

На правах рукописи

ПЕТРОВА АНЖЕЛИКА АЛЕКСЕЕВНА

**Строение молекул бис- и трис-ацетилацетонатов некоторых
d-металлов первого переходного ряда в газовой фазе**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Иваново – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Гиричев Георгий Васильевич

Официальные оппоненты: **Тарасов Юрий Игоревич**
доктор физико-математических наук,
ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», Институт тонких химических технологий, кафедра физики и технической механики, заведующий кафедрой

Петров Вячеслав Михайлович
кандидат химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», кафедра неорганической и аналитической химии, доцент

Ведущая организация: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Защита состоится **15 января 2018 г.** в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу:

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, ауд. Г–205.

Тел/факс: (4932) 32-54-33, e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу:

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 10 и

на официальном сайте ИГХТУ <http://www.isuct.ru> по ссылке:

<http://isuct.ru/activities/dissertation-council/protection/stroenie-molekul-bis-i-tris-acetilacetatov-nekotoryh-d>

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Егорова Елена Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Геометрическое и электронное строение молекул являются факторами, определяющими физико-химические свойства соединений. Данное обстоятельство делает структурные исследования неотъемлемой частью современной химической науки.

Химия координационных соединений является интенсивно развивающейся областью знаний. Поэтому теоретические и экспериментальные исследования данного класса соединений представляют интерес и являются актуальными как для развития фундаментальной науки, так и в отношении создания новых высокоэффективных функциональных материалов. Повышенный интерес к электронному и геометрическому строению, а так же к энергетическим характеристикам комплексов ацетилацетонатов металлов $M(acac)_n$, связан с их применением в современной электронике, химической промышленности, технике и медицине.

Строению, составу пара и колебательным спектрам *трис*- и *бис*-ацетилацетонатов переходных d-металлов в литературе уделено большое внимание. Для многих из них известно поведение при нагревании и формировании газовой фазы. Колебательные спектры также достаточно хорошо изучены экспериментально и теоретически. Однако экспериментальная структура *трис*- и *бис*-ацетилацетонатов переходных металлов известна, в основном, для кристаллической фазы. Электронографические же данные по строению в газовой фазе имеются только для четырех молекул - *трис*-ацетилацетоната скандия и *бис*-ацетилацетонатов никеля, меди и цинка, выявляя явный недостаток экспериментальных данных о строении ацетилацетонатов металлов в газовой фазе.

В связи с использованием в последние годы ацетилацетонатов переходных металлов в комплексе с аминами в медицине в качестве противоопухолевых препаратов, действие которых основано на буферной способности ацетилацетонатных комплексов (Mn(III), Cr(III)), содержащих неспаренные электроны, регулировать концентрационное состояние различных активных форм кислорода в биологических системах, а так же в процессах осаждения диэлектрических, металлических, и сверхпроводящих покрытий из парогазовой фазы, для разделения и очистки изотопов, в качестве присадок (ацетилацетонат железа (III)) для снижения содержания вредных веществ в продуктах сгорания бензинов, в качестве инициаторов реакций полимеризации, актуальными являются всесторонние исследования физико-химических свойств ацетилацетонатов d-металлов первого переходного ряда.

Целью работы является установление геометрического и электронного строения пяти комплексов ацетилацетонатов некоторых d-металлов первого переходного ряда и выявление общих закономерностей в их строении.

Научная новизна. Впервые электронографически установлено строение *трис*-ацетилацетонатов Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III) и *бис*-ацетилацетоната Mn(II); показано проявление эффекта Яна-Теллера на примере *трис*-ацетилацетоната марганца(III), уточнены структурные параметры *бис*-ацетилацетоната цинка(II), изучены корреляции структурных параметров с числом d-электронов металла.

Теоретическая и практическая значимость. Данные о геометрическом и электронном строении, о колебательных спектрах молекул имеют решающее значение для развития структурной химии. Найденные в данной работе структурные параметры координационных соединений могут быть включены в международное справочное издание Ландольт–Бернштейн «Структурные данные свободных многоатомных молекул», в базу данных MOGADOC (г. Ульм, Германия) и др.

Настоящая работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы № П986, Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-03-00855а), а также Министерства образования и науки РФ (Проект 4.3232.2017/4.6).

Методология и методы исследования. В настоящей работе была использована совокупность экспериментальных и теоретических методов. Для определения состава пара применялся масс-спектрометрический метод, для установления геометрического и электронного строения использовалось сочетание методов газовой электронографии и расчетной квантовой химии.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Структура свободных молекул *трис*-ацетилацетонатов Cr, Fe, Co.
2. Структурные особенности молекулы *трис*-ацетилацетоната Mn, обусловленные эффектом Яна-Теллера.
3. Строение *бис*-ацетилацетонатов Mn и Zn, а также установление влияния степени заполнения оболочки центрального иона d-металла на структуру координационного полиэдра.
4. Корреляции структурных параметров молекул рассматриваемых комплексов в ряду d-металлов.

Степень достоверности. Достоверность полученных в работе основных результатов обеспечивалась использованием современной и проходящей периодическое тестирование аппаратуры, отработанных и доказавших свою эффективность методик исследования, использованием методов, допускающих взаимопроверку результатов, а также согласием результатов исследований с надежными литературными данными в тех случаях, где такое сопоставление возможно.

Апробация работы. Результаты работы представлены на VII (2015 г.) и VIII (2017 г.) Всероссийских молодежных школах-конференциях «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (г. Иваново), на 16 Европейском симпозиуме по газовой электронографии (Германия, 2015 г.), на VIII Национальной кристаллохимической конференции (г. Суздаль, 2016 г.), на XX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (г. Нижний Новгород, 2017).

Личный вклад автора. Участие в интерпретации данных электронографических, масс-спектрометрических экспериментов; проведение основной части структурного анализа; проведение основной части квантово-химических расчетов; поиск и анализ литературных данных; участие в обсуждении результатов работы, написании статей, тезисов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, из них 4 статьи в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий, 2 статьи в Сборниках статей и тезисы 3 докладов на научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, списка обозначений и сокращений, шести глав, заключения, списка цитируемой литературы (145 наименований). Общий объем диссертации составляет 137 страниц, включая 41 рисунок и 39 таблиц.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н., проф. Гиричеву Г.В. за постановку задачи и помощь на всех этапах работы, д.х.н., проф. Гиричевой Н.И. и к.х.н., доц. Твердовой Н.В за помощь в проведении структурного анализа, интерпретации квантово-химических и электронографиче-

ских данных, полезные дискуссии, д.х.н., ст.н.с. Слизневу В.В. за помощь в квантово-химических расчетах, д.х.н., доц. Беловой Н.В за помощь в структурном анализе и квантово-химических расчетах ацетилацетоната цинка(II), к.х.н. Журко Г.А., к.х.н. Захарову А.В. и к.х.н. Жабанову Ю.А. за предоставленное программное обеспечение, асп. Отлетову А.А. за помощь в методических вопросах и полезные дискуссии.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. В разделе обоснованы актуальность работы, ее научная новизна, практическая значимость, достоверность результатов, сформулирована цель исследований.

Глава I. Обзор литературы по структуре, колебательным спектрам и составу паров *трис*- и *бис*- ацетилацетонатов *d*-металлов первого переходного ряда. Приведена общая картина состояния структурных исследований ацетилацетонатов *d*-металлов первого переходного ряда. Детально рассмотрены работы по изучению структурных особенностей, масс-спектров *трис*- и *бис*- ацетилацетонатов металлов Cr(III), Mn(III), Mn(II), Fe(III), Co(III), Zn(II). Кратко рассмотрено практическое применение материалов на их основе. Обозначена основная задача исследования.

Глава II. Основные особенности использованных методик совместного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента и проведенных квантово – химических расчетов. Дано краткое описание методов исследования, детально рассмотрены теоретические особенности, а так же методика и условия проведения совместного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента. Представлены основные понятия и уравнения теории функционала электронной плотности, обсуждается возможность ее использования для расчета молекулярной геометрии и силовых полей рассматриваемых ацетилацетонатов *d*-металлов первого переходного периода. Расчеты выполнены при помощи пакета программ GAMESS и GAUSSIAN 03 и 09. Представлена характеристика использованных базисных наборов функций. Рассматривается модель Киперта как способ описания структуры β -дикетонатов металлов.

Глава III. Исследование строения *бис*-ацетилацетонатов цинка(II) и марганца(II)

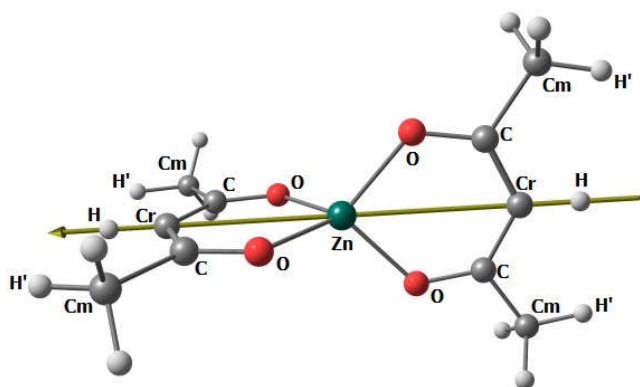


Рис. 1. Структура молекулы $Zn(acac)_2$

Ацетилацетонат цинка (II). Структура молекулы $Zn(acac)_2$ была исследована методом газовой электронографии в 1981 г. S. Shibata и M. Ohta. Ими была получена геометрическая конфигурация с взаимно перпендикулярным расположением хелатных фрагментов, ожидаемым для комплексов с ионокомплексобразователем с *d*-оболочкой сферической симметрии с 5 (Mn^{2+}) или 10 (Zn^{2+}) электронами (Рис.1). Однако соотношение между длиной координационной связи Zn-O и углом $\angle OZnO$ в хелатном фрагменте не укладывалось в наблюдаемую для аналогичных соединений тенденцию. В связи с этим нами было проведено повторное электронографическое исследование молекулы $Zn(acac)_2$ с целью выяснения природы такой аномалии.

Масс-спектрометрически было подтверждено, что в условиях совместного ЭГ/МС эксперимента исследуемый пар состоял только из молекул $Zn(acac)_2$. Геометрические параметры, силовые поля и частоты колебаний были рассчитаны методом DFT/B3LYP с базисными наборами TZV и cc-pVTZ. Расчеты указывают на то, что молекула $Zn(acac)_2$ имеет равновесную D_{2d} структуру, в которой связи C_m-H лежат в плоскости лиганда и заслоняют связь C-C_r в хелатном кольце, при этом СН₃-группы характеризуются локальной симметрией C_s. Обработка экспериментальных данных проводилась для модели симметрии D_{2d} , так как относительная энергия комплекса симметрии D_{2h} , согласно B3LYP/cc-pVTZ расчетам, лежит выше на 45 кДж/моль и соответствует седловой точке на ППЭ. Полученные электронографические данные в настоящем исследовании хорошо укладываются на известную зависимость валентного угла ОМО от межъядерного расстояния М-О для d-металлов первого переходного ряда. Основные структурные параметры приведены в табл. 1.

Таблица 1. Структурные параметры молекулы $Zn(acac)_2$ по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов.¹

Параметры	Shibata, Ohta 1981 г. r_g	Наши данные (ЭГ, $R_f^3 = 4.9\%$)		
		DFT ² , r_e	r_{hl}	r_g
Zn-O	1.942(6)	1.959	1.942(4)	1.944(4)
O-C	1.261(9)	1.274	1.279(3)	1.279(3)
O...O		2.907	2.823(9)	
$\angle OZnO$	97.2(13)	95.8	93.2(7)	
γ		0.0	32.7(48)	
b^4		1.406	1.406	

¹ величины межъядерных расстояний в (Å), углы (\angle_{hl}) в градусах (°); - в скобках приведены величины полных погрешностей для межъядерных расстояний, рассчитанные по формуле $\sigma = (\sigma_{\text{масш}}^2 + (2.5\sigma_{\text{МНК}})^2)^{1/2}$, где $\sigma_{\text{масш}} = 0.002\text{r}$, для амплитуд колебаний и углов принято $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$; ²B3LYP/cc-pVTZ;

³ $R_f = \left[\frac{\sum w(s)[sM_{\text{эксн}}(s) - h s M_{\text{теор}}(s)]^2}{\sum w(s)[sM_{\text{эксн}}(s)]^2} \right]^{1/2}$; ⁴ b -нормированный координационный размер $b = r(O_1 \dots O_2) / r(M-O)$.

Ацетилацетонат марганца (II). Оптимизация геометрии молекулы $Mn(acac)_2$ выполнена при помощи пакета программ GAUSSIAN 09 в приближении UB3LYP/cc-pVTZ. Расчеты проводились для шести моделей комплекса. Полученные относительные энергии и межъядерные расстояния Mn-O представлены в табл. 2. Оказалось, что конфигурации D_{2d} и D_{2h} соответствуют минимумам на ППЭ молекулы в электронных состояниях 6A_1 , 2B_2 и 2A_g , ${}^4B_{2g}$, соответственно. Конфигурации C_{2v} и D_{2h} на ППЭ состояний 4B_1 и 6A_g отвечают седловым точкам первого порядка.

Таблица 2. Величина относительной энергии комплекса $\text{Mn}(\text{acac})_2$ и межъядерного расстояния $r(\text{Mn-O})$ для различных электронных состояний.

	UB3LYP/cc-pVTZ					
	$D_{2d}^6A_1$	$D_{2h}^6A_g$	$D_{2d}^2B_2$	$D_{2h}^2A_g$	$D_{2h}^4B_{2g}$	$C_{2v}^4B_1$
ΔE , кДж/моль	0	33.1	208.9	227.9	73.2	148.9
$r_e(\text{Mn-O})$, Å	2.038	2.060(i)	1.890	1.900	1.907	1.852 1.999(i)

Бис-ацетилацетонат марганца был синтезирован *in situ* в ходе электронографического эксперимента посредством термического разложения *трис*-ацетилацетоната марганца при непрерывном масс-спектрометрическом контроле состава паров, истекающих из эффузионной ячейки. При расшифровке электронограмм были рассмотрены пять теоретических моделей комплекса, предсказываемых расчетами UB3LYP/cc-pVTZ: $D_{2d}^6A_1$ – модель 1, $D_{2h}^6A_g$ – модель 2, $D_{2d}^2B_2$ – модель 3, $D_{2h}^2A_g$ – модель 4 и $D_{2h}^4B_{2g}$ – модель 5. В результате МНК-анализа экспериментальной функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ было установлено, что из всех рассмотренных моделей наилучшее согласие теории с экспериментом удастся достичь для модели 1 (см. табл. 3). Экспериментальная функция радиального распределения $f(r)$ и разностные функции $\Delta f(r)$ для испытанных моделей молекулы $\text{Mn}(\text{acac})_2$ показаны на рис. 2. Полученные структурные параметры удовлетворительно укладываются на эмпирическую линейную зависимость $\angle\text{OMnO}/r(\text{M-O})$ на рис. 4.

Таблица 3. Величина межъядерного расстояния $r(\text{Mn-O})$, Å, угла $\angle\text{OMnO}$, град., и фактора рассогласования R_f , %, для рассмотренных теоретических моделей комплекса $\text{Mn}(\text{acac})_2$.

Модель	UB3LYP/cc-pVTZ $r_e(\text{Mn-O})/\angle\text{OMnO}$	$\Delta\Gamma$ $r_{hl}(\text{Mn-O})/\angle\text{OMnO}$	R_f
1	2.038 / 89.4	2.047(4) / 89.4(5)	6.7
2	2.060 / 85.7	2.059(4) / 87.2(9)	11.7
3	1.890 / 92.9	2.039(4) / 89.8(9)	16.9
4	1.900 / 90.1	2.053(4) / 86.9(16)	21.2
5	1.907 / 90.2	2.051(4) / 86.1(9)	23.6

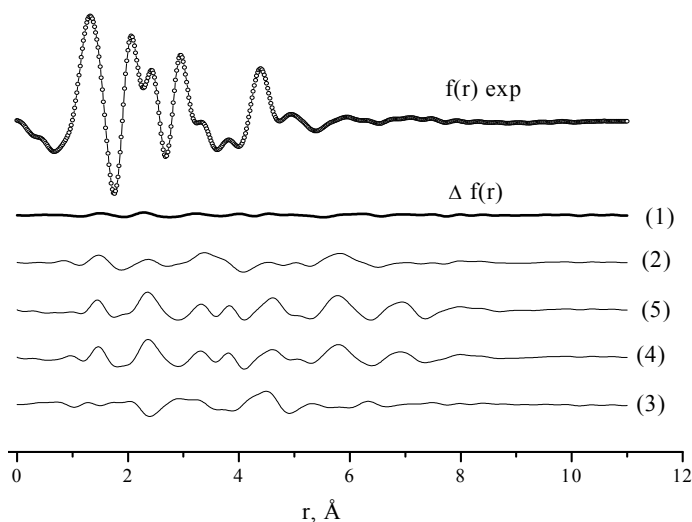


Рис. 2. Функция радиального распределения $f(r)$ для молекулы $Mn(acac)_2$: экспериментальная ($^{\circ}$) (симметрия D_{2d}), а также разностные $\Delta f(r)$ для моделей 1,2,3,4,5.

Глава IV. Обсуждение результатов теоретического и экспериментального исследования комплексов $M(acac)_2$.

На основании полученных в ходе электронографического и квантово-химического исследований результатов можно заключить, что молекулы $Zn(acac)_2$ (мультиплетность комплекса $m=1$) и $Mn(acac)_2$ ($m=6$) обладают симметрией D_{2d} с двумя эквивалентными лигандами, каркасы которых расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Расчет более высокого уровня, основанный на многодетерминантном приближении [В. В. Слизнев, Н. В. Белова, Г. В. Гиричев, 2010], дает почти такое же расстояние Mn-O (2.027 Å) для электронного состояния 6A_1 симметрии D_{2d} комплекса марганца (II), как и метод UB3LYP/сс-pVTZ (2.038 Å). В то время как для D_{2h} симметрии комплекса ($^2B_{2g}$) расстояния Mn-O оказываются очень короткими (1.771 Å) по сравнению с экспериментальными данными (рис. 3)

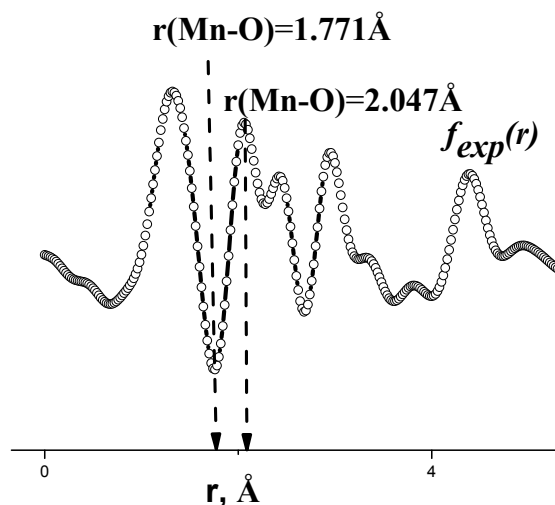


Рис. 3. Фрагмент кривой $f(r)$ для $Mn(acac)_2$.

Зависимость, где в качестве оси абсцисс выбрано число d – электронов центрального металла, а в качестве оси ординат - расстояние $r(M-O)$, показывает, что в ряду от $Ca(d^0)$ до $Zn(d^{10})$ наблюдается резкое отклонение ее от линейности [Г. В. Гиричев, Н. И. Гиричева, Н. В. Белова, Н. П. Кузьмина, 1999]. Это свидетельствует о проявлении двойной периодичности расстояния $r(M-O)$ в ряду от Ca до Zn . Причем для β -дикетонатов $Ca(d^0)$, $Mn(d^5)$, $Zn(d^{10})$ расстояния $r(M-O)$ образуют приблизительно линейную зависимость от порядкового номера металла (рис. 4). В данных комплексах d -оболочка металла либо отсутствует - $Ca(d^0)$, либо обладает сферической симметрией (высокоспиновое состояние - $Mn(d^5)$ и заполненная оболочка - $Zn(d^{10})$), что приводит к взаимно перпендикулярному расположению двух бидентатных лигандов и минимальному стерическому взаимодействию между ними.

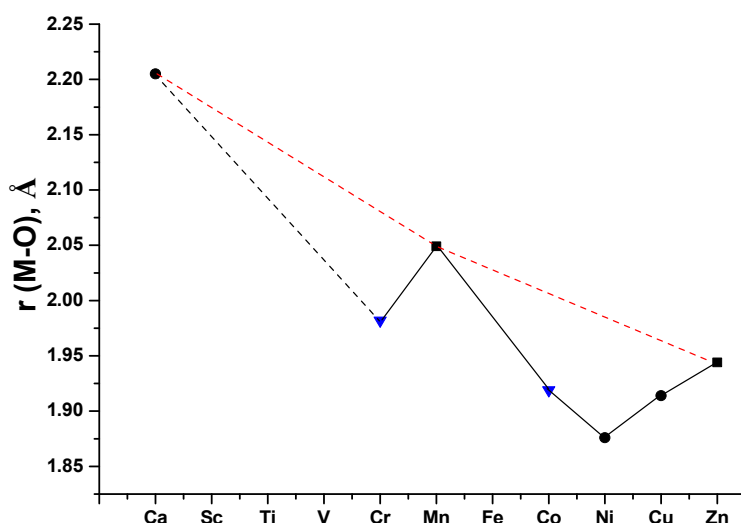


Рис. 4. Зависимость экспериментально полученных межъядерных расстояний $r(M-O)$ в молекулах *бис*- β -дикетонатов (точки-ЭГ, треугольники- X-гау, квадраты - ЭГ данная работа), от числа d -электронов иона M^{2+} (первым членом этого ряда является Ca^{2+} с электронной конфигурацией d^0).

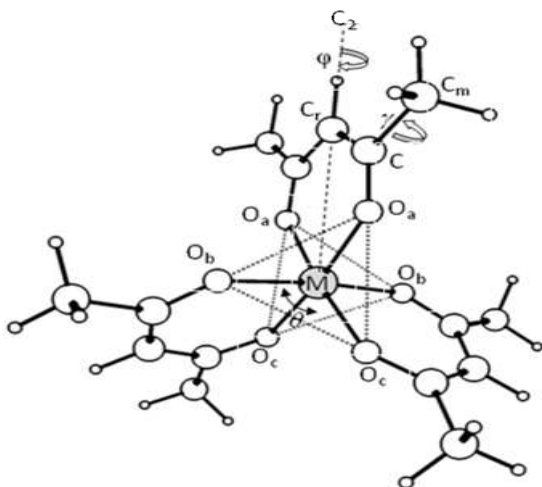


Рис.5. Структура молекул $M(acac)_3$.

Глава V. Исследование строения *трис*-ацетилацетонатов кобальта(III), хрома(III) и железа(III).

Ацетилацетонаты хрома(III) и кобальта(III). Общий вид пространственной структуры *трис*-ацетилацетонатов металлов представлен на рис. 5. Для молекул $Cr(acac)_3$ и $Co(acac)_3$ были проверены четыре модели с симметрией D_{3h} , D_3 , C_{2v} и C_2 . Согласно квантово-химическим расчётам, минимуму на ППЭ отвечает структура симметрии D_3 : электронное состояние $Cr(acac)_3$ - 4A_1 , а $Co(acac)_3$ - 1A_1 . Для них результаты квантово-химических расчетов с разными базисными наборами неплохо

согласуются как между собой, так и с результатами электронографического эксперимента в данной работе, а также с литературными данными РСА ацетилацетонатов Cr(III) и Co(III). При этом наблюдаются некоторые различия межатомных расстояний, полученных в ЭГ и РСА, которые, кроме ошибки эксперимента, можно объяснить влиянием кристаллической упаковки, а также разным физическим смыслом параметров, получаемых методами ЭГ и РСА: быстрые электроны рассеиваются на электростатическом потенциале, создаваемом ядрами и электронами, рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов. Следовательно, в газовой электронографии определяется термически-средняя ядерная конфигурация, а в РСА определяемая структура соответствует распределению электронной плотности молекулы.

Найденные структурные параметры молекул Cr(acac)₃ и Co(acac)₃ представлены в табл. 6.

Ацетилацетонат железа (III). Молекулярная структура *трис*-ацетилацетоната железа была изучена квантово-химически в электронных состояниях с мультиплетностью $M = 2, 4, 6$. Согласно расчетам DFT/UB3LYP/cc-pVTZ и DFT/UB3LYP/6-311⁺⁺G*(Fe), cc-pVTZ(O,C,H), конфигурация D₃ соответствует минимуму на ППЭ молекулы в электронном состоянии ⁶A₁. Конфигурация C₂ отвечает минимумам на ППЭ состояний ⁴B, ²A, а на ППЭ состояний ⁴A и ²B - седловой точке 1-го порядка. Самой низкой энергией обладает структура D₃ (⁶A₁). При проведении структурного анализа были испытаны структуры, отвечающие минимуму на ППЭ и представленные в табл. 4.

Таблица 4. Величина относительной энергии комплекса Fe(acac)₃ в различных электронных состояниях и число мнимых частот.

Относительная энергия, ΔE кДж/моль. число мнимых частот i,	Базисный набор		
	6-311G*	6-311 ⁺⁺ G*(Fe), cc-pVTZ (O,C,H)	cc-pVTZ
Электронное состояние (⁶ A ₁), конфигурация (D ₃)			
i	-	-	-
ΔE	0	0	0
Электронное состояние (⁴ A), конфигурация (C ₂)			
i	1	1	1
ΔE	61.9	62.9	62.2
Электронное состояние (⁴ B), конфигурация (C ₂)			
i	-	-	-
ΔE	57.2	58.5	58.3
Электронное состояние (² A), конфигурация (C ₂)			
i	-	-	-
ΔE	34.3	36.5	36.6
Электронное состояние (² B), конфигурация (C ₂)			
i	1	1	1
ΔE	34.8	36.9	37.0

Отметим, что в случае состояний с мультиплетностью $M = 2$ и $M = 4$ и симметрии D₃ комплекса Fe(acac)₃ наблюдается ян-теллеровское искажение, приводящее к пони-

жению симметрии от D_3 до C_2 . При этом для структуры $C_2(^2B)$ характерно, что все три типа предсказываемых квантово-химическими расчетами межъядерных расстояний Mn-O оказываются на 0.1 Å короче, чем для структуры $D_3(^6A_1)$, а для структуры $C_2(^4A)$ подобное наблюдается для двух типов таких расстояний. МНК-анализ функции $sM(s)$ приводит к значимо худшему согласованию теории с экспериментом в случае модели 1 ($C_2(^2B)$), чем для моделей 2 ($C_2(^4A)$) и 3 ($D_3(^6A_1)$). Важно отметить, что для всех моделей в ходе оптимизации межъядерное расстояние $r(\text{Mn-O})$ стремится к величине примерно 2 Å, что свидетельствует в пользу предпочтительности структуры $D_3(^6A_1)$.

Таблица 5. Результаты МНК-анализа для разных моделей молекулы $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

Модель	Межъядерное расстояние $r(\text{Fe-O}), \text{Å}$		$R_f, \%$
	$r_e(\text{UB3LYP/cc-pVTZ})$	$r_{hl}(\text{ЭГ})$	
1	1.929	1.962(4)	7.10
	1.918	2.035(4)	
	1.914	2.031(4)	
2	2.084	2.045(4)	4.85
	1.930	2.006(4)	
	1.931	2.006(4)	
3	2.022	2.018(4)	4.89

Таблица 6. Структурные параметры молекул $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_3$ и $\text{Fe}(\text{acac})_3$ по данным электронографического эксперимента и квантово-химических расчетов методом B3LYP/cc-pVTZ (см. примечания к Табл.1).

Параметр, Å, град.	$\text{Cr}(\text{acac})_3$		$\text{Co}(\text{acac})_3$		$\text{Fe}(\text{acac})_3$	
	DFT r_e	ЭГ r_{hl}	DFT r_e	ЭГ r_{hl}	DFT r_e	ЭГ r_{hl}
M-O	1.978	1.960(4)	1.903	1.893(4)	2.022	2.018(4)
O-C	1.270	1.279(3)	1.268	1.274(3)	1.269	1.271(3)
C-C _f	1.400	1.404(3)	1.398	1.401(3)	1.400	1.403(3)
C-C _m	1.507	1.509(3)	1.509	1.510(3)	1.508	1.510(3)
$\angle\text{OMO}$	89.7	92.9(1)	95.4	95.2(1)	85.9	87.9(4)
b^4	1.411	1.449(4)	1.479	1.477(4)	1.364	1.387(10)
R_f	5.2%		5.7%		4.9%	

Глава VI. Исследование строения трис-ацетилацетоната марганца (III).

Молекулярная структура трис-ацетилацетоната марганца в электронных состояниях с мультиплетностью $M=1, 3$ и 5 была исследована в приближениях: DFT/UB3LYP в сочетании с базисным набором cc-pVTZ.

Согласно теории кристаллического поля (ТКП), основное и низлежащие возбужденные электронные состояния $Mn(acac)_3$ могут быть предсказаны исходя из состояния изолированного катиона Mn^{3+} с открытой оболочкой $3d^4$. В комплексе $Mn(acac)_3$ со структурой D_3 пятикратно вырожденные $3d$ -орбитали катиона Mn^{3+} расщепляются, образуя молекулярную орбиталь a_1 и две пары $1e$ и $2e$ орбиталей. Молекулярная орбиталь a_1 содержит АО d_{z^2} , при этом вырожденные орбитали $1e$ и $2e$ образованы комбинацией АО $d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}$ и d_{yz} .

В поле симметрии D_3 , согласно значениям орбитальных энергий, МО располагаются в следующем порядке: $\varepsilon(a_1) < \varepsilon(1e) < \varepsilon(2e)$. Последовательное заселение этих орбиталей четырьмя электронами может приводить к следующим наиболее энергетически выгодным электронным состояниям: $^1E(a_1^2 1e^2)$, $^1A_1(1e^4)$, $^3A_2(a_1^2 1e^2)$, $^3E(a_1^1 1e^3)$ и $^5E(a_1^1 1e^2 2e^1)$ (рис.6). В орбитально вырожденных электронным состояниях 1E , 3E и 5E комплекса, вследствие эффекта Яна-Теллера конфигурация симметрии D_3 имеет тенденцию к искажению в направлении симметрии C_2 . Поэтому была проведена оптимизация структуры C_2 для электронных состояний с $M=1, 3, 5$. Для оптимизированных структур были рассчитаны частоты нормальных колебаний. Согласно DFT/UB3LYP/cc-pVTZ расчетам, конфигурация C_2 соответствует минимуму на ППЭ электронных состояний комплекса 1B и 5B , а на ППЭ состояния 5A - седловой точке 1-го порядка. Конфигурация D_3 отвечает минимуму на ППЭ состояния 3A_2 . Самой низкой энергией обладает структура $C_2(^5B)$. Относительные энергии структур $D_3(^3A_2)$ и $C_2(^1B)$ равны 5.2 и 17.3 ккал/моль, соответственно.

В низкоспиновом состоянии 1B геометрические параметры структуры C_2 близки к величинам, полученным для конфигурации D_3 электронного состояния 3A_2 . Напротив, равновесные структуры C_2 , полученные для состояний с $M = 5$, заметно искажены по сравнению с конфигурацией D_3 в направлении образования сжатого (состояние 5A) или вытянутого (5B) координационного полиэдра MnO_6 . Сравнение структурных параметров, рассчитанных в приближениях UB3LYP/cc-pVTZ, M062X/cc-pVDZ, UB3LYP/6-31G**, показывает, что несмотря на заметные различия теоретических величин $r(Mn-O)$, $r(O-C)$, $r(C-C_r)$, $r(C-C_m)$, разности однотипных расстояний, относящиеся к одному и тому же электронному состоянию, остаются практически постоянными.

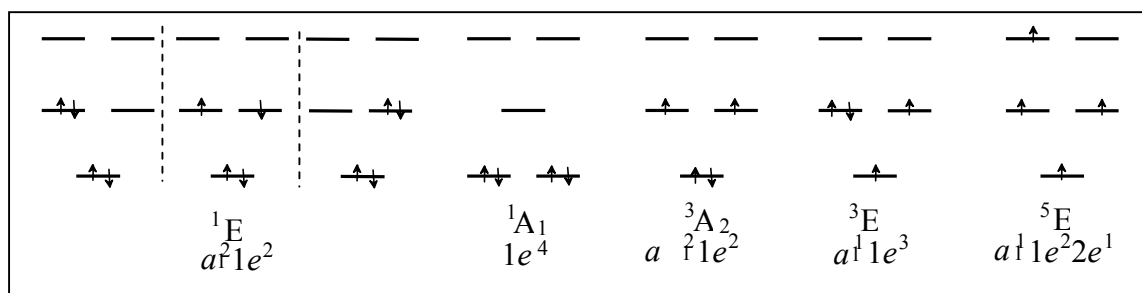


Рис.6. Возможные электронные состояния иона $Mn^{3+}(3d^4)$ в поле лигандов D_3 -симметрии.

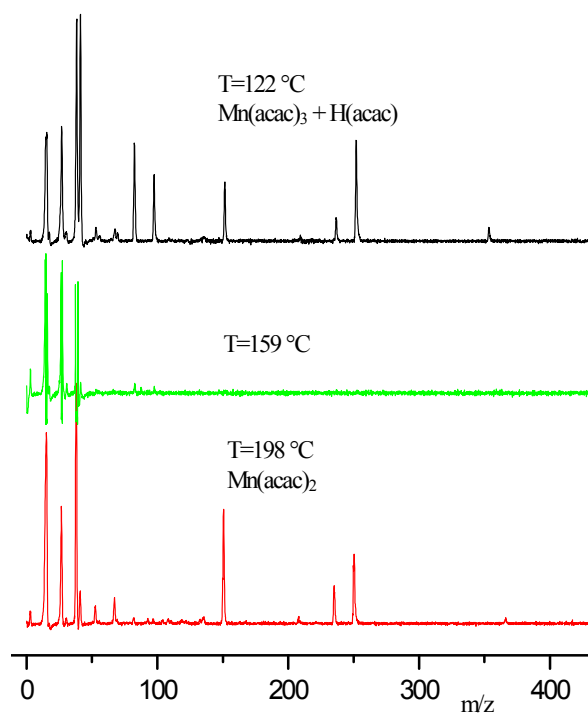


Рис. 7. Масс-спектр паров над твердым $\text{Mn}(\text{acac})_3$ при разных температурах.

фический эксперимент для *трис*-комплекса проводился при $t = 129^\circ\text{C}$, а структурный анализ электронографических данных выполнен с учетом одновременного присутствия в исследуемом паре двух молекулярных форм - *трис*-комплекса марганца и ацетилацетона.

Для описания структуры молекулы $\text{Mn}(\text{acac})_3$ были выбраны две модели: (1) модель симметрии C_2 , геометрические параметры которой соответствовали полученным в приближении UB3LYP/сс-pVTZ электронного состояния 5B ; (2) модель симметрии D_3 – состояниям 3A_2 или 1B в приближении UB3LYP/сс-pVTZ (характеризующимися близкими геометрическими параметрами). Разницы между однотипными структурными параметрами и колебательные поправки для каждого из электронных состояний были зафиксированы на квантово-химических величинах. Результаты МНК-анализа экспериментальной функции $sM(s)$ однозначно показывают предпочтительность модели, характеризующейся типом симметрии геометрической конфигурации C_2 и хорошо согласующейся с предсказаниями квантово-химических расчетов, выполненных в приближении UB3LYP/сс-pVTZ с однодетерминантной волновой функцией.

Координационный полиэдр MnO_6 имеет форму вытянутого октаэдра. Заселенность молекулярных орбиталей находится в хорошем согласии с предсказаниями теории кристаллического поля, свидетельствуя о том, что d-орбитали иона Mn^{3+} подвергаются заметному воздействию поля лигандов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью совместного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента, а также квантово-химических расчетов проведено исследование строения ряда молекул ацетилацетонатов металлов первого переходного периода в газовой фазе, завершившееся получением следующих **основных результатов**:

Алиханян и др. (1987 г.) показали, что $\text{Mn}(\text{acac})_3$ не отличается высокой термической устойчивостью, и наряду с мономерными молекулами $\text{Mn}(\text{acac})_3$ в паре над препаратом присутствует сравнимое количество ацетилацетона $\text{H}(\text{acac})$, получающегося при термическом разложении *трис*-комплекса с накоплением в твердой фазе остатка, при дальнейшем нагревании выделяющего *бис*-комплекс в газовую фазу. Наш эксперимент полностью подтвердил эти данные. На рис. 7 приведены характерные масс-спектры над *трис*-ацетилацетонатом марганца для температур около 120°C , когда в паре одновременно присутствует как *трис*-комплекс, так и ацетилацетон, около 160°C , когда *трис*-комплекс полностью истощился, а *бис*-комплекс имеет еще недостаточно высокую летучесть, и, наконец, около 200°C , когда из оставшейся твердой фазы сублимирует только *бис*-ацетилацетонат марганца. В связи с этим, электронографический эксперимент для *трис*-комплекса проводился при $t = 129^\circ\text{C}$, а структурный анализ электронографических данных выполнен с учетом одновременного присутствия в исследуемом паре двух молекулярных форм - *трис*-комплекса марганца и ацетилацетона.

1. Электронографически уточнены структурные параметры молекулы *бис*-ацетилацетоната цинка $Zn(acac)_2$. Полученные величины угла O-Zn-O и межъядерного расстояния Zn-O укладываются в известную корреляцию для *бис*-бета-дикетонатов d-металлов первого переходного периода.

2. С использованием метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов изучено строение молекулы *бис*-ацетилацетоната марганца $Mn(acac)_2$. При расшифровке электронограмм были рассмотрены пять теоретических моделей комплекса, предсказываемых расчетами UB3LYP/cc-pVTZ: $D_{2d}({}^6A_1)$ – модель 1, $D_{2h}({}^6A_g)$ – модель 2, $D_{2d}({}^2B_2)$ – модель 3, $D_{2h}({}^2A_g)$ – модель 4 и $D_{2h}({}^4B_{2g})$ – модель 5. В результате МНК-анализа экспериментальной функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ было установлено, что из всех рассмотренных моделей наилучшее согласие теории с экспериментом удается достичь для модели 1, в которой хелатные фрагменты расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях.

3. С использованием метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов определено строение молекул $Cr(acac)_3$ и $Fe(acac)_3$ и $Co(acac)_3$. Установлена D_3 -симметрия их геометрической конфигурации, определен полный набор структурных параметров.

4. С помощью совместного электронографического/масс-спектрометрического эксперимента и квантово-химических расчетов изучено строение молекулы *трис*-ацетилацетоната марганца $Mn(acac)_3$. При расшифровке электронограмм были проверены две модели со стартовыми наборами параметров, полученными в квантово-химических расчетах: модель 1 - симметрия D_3 (1B , 3A_2) и модель 2 - $C_2({}^5B)$, UB3LYP/cc-pVTZ. Результаты МНК-анализа экспериментальной функции $sM(s)$ однозначно показывают предпочтительность модели 2, характеризующейся тетрагональным удлинением координационного полиэдра MnO_6 , объясняющимся проявлением эффекта Яна – Теллера.

Рекомендации к использованию полученных результатов. Полученные в настоящем исследовании структурные данные являются первыми (за исключением *бис*-ацетилацетоната цинка) экспериментальными данными по структуре названных выше молекул в газовой фазе и могут быть использованы для пополнения баз данных молекулярных постоянных и справочников. Сведения о составе пара и строении молекулярных форм изученных *бис*- и *трис*-ацетилацетонатов могут быть использованы при разработке процессов МОСVD технологий. Данные о строении изученных комплексов могут быть использованы при чтении соответствующих лекционных курсов в вузах.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Существенный теоретический и практический интерес представляет проведение квантово-химических расчетов структурных параметров, частот колебаний *бис*- и *трис*- β -дикетонатов d-металлов первого переходного ряда на более высоком теоретическом уровне с целью проверки границ применимости методов, основанных на использовании однодетерминантной волновой функции.

Публикации по теме диссертации:

Публикации в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий:

1. Антина, Е.В. Исследование структуры и энергетики β - дикетонатов. XVI. Молекулярное строение и колебательный спектр ацетилацетоната цинка по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов / Е.В.

- Антина, Н.В. Белова, М.В. Березин, Г.В. Гиричев, Н.И. Гиричева, А.В. Захаров, А.А. Петрова, С.А. Шлыков. // Журнал структурной химии. – 2009. - № 50 (6). – С. 1034-1044.
2. Твердова, Н.В. Исследование структуры и энергетики β -дикетонатов. XVIII. Молекулярное строение *трис*-ацетилацетонатов хрома и кобальта по данным квантово-химических расчетов и метода газовой электронографии / Н.В. Твердова, Г.В. Гиричев, С.А. Шлыков, Н.П. Кузьмина, А.А. Петрова, И.Г. Зайцева. // Журнал структурной химии. – 2013. - № 54 (5). - С. - 835-847.
 3. Berger R.J.F. Molecular structure of manganese *tris*-acetylacetonate in different spin state / R.J.F. Berger, G.V. Girichev, N.I. Giricheva, A.A. Petrova, V.V. Sliznev, N.V. Tverdova. // Известия высших учебных заведений. Химия и хим. технология. - 2017. - № 60 (4). - С. 47-53.
 4. Petrova A.A. Molecular structure of tris(acetylacetonate) iron studied by gas-phase electron diffraction and DFT calculations / A.A. Petrova, N.V. Tverdova, N.I. Giricheva, G.V. Girichev // Известия высших учебных заведений. Химия и хим. технология. - 2017. - № 60 (3). – С. 97-99.

Другие публикации:

1. Петрова А.А. Квантово-химическое и электронографическое исследование структуры молекулы ацетилацетоната железа (III). / А.А.Петрова, Н.И. Гиричева, Н.В. Твердова, Г.В. Гиричев // Сборник статей «VII Всероссийская молодежная школа - конференция: квантово-химические расчеты, структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Иваново, 14-17 апреля 2015 г., С. 227- 229.
2. Petrova A.A. Molecular structure and spin-state of tris-acetylacetonato iron (III) by gas electron diffraction and quantum chemical calculations. / A. A. Petrova, N. I. Giricheva, N.V. Tverdova, G.V. Girichev. // 16th European Symposium on Gas Electron Diffraction Frauenchiemsee, Germany, June 21–26, 2015, P. 39.
3. Петрова А.А. Молекулярная структура и спиновые состояния ацетилацетоната марганца (II) по данным метода электронографии и квантово-химических расчетов. / А.А. Петрова, Н.И. Гиричева, Н.В. Твердова, Г.В. Гиричев. // Тезисы докладов «VII Национальная кристаллографическая конференция». Суздаль, 30 мая-3 июня 2016 г., С. 194.
4. Петрова А.А. Эффект Яна – Теллера в молекуле *трис*-ацетилацетоната марганца по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов. / А.А. Петрова, Н.И. Гиричева, В.В. Слизов, Н.В. Твердова, Г.В. Гиричев // Сборник статей «VIII Всероссийская молодежная школа - конференция: квантово-химические расчеты, структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Иваново, 24-26 апреля 2017 г., С. 194-198.
5. Петрова А.А. Молекулярная структура и спиновые состояния *трис*-ацетилацетоната марганца (III) по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов. / А.А. Петрова, Н.И. Гиричева, Н.В. Твердова, Г.В. Гиричев. // Тезисы докладов «XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием)». Нижний Новгород, 18-20 апреля 2017 г., С. 383.