

На правах рукописи

Пелевина Елена Дмитриевна

**СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ, МЕДИ И ЦИНКА
С НЕКОТОРЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА ПО ДАННЫМ
СИНХРОННОГО ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОГО/МАСС-
СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА И КВАНТОВО-
ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Иваново – 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Гиричев Георгий Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Алиханян Андрей Сосович
(ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН»,
заведующий лабораторией спектральных исследований и анализа)

доктор химических наук, профессор
Исляйкин Михаил Константинович
(ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
профессор кафедры технологии тонкого органического синтеза)

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», Химический факультет, г. Москва

Защита состоится « 26 » ноября 2012 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

Тел.: (4932) 32-54-33, 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. Ф. Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан « » октября 2012 г.

Ученый секретарь
совета Д 212.063.06
e-mail: Egorova-D6@yandex.ru

Егорова Елена Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: Повышенный интерес к детальному исследованию соединений 3d-металлов с основаниями Шиффа связан с тем, что эти комплексы обладают рядом ценных свойств, обуславливающих их практическое применение в различных областях науки, техники, в медицине. Например, эти уникальные соединения широко используются в качестве электролюминесцентных материалов, супрамолекулярных систем, молекулярных магнетиков, прекурсоров в MO CVD технологиях, катализаторов большого числа химических реакций. При этом свойства комплексов определяются природой и металла, и лиганда, в том числе, конформационными свойствами последнего. Сочетание в молекулах этих соединений ионов металлов и органических лигандов открывает возможность целенаправленно изменять их состав и строение, получать на их основе молекулярные материалы с широчайшим диапазоном функциональных свойств.

Несмотря на то, что комплексы металлов с основаниями Шиффа – это достаточно хорошо исследованный разными методами класс соединений, тем не менее, информация о строении на молекулярном уровне далека от полноты. Из множества синтезированных комплексов металлов с основаниями Шиффа детальная молекулярная структура получена лишь для их ограниченной части, причем исключительно в кристаллической фазе с помощью РСА. Следует отметить, что структура свободных молекул является важной характеристикой, поскольку по сравнению со структурой в кристаллической фазе она не искажена коллективным взаимодействием и позволяет наиболее достоверно судить о стерических и электронных эффектах, определяющих молекулярное строение и пространственную структуру. Представленные в диссертации исследования поддержаны грантами РФФИ (07-03-00656а и 10-03-00884а) и Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы №П986.

Целью работы является установление детального геометрического и электронного строения некоторых комплексов 3d-металлов с основаниями Шиффа методами газовой электронографии, масс-спектрометрии и квантовой химии, а также определение энтальпии сублимации этих соединений с помощью эффузионного метода Кнудсена.

Объекты исследования: комплексы никеля, меди и цинка с основаниями Шиффа: N,N'-этилен-бис(ацетилацетонимин) $H_2acacen$, N,N'-этилен-бис(салицилальдимин) $H_2(salen)$, N,N'-о-фенилен-бис(салицилиденимин) $H_2(saloph)$.

Конкретные задачи работы:

1. Масс-спектрометрическое исследование состава насыщенного пара комплексов над $Zn(acacen)$ и $M(saloph)$, где $M=Ni, Cu, Zn$.

2. Установление влияния природы металла в ряду Ni – Cu – Zn и лиганда в ряду асacen – salen – saloph на характер фрагментации комплексов.
3. Определение энтальпии сублимации комплексов Zn(salen) и M(saloph), где M=Ni, Cu, Zn эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара.
4. Экспериментальное (электронография) и теоретическое (квантовая химия) определение строения комплексов Zn(acacen) и M(saloph), где M=Ni, Cu, Zn.
5. Установление природы и особенностей координационных связей M-N и M-O с помощью NBO-анализа электронной плотности.
6. Установление влияния природы металла в ряду Ni – Cu – Zn и лиганда в ряду асacen – salen – saloph на геометрическое строение комплексов.
7. Выявление закономерностей изменения связей металл-лиганд от природы металла (в ряду Ni – Cu – Zn) и лиганда (в ряду асacen – salen – saloph).

Методы исследования: электронография, масс-спектрометрия, квантово-химические расчеты.

Научная новизна: Впервые электронографическим методом определена структура свободных молекул Zn(acacen), M(saloph), где M=Ni, Cu, Zn, и установлен их тип симметрии. Масс-спектрометрическим методом определен состав насыщенного пара над кристаллическими комплексами. Показано, что в условиях электронографического эксперимента газовая фаза состоит из мономерных молекул. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара исследована термодинамика процессов сублимации комплексов Ni(saloph), Cu(saloph), Zn(saloph) и Zn(salen). Проанализированы особенности строения молекул в кристалле и газовой фазе. Показано влияние природы металла и лиганда на структуру координационного фрагмента MN_2O_2 в комплексах 3d-металлов с основаниями Шиффа, а также влияние природы металла и лиганда на связи металл – лиганд.

Практическая значимость: Развитие технологий микроэлектронных устройств неразрывно связано с использованием полифункциональных материалов в виде тонких пленок. Среди большого разнообразия координационных соединений, представляющих интерес как прекурсоры для технологий осаждения тонких наноразмерных пленок, особое место занимают летучие гетероядерные комплексы типа $[LnX_3M(L)]$, где (M(L) – комплекс с основанием Шиффа), а также соединения, из которых эти комплексы образуются. Сведения о термодинамике парообразования и составе газовой фазы комплексов с основаниями Шиффа могут оказаться полезными при практическом использовании в процессах газофазного транспорта при формировании тонкопленочных материалов. Исследования молекулярного строения таких комплексов

имеют высокую значимость для развития теоретической химии, поскольку соединения этого класса оказываются исключительно гибкими в плане их использования для молекулярного дизайна. Найденные в работе структурные параметры комплексов включены в международное справочное издание Ландольт-Бернштейн «Структурные данные свободных многоатомных молекул», в базу данных MOGADOC (Германия).

Апробация работы. Результаты работы представлены на Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009», «Ломоносов-2010», «Ломоносов-2011» (Москва, МГУ); научных конференциях «Молодая наука в классическом университете» (Иваново, ИвГУ, 2009, 2010 г.); IV и V школах-семинарах «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2009, 2011 г.); научной конференции Ивановского регионального отделения РАЕН «Социально-экономические и научно-технические проблемы развития современной России», г. Иваново, 2010 г.; V Российско-Германском семинаре по молекулярной структуре (Иваново, 2010 г.); XXIII Международном Остинском симпозиуме по молекулярной структуре, г. Остин, Техас, США, 2010 г.; XIII и XIV Европейских симпозиумах по газовой электронографии (Блаубойрен, Германия, 2009 г., Москва, МГУ, 2011 г.)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, из них 5 статей в рецензируемых журналах и 12 тезисов докладов научных конференций.

Личный вклад автора заключался в участии в электронографических и масс-спектрометрических экспериментах, проведении фотометрического эксперимента, обработке данных электронографического и масс-спектрометрического экспериментов, выполнении структурного анализа, проведении квантово-химических расчетов структуры и силовых полей изученных молекул, участии в обсуждении результатов исследований.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, посвященных обзору литературы, описанию экспериментальных и теоретических методов исследования, электронографическому и масс-спектрометрическому исследованию комплексов металлов с основаниями Шиффа и обсуждению результатов, а также включает раздел «Основные результаты и выводы» и список цитируемой литературы (108 наименований). Материал работы изложен на 123 страницах машинописного текста, а также представлен в виде 15 таблиц и 32 рисунков.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю проф. Гиричеву Г. В. за помощь на всех этапах работы, проф. Гиричевой Н.И., доц. Твердовой Н.В. и с.н.с. Слизневу В.В. за плодотворные дискуссии при обсуждении результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Дано обоснование актуальности работы, сформулирована ее цель, отмечена научная новизна и практическая значимость.

Глава 1. Литературный обзор. В данной главе проанализированы работы по изучению строения комплексов никеля, меди и цинка с различными основаниями Шиффа методами рентгеноструктурного анализа, газовой электронографии и масс-спектрометрии, а также работы, посвященные изучению термодинамики сублимации комплексов 3d-металлов с основаниями Шиффа.

Глава 2. Методы исследования. Глава посвящена основам экспериментальных и теоретических методов, использованных в работе. Описана методика синхронного электронографического/масс-спектрометрического эксперимента, особенности обработки экспериментальных данных. Рассмотрен метод ионизации электронами, а также эффузионный метод Кнудсена, который применяется для изучения термодинамики сублимации комплексов с масс-спектрометрическим контролем состава газовой фазы. Кратко представлены основные детали квантово-химических расчетов: методы и базисы, которые использовались для расчета геометрических и электронных характеристик изученных молекул, а также метод анализа электронной плотности в терминах натуральных орбиталей связей (NBO).

Глава 3. Исследование строения свободных молекул $\text{Zn}(\text{acacen})$ и $\text{M}(\text{saloph})$, где $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$. Квантово-химические расчёты комплексов 3d-металлов с основаниями Шиффа были выполнены с помощью программ Gamess (версии PC Gamess 7.0) и Gaussian (версии Gaussian 03). Комплексы были оптимизированы методом DFT с использованием гибридного функционала (B3LYP). Основные оболочки атомов Ni, Cu и Zn (1s2s2p) описывались релятивистскими основными потенциалами, для описания валентных оболочек использовался валентно-трехэкспонентный базис с поляризационной f-функцией, разработанные в Институте теоретической химии Штутгартского университета. Атомы кислорода, азота, углерода и водорода описывались базисными наборами 6-31G*, TZV (дополненными диффузными p- и поляризационными d-функциями) и cc-pVTZ. Согласно результатам расчетов по оптимизации геометрии и силового поля для комплекса $\text{Zn}(\text{acacen})$, структура симметрии C_2 соответствует минимуму на поверхности потенциальной энергии. Молекулярные структуры $\text{Ni}(\text{saloph})$ (низкоспиновое состояние) и $\text{Cu}(\text{saloph})$ были оптимизированы в рамках симметрии C_{2v} , мнимых частот колебаний не наблюдалось. Структура симметрии C_s для ком-

плекса Zn(saloph) имеет самую низкую энергию и соответствует минимуму на поверхности потенциальной энергии.

Синхронный электронографический/масс-спектрометрический эксперимент выполнялся на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 в лаборатории газовой электронографии ИГХТУ. Препараты Zn(acacen) и M(saloph), где M=Ni, Cu, Zn, были синтезированы на кафедре неорганической химии Химического Факультета МГУ им. Ломоносова проф. Кузьминой Н.П. и к.х.н. Котовой О.В. Препарат Zn(acacen) испарялся из эффузионной ячейки, выполненной из нержавеющей стали X18H10T, при T=503(5) К. Препараты Ni(saloph), Cu(saloph), Zn(saloph) испарялись из молибденовой эффузионной ячейки при T=549(5), T=549(5) и T=626(5) К, соответственно. Температуру ячейки измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР-5/20. Ускоряющее напряжение составляло около 80 кВ. Электронограммы снимались с двух расстояний «сопло ячейки – фотопластинка» $L_1=598$ мм и $L_2=338$ мм. С каждого расстояния получено по 6 электронограмм исследуемого вещества и по 2 электронограммы кристаллического стандарта ZnO. Электронограммы ZnO снимались до и после получения электронограмм исследуемого вещества с целью определения и контроля длины волны электронов. Фотометрирование электронограмм производилось с помощью модернизированного микрофотометра MD-100 (Carl Zeiss, Jena).

Анализ электронографических данных выполнен в предположении, что в паре присутствуют молекулы одного сорта: симметрии C_2 для комплекса Zn(acacen), симметрии C_{2v} для комплексов Ni(saloph) и Cu(saloph) и симметрии C_s в случае комплекса Zn(saloph). При уточнении структурных параметров молекулы проводилось сопоставление экспериментальной $sM_{эксн}(s)$ и уточняемой теоретической $sM_{теор}(s)$ функций приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния методом наименьших квадратов. Критерием согласования $sM_{теор}(s)$ и $sM_{эксн}(s)$ служил фактор рас-

$$\text{согласования } R_{\text{фактор}} = \frac{\sum_i^n \omega_i(s_i) [sM_{эксн}(s) - ksM_{теор}(s)]^2}{\sum_i^n \omega_i(s_i) [sM_{эксн}(s)]^2}, \quad \begin{array}{l} \omega_i\text{-весовая функция,} \\ k\text{-масштабный множитель} \end{array}$$

Величина R_f составила 4,7 % для Zn(acacen), 4.2% для Ni(saloph), 4.6% для Cu(saloph) и 3.8% для Zn(saloph).

Глава 4. Масс-спектрометрические исследования паров комплексов 3d-металлов с основаниями Шиффа. Масс-спектры были записаны одновременно со съемкой электронограмм, что позволило осуществить контроль качественного и количественного состава газовой фазы над исследуемым веществом во время эксперимента, наблюдать за интенсивностью ионных токов и судить о стабильности концентрации

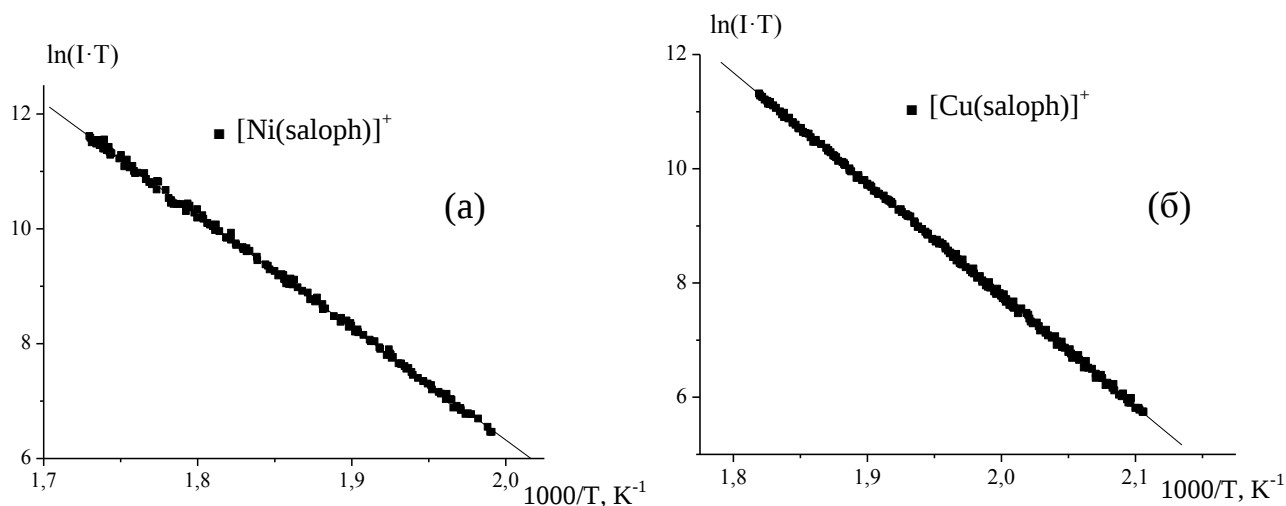
частиц. Масс-спектрометрический контроль состава пара был использован также при исследовании термодинамики сублимации комплексов эффузионным методом Кнудсена в рамках второго закона термодинамики.

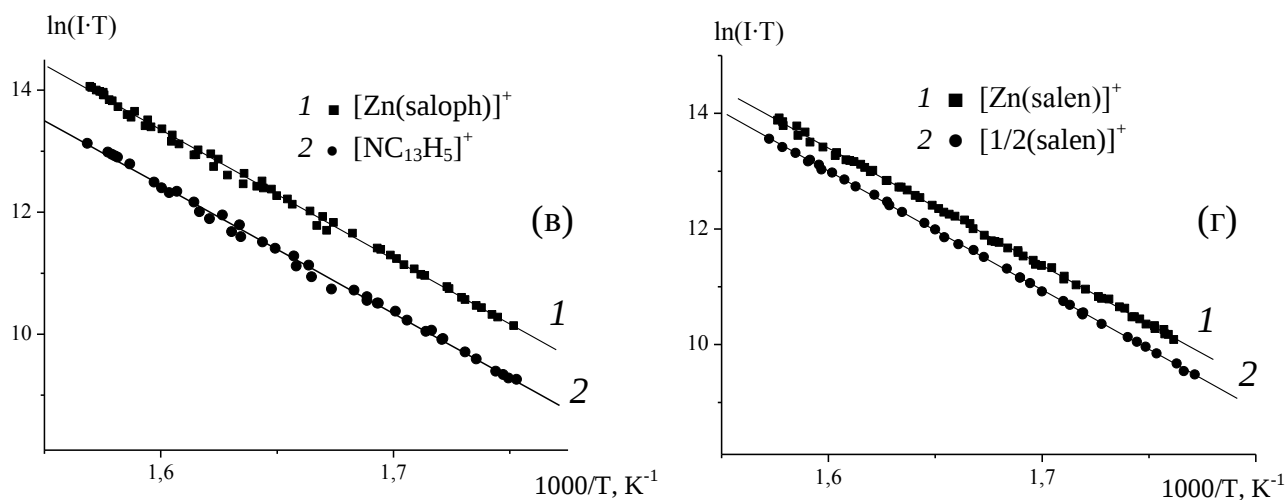
Масс-спектрометрические исследования соединений показали, что вещества переходят в газовую фазу конгруэнтно. В масс-спектрах комплексов $Zn(acacen)$ и $M(saloph)$, $M=Ni, Cu, Zn$, записанных одновременно со съемкой электронограмм, были зарегистрированы ионы с массой, равной массе молекулярного иона и более легкие ионы, являющиеся результатом диссоциативной ионизации электронами мономерных молекул. Причем в масс-спектре комплекса $Zn(acacen)$ наиболее интенсивным являлся ион, соответствующий половине лиганда $(\frac{1}{2}acacen)^+$, а во всех комплексах $M(saloph)$ - молекулярный ион $[M(saloph)]^+$.

Масс-спектры насыщенного пара комплексов $Ni(saloph)$, $Cu(saloph)$, $Zn(saloph)$ и $Zn(salen)$ были изучены в интервале температур $502 \div 578$ К, $475 \div 550$ К, $571 \div 637$ К, $568 \div 634$ К, соответственно (рис. 1).

Функции $\ln(IT)=f(1000/T)$ в случае каждого соединения хорошо аппроксимируются линейными зависимостями. Равновесие в системе устанавливалось быстро, гистерезисные явления при увеличении/уменьшении температуры отсутствовали.

Рисунок 1. – Температурные зависимости токов ионов в масс-спектре насыщенных паров над: а – $Ni(saloph)$, б – $Cu(saloph)$, в – $Zn(saloph)$, г – $Zn(salen)$





Глава 5. Обсуждение результатов.

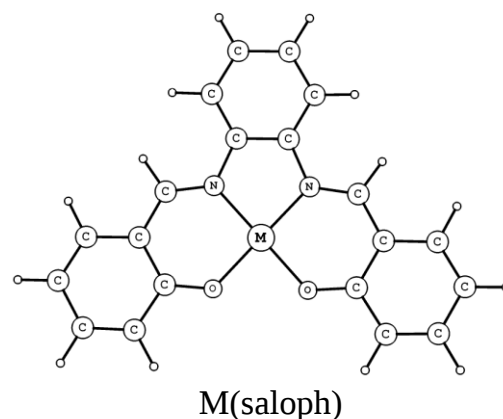
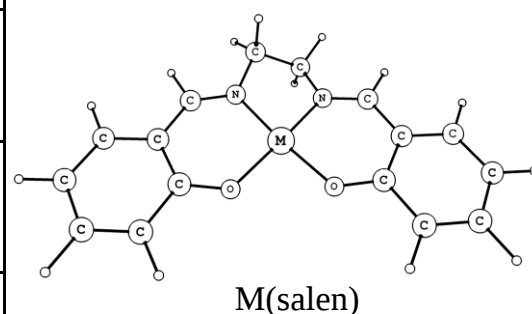
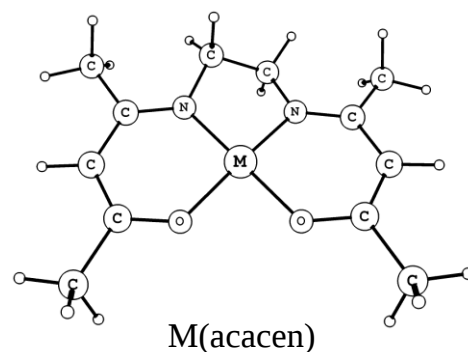
Геометрическое строение комплексов 3d-металлов с основаниями Шиффа по данным методов газовой электронографии, РСА и квантово-химических расчетов. Между экспериментальными и теоретическими данными по структуре молекул наблюдается хорошее согласие. При сравнении геометрических параметров комплексов, отличающихся только координирующим атомом металла, наблюдается увеличение длин связей М-Н и М-О в ряду $Ni \rightarrow Cu \rightarrow Zn$, и, как следствие, значительное увеличение размеров координационной полости MN_2O_2 . Причем эту тенденцию отражают, как экспериментальные, так и теоретические данные.

Как видно из табл. 1, изменение размеров полости происходит в основном за счет изменения межъядерного расстояния М-Н. Изменение величин расстояний М-О выглядит менее заметным. Кроме того, для соединений цинка отчетливо прослеживается значительно большее различие в межъядерных расстояниях М-Н и М-О, чем в соответствующих комплексах меди и никеля. Таким образом, строение координационной полости MN_2O_2 в комплексах никеля и меди принимает форму, близкую к квадрату, тогда как в плоском комплексе $Zn(saloph)$ имеет отчетливо выраженную форму трапеции. Анализ комплексов никеля и меди показал, что смена лиганда в ряду асасен – salen – saloph практически не влияет на величины межъядерных расстояний М-Н и М-О. Для комплексов цинка установлено, что величина межъядерного расстояния М-Н увеличивается, а расстояние М-О при этом уменьшается при переходе от $Zn(acacen)$ к $Zn(saloph)$.

Для комплексов никеля и меди характерна практически плоская геометрия координационного фрагмента MN_2O_2 , в то время как в комплексах цинка расположение двух хелатных фрагментов в ряду $Zn(acacen)$ - $Zn(salen)$ - $Zn(saloph)$ изменяется с псевдотетраэдрического до плоского.

Таблица 1. – Геометрические параметры комплексов по данным методов газовой электронографии (ГЭ), рентгеноструктурного анализа (РСА) и квантово-химических расчетов (расч.)

		Ni(acacen) ¹	Cu(acacen) ¹	Zn(acacen)
r(M-N)	Расч. ГЭ РСА*	1.884 1.879(10) 1.874	1.966 1.947(18) 1.97	2.027 2.012(16) 1.989
r(M-O)	Расч. ГЭ РСА	1.870 1.862(10) 1.857	1.941 1.923(17) 1.94	1.964 1.958(13) 1.947
φ(NONO)	Расч. ГЭ РСА	175.1 171.3(56) 178.1	166.1 179.7(70) 175.7	128.1 123.4(48) 73.5
		Ni(salen) ²	Cu(salen) ³	Zn(salen) ⁴
r(M-N)	Расч. ГЭ РСА	1.876 1.889(22) 1.848	1.975 1.927(17) 2.01	2.073 2.027 (7) 2.075
r(M-O)	Расч. ГЭ РСА	1.860 1.882(21) 1.852	1.922 1.921(15) 1.97	1.928 1.902 (7) 2.013
φ(NONO)	Расч. ГЭ РСА	174.5 171.4(59) 177.2	164.1 176.0(97) 176	129.2 129.3(63) 179.8
		Ni(saloph)	Cu(saloph)	Zn(saloph)
r(M-N)	Расч. ГЭ РСА	1.883 1.876(19) 1.861	1.976 1.960(20) 1.95	2.082 2.072(12) 2.080
r(M-O)	Расч. ГЭ РСА	1.857 1.847(17) 1.840	1.920 1.913(17) 1.90	1.937 1.926(7) 1.952
φ(NONO)	Расч. ГЭ РСА	180.0 180.0 178.3	180.0 180.0 171.8	180.0 180.0 160.8



Величины межъядерных расстояний в (Å), углы в градусах (°). В скобках приведены величины полных погрешностей для межъядерных расстояний, которые рассчитывались по формуле $\sigma = (\sigma_{\text{масш}}^2 + (2.5\sigma_{\text{МНК}})^2)^{1/2}$, где $\sigma_{\text{масш}} = 0.002r$; для углов принято $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$.

¹ **Гиричев, Г. В.** Строение молекул N,N'-этилен-бис(ацетилацетониминатов) никеля(II) и меди(II), $\text{MO}_2\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{18}$, по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов / Г. В. Гиричев, Н. И. Гиричева, Н. П. Кузьмина, Ю. С. Медведева, А. Ю. Рогачев // Журн. структурной химии. –2008. – 49(5). – С. 871–882.

² **Girichev, G. V.** Molecular structure of $\text{NiO}_2\text{N}_2\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ from gas-phase electron diffraction and quantum chemical data / G. V. Girichev, N. I. Giricheva, N. P. Kuzmina, Y. S. Levina, A. Y. Rogachev // Jour. Struct. Chem. –2005. – 46. – P. 813–823.

³ **Гиричева, Н. И.** Строение молекулы Cu(salen), $\text{CuO}_2\text{N}_2\text{C}_{16}\text{H}_{14}$, по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов / Н. И. Гиричева, Г. В. Гиричев, Н. П. Кузьмина, Ю. С. Медведева, А. Ю. Рогачев // Журн. структурной химии. –2009. – 50(1). – С. 58–66.

⁴ **Гиричев, Г. В.** Геометрическое и электронное строение молекулы N,N'-этиленбис(салицилальдимината) цинка(II), $\text{ZnO}_2\text{N}_2\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ / Г. В. Гиричев, Н. И. Гиричева, Н. В. Твердова, А. О. Симakov, Н. П. Кузьмина, О. В. Котова // Журн. структурной химии. –2010. – 51(2). – С. 237–245.

* значение взято из Кембриджской базы кристаллографических данных

Таким образом, величины координационных связей и геометрическое строение в комплексах никеля и меди определяется в основном природой центрального атома металла, в то время как в комплексах цинка эти характеристики зависят от природы лиганда.

NBO-анализ электронной плотности. Анализ электронного строения комплексов никеля и меди показал, что величины зарядов на атомах этих металлов, существенно меньше формальной величины +2. Для комплексов цинка заряд центрального иона равен примерно +1.6. Отрицательные заряды на донорных атомах кислорода и азота оказались несколько ниже, чем в соответствующих комплексах цинка (табл. 2). В ряду Ni→Cu→Zn наблюдается увеличение положительного заряда на атоме металла, а также отрицательных зарядов на атомах азота и кислорода. Данные по распределению зарядов на атомах, составляющих непосредственную координационную сферу центрального иона металла, показали близкие значения для комплексов одного металла с различными лигандами.

Таблица 2. - Значения зарядов (q) на атомах и порядков связей (Q) комплексов

	acacen			salen			saloph		
	Ni	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	Cu	Zn
q(M)	+1.03	+1.32	+1.63	+1.04	+1.34	+1.63	+1.06	+1.34	+1.62
q(N)	-0.55	-0.63	-0.69	-0.51	-0.59	-0.64	-0.52	-0.58	-0.63
q(O)	-0.66	-0.72	-0.80	-0.67	-0.74	-0.84	-0.66	-0.73	-0.82
Q(M-N)	0.395	0.212	0.157	0.379	0.195	0.139	0.372	0.193	0.143
Q(M-O)	0.316	0.178	0.147	0.340	0.194	0.166	0.339	0.194	0.164
q(NCCCO)	-0.89	-1.02	-1.16	-0.87	-1.00	-1.14	-0.83	-0.97	-1.10
q(NCCN)	-1.56	-1.72	-1.86	-1.48	-1.64	-1.74	-0.80	-0.92	-1.02

Следует отметить, что порядки координационных связей M-N и M-O во всех рассмотренных комплексах существенно ниже порядков ковалентных связей и не превышают 0.4. Однако порядки координационных связей в комплексах никеля почти в 2 раза превышают порядки связей в соответствующих комплексах меди и цинка.

По результатам NBO-анализа связь Ni-N в комплексе Ni(acacen) образуется за счет перекрывания гибридных орбиталей атома азота и металла. В результате линейных комбинаций гибридных орбиталей образуется связывающая σ и разрыхляющая σ^* -NBO.

$$\sigma(\text{Ni-N1}) = 0.3914h(\text{Ni}) + 0.9202h(\text{N1})$$

$$\sigma^*(\text{Ni-N1}) = 0.9202h(\text{Ni}) - 0.3914 h(\text{N1})$$

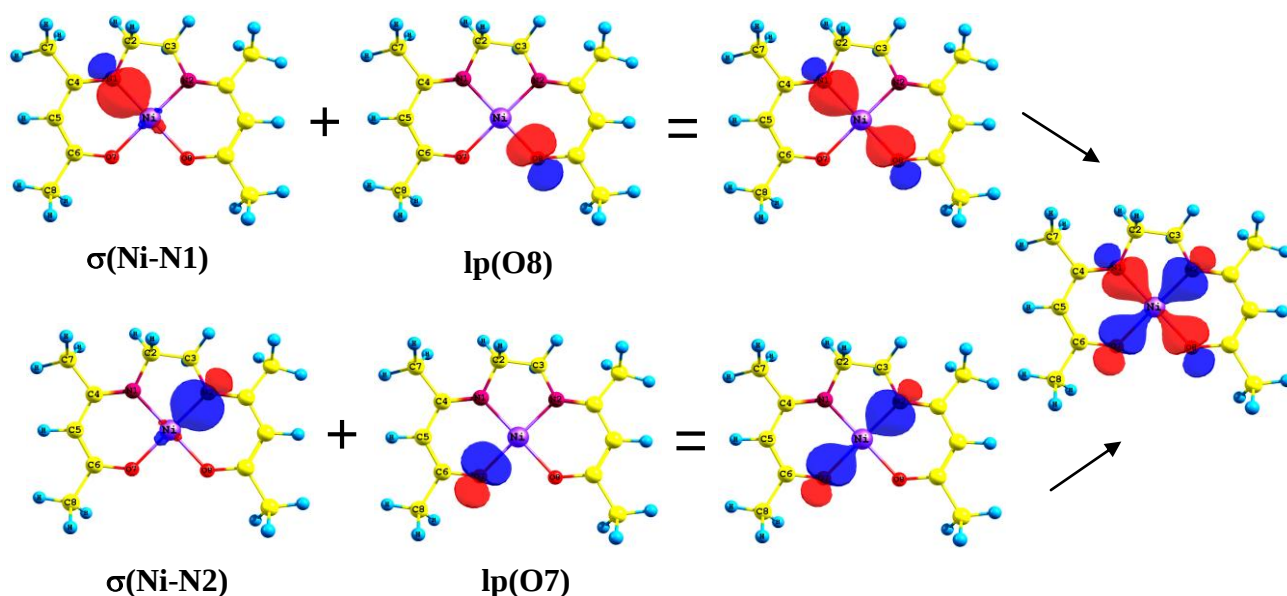
Поляризационный коэффициент при гибридных орбиталях атома азота при связывающей σ значительно больше, чем при гибридных орбиталях никеля. Это указывает на смещение электронной плотности на данной NBO к атому азота N1. То есть

связь Ni-N в рамках NBO-анализа может быть характеризована как сильно полярная связь. К аналогичной картине приводит анализ электронного строения комплекса Ni(salen).

Согласно NBO-анализу, связь Ni-O в комплексах Ni(acacen) и Ni(salen) образуется за счет донорно-акцепторного взаимодействия неподеленных пар атома кислорода $lp(O)$ (донор) с разрыхляющей σ^* (Ni-N) (акцептор).

Сильное взаимодействие гибридных валентных орбиталей атомов азота, никеля и кислорода в комплексах Ni(acacen) и Ni(salen) приводит к делокализации электронной плотности по атомам N1-Ni-O8 и N2-Ni-O7 (рис. 2). Такое сопряжение способствует дополнительной стабилизации комплекса.

Рисунок 2. – Схема делокализации электронной плотности в координационном центре комплекса Ni(acacen)



NBO-анализ для комплексов меди и комплекса Ni(saloph) свидетельствует, что связь M-N, также как и связь M-O носит донорно-акцепторный характер, где в качестве доноров выступают неподеленные пары азота и кислорода, а в качестве акцепторов – $3d_{yz}$ и $4s$ вакантные орбитали металла.

В комплексах цинка картина распределения электронной плотности сходна с комплексами меди и Ni(saloph). Координационные связи Zn-N и Zn-O описываются донорно-акцепторным взаимодействием гибридных орбиталей атомов азота и кислорода (донор) с одной стороны, и вакантной $4s$ -орбитали атома цинка (акцептор) с другой.

Масс-спектрометрическое исследование комплексов 3d-металлов с основаниями Шиффа. В комплексах никеля наиболее интенсивными являются металлсо-

держателе ионы состава $[M(acacen)]^+$, $[M-\frac{1}{2}(acacen)]^+$, $[M(salen)]^+$, $[M-\frac{1}{2}(salen)]^+$, $[M(saloph)]^+$. Подобная картина наблюдается и для комплексов меди, за исключением $Cu(salen)$. В случае комплексов цинка, наиболее интенсивными ионами, зарегистрированными в масс-спектре, оказались ионы, не содержащие атом металла, в свою очередь, металлсодержащий ион $[M(saloph)]^+$ преобладал лишь в масс-спектре $Zn(saloph)$. Важно подчеркнуть, что влияние природы металла на характер фрагментации комплексов с основаниями Шиффа, а именно, на соотношение интенсивностей регистрируемых ионов, в $M(saloph)$ проявляется слабее, чем в $M(acacen)$ и $M(salen)$, $M = Ni, Cu, Zn$, соединениях. Очевидно, что усиление π -сопряжения в хелатных фрагментах при смене лиганда $(acacen)-(salen)-(saloph)$, является причиной увеличения прочности молекул и интенсивности сигнала молекулярного иона. Важно отметить, что только в масс-спектрах комплексов никеля $Ni(acacen)$, $Ni(salen)$, $Ni(saloph)$ сохраняются высокие интенсивности металлсодержащих ионов. Наблюдаемую особенность можно объяснить максимальными порядками связей $Q(Ni-N)$ и $Q(Ni-O)$ по сравнению с аналогичными связями в комплексах меди и цинка.

Влияние природы металла и природы лиганда можно проследить и по значениям энтальпий сублимации комплексов. В таблице 3 представлены величины энтальпий сублимации для исследованных в работе комплексов с основаниями Шиффа вместе с литературными данными для сходных соединений.

Таблица 3. - Энтальпии сублимации комплексов с основаниями Шиффа (кДж/моль)

Ион	$\Delta H_s^\circ (T)$	Ион	$\Delta H_s^\circ (T)$	Ион**	$\Delta H_s^\circ (T)$
$[Ni(acacen)]^+$	$128 \pm 3 [^1]$ $129.1 \pm 0.9 [^2]$	$[Cu(acacen)]^+$	$127.6 \pm 0.7 [^2]$	$[Zn(acacen)]^+$	—
$[Ni(salen)]^+$	$150 \pm 7 [^3]$ $163.9 \pm 3.2 [^4]$	$[Cu(salen)]^+$	$175.3 \pm 2.7 [^4]$	$[1/2(salen)]^+$ $[Zn(salen)]^+$	$171 \pm 1^*$ $169 \pm 2^*$ $179.6 \pm 3.7 [^4]$
$[Ni(saloph)]^+$	$163 \pm 1^*$	$[Cu(saloph)]^+$	$162 \pm 1^*$	$[NC_{13}H_5]^+$ $[Zn(saloph)]^+$	$175 \pm 5^*$ $176 \pm 4^*$

* Погрешность в величине энтальпии сублимации принята равной 3σ

** Энтальпии сублимации для комплексов $Zn(salen)$ и $Zn(saloph)$ рассчитывались по двум ионам

¹ Kuzmina, N. The heterotrimetallic complex $[Ni(acacen)KLa(pta)_4]$: structural and thermochemical studies / N. Kuzmina, M. Ryazanov, I. Malkerova, A. Alikhanyan, A. Gleizes // Eur. J. Inorg. Chem. – 2001. – 2001(3). – P. 701-706.

² Ribeiro da Silva, M. A. V. Energetics of metal–ligand binding in copper(II) and nickel(II) complexes of two Schiff bases / M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, J. M. Goncalves, E. M. R. Fernandes // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1997. – 7. – P. 1257–1262.

³ Алиханян, А. С. Термодинамические характеристики гетероядерного комплекса на основе N,N-этилен-бис-(салицилальдимината) никеля (II) $Ni(salen)$ и трис-гексафторацетилацетоната иттрия $Y(гфа)_3$ / А. С. Алиханян, И. П. Малкерова, Н. П. Кузьмина, А. Глез, М. Хульве, Г. Л. Санз, И. Л. Еременко // Журн. неорганической химии. – 1999. – 44(6). – С. 969 – 972.

⁴ Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Molecular thermochemical study of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with N,N'-bis(salicylaldehyde)ethylenediamine / M. D. M. C. Ribeiro da Silva, J. M. Goncalves, A. L. R. Silva, P. C. F. C. Oliveira, B. Schroder, M. A. V. Ribeiro da Silva // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2004. – 224(1-2). – P. 207–212.

Анализ данных, приведенных в таблице 3, показывает, что увеличение числа ароматических групп в лиганде $\text{acacen} \rightarrow \text{salen} \rightarrow \text{saloph}$ приводит к небольшому уменьшению летучести комплексов. При этом обнаружено, что при переходе от $\text{M}(\text{acacen})$ -комплексов к $\text{M}(\text{saloph})$ -комплексам термическая стабильность исследованных соединений, наоборот, возрастает.

В ряду $\text{M}(\text{salen})$ и $\text{M}(\text{saloph})$ комплексов наблюдается уменьшение летучести соединения при замене атома металла с никеля на цинк. По-видимому, это вызвано различной кристаллической структурой комплексов. Комплексы $\text{Ni}(\text{acacen})$ и $\text{Cu}(\text{acacen})$ имеют одинаковое строение в кристалле, подобно комплексам никеля и меди с основанием H_2saloph . Как показывают экспериментальные данные, энтальпии сублимации для этих соединений практически одинаковы. Комплексы $\text{Cu}(\text{salen})$, $\text{Zn}(\text{salen})$ и $\text{Zn}(\text{saloph})$ в кристалле димеризованы, координационное число центрального атома равно пяти и координационная полость имеет искаженную квадратно-пирамидальную геометрию. Энтальпии сублимации для этих соединений близки по значению, однако, их величина выше мономерных комплексов никеля и меди с основаниями H_2acacen и H_2saloph .

Основные результаты и выводы.

1. Масс-спектрометрическим методом определен состав насыщенного пара над кристаллическими комплексами $\text{Ni}(\text{saloph})$, $\text{Cu}(\text{saloph})$, $\text{Zn}(\text{saloph})$, $\text{Zn}(\text{acacen})$. Показано, что в условиях электронографического эксперимента газовая фаза всех соединений состоит из мономерных молекул.
2. Выявлено влияние природы металла и лиганда на характер фрагментации комплексов при ионизации электронами. Показано, что в масс-спектрах соединений цинка с различными основаниями Шиффа ($U_{\text{иониз}}=50$ В) наибольшей интенсивностью обладали ионы, не содержащие атом металла, тогда как для соединений меди и никеля (за исключением $\text{Cu}(\text{salen})$) отмечено преобладание металлсодержащих ионов.
3. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара определены энтальпии сублимации соединений: $\Delta H_s^\circ(T)$: $\text{Ni}(\text{saloph})$ 163 ± 1 кДж/моль ($502 \div 578$ К); $\text{Cu}(\text{saloph})$ 162 ± 1 кДж/моль ($475 \div 550$ К); $\text{Zn}(\text{saloph})$ 176 ± 4 кДж/моль ($571 \div 637$ К); $\text{Zn}(\text{salen})$ 169 ± 2 кДж/моль ($568 \div 634$ К).
4. Экспериментально (газовая электронография) и теоретически (DFT-расчеты) исследовано строение молекул $\text{Zn}(\text{acacen})$ и $\text{M}(\text{saloph})$, $\text{M}=\text{Ni}$, Cu , Zn . Установлено, что комплекс $\text{Zn}(\text{acacen})$ имеет геометрическую структуру симметрии C_2 , $\text{Ni}(\text{saloph})$ и $\text{Cu}(\text{saloph}) - \text{C}_{2v}$, $\text{Zn}(\text{saloph}) - \text{C}_s$.

5. Выполнен NBO-анализ электронной плотности комплексов, рассмотрена природа координационных связей М-Н и М-О.
6. Показано влияние природы металла и лиганда на строение координационного фрагмента MN_2O_2 комплексов 3d-металлов с основаниями Шиффа. Установлено плоское строение координационного узла в комплексах никеля и меди и неплоское в комплексах цинка. Установлено увеличение длин связей М-Н и М-О в ряду $Ni \rightarrow Cu \rightarrow Zn$.

Публикации по теме диссертации:

Публикации в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

1. Гиричев, Г. В. Строение молекулы N,N'-этилен-бис(ацетилацетонимината) цинка (II), $ZnO_2N_2C_{12}H_{18}$, по данным метода газовой электронографии и квантовохимических расчетов / Г. В. Гиричев, Н. И. Гиричева, Е. Д. Пелевина, Н. В. Твердова, Н. П. Кузьмина, О. В. Котова // Журн. структурн. Химии. – 2010. – 51(1). – С. 29-37.
2. Girichev, G. V. Molecular structure of N,N'-o-phenylene-bis(salicylideneaminato) zinc(II) according to gas-phase electron diffraction data and quantum-chemical calculations / G. V. Girichev, N. I. Giricheva, N. V. Tverdova, E. D. Pelevina, N. P. Kuzmina, O. V. Kotova // J. Mol. Struct. – 2010. – 978. – P. 178–186.
3. Tverdova, N. V. Molecular structure of N,N'-o-phenylene-bis(salicylideneaminato) copper(II) studied by gas phase electron diffraction and quantum-chemical calculations / N. V. Tverdova, E. D. Pelevina, N. I. Giricheva, G. V. Girichev, N. P. Kuzmina, O. V. Kotova // Structural Chemistry. – 2011. – 22. – P. 441 – 448.
4. Tverdova, N. V. Molecular structures of 3d metal complexes with various Schiff bases studied by gas-phase electron diffraction and quantum-chemical calculations / N. V. Tverdova, E. D. Pelevina, N. I. Giricheva, G. V. Girichev, N. P. Kuzmina, O. V. Kotova // J. Mol. Struct. – 2012. – 1012. – P. 151 – 161.
5. Твердова, Н. В. Масс-спектрометрическое исследование процесса парообразования N,N'-о-фенилен-бис(салицилиденимината) никеля(II), меди(II), цинка(II) и N,N'-этиленбис(салицилальдимината) цинка(II) / Н. В. Твердова, Е. Д. Пелевина, А. В. Краснов, Ю. А. Жабанов, Г. В. Гиричев, Н. П. Кузьмина, О. В. Котова // Журн. Физич. Химии. – 2012. – 86(5). – P. 911 – 920.

Другие публикации:

1. Пелевина, Е. Д. Электронографическое исследование строения молекулы N,N'-этилен-бис(ацетилацетонимината) цинка(II), $ZnO_2N_2C_{12}H_{18}$ // Материалы докладов Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009». – Москва, МГУ. – 2009. [Электронный ресурс] <http://www.lomonosov-msu.ru/2009/>
2. Пелевина, Е. Д. Строение тетрадентатных комплексов цинка по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов // Тезисы докладов научной конференции «Молодая наука в классическом университете». – Иваново. – 2009. – С.67.
3. Твердова, Н. В. Молекулярное строение N,N'-о-фенилен-бис(салицилиденимина) цинка по данным метода газовой электронографии и квантово-химическим расчетам / Н. В. Твердова, Г. В. Гиричев, О. В. Котова, Н. П. Кузьмина, Е. Д. Пелевина // Материалы IV школы-семинара «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». – Иваново. – 2009. – С.63
4. Твердова, Н. В. Теоретическое исследование ряда комплексов цинка с основаниями Шиф-

- фа / Н. В Твердова, Г. В. Гиричев, Е. Д. Пелевина // Материалы IV школы-семинара «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». – Иваново. – 2009. – С.300
5. Пелевина, Е. Д. Влияние природы лигандов на геометрическое строение комплексов цинка // Материалы докладов Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010». – Москва, МГУ. – 2010. [Электронный ресурс] <http://www.lomonosov-msu.ru/2010/>
6. Пелевина, Е. Д. Влияние природы центрального иона на геометрическое строение комплекса // Тезисы докладов научной конференции «Молодая наука в классическом университете». – Иваново. – 2010. – С.84
7. Гиричев, Г. В. Молекулярное строение Cu(saloph) и Ni(saloph) по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов / Г. В. Гиричев, Н. И. Гиричева, Н. В. Твердова, Е. Д. Пелевина, Н. П. Кузьмина, О. В. Котова // Научная конференция РАЕН «Социально-экономические и научно-технические проблемы развития современной России». – Иваново. – 2010. – С. 128-131.
8. Girichev, G. V. Molecular structure of N,N'-o-phenylene-bis(salicylideneaminato) zinc(II), Zn(saloph), in gas-phase and in crystal / G. V. Girichev, N. I. Giricheva, N. V. Tverdova, E. D. Pelevina, N. P. Kuzmina, O. V. Kotova // Book of abstract twenty-third Austin Symposium on molecular structure. – The University of Texas, Austin, Texas U.S.A. – 2010. – P. 80.
9. Пелевина, Е. Д. Термодинамика сублимации комплексов M(saloph) (M= Ni, Cu, Zn) и Zn(salen) // Материалы докладов Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011». – Москва, МГУ. – 2011. [Электронный ресурс] <http://www.lomonosov-msu.ru/2011/>
10. Твердова, Н. В. Молекулярная структура комплекса Ni(saloph) по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов / Н. В. Твердова, Е. Д. Пелевина, Н. И. Гиричева, Г. В. Гиричев, Н. П. Кузьмина, О. В. Котова // Материалы V школы-семинара «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». – Иваново. – 2011. – С. 171-175.
11. Твердова, Н. В. Термодинамика сублимации комплексов Ni(saloph), Cu(saloph), Zn(saloph) и Zn(salen) / Н. В. Твердова, Е. Д. Пелевина, А. В. Краснов, Ю. А. Жабанов, Г. В. Гиричев, Н. П. Кузьмина, О. В. Котова // Материалы V школы-семинара «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». – Иваново. – 2011. – С. 175 -180.
12. Pelevina, E. D. The structure of N,N'-o-phenylene-bis(salicylideneaminato) nickel (II), Ni(saloh): a gas-phase electron diffraction and quantum chemical study / E. D. Pelevina, N. V. Tverdova, G. V. Girichev, N. P. Kuzmina, O. V. Kotova // Book of abstract 14th European Symposium on Gas Phase Electron Diffraction. – Moscow, Lomonosov Moscow State University. – 2011. – P. 72.