВ	79,5	76,9
Длина волны быстрых электронов, Å	0,04191(5)	0,04267(5)
Время экспозиции электронограмм, с	50	60
Остаточное давление в колонне ЭМР-100, мм рт. ст.	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$

Синхронный электронографический и масс-спектрометрический эксперимент выполнен на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [17—19]. Для проведения эксперимента использовали эффузионную ячейку, выполненную из молибдена, с псевдобарабанным цилиндрическим эффузионным соплом размером $0,6 \times 1,2$ мм (диаметр \times длина). Отношение площади поверхности испарения к площади эффузионного отверстия превышало 500.

Температуру ампулы измеряли с помощью вольфрам-рениевых термопар ВР 5/20, предварительно откалиброванных по точкам плавления олова и алюминия. Длину волны электронов определяли по дифракционным картинам поликристаллического ZnO, съемки которых проводили непосредственно до и после получения электронограмм изучаемого вещества.

Основные условия эксперимента приведены в табл. 1.

Мониторинг состава пара осуществляли при помощи съемки масс-спектров при ионизирующем напряжении $U_{\text{ион}} = 50$ В в течение всех основных стадий эксперимента, от начала нагрева образца до экспозиции фотопленок. Согласно полученным масс-спектрам, насыщенный пар над Zn(acac)₂ при температуре 376(7) К состоял исключительно из мономерных молекул. Каких-либо летучих примесей, а также продуктов разложения образца в паре при температуре эксперимента зафиксировано не было.

Для регистрации электронограмм использовали пленки фирмы Кодак для электронной микроскопии (тип SO-163). Оптическую плотность измеряли с помощью модифицированного микроденситометра MD-100 (Carl Zeiss, Jena) с компьютерным управлением [20]. Усреднен-

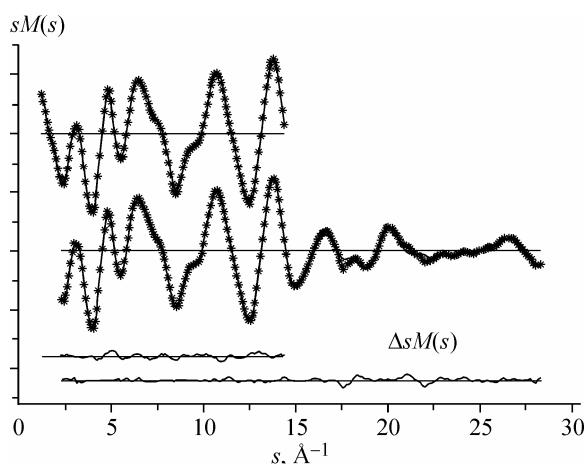


Рис. 2. Функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ для Zn(acac)₂: экспериментальная (*) и теоретическая (—), а также разностные функции $\Delta sM(s)$

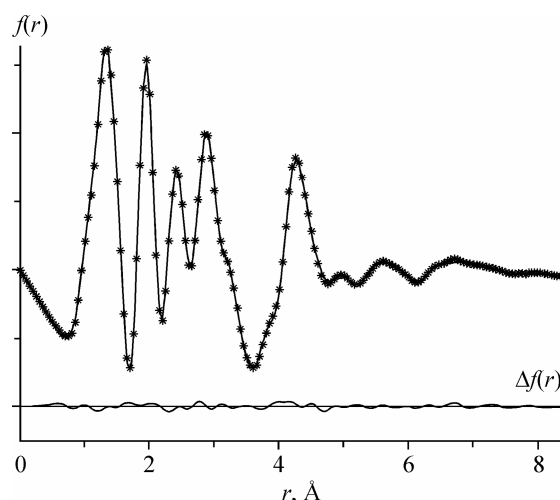


Рис. 3. Функции радиального распределения $f(r)$, соответствующие экспериментальным функциям $sM_{\text{эксп}}(s)$ (*) для насыщенного пара бис-ацетилацетоната цинка и теоретической функции $sM_{\text{теор}}(s)$ (—) для молекулы Zn(acac)₂, а также раз-

ностная $\Delta f(r)$

ные функции интенсивности были получены в пределах углов рассеяния $s_1 = 1,2\text{—}14,4 \text{ \AA}^{-1}$ (расстояние сопло ампулы—фотопластинка $L_1 = 598 \text{ мм}$) и $s_2 = 2,3\text{—}28,3 \text{ \AA}^{-1}$ ($L_2 = 338 \text{ мм}$). Экспериментальные и теоретические кривые молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$, а также разностные кривые показаны на рис. 2. На рис. 3 приведены экспериментальная и теоретическая кривые радиального распределения $f(r)$, а также разностные кривые.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Расчеты геометрии, а также силового поля и частот колебаний молекул $\text{Zn}(\text{acac})_2$ и $\text{Zn}(\text{mda})_2$ проводили с помощью версии PC GAMESS [21] программы GAMESS [22]. Был использован метод DFT (гибридный функционал B3LYP). В случае атома цинка основные оболочки ($1s^2 2s^2 2p^6$) описывали релятивистским эффективным основным потенциалом [23], а для описания валентных оболочек использовали набор базисных функций ($8s7p6d/6s5p3d$) [23], дополненный трехэкспонентным набором поляризационных функций с показателями экспонент ξ_r 9,4202681, 3,3783250, 1,4466388. Все остальные атомы (C, O и H) в расчетах, далее обозначаемых как B3LYP/TZV и MP2/TZV, описывали валентно-трехэкспонентными наборами базисных функций ($10s6p/5s3p$) в случаях атомов C и O и ($5s/3s$) для атомов H [24] (базисы TZV в программе GAMESS), дополненными одноэкспонентными наборами поляризационных функций с показателями экспонент $\xi_p = 1,0$ (H), $\xi_d = 0,72$ (C) и 1,28 (O), взятыми из программы GAMESS [22]. Расчеты, обозначаемые ниже как B3LYP/cc-pVTZ, проводили с использованием корреляционно-согласованных трехэкспонентных наборов базисных функций ($10s5p2d1f/4s3p2d1f$) для описания атомов C, O и ($5s2p1d/3s2p1d$) — для H [25]. Релятивистский эффективный основной потенциал и набор базисных функций для атома Zn, а также наборы базисных функций cc-pVTZ для атомов C, O и H были взяты из базы данных [26].

Была выполнена оптимизация геометрии и расчет силового поля и частот колебаний для трех возможных структур молекулы ацетилацетоната цинка: (I) структуры симметрии D_{2d} с расположением двух хелатных фрагментов O—C—C_r—C—O во взаимно-перпендикулярных плоскостях и ориентацией метильных групп, такой, что связь C_m—H, лежащая в плоскости хелатного цикла, "заслоняет" связь C—C лиганда; (II) структуры симметрии D_{2d} с ориентацией метильных групп, принятой авторами [10], где связь C_m—H, лежащая в плоскости хелатного цикла, "заслоняет" связь C—O лиганда; (III) структуры симметрии D_{2h} с расположением двух хелатных циклов в одной плоскости.

Согласно результатам расчетов (как B3LYP/TZV, так и B3LYP/cc-pVTZ) структура I, приведенная на рис. 1, отвечает минимуму энергии и, соответственно, является равновесной. Конфигурация (II) обладает более высокой энергией, а расчет ее силового поля показал наличие четырех мнимых частот, соответствующих вращению метильных групп. Структура III имеет одну мнимую частоту, соответствующую внутреннему вращению лигандов относительно друг друга вокруг оси C_rZnC_r', т.е. внутримолекулярной перегруппировке $D_{2d} \rightarrow D_{2h} \rightarrow D_{2d}$. Таким образом, наше теоретическое исследование указывает на то, что молекула $\text{Zn}(\text{acac})_2$ имеет равновесную структуру симметрии D_{2d} . Положение метильных групп в молекуле таково, что связь C_m—H, лежащая в плоскости лиганда, "заслоняет" связь C—C в хелатном цикле, а также CH₃-группы имеют наклон в направлении атомов кислорода в хелатном цикле, понижающий их локальную симметрию до C_s. Подобное расположение групп CH₃ было установлено авторами [8] для молекул $\text{Mg}(\text{acac})_2$ и $\text{Be}(\text{acac})_2$. Причем, авторы [8] предполагают, что подобная ориентация метильных групп должна быть характерна для всех бис-ацетилацетонатов.

Расчитанные геометрические параметры молекулы $\text{Zn}(\text{acac})_2$ приведены в табл. 2. Частоты колебаний молекулы ацетилацетоната цинка, активных в ИК спектре, представлены в табл. 3 в сравнении с экспериментальными данными [13, 14]. Частоты колебаний, неактивных в ИК спектре, приведены в табл. 4. Отнесения частот выполнены в соответствии с распределением потенциальной энергии (РПЭ) по внутренним координатам, рассчитанным с помо-

щью программы SHRINK [27—29]. Координаты в табл. 3 и 4 приведены в порядке убывания их вклада в РПЭ (вклады менее 20 % не приводятся).

Т а б л и ц а 2

Структурные параметры молекул $Zn(acac)_2$, полученные в результате квантово-химических расчетов и на основании анализа МНК функций молекулярной составляющей интенсивности рассеяния

Параметр	V3LYP/TZV	V3LYP/ сс-pVTZ	ЭГ данные (r_{hi})	Параметр	V3LYP/TZV	V3LYP/ сс-pVTZ	ЭГ данные (r_{hi})
Межъядерные расстояния, Å				Валентные и двугранные углы, град.			
$r(Zn—O)$	1,961	1,959	1,942(4)*	$\angle(Zn—O—C)$	123,5	123,0	125,9(7)
$r(O—C)$	1,276	1,274	1,279(3)	$\angle(O—C—C_m)$	115,0	114,9	115,2(9)
$r(O…O)$	2,899	2,907	2,823(9)	$\angle(O—Zn—O)$	95,3	95,8	93,2(7)
$r(C—C_r)$	1,406	1,403	1,398(3)	$\angle(C—C_r—C)$	126,2	126,3	125,8(14)
$r(C—C_m)$	1,510	1,508	1,504(5)	$\angle(C—C_m—H)$	109,1	109,1	107,0(20)
$r(C_r—H)$	1,080	1,079	1,060(5)	$\angle(C—C_m—H')$	112,7	112,7	108,5(20)
$r(C_m—H)$	1,093	1,091	1,071(5)	$\angle(C—C—C_m—H')$	0,0	0,0	32,7(48)
$r(C_m—H')$	1,089	1,088	1,071(5)				

* В скобках приведена полная погрешность, которую рассчитывали по формуле $\sigma = (\sigma_{\text{масш}}^2 + (2,5\sigma_{\text{МНК}})^2)^{1/2}$, где $\sigma_{\text{масш}} = 0,002r$ — для межъядерных расстояний; для углов принято $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$.

Т а б л и ц а 3

Частоты активных в ИК спектре колебаний молекулы $Zn(acac)_2$, полученные в результате квантово-химических расчетов, и экспериментальные ИК спектры

V3LYP/сс-pVTZ [данная работа]			[13]		[14]			
ν , симметрия	Отнесение*	Интен- сивность, км/моль	ν	Отнесение	ν (77 К) матрица CO ₂	ν (77 К)** полистирол	ν (комн. темп.)***	
1	2	3	4	5	6	7	8	
3200	B_2	$r(C_r—H)$	18					
3127	E	$r(C_m—H')$	1,5					
3127	B_2	$r(C_m—H')$	65					
3091	E	$r(C—H_m)$	26					
3036	B_2	$r(C_m—H)$, $r(C_m—H')$	4,2					
3036	E	$r(C_m—H)$	25					
1609	B_2	$r(O—C)$	1162	1592	C=C str., C=O str.	1579 s	1589 s	1597 s
1556	E	$r(C—C_r)$, $\alpha(C—C_r—H)$	811	1523	C=O str., CH bend.	1528 s	1524 s	1528 s
1496	E	$r(O—C)$	104	1464	То же	1457 m	1456 m	1463 m
1479	B_2	$\alpha(H—C_m—H')$, $\alpha(H—C_m—H)$	161			1427 m	1423 m	1450 m
1474	E	$\alpha(H—C_m—H')$	26					
1436	E	$r(O—C)$, $r(C—C_r)$	799	1394	CH ₃ deg. def.	1390 s	1397 s 1383 sh	1402 s
1398	B_2	$\alpha(C—C_m—H)$, $\alpha(H—C_m—H)$	4,6					1375 s

1397	E	$\alpha(\text{C}-\text{C}_m-\text{H}),$ $\alpha(\text{H}-\text{C}_m-\text{H})$	60	1361	CH_3 sym. def.	1363 m	1362 m	1367 s
------	-----	---	----	------	-------------------------	--------	--------	--------

О к о н ч а н и е т а б л. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	
1282	B_2	$r(\text{C}-\text{C}_m),$ $r(\text{C}-\text{C}_r)$	103	1264	$\text{CC str.} + \text{C}\cdot\text{CH}_3 \text{ str.}$	1267 m 1263 m	1268 m	1263 s
1230	E	$\alpha(\text{C}-\text{C}_r-\text{H}),$ $r(\text{O}-\text{C})$	34	1197	$\text{C}-\text{H}$ in-plane bend	1198 w	1198 w	1207 w 1197 w
1048	E	$\alpha(\text{C}-\text{C}_m-\text{H})$	25	1019	CH_3 rock.	1021 m	1017 m	1019 m
1041	B_2	$\alpha(\text{C}-\text{C}_m-\text{H}'),$ $r(\text{C}-\text{C}_m)$	61					
1041	E	$\alpha(\text{C}-\text{C}_m-\text{H}'),$ $\alpha(\text{C}-\text{C}_m-\text{H})$	9,7					
951	B_2	$r(\text{C}-\text{C}_r)$	13					
944	E	$r(\text{C}-\text{C}_m)$	43	927	$\text{CCH}_3 \text{ str.} + \text{CO str.}$	931 m	925 m	928 m
802	E	H' out-of-plane	32	769	CH out-of-plane bend	777 w 766 w 728 w 717 w	773 w	807 w 788 w
678	B_2	$r(\text{C}-\text{C}_m)$	21	666	Ring def. + $\text{M}-\text{O}$ str.			
677	E	H' out-of-plane, $\varphi(\text{C}\dots\text{C}),$ $\alpha(\text{C}'-\text{C}_m-\text{H})$	6,8	651	CCH_3 bend + $\text{M}-\text{O}$ str.			
577	E	$r(\text{Zn}-\text{O}),$ $\alpha(\text{O}-\text{C}-\text{C}_m),$ $\alpha(\text{Zn}-\text{O}-\text{C})$	44	559	Out-of-plane (?)			
462	B_2	$r(\text{Zn}-\text{O})$	61	422	$\text{M}-\text{O}$ str.			
414	E	$\alpha(\text{C}_r-\text{C}-\text{C}_m),$ $\alpha(\text{O}-\text{C}-\text{C}_r),$ $\alpha(\text{Zn}-\text{O}-\text{C})$	21					
280	B_2	$r(\text{Zn}-\text{O}),$ $\alpha(\text{O}-\text{C}-\text{C}_m),$ $\alpha(\text{C}_r-\text{C}-\text{C}_m)$	29					
265	E	$r(\text{Zn}-\text{O})$	3,7					
245	B_2	$\alpha(\text{Zn}-\text{O}-\text{C})$	42					
162	E	CH_3 rock.	0					
148	E	$\varphi(\text{O}\dots\text{O})$	9,3					
98	E	CH_3 rot.	0,8					
33	E	φ_p	1,5					

* Выполненное на основании РПЭ, см. раздел "Квантово-химические расчеты". Используются следующие обозначение внутренних координат: r — растяжение связи; α — изменение валентного угла; φ — поворот фрагмента $\text{Zn}-\text{O}-\text{C}-\text{C}_r-\text{C}-\text{O}$ относительно оси, проходящей через пару атомов, указанных в скобках (φ_p — поворот фрагмента $\text{Zn}-\text{O}-\text{C}-\text{C}_r-\text{C}-\text{O}$ относительно оси, перпендикулярной плоскости фрагмента и проходящей через его центр).

** Комплекс $\text{Zn}(\text{acac})_2$ осажден из пара (без матрицы CO_2).

*** Спектр твердого $Zn(acac)_2$, полученного нагреванием подложки после экспериментов с матрицей из CO_2 до комнатной температуры.

Т а б л и ц а 4

Частоты неактивных в ИК спектре колебаний молекулы $Zn(acac)_2$, полученные в результате квантово-химических расчетов (B3LYP/сс-pVTZ)

ν, симметрия		Отнесение*	ν, симметрия		Отнесение*
3200	A_1	$r(C_r-H)$	1043	A_1	$\alpha(C-C_m-H')$, $r(C-C_m)$
3127	A_1	$r(C_m-H')$	952	A_1	$r(C-C_r)$
3091	B_1	$r(C_m-H)$	674	A_1	$r(C-C_m)$
3091	A_2	$r(C_m-H)$	575	A_2	$\alpha(C-C_m-H)$
3036	A_1	$r(C_m-H)$, $r(C_m-H')$	575	B_1	$\alpha(C-C_m-H)$
1631	A_1	$r(O-C)$	445	A_1	$r(Zn-O)$
1480	A_1	$\alpha(H-C_m-H')$, $\alpha(H-C_m-H)$	258	A_1	$\alpha(Zn-O-C)$, $\alpha(C_r-C-C_m)$
1473	B_1	$\alpha(H-C_m-H')$	156	A_1	$\alpha(Zn-O-C)$
1473	A_2	$\alpha(H-C_m-H')$	150	B_1	$\xi(Z\cdots C_r)$
1398	A_1	$\alpha(C-C_m-H)$, $\alpha(H-C_m-H)$	130	A_2	$\xi(Z\cdots C_r)$
1284	A_1	$r(C-C_m)$, $r(C-C_r)$	108	B_1	CH_3 rot.
1061	B_1	$\alpha(C-C_m-H)$	107	A_2	CH_3 rot.
1061	A_2	$\alpha(C-C_m-H)$	36	B_1	$\alpha(O-Zn-O^*)$, $\xi(Z\cdots C_r)$

* См. сноску * к табл. 3.

Силовое поле молекулы $Zn(acac)_2$, полученное в результате расчета B3LYP/сс-pVTZ, было использовано для расчета колебательных поправок с помощью программы SHRINK [27—29] (использовали так называемое второе приближение, учитывающее нелинейность при переходе от декартовых к внутренним координатам). Автоматическое формирование набора внутренних координат, описывающих геометрию молекулы $Zn(acac)_2$, и входного файла для программы SHRINK по результатам квантово-химических расчетов, а также анализ полученных данных о колебательных поправках и распределении потенциальной энергии по внутренним координатам производили с помощью программ Q2SHRINK, SHRINK Extractor и ExPED*.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Анализ функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния проводили методом наименьших квадратов с использованием модифицированного варианта программы KCED 35 [30]. Для расчета функций $g(s)$ использовали амплитуды и фазы атомного рассеяния из работы [31].

Выбор модели молекулы для описания ее геометрической конфигурации основывался на результатах квантово-химических расчетов, а также имеющихся в литературе данных о строении бис-β-дикетонатов металлов. Модель молекулы симметрии D_{2d} , принятая как наиболее вероятная, включала 10 независимых параметров. Разницу между расстояниями $r_{H1}(C-H)$ фиксировали равной рассчитанной (B3LYP/сс-pVTZ). Предусматривалась возможность изменения симметрии молекулы до D_{2h} за счет поворота лигандов относительно друг друга вокруг оси второго порядка. Первоначально принятое положение метильных групп с локальной симметрией C_{3v} могло изменяться за счет изменения угла γ , отвечающего за поворот вокруг оси третьего порядка ($\gamma = 0$ отвечает положению, в котором связь C_m-H , лежащая в плоскости хелатного

* Программы Q2SHRINK, SHRINK Extractor и ExPED разработаны А.В. Захаровым. Информацию о программах можно получить по электронной почте (a_zakahrov@isuct.ru).

цикла, "заслоняет" связь С—С лиганда), а также за счет изменения углов $\angle \text{HC}_m\text{C}$ и $\angle \text{H}'\text{C}_m\text{C}$, разница которых свидетельствует о наличии "наклона" CH_3 -групп в сторону атомов кислорода хелатного фрагмента. Анализ данных о параметрах молекулы ацетилацетоната цинка проводи-

Т а б л и ц а 5

Основные молекулярные параметры $\text{Zn}(\text{acac})_2$

Связь	$r_a, \text{Å}$	$r_{h1}, \text{Å}$	$l, \text{Å}$	$l_{\text{расч}}, \text{Å}$	$D_{\text{расч}}, \text{Å}$
Zn—O*	1,941(4)**	1,942(4)	0,071(2)	0,068	0,0012
O—C*	1,279(3)	1,279(3)	0,038(6)	0,042	0,0003
C—C _r *	1,399(4)	1,398(3)	0,043(6)	0,046	-0,0010
C—C _m *	1,504(5)	1,504(5)	0,048(6)	0,052	-0,00007
C _m —H*	1,069(5)	1,071(5)	0,074(6)	0,077	0,0016
C _m —H'	1,069(5)	1,071(5)	0,075(6)	0,078	0,0017
C _r —H	1,058(5)	1,060(5)	0,072(6)	0,075	0,0017
O...O	2,812(9)	2,823(9)	0,136(3)	0,098	0,0110
Zn—C	2,869(6)	2,885(6)	0,097(3)	0,075	0,0154
Zn—C _r	3,218(8)	3,239(8)	0,085(5)	0,088	0,0203
Zn—C _m	4,215(9)	4,238(9)	0,104(5)	0,086	0,0231

Значения углов, град.; r_{h1} -структура

$$\begin{aligned} \angle \text{OZnO}^* &= 93,2(7) & \angle \text{ZnOC}^* &= 125,9(7) & \angle \text{CC}_r\text{C} &= 125,8(14) \\ \angle \text{OCC}_m^* &= 115,2(9) & \angle \text{HC}_m\text{C} &= 107,0(20) & \angle \text{H}'\text{C}_m\text{C}^* &= 108,5(20) \\ \gamma^* &= 32,7(48)^{***} \\ R_f &= 4,9\%^{****} \end{aligned}$$

* Независимые параметры.

** В скобках приведена полная погрешность, которая рассчитывалась по формуле $\sigma = (\sigma_{\text{масш}}^2 + (2,5\sigma_{\text{МНК}})^2)^{1/2}$, где $\sigma_{\text{масш}} = 0,002r$ — для межъядерных расстояний; для амплитуд колебаний и углов принято $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$.

*** γ — угол поворота *трет*-бутильной группы от положения, в котором связь С—Н, лежащая в плоскости хелатного кольца, "заслоняет" связь С—С лиганда.

$$**** R_f = \left[\frac{\sum w(s)[sM_{\text{exp}}(s) - hsM_{\text{theor}}(s)]^2}{\sum w(s)[sM_{\text{exp}}(s)]^2} \right]^{1/2}$$

ли в рамках геометрически согласованной r_{h1} -структуры. Для перехода от r_a - к r_{h1} -параметрам был применен набор колебательных поправок, рассчитанный с помощью программы SHRINK (см. раздел "Квантово-химические расчеты"). Стартовые значения среднеквадратичных амплитуд также были взяты из данного расчета. Амплитуды уточняли в группах, соответствующих отдельным пикам на кривой радиального распределения.

Структурные параметры, полученные в ходе анализа МНК экспериментальных функций $sM(s)$, приведены в табл. 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате выполненного структурного анализа установлено, что молекула $\text{Zn}(\text{acac})_2$ имеет симметрию D_{2d} с двумя эквивалентными лигандами, расположенными во взаимно-перпендикулярных плоскостях. Аналогичный вывод сделан и на основании проведенных квантово-химических расчетов. Основные структурные параметры ацетилацетоната цинка, полученные в настоящем исследовании, представлены в табл. 2 и 5. В табл. 6 приведены структурные параметры бис-ацетилацетонатов металлов, полученные на основании электронографиче-

ских данных. Можно отметить, что геометрия лигандов не изменяется с заменой центрального атома металла и, более того, не зависит от общей симметрии комплекса. Строение же координационных полиэдров MO_4 соответствует представлениям о структуре комплексов sp -элементов

Т а б л и ц а 6

Структурные параметры бис-ацетилацетонатов некоторых металлов

Параметр	$\text{Be}(\text{acac})_2$	$\text{Mg}(\text{acac})_2$	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	$\text{Zn}(\text{acac})_2$	
	[36]	[8]	[37]	[38]	[10]	[Наст. работа]
$r_g(\text{M—O})$	1,615(6)	1,960(4)	1,876(5)	1,914(2)	1,942(6)	1,944(4)
$r_g(\text{C—O})$	1,270(4)	1,280(3)	1,273(7)	1,273(2)	1,261(9)	1,280(3)
$r_g(\text{C—C}_\tau)$	1,397(4)	1,416(3)	1,401(10)	1,402(3)	1,418(21)	1,400(4)
$r_g(\text{C—C}_m)$	1,499(5)	1,534(4)	1,504(13)	1,512(4)	1,516(30)	1,506(5)
$r_g(\text{C}_m\text{—H})$	1,093(11)	1,099(4)	1,10	1,109(9)	1,10	1,074(5)
$r_g(\text{O}\dots\text{O})$	2,580	2,851	2,700(27)	2,761	2,909(31)	2,819(9)
$\angle\text{OMO}$	106,0(10)	93,3(4)	93,6(11)	92,3(9)	97,2(13)	93,2(7)
$\angle\text{MOC}$	123,4(9)		127,0(11)	124,8(10)	122,9(10)	125,9(7)
$\angle\text{OCC}_m$	116,3(10)	116,2(5)	115,0(15)	115,7(10)	116,7(42)	115,2(9)
Симметрия	D_{2d}	D_{2d}	D_{2h}	C_{2h}	D_{2d}	D_{2d}

тов [9] и коррелирует с ожидаемыми изменениями в ряду комплексов d -элементов [9]. Так, в ряду $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{—Cu}(\text{acac})_2\text{—Zn}(\text{acac})_2$ межъядерное расстояние $r(\text{M—O})$ растет с одновременным уменьшением валентного угла $\angle\text{OMO}$. Причем величины структурных параметров ацетилацетоната цинка, полученные в настоящем исследовании, несколько лучше согласуются с параметрами других ацетилацетонатов, чем данные авторов [10]. Интересно отметить, что межъядерное расстояние $r_{h1}(\text{Zn—O}) = 1,942(4) \text{ \AA}$ ближе к сумме ковалентных радиусов атомов Zn и O ($1,91 \text{ \AA}$), чем к сумме ионных радиусов ($2,14 \text{ \AA}$). Однако, согласно данным авторов [32], связь M—O в β -дикетонатах носит преимущественно ионный характер.

Как видно из рис. 4, полученные в настоящем исследовании параметры координационного полиэдра ZnO_4 укладываются в рамки линейной корреляции между величинами $\angle\text{OMO}$ и $r(\text{M—O})$, установленной в работе [9]. Причем эта тенденция, характерная для всех бис- β -дикетонатов (как sp -, так и d -металлов), является следствием того, что с увеличением размеров центрального атома увеличивается расстояние $r(\text{M—O})$ и одновременно уменьшается угол $\angle\text{OMO}$ (см. табл. 6).

Как уже отмечалось выше, в исследовании [10] положение метильных групп фиксировали: $r_g(\text{C}_m\text{—H})$ принимали равными $1,10 \text{ \AA}$, угол $\angle\text{CC}_m\text{H} = 109^\circ$, а величина угла $\gamma = 60^\circ$, т.е. связь $\text{C}_m\text{—H}$, лежащая в плоскости лиганда, "заслоняет" связь C—O в хелатном цикле. Такое положение метильных групп не отвечает равновесной конфигурации (см. раздел "Квантово-химические расчеты"). Однако заметим, что из-за малой рассеивающей способности атомов водорода неправильные представления о положении CH_3 -групп, принятые авторами [10], существенно сказываются на определении других структурных параметров (см. табл. 6). Полученное в настоящем исследовании значение угла поворота метильных групп вокруг оси третьего порядка γ является эффективным. Величину угла γ следует считать не параметром статической модели, а величиной, отражающей динамику крутильных колебаний групп CH_3 ,

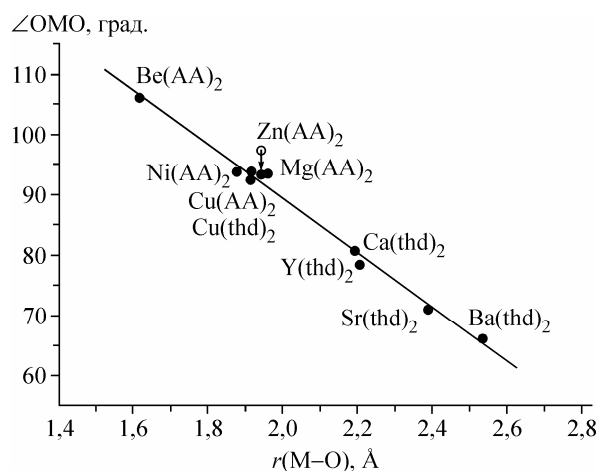


Рис. 4. Зависимость величины угла ОМО в хелатном фрагменте от межъядерного расстояния $r(\text{M—O})$ в молекулах бис- β -дикетонатов металлов.
(\circ соответствует данным для $\text{Zn}(\text{acac})_2$, полученных авторами [10])

Т а б л и ц а 7

Структурные характеристики сходных молекул по данным структурных исследований

Параметр	$\text{Zn}(\text{acac})_2$ ЭГ [настоящая работа]	$[\text{Zn}(\text{acac})_2]_3$ РСА [35]	$\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ РСА [34]	$\text{Zn}(\text{dpm})_2$ РСА [33]	Acac ЭГ [39—42]
$r(\text{Zn—O}), \text{Å}$	1,944(4)	1,999(3)-term, 2,106(3)-центр,	2,02(2)	1,962(7)	
$r(\text{C—O}), \text{Å}$	1,280(3)	1,274(2)	1,29(2)	1,274(12)	1,315(7) 1,287(5) 1,319(3) 1,243(2) 1,321(21) 1,262(5)
$r(\text{C—C}_t), \text{Å}$	1,400(4)	1,386(2)	1,40(2)	1,405(12)	1,416(10) 1,405(5) 1,382(7) 1,430(8) 1,359(34) 1,443(19)
$r(\text{C—C}_m), \text{Å}$	1,506(5)	1,506(2)	1,51(2)	1,517(16)	1,497(10) 1,510(5) 1,493(9) 1,525(7) 1,504(21) 1,518(23)
$r(\text{O...O}), \text{Å}$	2,819(9)	2,820	2,814	2,886	
$\angle \text{OZnO}, \text{град.}$	93,2(7)	89,7	88,3(8)	94,7(6)	
$\angle \text{ZnOC}, \text{град.}$	125,9(7)		127,0(13)	121,8	
$\angle \text{OCC}_m, \text{град.}$	115,2(9)	116,1(2)	116,6(22)	114,7(17)	112,9(27) 118,7(31)

недостаточно адекватно описываемую моделью малых гармонических колебаний. При квантово-химическом исследовании внутреннего вращения радикалов-заместителей в β -дикетонатах [11] установлено, что величина барьера внутреннего вращения групп CX_3 , по-видимому, не зависит ни от природы центрального атома, ни от количества лигандов, и для метильных групп составляет величину $2,5 \div 3,0$ кДж/моль. Если сравнить эту величину с RT для температуры электронографического эксперимента для $\text{Zn}(\text{acac})_2$ ($RT = 3,12$ кДж/моль), можно считать вращение групп CH_3 практически свободным. О свободном вращении CH_3 -групп в молекуле $\text{Zn}(\text{acac})_2$ свидетельствует и полученное в настоящем исследовании эффективное значение угла $\gamma = 32,7(48)^\circ$.

В табл. 7 приведены структурные параметры комплексов цинка, полученные в результате электронографических и кристаллографических исследований, а также структурные параметры свободных молекул ацетилацетона. Можно отметить хорошее согласие величин межъядерных расстояний и валентных углов в хелатных фрагментах сходных молекул. Наибольшие отличия наблюдаются для величин $r(\text{Zn—O})$. Это связано, вероятно, с различным координационным числом атомов Zn в этих соединениях. Если в комплексе $\text{Zn}(\text{dpm})_2$ атом Zn, как и в случае $\text{Zn}(\text{acac})_2$, имеет тетраэдрическое окружение [33], то в акваацетилацетонате цинка $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ окружение центрального атома ближе к тетрагональной пирамиде [34], а в тримерной молекуле $[\text{Zn}(\text{acac})_2]_3$ центральный атом Zn имеет октаэдрическое окружение, а два терминальных атома цинка пентакоординированы, в результате чего в молекуле различаются два типа расстояний $r(\text{Zn—O})$ [35].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование показало, что структура молекул $Zn(acac)_2$ с симметрией D_{2d} с двумя плоскими эквивалентными лигандами, расположенными во взаимно-перпендикулярных плоскостях, согласуется с основными тенденциями в строении комплексов бис- β -дикетонатов металлов, отмеченными авторами работы [9].

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиричева Н.И., Белова Н.В., Гиричев Г.В. // Журн. структур. химии. – 1992. – **33**, № 6. – С. 63 – 75.
2. Гиричева Н.И., Белова Н.В., Гиричев Г.В. и др. // Там же. – С. 76 – 83.
3. Белова Н.В., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В. // Там же. – 1994. – **35**, № 4. – С. 135 – 138.
4. Белова Н.В., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В. и др. // Там же. – 1997. – **38**, № 3. – С. 480 – 488.
5. Гиричева Н.И., Исакова Н.А., Гиричев Г.В. и др. // Там же. – 1999. – **40**, № 3. – С. 468 – 476.
6. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Белова Н.В. и др. // Там же. – № 4. – С. 647 – 653.
7. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Белова Н.В. и др. // Там же. – № 6. – С. 1067 – 1073.
8. Zakharov A.V., Dakkouri M., Krasnov A.V. et al. // J. Mol. Struct. – 2004. – **701**. – P. 1 – 8.
9. Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Белова Н.В., Кузьмина Н.П. // Координац. химия. – 1999. – **25**. – С. 892 – 899.
10. Shibata S., Ohta M. // J. Mol. Struct. – 1981. – **77**. – P. 265 – 270.
11. Белова Н.В., Гиричев Г.В., Оберхаммер Х. // III Школа-Семинар "Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул". – Иваново: ИвГУ, 2007. – С. 39 – 40.
12. Mikami M., Nakagawa I., Shimanouchi T. // Spectrochim. Acta, Part A. – 1967. – **23**. – P. 1037.
13. Nakamoto K., McCarthy P.J., Martell A.E. // J. Amer. Chem. Soc. – 1961. – **83**. – P. 1272 – 1276.
14. Fackler J.P. Jr., Mittleman M.L., Weigold H., Barrow G.M. // J. Phys. Chem. – 1968. – **72**, N 13. – P. 4631 – 4636.
15. Березин Б.Д., Нурматов А.А., Семейкин А.С., Березин М.Б. // Координац. химия. – 1994. – **20**, № 5. – С. 391 – 396.
16. Березин Б.Д., Трофименко Г.М., Березин М.Б. // Журн. физ. химии. – 1995. – **69**, № 7. – С. 1202.
17. Гиричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф. // Приборы и техника эксперимента. – 1984. – **2**. – С. 187 – 190.
18. Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф. // Там же. – 1986. – **4**. – С. 167 – 169.
19. Шлыков С.А., Гиричев Г.В. // Там же. – 1988. – **2**. – С. 141 – 142.
20. Гиричев Е.Г., Захаров А.В., Гиричев Г.В., Базанов М.И. // Изв. вузов., Технол. текст. пром-сти. – 2000. – № 2. – С. 142 – 146.
21. Granovsky A.A. // PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
22. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
23. Dolg M., Wedig U., Stoll H., Preuss H. // J. Chem. Phys. – 1987. – **86**. – P. 866 – 872.
24. Dunning T.H. // Ibid. – 1971. – **55**. – P. 716 – 723.
25. Dunning T.H. // Ibid. – 1989. – **90**. – P. 1007 – 1023.
26. The Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 02/25/04, developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, and funded by the U.S. Department of Energy.
27. Sipachev V.A. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 1985. – **121**. – P. 143 – 151.
28. Sipachev V.A. // Struct. Chem. – 2000. – **11**. – P. 167 – 172.
29. Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. – 2001. – **567-568**. – P. 67 – 72.
30. Anderson B., Seip H.M., Strand T.G., Stølevik R. // Acta Chem. Scand. – 1969. – **23**. – P. 3224 – 3234.
31. Ross A.W., Fink M., Hilderbrandt R.L. // International tables for crystallography. C. – Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992.
32. Слизнев В.В., Лапишина С.Б., Гиричев Г.В. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**. – С. 611 – 623.
33. Cotton F.A., Wood J.S. // Inorg. Chem. – 1964. – **3**, N2. – p.245 – 251.
34. Montgomery H., Lingafelter E.C. // Acta Crystallogr. – 1963. – **16**. – P. 748 – 752.
35. Bennet M.J., Cotton F.A., Eiss R. // Ibid. – 1968. – **B24**. – P. 904 – 913.
36. Shibata S., Ohta M., Iijima K. // J. Mol. Struct. – 1980. – **67**. – P. 245.
37. Shibata S., Ohta M., Tani R. // Ibid. – 1981. – **73**. – P. 119.
38. Shibata S., Sasase T., Ohta M. // Ibid. – 1983. – **96**. – P. 347.

-
39. *Lowrey A.H., George C., D'Antonio P., Karle J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1971. – **93**. – P. 6399 – 6403.
 40. *Andreassen A.L., Bauer S.H.* // *J. Mol. Struct.* – 1972. – **12**. – P. 381 – 401.
 41. *Iijima K., Ohnogi A., Shibata S.* // *Ibid.* – 1987. – **156**. – P. 111 – 118.
 42. *Srinivasan R., Feenstra J.S., Park S.T. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2004. – **126**. – P. 2266 – 2267.