

*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 **10<sup>00</sup>** 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](mailto: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  $\beta$ -дикетонатов металлов.

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

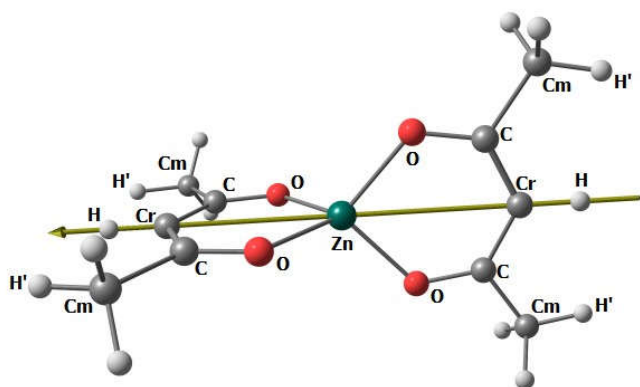


Рис. 1. Структура молекулы  $Zn(acac)_2$

**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<sub>m</sub>-H лежат в плоскости лиганда и заслоняют связь C-C<sub>r</sub> в хелатном кольце, при этом СН<sub>3</sub>-группы характеризуются локальной симметрией C<sub>s</sub>. 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.<sup>1</sup>

Параметры	Shibata, Ohta 1981 г. $r_g$	Наши данные (ЭГ, $R_f^3 = 4.9\%$ )		
		DFT <sup>2</sup> , $r_e$	$r_{hl}$	$r_g$
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)	
$\gamma$		0.0	32.7(48)	
$b^4$		1.406	1.406	

<sup>1</sup> 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  $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$ ; <sup>2</sup>B3LYP/cc-pVTZ;

<sup>3</sup>  $R_f = \left[ \frac{\sum w(s)[sM_{\text{эксн}}(s) - hsM_{\text{теор}}(s)]^2}{\sum w(s)[sM_{\text{эксн}}(s)]^2} \right]^{1/2}$ ; <sup>4</sup> $b$ -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  $Mn(acac)_2$  и межъядерного расстояния  $r(Mn-O)$  для различных электронных состояний.

	UB3LYP/cc-pVTZ					
	$D_{2d}^6A_1$	$D_{2h}^6A_g$	$D_{2d}^2B_2$	$D_{2h}^2A_g$	$D_{2h}^4B_{2g}$	$C_{2v}^4B_1$
$\Delta E$ , кДж/моль	0	33.1	208.9	227.9	73.2	148.9
$r_e(Mn-O)$ , 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  $Mn(acac)_2$  показаны на рис. 2. Полученные структурные параметры удовлетворительно укладываются на эмпирическую линейную зависимость  $\angle OMnO/r(M-O)$  на рис. 4.

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

Модель	UB3LYP/cc-pVTZ $r_e(Mn-O)/\angle OMnO$	$\Delta E$ $r_{hl}(Mn-O)/\angle OMnO$	$R_f$
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

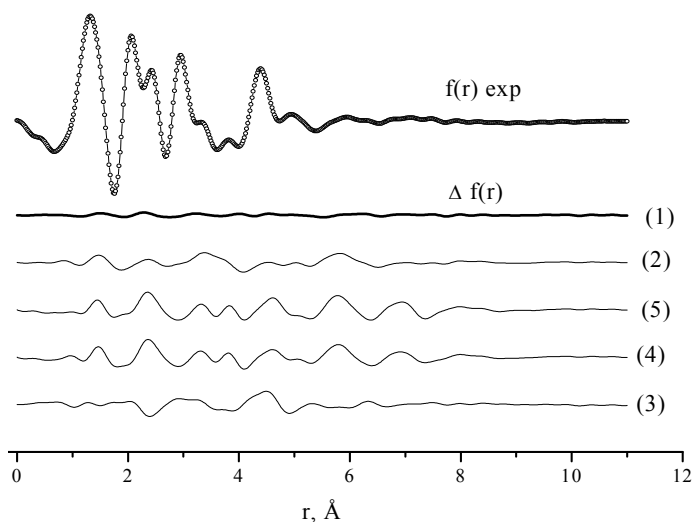


Рис. 2. Функция радиального распределения  $f(r)$  для молекулы  $Mn(acac)_2$ : экспериментальная ( $^{\circ}$ ) (симметрия  $D_{2d}$ ), а также разностные  $\Delta f(r)$  для моделей 1,2,3,4,5.

#### 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)

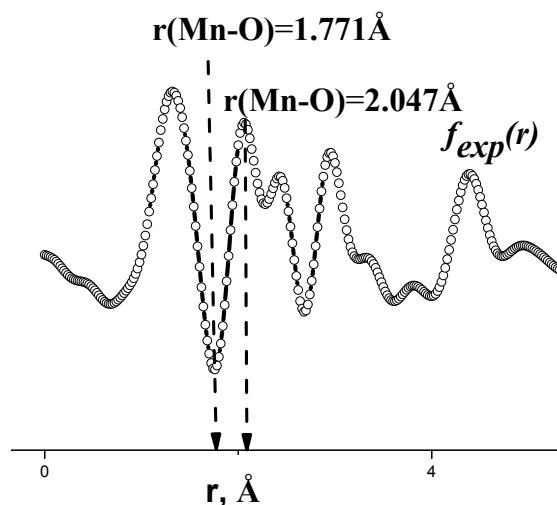


Рис. 3. Фрагмент кривой  $f(r)$  для  $Mn(acac)_2$ .



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  $\beta$ -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.

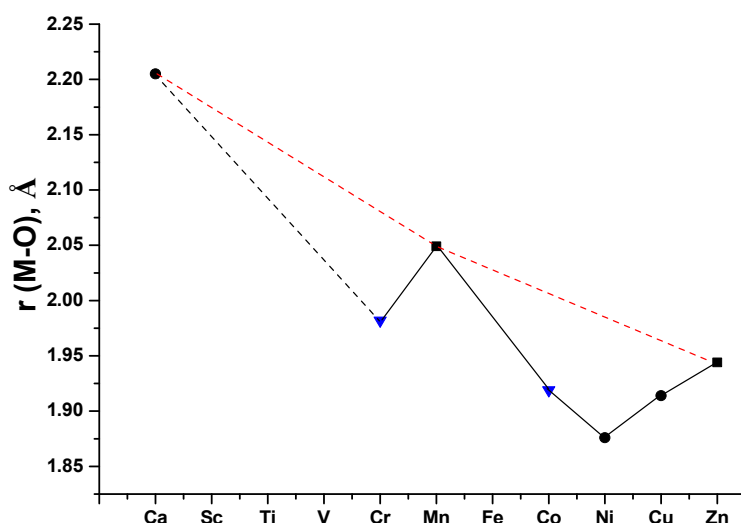


Рис. 4. Зависимость экспериментально полученных межъядерных расстояний  $r(M-O)$  в молекулах *бис*- $\beta$ -дикетонатов (точки-ЭГ, треугольники- X-гау, квадраты - ЭГ данная работа), от числа  $d$ -электронов иона  $M^{2+}$  (первым членом этого ряда является  $Ca^{2+}$  с электронной конфигурацией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

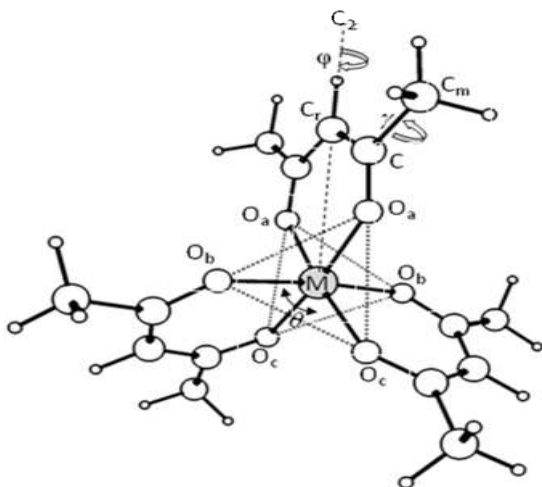


Рис.5. Структура молекул  $M(acac)_3$ .

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

### Ацетилацетонаты хрома(III) и ко-

### бальта(III). Общий вид пространственной

### структуры *трис*-ацетилацетонатов метал-

### лов представлен на рис. 5. Для молекул

### $Cr(acac)_3$ и $Co(acac)_3$ были проверены че-

### тыре модели с симметрией $D_{3h}$ , $D_3$ , $C_{2v}$ и

### $C_2$ . Согласно квантово-химическим расчѐ-

### там, минимуму на ППЭ отвечает структу-

### ра 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

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)<sub>3</sub> и Co(acac)<sub>3</sub> 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<sup>++</sup>G\*(Fe), cc-pVTZ(O,C,H), конфигурация D<sub>3</sub> соответствует минимуму на ППЭ молекулы в электронном состоянии <sup>6</sup>A<sub>1</sub>. Конфигурация C<sub>2</sub> отвечает минимумам на ППЭ состояний <sup>4</sup>B, <sup>2</sup>A, а на ППЭ состояний <sup>4</sup>A и <sup>2</sup>B - седловой точке 1-го порядка. Самой низкой энергией обладает структура D<sub>3</sub> (<sup>6</sup>A<sub>1</sub>). При проведении структурного анализа были испытаны структуры, отвечающие минимуму на ППЭ и представленные в табл. 4.

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

Относительная энергия, ΔE кДж/моль. число мнимых частот i,	Базисный набор		
	6-311G*	6-311 <sup>++</sup> G*(Fe), cc-pVTZ (O,C,H)	cc-pVTZ
Электронное состояние ( <sup>6</sup> A <sub>1</sub> ), конфигурация (D <sub>3</sub> )			
i	-	-	-
ΔE	0	0	0
Электронное состояние ( <sup>4</sup> A), конфигурация (C <sub>2</sub> )			
i	1	1	1
ΔE	61.9	62.9	62.2
Электронное состояние ( <sup>4</sup> B), конфигурация (C <sub>2</sub> )			
i	-	-	-
ΔE	57.2	58.5	58.3
Электронное состояние ( <sup>2</sup> A), конфигурация (C <sub>2</sub> )			
i	-	-	-
ΔE	34.3	36.5	36.6
Электронное состояние ( <sup>2</sup> B), конфигурация (C <sub>2</sub> )			
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 D<sub>3</sub> комплекса Fe(acac)<sub>3</sub> 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  $\text{B3LYP/cc-pVTZ}$  (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 <sub>f</sub>	1.400	1.404(3)	1.398	1.401(3)	1.400	1.403(3)
C-C <sub>m</sub>	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 низколежащие 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 электронных 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.

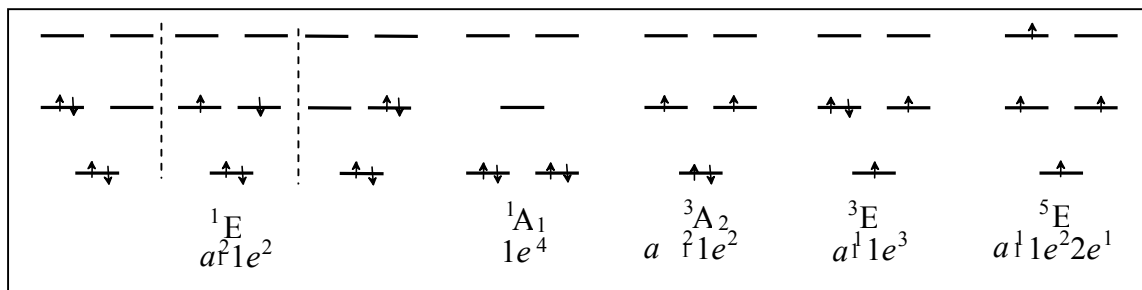


Рис.6. Возможные электронные состояния иона  $Mn^{3+}(3d^4)$  в поле лигандов  $D_3$ -симметрии.

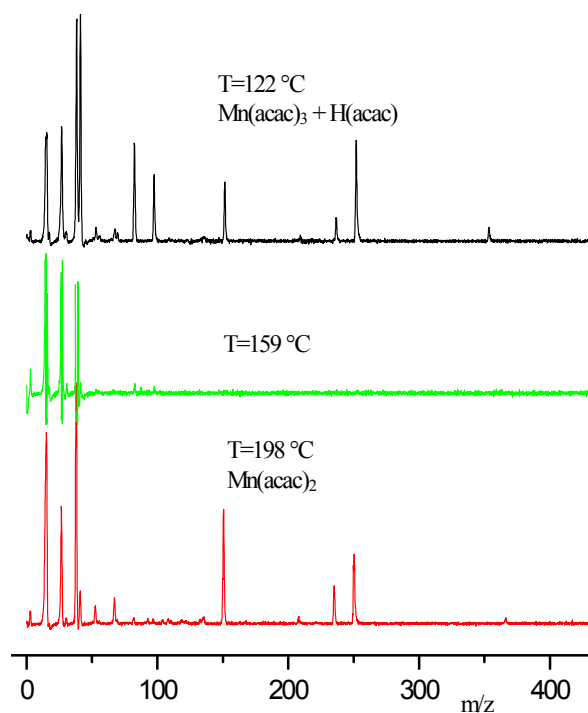


Рис. 7. Масс-спектр паров над твердым  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  при разных температурах.

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  $\text{MnO}_6$  имеет форму вытянутого октаэдра. Заселенность молекулярных орбиталей находится в хорошем согласии с предсказаниями теории кристаллического поля, свидетельствуя о том, что d-орбитали иона  $\text{Mn}^{3+}$  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  $120^\circ\text{C}$ , когда в паре одновременно присутствует как *трис*-комплекс, так и ацетилацетон, около  $160^\circ\text{C}$ , когда *трис*-комплекс полностью истощился, а *бис*-комплекс имеет еще недостаточно высокую летучесть, и, наконец, около  $200^\circ\text{C}$ , 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 удастся 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*- $\beta$ -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  $\beta$  - 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  $\beta$ -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. // 16<sup>th</sup> 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.