

Министерство образования Российской Федерации
Дальневосточный государственный университет

На правах рукописи

УДК 539.19, 541.49

КОРОЧЕНЦЕВ ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ

**ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА-
НЕКОТОРЫХ БИС-ХЕЛАТОВ Zn(II), Ni(II) И Cu(II)**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, проф.,

Вовна В.И.

доктор физико-математических наук,

доцент,

Устинов А.Ю.

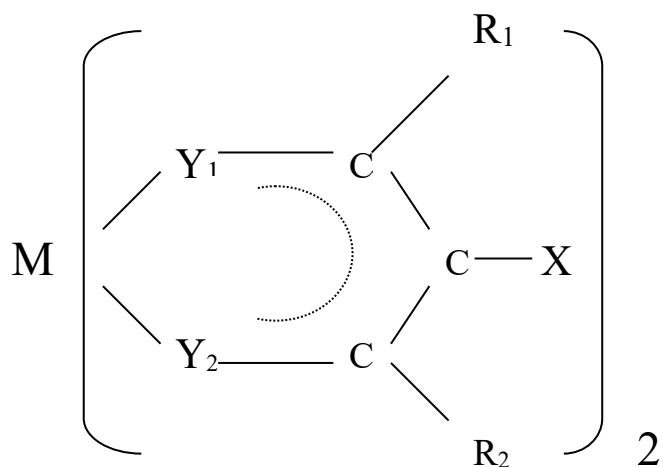
Владивосток 2000 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
Глава 1. Электронное строение и ФЭ спектры β -дикетонатов и бис-хелатных комплексов металлов	11
1.1. β -Дикетонаты	11
1.1.1. Геометрия и таутомерное равновесие β -дикетонатов.....	11
1.1.2. Электронная структура β -дикетонатов.....	20
1.2. Бис- β -дикетонаты	25
1.2.1. Геометрия бис-хелатных комплексов	25
1.2.2. Электронная структура бис- β -дикетонатов металлов 2-ой группы. 29	
1.2.3. Фотоэлектронные спектры бис- β -дикетонатов переходных металлов.....	32
Глава 2. Методика эксперимента и квантово-химического моделирования структуры комплексов и спектров	40
2.1. ФЭ спектрометр и методика эксперимента.....	40
2.1.1. Основы метода ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии.....	40
2.1.2. Газофазный фотоэлектронный спектрометр	43
2.1.3. Методика эксперимента.....	48
2.2. Квантовохимические методы моделирования электронной структуры комплексов и интерпретации спектров.....	50
2.2.1. Квантовохимические расчеты и интерпретация спектров.....	51
2.2.2. Полуэмпирические методы расчетов	54
2.2.3. Неэмпирические расчеты	57
Глава 3. β -Дикетонаты Zn.....	60
3.1. Электронное строение β -дикетонатов Zn в однопериодном приближении метода MNDO	60
3.1.1. Стабилизация лигандных уровней Zn(acac) ₂ , обусловленная M-L-взаимодействием.....	61

3.1.2. Электронные эффекты γ -замещения	62
3.1.3. Эффекты замещения функциональных групп в β -положениях	64
3.1.4. Эффекты тиозамещения.....	72
3.2. Расчеты в приближении учета конфигурационного взаимодействия ...	75
3.2.1. Геометрия комплексов $Zn(L)_2$ (расчет MNDO/CI).....	76
3.2.2. Структура ионов β -дикетонатов $Zn(II)$	78
3.2.3. Геометрия $[Zn(L)_2]^+$	88
3.3. Фотоэлектронные спектры бис- β -дикетонатов Zn	90
Глава 4. Электронная структура и фотоэлектронные спектры β -дикетонатов $Ni(II)$ и $Cu(II)$	104
4.1. Электронная структура и фотоэлектронные спектры β -дикетонатов $Ni(II)$	104
4.1.1. Электронная структура β -дикетонатов $Ni(II)$	105
4.1.2. Фотоэлектронные спектры β -дикетонатов $Ni(II)$	111
4.2.1. Электронная структура и фотоэлектронные спектры β -дикетонатов $Cu(II)$	119
4.2.2. Фотоэлектронные спектры β -дикетонатов $Cu(II)$	122
Выводы по диссертации	127
Литература	129

Используемые обозначения



Соед.	Y ₁	Y ₂	R ₁	R ₂	Соед.	Y ₁	Y ₂	R ₁	R ₂
Hmal	O	O	H	H	Zn(tfSOEtbzac)	O	S	CF ₃	C ₆ H ₄ OEt
Насас	O	O	CH ₃	CH ₃	Zn(Stfac) ₂	O	S	CF ₃	CH ₃
Htfac	O	O	CF ₃	CH ₃	Zn(Sbzac) ₂	O	S	CH ₃	C ₆ H ₅
Hhfac	O	O	CF ₃	CF ₃	Zn(Ntac) ₂	O	O	CH ₃	C ₁₀ H ₇
HSacac	O	S	CH ₃	CH ₃	Zn(Sdbm) ₂	O	S	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
Zn(acac) ₂	O	O	CH ₃	CH ₃	Zn(SNtac) ₂	O	S	CH ₃	C ₁₀ H ₇
Zn(bzac) ₂	O	O	CH ₃	C ₆ H ₅	Zn(S ₂ acac) ₂	S	S	CH ₃	CH ₃
Zn(tfbzac) ₂	O	O	CF ₃	C ₆ H ₅	Zn(S ₂ bzac) ₂	S	S	CH ₃	C ₆ H ₅
Zn(dbm) ₂	O	O	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Zn(S ₂ dbm) ₂	S	S	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
Zn(OEtac) ₂	O	O	CH ₃	OEt	Ni(acac) ₂	O	O	CH ₃	CH ₃
Zn(tfOEtbzac) ₂	O	O	CF ₃	C ₆ H ₄ OEt	Ni(Sacac) ₂	O	S	CH ₃	CH ₃
Zn(OEtbzac) ₂	O	O	CH ₃	C ₆ H ₄ OEt	Ni(acacCl) ₂	O	O	CH ₃	CH ₃ X=Cl
Zn(Sacac) ₂	O	S	CH ₃	CH ₃	Cu(acac) ₂	O	O	CH ₃	CH ₃
Zn(SbzacOEt) ₂	O	S	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	Cu(acacCl) ₂	O	O	CH ₃	CH ₃ X=Cl
Zn(tfS(MeO) ₃ bza	O	S	CF ₃	C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃	Cu(acacMe) ₂	O	O	CH ₃	CH ₃ X=CH ₃

ФЭС-	фотоэлектронная спектроскопия
ФЭ -	фотоэлектронный
ИК-	инфракрасный
ПИ-	потенциал ионизации
ПМР-	протонный магнитный резонанс
РЭ-	рентгеноэлектронный
МО-	молекулярная орбиталь
АО-	атомная орбиталь
СТО-	орбитали слейтеровского типа
МО ЛКАО-	молекулярная орбиталь как линейная комбинация атомных орбиталей
ВЗМО-	верхняя занятая молекулярная орбиталь
X-Ray-	рентгеноструктурный анализ
ЯМР-	ядерно-магнитный резонанс
CI=KB-	конфигурационное взаимодействие
ϵ_i -	энергия молекулярной орбитали
$\Delta E_{\text{кор}}$ -	энергия корреляции
$\Delta E_{\text{рел}}$ -	энергия релаксации
ССП-	самосогласованное поле
MNDO –	полуэмпирический квантовохимический метод, пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием
ab initio-	неэмпирический метод расчетов

Введение

Интерес, проявившийся к β -дикетонам и β -дикетонатам металлов с начала их синтеза и первых экспериментальных исследований, обусловлен уникальными физико-химическими свойствами этих соединений, что определило их широкое применение в науке, технике и технологиях. Так, β -дикетонаты широко применяются для получения металлических и металлооксидных покрытий [1, 2], как аналитические реагенты при определении d-элементов и как сдвигающие реагенты в ЯМР-спектроскопии [3-7]. Высокая биологическая активность ряда β -дикетонатов позволяет применять их в качестве противовирусных, антиаллергических, противоопухолевых препаратов, транквилизаторов, инсектицидов и гербицидов [8, 9], в реакциях полимеризации и поликонденсации [10-16], для очистки металлов [17, 18]. Получены данные о способности β -дикетонатов металлов выступать в качестве ингибиторов окисления органических веществ, что находит применение при создании уникальных смазочных материалов. Также β -дикетонаты могут быть использованы для получения высокотемпературных сверхпроводников [19- 23]. Поскольку большинство физико-химических свойств β -дикетонатов обусловлено особенностями электронного строения вещества (энергий связи, локализации валентных электронов, распределения электронной плотности в комплексах, природы основных, нижних электронно-возбужденных и ионизованных состояний), то выбор объектами исследования именно β -дикетонатов металлов и всестороннее исследование особенностей электронного строения вещества являются актуальными.

Из большого числа экспериментальных методов исследования электронной структуры вещества метод газофазной фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) является одним из наиболее эффективных и высокоинформативных. Впервые метод ФЭС был реализован в Ленинградском Государственном Университете Вилесовым Ф.И. и сотрудниками в 60-х годах, а для

исследования электронной структуры β -дикетонатов металлов впервые был применен Эвансом [34] в 1972 году. Это обусловило появление большого количества работ, в которых представлены результаты исследований различными физико-химическими методами строения и свойств β -дикетонатов и других хелатных комплексных соединений металлов (см. сборники [24 - 29], а также обзоры последних лет [30-33]).

Получены энергии ионизации широкого ряда соединений, но интерпретация ФЭ спектров некоторых комплексов неоднозначна, что связано с их сложным электронным строением. Это также обусловило выбор соединений, исследованных нами.

При исследовании природы основных и ионизированных состояний комплексов мы применили экспериментальные (ФЭС) и теоретические методы, с целью получения детальной информации о происхождении полос и правильной интерпретации фотоэлектронных спектров интересующих нас β -дикетонатов переходных металлов. Дело в том, что по отношению к ряду бис- β -дикетонатов переходных металлов (особенно 3d металлов), исследователи столкнулись с серьезными трудностями в обработке полученных экспериментальных данных. Интерпретация ФЭ спектров одних и тех же соединений, измеренных разными исследователями, отличается неполнотой и противоречивостью. Это обусловлено как сложным электронным строением комплексов, так и перекрыванием полос близких по энергии состояний, возникающих при удалении d-электронов металла и лигандных электронов, что значительно усложняет отнесение полос.

Обширный экспериментальный материал в области ФЭС хелатных комплексов, накопленный за последние несколько десятилетий, дал толчок к развитию квантовохимических методов исследования данных соединений, позволяющих смоделировать картину их электронной структуры, установить ее соответствие полученным экспериментальным закономерностям. Нами использовались несколько квантовохимических методов – *ab initio* (с базисом

3-21G), полуэмпирический метод MNDO с учетом и без учета конфигурационного взаимодействия (KB), а так же полуэмпирические методы PM3 и AM1.

Целью настоящей работы является исследование электронной структуры ряда β -дикетонатов цинка, никеля и меди методом ФЭС, квантово-химическими методами и получение из экспериментальных и расчетных результатов следующей информации:

- природа основных и ионизованных электронных состояний бисхелатов переходных металлов (ЭИ, энергетической последовательности МО, особенностях локализации электронной плотности, эффективных атомных зарядах, геометрических особенностей);

- закономерности влияния различных заместителей в β - и γ -положениях лигандов на фотоэлектронные спектры и электронную структуру соединений (в β -положениях - CF_3 , CH_3 , C_6H_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OPh}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Ph}$, в γ -положении Cl , CH_3);

- оценить информативность метода ФЭС при изучении электронного строения комплексов в нормальном состоянии и применимость квантово-химических расчетов при интерпретации ФЭ спектров данных соединений.

Новизна. Впервые изучены фотоэлектронные спектры ряда β -замещенных дикетонатов Zn ($\text{R}_\beta = \text{CF}_3$, C_6H_5 , OC_2H_5 , Nt) и их тио- и дитио-замещенных аналогов, ацетилацетонатов Ni и Cu, их тио- и γ -замещенных ($\text{R}_\gamma = \text{Cl}$, CH_3) комплексов. Определены вертикальные энергии ионизации данных соединений, природа соответствующих ионизованных состояний.

Квантово-химическими методами рассчитана электронная структура указанных соединений, определены особенности их основных и в ряде случаев возбужденных и ионизованных состояний.

Определены закономерности изменения электронной структуры и электронных спектров при варьировании комплексообразователей, при за-

мещениях в α -, β - и γ -положениях лигандов. Оценено влияние процессов релаксации на энергии ионизации валентных уровней комплексов.

Практическая ценность наших экспериментальных и теоретических результатов, приведенных в диссертационной работе, определяется широкими потребительскими свойствами исследуемых соединений, установлением особенностей электронной структуры и общих закономерностей, присущих всему классу β -дикетонатов, что является необходимым для решения фундаментальной задачи по установлению взаимосвязей типа «строение-свойства» и позволяет найти новые области применения β -дикетонатов. Так же, взаимосвязь между электронным строением соединений и их физико-химическими свойствами позволяет создавать новые соединения с заранее известными свойствами. Определенную ценность представляют полученные значения вертикальных ЭИ и интерпретация ФЭ-спектров, а также установление закономерности изменения электронной структуры комплексов при тио-, дитио-, а так же β - и γ - замещении.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 13 печатных работ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на XVIII Чугаевском совещании по химии координационных соединений (г. Москва, 1996 г.), на XVI-й Международной школе-семинаре «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» и I Российско-германском семинаре по электронной и рентгеновской спектроскопии (г. Воронеж, 1996 г.), на Международном Симпозиуме «Химия и химическое образование, АТР, XXI век» (г. Владивосток, 1997г.), на Седьмой Международной конференции по электронной спектроскопии (г. Чиба, Япония, 1997г.), на 2-ом Германо-Российском Симпозиуме «Электронная и Рентгеновская Спектроскопия» (г. Берлин, 1997г.), на XXXX Всероссийской межвузовской научно-технической конференция "Фундаментальные и прикладные вопросы физики и математики" (Владивосток, 1997г.), и на Регио-

нальных естественнонаучных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых по физике (Владивосток, 1998 и 1999 гг.).

Структура работы. Данная диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. В главе 1 дан обзор основных результатов исследований электронного строения, геометрической структуры, ФЭ спектров β -дикетонатов и β -дикетонатов переходных металлов и их α -, β -, и γ -замещенных аналогов. В главе 2 дано краткое описание спектрометра ЭС-3201, на котором были проведены все эксперименты, описана методика эксперимента и квантово-химические методы, примененные при исследовании комплексных соединений цинка, никеля и меди. Приведены основные приемы интерпретации фотоэлектронных спектров. Глава 3 посвящена исследованию электронного строения основных и ионизованных состояний β -дикетонатов Zn, а так же интерпретации их ФЭ спектров. В главе 4 рассмотрены электронное строение ацетилацетонатов Ni и Cu, закономерности влияния тиозамещения и γ -заместителей, предложена интерпретация ФЭ спектров исследованных соединений.

Глава 1. Электронное строение и ФЭ спектры β -дикетонов и бис-хелатных комплексов металлов

1.1. β -Дикетоны

1.1.1. Геометрия и таутомерное равновесие β -дикетонов

Исследование электронного строения и физико-химических свойств β -дикетонатов требует самой полной информации о свойствах β -дикетонов (геометрическое, электронное строение, спектры соединений, в частности фотоэлектронные, природа полос спектров). Простейшими представителями β -дикетонов являются Насас, Нtfас, Нhfас, результаты исследования геометрической и электронной структуры которых представлены в [34-38, 47], здесь же приведены и их фотоэлектронные спектры. Данные соединения существуют в двух смешанных формах: кето-форме и енольной форме (рис. 1.1), причем преобладает в газовой фазе и в неполярных растворителях енольный таутомер.

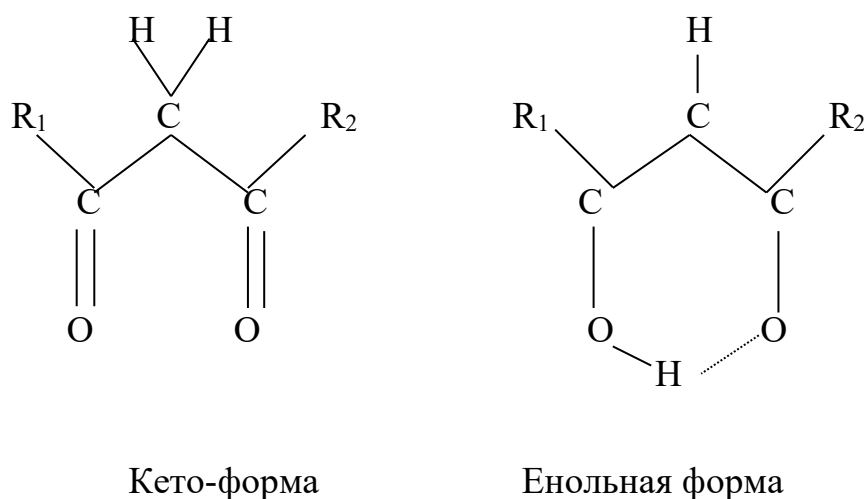


Рис. 1.1 Формы β -дикетонов.

Химические свойства β -дикетонов в значительной степени определяются кето-енольной таутомерией, и равновесие между таутомерными фор-

мами характеризуется константой, равной отношению концентраций енольной и кетонной форм таутомеров:

$$K_1 = \frac{[\text{енол}]}{[\text{кетон}]}$$

Первые работы по изучению равновесия кето-енольных систем были проведены еще в 20-х годах Мейером [41]. В дальнейшем было установлено, что ацетилацетон Насас в водном растворе находится преимущественно в енольной форме (80%) (табл.1.1). На процентное содержание каждой из форм в равновесном состоянии большое влияние оказывают температура смеси, концентрация и полярность растворителя, а так же различные заместители в молекулах β -дикетонов. Увеличение электроотрицательности радикалов приводит к смещению таутомерного равновесия в сторону енола, что обусловлено усилением полярности карбонильной группы [40].

Введение электроноакцепторных фторсодержащих групп значительно изменяет распределение электронной плотности в молекуле β -дикетона, что оказывает влияние на кето-енольное равновесие. Еще в 1953 г. с помощью бромирования установлена более высокая степень енолизации полифторированных β -дикетонов по сравнению с нефторированными. На основании ИК - спектров высказано предположение о существовании их в цис-форме с внутримолекулярной водородной связью (ВМВС) [40]. В дальнейшем это предположение было подтверждено данными ИК-,УФ- и ПМР-спектроскопии [39]. Исследование спектров ПМР жидких β -дикетонов показало, что увеличение содержания фтора приводит к сдвигу кето-енольного равновесия в сторону енола (табл. 1.1) и при наличии четырех и более атомов фтора в молекуле енолизация становится полной [42]. Важным фактором, определяющим степень енолизации, является природа растворителя. В инертных растворителях доминирует енольная форма как менее полярная за счет образо-

вания внутримолекулярной водородной связи, а полярные растворители (например спирты) увеличивают содержание кетона в таутомерной смеси. Так, при температуре 33-35°C в жидком состоянии содержание енольной формы составляет для: Насас 97%, Нtfас 97%, Нhfас 100%, в низкотемпературной газовой фазе доля енола в Насас 97% при 17°C, и 65% при 97°C. Увеличение электроотрицательности радикалов приводит к смещению таутомерного равновесия в сторону енольной формы. Водородная связь, образующаяся при этом, стабилизирует енольную форму, а замена кислорода в лиганде на атом серы приводит, как правило, к практически полной енолизации тио- β -дикетона [40].

Геометрическая структура β -дикетонов активно исследуется экспериментальными и теоретическими методами. Геометрические параметры малонового диальдегида (НMal), приведены в табл. 1.2. Результаты расчета геометрии малонового диальдегида полуэмпирическим методом MNDO, выполненного в нашей лаборатории [47], согласуется с геометрией, опубликованной другими авторами. Надо отметить, что большинство методов исследования (как расчетные, так и экспериментальные), свидетельствуют об асимметричности данного соединения, но встречаются работы, в которых атом водорода рассматривается симметрично расположенным относительно кислородов.

Аргументом в пользу первоначального предположения служит рентгено-электронный спектр Нmal в газовой фазе, характеризующийся двумя O1s-максимумами, доказывающий неэквивалентность атомов кислорода [36, 141]. Наибольшее согласие эксперимента и расчетных данных наблюдается при использовании полуэмпирического метода MNDO, что дало нам основание использовать эту геометрию и в наших расчетах.

Таблица 1.1 Содержание енольной формы в β -дикетонах (%)

β -дикетон	T° C	Содержание енола	Лит-ра
Насас	38	79	[40]
Насас ^{**}	33-35	81	[42]
Насас	105	66	[45]
Hbzac [*]	38	98	[40]
Hdbm	38	100	[40]
Hdbm	33	97	[40]
Htfac ^{**}	33-35	97	[42]
Hhfac ^{**}	33-35	100	[42]
Hhfac	20	92.5	[40]
Nhac	38	100	[40]
Nhac	33	100	[40]

β -дикетоны находятся в водном растворе.

^{*}Раствор в CCl₄.

^{**}Чистые жидкости (по данным ПМР)

Табл. 1.2. Геометрическая структура HMal (Å, гр.)

Метод	MNDO	6-31G ^{**}	DZ+P [*]	MNDO	Экспер.
Лит-ра	[43]	[46]	[46]	[47]	[46]
H ₁ -O ₂	0.948	0.956	0.957	0.969	0.969
H ₁ -O ₃	1.947	1.88	1.886	2.55	1.68
O ₂ -C ₄	1.294	1.312	1.314	1.32	1.32
O ₃ -C ₅	1.194	1.207	1.210	1.23	1.234
H-C _γ				3.64	
C ₄ -C ₆	1.352	1.342			1.348
C ₅ -C ₆	1.49	1.452			1.454
C ₄ -H ₇	1.102	1.076		1.103	1.089
C ₅ -H ₈	1.113	1.092		1.11	1.094
∠HO ₂ C ₄	111.2	109.4	109.4	64.67	106.3
∠O ₂ C ₄ C ₆	129.5	126.2	126.1	60.05	
∠O ₂ C ₄ H ₇	122.5				
∠O ₃ C ₅ C ₆					123.0

DZ+P^{*} - Huzinaga-Dunning double zeta plus polarization.

Нумерация атомов приведена на рис. 1.2.

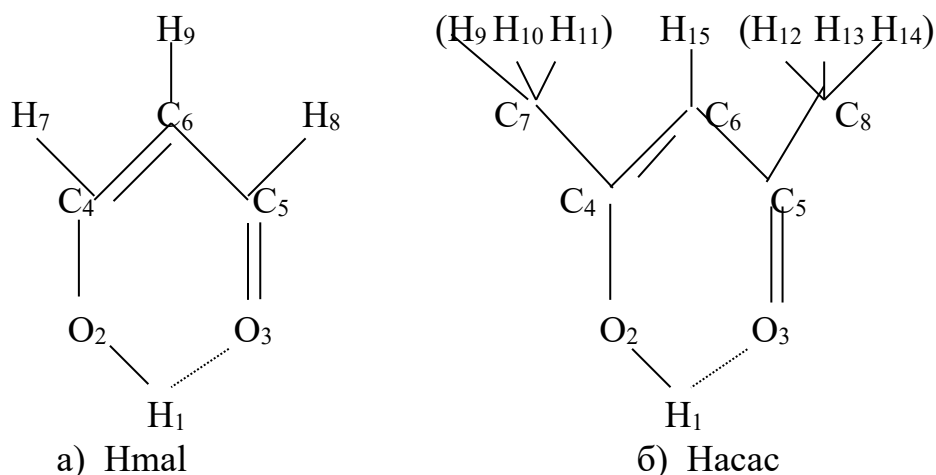


Рис. 1.2. Нумерация атомов в β -дикетонах, используемая в расчетах.

Более сложным соединением по сравнению с малондиальдегидом является ацетилацетон. Как и в Hmal, расчеты дают асимметричную структуру ацетилацетона, объясняемую влиянием внутримолекулярной водородной связи, а так же неэквивалентностью связей C-C, C=C и C-O, C=O. Однако есть данные, предполагающие симметричное строение кольца (группа C_{2v}), полученные исследованием структуры соединения электронной дифракцией в газовой фазе [49]. Значения длин связей и углов приведены в табл. 1.3, нумерация атомов ацетилацетона приведена на рис. 1.2 (б).

Замещение в метильных группах Насас атомов водорода на фтор незначительно влияет на геометрию цикла, расстояния между атомами в хелатном кольце и углы между связями практически не изменяются, заметно влияние только на расстояния между карбонильными углеродами и углеродами групп заместителей. Геометрическая структура фтор- и бензоилзамещенного ацетилацетона получена различными способами: теоретическими (расчетные данные) или эмпирическими (например газофазная электронная дифракция) [44].

Как видно из таблиц 1.3 и 1.4, межатомные расстояния и углы между ними в хелатных циклах ацетилацетона и бензоилацетона практически не изменяются. Фенильное кольцо C_6H_5 имеет плоскую структуру и повернуто от-

носителем плоского хелатного кольца на 6.5° . Бензоилацетон существует в двух различных цис-енольных формах, приведенных на рис. 1.3, причем форма I доминирует [44]. Многочисленные исследования Hbzac и Hdbm [44, 52, 54, 61] показали, что при замене в β -положении Hасас метильных групп на фенильные не происходит значительного изменения длин связей между атомами β -дикетонов, величины углов между ними также изменяются незначительно (табл. 1.4). Расстояния между атомами углеродов в фенильном кольце имеют значения от 1.368 до 1.408 Å, величины углов - от 119.9° до 120.6° [53]. Оптимизация геометрии, проведенная нами для бензоилацетона и дибензоилметана полуэмпирическими методами, показала, что для упрощения расчетов и уменьшения машинного времени можно использовать расстояние между атомами углеродов в C_6H_5 группе равное 1.44 Å, а величину углов 120° . Многочисленные исследования дибензоилметана экспериментальными и теоретическими методами показали, что соединение не плоское, двугранный угол между двумя фенильными кольцами, которые сами являются плоскими, и енольным кольцом составляют -3.8° и $+16.9^\circ$ соответственно, само енольное кольцо, как и в случае ацетилацетона является асимметричным [53].

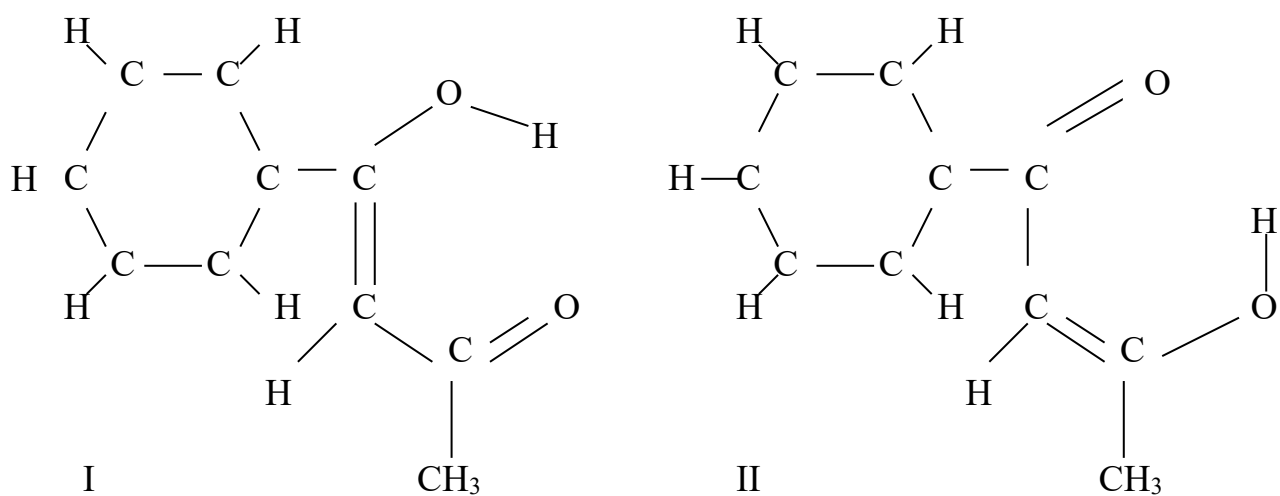


Рис. 1.3. Цис-енольные формы бензоилацетона.

Табл. 1.3. Геометрическая структура Насас

Насас	Эл. диф.	Эл. диф. Г.ф. 20°C	Эл. диф. Г.ф.105°C	Рентген.
Лит-ра	[46]	[47]	[55]	[50]
H ₁ - O ₂	1.045		1.190	1.03
H ₁ - O ₃	1.457		1.190	1.66
O ₂ - C ₄	1.319	1.287	1.315	1.238
O ₃ - C ₅	1.243		1.315	1.331
C ₄ - C ₆	1.3387	1.405	1.416	1.412
C ₅ - C ₆	1.43		1.497	1.338
C ₅ -C ₈				1.554
C ₆ -H ₁₅	1.099			1.554
C ₄ -C ₇		1.511		1.478
C ₇ -H ₁₀		1.090		
∠H ₁ O ₂ C ₄	81			
∠O ₂ C ₄ C ₆	121.6	123.2	120	120.5
∠O ₃ C ₅ C ₆	123		120	122.8
∠O ₃ C ₅ C ₈	118.9	114.8		112.7
∠O ₂ C ₄ C ₇	114.2			117.3

Табл. 1.4. Геометрия некоторых β-дикетонатов

Соед.	Htfac	Hhfac	Hbzac	Hdbm
Лит-ра	[49]	[51]	[44]	[44]
H ₁ - O ₂			1.41	1.40
H ₁ - O ₃			1.18	1.18
O ₂ - C ₄	1.270	1.259	1.294	1.317
O ₃ - C ₅		1.259	1.276	1.292
C ₄ - C ₆	1.405	1.407	1.376	1.385
C ₅ - C ₆	1.416	1.407	1.401	1.413
C ₅ -C ₈	1.511	1.546	1.487	1.475
C -F	1.340	1.337		
C ₄ -C ₇	1.536	1.546	1.482	1.485
∠H ₁ O ₂ C ₄			104	102
∠O ₂ C ₄ C ₆	123.6	126.4	120.4	121.1
∠O ₃ C ₅ C ₆	123.6	126.4	120.6	120.6
∠C ₅ C ₆ C ₄	117.2	115.2	121.9	120.4
∠O ₃ C ₅ C ₈	118.5	113.9	117.5	117.3
∠O ₂ C ₄ C ₇	113.4	113.9	115.6	114.9

Следовательно, анализ геометрической структуры β -дикетонов позволяет утверждать, что енольное кольцо плоское, асимметричное, кето-енольное равновесие в газовой фазе и в неполярных растворителях сдвинуто в сторону енольной формы. Так как величина энергии изомеризации между кето- и енольной формой ацетилацетона составляет всего 2.4 ккал/моль, в условиях большинства экспериментов асимметрия не обнаруживается, для упрощения расчетов часто применяется симметричная геометрия хелатных колец.

Совершенно другая картина наблюдается при замещении одного атома кислорода на атом серы (тиозамещение). Кольцо тиацетилацетона сильно асимметрично, и так же как ацетилацетон, его тиозамещенный аналог характеризуется существованием двух форм, енольной и енетииольной, находящихся в динамическом равновесии. В растворах полифторированных монодио- β -дикетонов наблюдается внутрixelатная водородная связь, наличие которой обуславливает энергетическую выгодность цис-s-цис-конформеров (А, Б) по сравнению с транс-s-цис-формой (Г, Д) [58] (рис. 1.4). Согласно [40, 55] в монодиоацетилацетоне преобладает енетииольная форма, хотя данные из [56, 57] противоречат этому утверждению.

Согласно расчетам методами MNDO и CNDO связь Н-О прочнее связи Н-S, а энергия образования енольной формы меньше енетииольной на 12.6 ккал/моль [57]. Согласно данным рентгеноэлектронной спектроскопии, соотношение в монодиоацетилацетоне в газовой фазе енольной и енетииольной форм составляет 2:1 [58]. Расчеты геометрической структуры монодиомалондигида проводились неэмпирическими методами с использованием различных базисов (табл. 1.5), нумерация атомов такая же, как и атомов малонового диальдегида (рис. 1.2 (а)).

Табл. 1.5. Геометрическая структура монотиоацетилацетона [56]

Метод	STO-3G	3-21G	3-21G*	Эксперим.
C ₁ -H ₁	1.085	1.073	1.072	
C ₂ -H ₂	1.081	1.710	1.074	
C ₃ -H ₃	1.106	1.084	1.084	
C ₁ -C ₂	1.326	1.324	1.329	1.380
C ₁ -C ₃	1.505	1.463	1.460	1.409
C ₃ -O	1.226	1.219	1.220	1.320
C ₂ -S	1.747	1.804	1.740	1.679
C ₄ -H	1.007	0.977	0.976	0.890
∠C ₂ C ₁ C ₃	124.7	126.2	125.8	126.3
∠C ₁ C ₂ S	130.5	129.2	130.0	125.0
∠C ₁ C ₃ O	124.3	126.2	126.3	122.7
∠C ₃ OH ₄	103.4	114.8	114.3	108.0
∠C ₂ C ₁ H ₁	119.8	118.4	118.5	
∠C ₁ C ₂ H ₂	115.6	113.8	113.7	
∠C ₁ C ₃ H ₃	118.5	119.8	118.5	

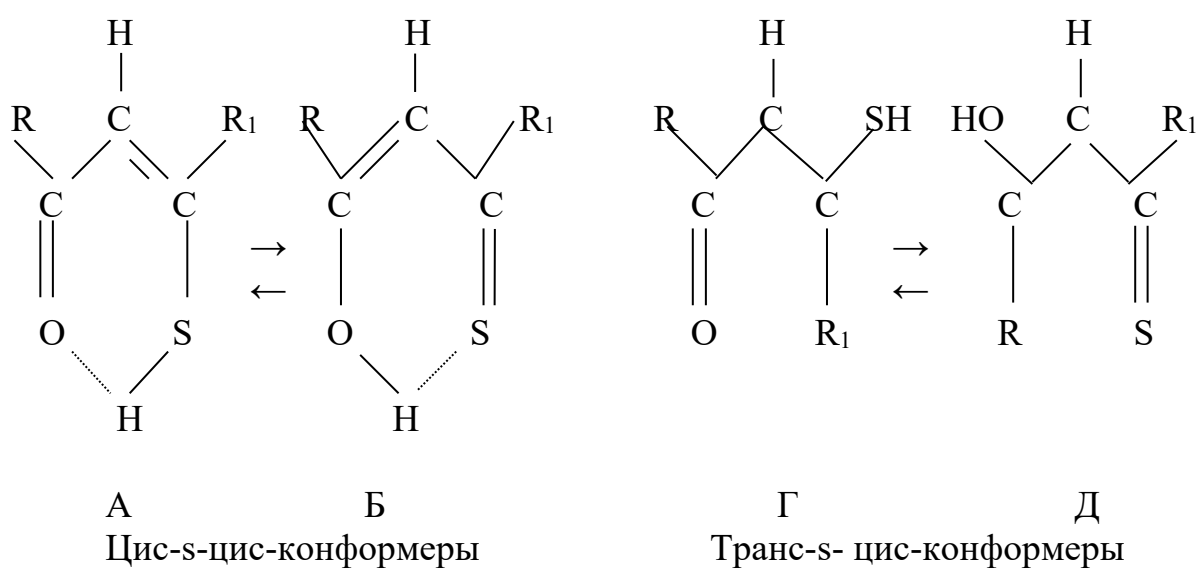


Рис. 1.5. Различные конформеры тиацетилацетонов

1.1.2. Электронная структура β -дикетонов

Электронная структура β -дикетонов достаточно хорошо исследована как экспериментальными методами (ФЭС, абсорбционная спектроскопия, методы электронной дифракции), так теоретическими методами (расчеты). Эти методы позволили достаточно точно определить электронную структуру соединений, влияние на нее различных заместителей, характер и последовательность МО. Электронную структуру принято описывать в приближении МО ЛКАО. При комбинации атомных орбиталей учитывается их симметрия и энергии. Расчеты β -дикетонов дают следующий набор МО для всех соединений, нижние вакантные молекулярные орбитали (НВМО) π_5 , π_4 , верхние занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) π_3 , n_- , n_+ , π_2 . Последовательность $\pi_5 > \pi_4 > \pi_3 > n_- > n_+ > \pi_2 > \pi_1$ не изменяется при различных β - и γ -заместителях, но энергии молекулярных орбиталей β -дикетонов могут существенно изменяться.

Энергия орбиталей изменяется из-за действия мезомерного и индуктивного эффектов, которые изменяют электронную плотность на атомах. При индуктивном эффекте изменение электронной плотности происходит по σ связям [58, 59], а при мезомерном эффекте (эффекте сопряжения) - через π -орбитали. Экспериментальные данные, полученные для широкого ряда β -дикетонов подтверждают последовательность рассчитанных молекулярных орбиталей (табл. 1.6). Незначительные изменения при замещениях локализованных на атомах цикла МО не приводит к значительному изменению геометрических параметров.

Так как енольная форма доминирует во всех соединениях β -дикетонов и в газовом, и жидком состояниях, невозможно прямыми методами получить спектр кето-формы ацетилацетона, в то время как спектр самой енольной формы получен еще в 70-х годах (рис. 1.6) [71]. Для кето-формы спектр получен путем вычитания из спектра двух фаз ($t=275^\circ\text{C}$) спектра енольной

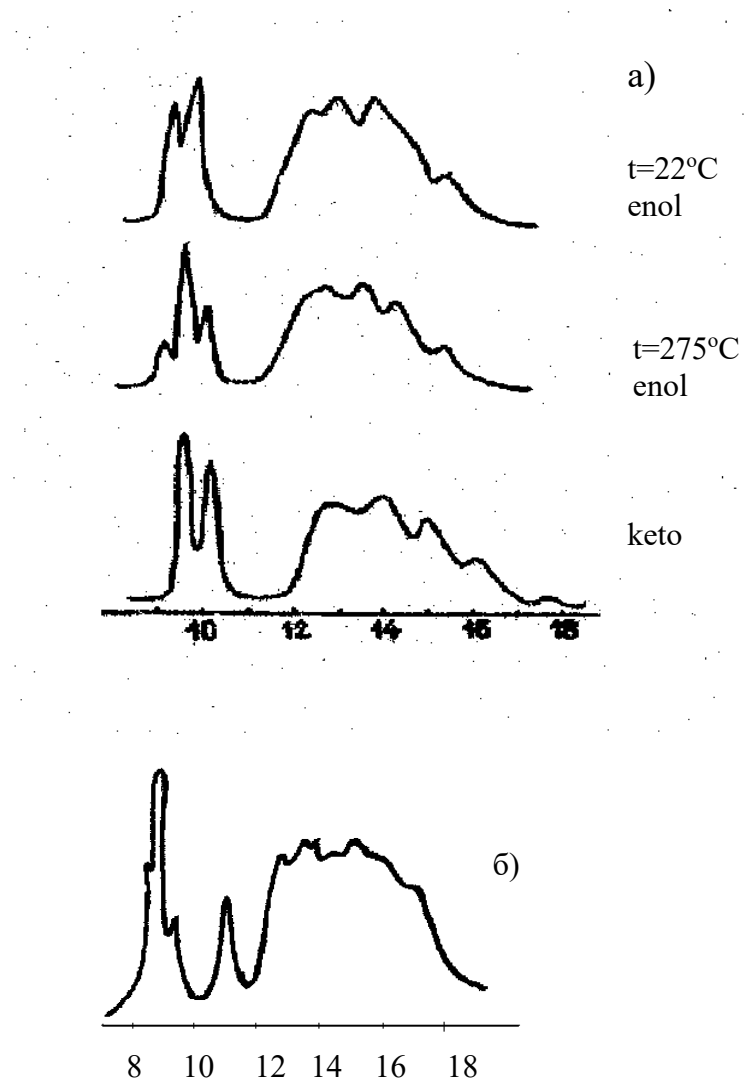


Рис. 1.5 ФЭ-спектры: енольной и кето-форм Насас-а), Нсасас-б).

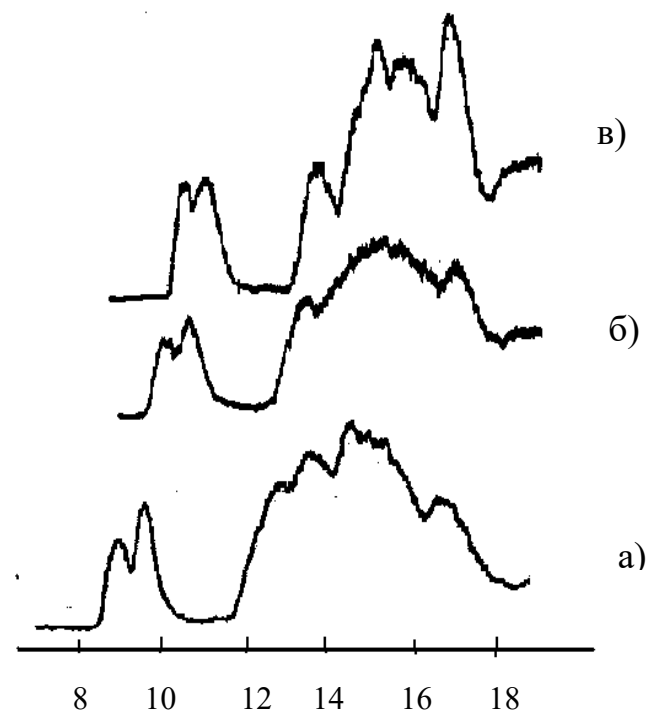


Рис. 1.6. ФЭ спектры β -дикетоннов:
Насас-а), Нtfac-б), Нhfac-в).

Табл. 1.6. Энергии ионизации некоторых β -дикетонов

	π_3	n-	n+	π_2	Лит-ра
Hmal	9.76	10.21		13.23	[64]
Насас ^{enol}	9.00	9.60	12.68		[64]
Насас ^{keto}		9.60	10.15		[64]
НасасМе ^{enol}	8.55	9.43			[64]
НасасМе ^{keto}		9.43	10.55		[64]
НасасCl	8.84	9.78		10.65- Cl	[64]
Htfac	9.93	10.52	13.27	>15.27	[77]
Hhfac	10.72	11.21		>14.01	[77]
Hdpm*	8.86	9.23			[77]

Hdpm*-дипивалоилметан.

формы ($t=22^\circ\text{C}$) (рис. 1.5) [142]. Спектр кето-формы НасасМе (производная ацетилацетона, в котором водород у центрального атома C_γ заменен на CH_3 группу) получен аналогично спектру кето-формы ацетилацетона (спектр двух фаз НасасМе получен при $t=180^\circ\text{C}$ [36]). При интерпретации ФЭ спектров исследованных соединений предполагается выполнение теоремы Купманса и каждой полосе в спектре соответствует МО. [143]. Две полосы в спектре ацетилацетона енольной формы отнесены к π_3 и n- орбиталям, а две первые полосы в кето-форме соответствуют n орбиталям, взаимодействие через пространство и через связи расщепляет энергию двух n орбиталей на ~ 0.53 эВ [64].

Анализ изменений энергий полос, соответствующих π_3 и n- орбиталям, позволяют выяснить особенности влияния на электронную структуру заместителей в β - и γ -положениях. Так, замена атомов водорода в β -положениях хелатного цикла на CH_3 группу ($\text{Hmal} \rightarrow \text{Насас}$) приводит к уменьшению энергий ионизации обеих орбиталей на величину ~ 0.6 эВ, что свидетельствует об отсутствии сопряжения π системы лиганда и π орбиталей CH_3 групп, а

дестабилизация уровней объясняется «выталкиванием» верхних МО нижележащими π -МО групп заместителей. Так же практически одинаково изменяются энергии ионизации комплексов при различных заместителях в β -положениях, за исключением C_6H_5 групп, π система которых хорошо взаимодействует с π системой хелатного кольца. Замещение у карбонильных углеродов групп CH_3 на $C(CH_3)_3$ группы приводит к возрастанию энергии π_3 орбитали на 0.14 эВ, а n - на 0.37 эВ. Значительная дестабилизация n орбиталей объясняется возрастанием плотности состояний σ электронов, которые выталкивают n орбитали вверх [65]. При замещении в ацетилацетоне CH_3 на CF_3 группу (замена атомов водорода на фтор) мы наблюдаем стабилизацию энергий π_3 и n орбиталей на 0.93 эВ и 0.98 эВ, соответственно. Энергии ионизации в гексафторацетилацетоне увеличиваются относительно соответствующих энергий ионизации ацетилацетона на 1.72 эВ для π_3 орбитали, на 1.61 эВ для n орбитали. Объясняется это не переносом электронной плотности на CF_3 группы, как считалось раньше, а электростатическим полем этих групп, возникающем при переносе электронной плотности в группе CF_3 с углерода на более электроотрицательные атомы фтора, и CF_3 представляет собой систему с положительным зарядом на углероде и отрицательным зарядом на фторах. Более подробно мы рассмотрим механизм этого процесса в 3 главе.

Отнесение третьей полосы в спектре Насас с максимумом при 14.01 эВ вызывает некоторые трудности. Так, Эванс [34] высказал два предположения: 1) что полоса обусловлена n^+ -электронами, 2) возможно, что в нее дают вклад электроны, удаленные с π_2 орбитали или с σ -МО, соответствующей C-H σ -связи. Отнесение к n^+ -МО более предпочтительно, считает Эванс, поскольку для π_2 орбитали во фторированных комплексах наблюдается значительная стабилизация. Но мы всегда считали, что третья полоса в спектре Насас с энергией 14.01 эВ соответствует π_2 или σ молекулярным орбиталям.

Таким образом, наблюдаемые изменения энергий ионизации комплексов при различных заместителях атома водорода в β -положении для малонового диальдегида составляют: на каждую CH_3 группу ~ -0.3 эВ, на $\text{C}(\text{CH}_3)$ ~ -0.5 эВ, и ~ -0.7 эВ на каждую CF_3 группу [61].

Если закономерностям влияния различных β -заместителей хелатного цикла на геометрическое строение и энергию молекулярных орбиталей β -дикетонов посвящено достаточное количество работ, то работ, посвященных исследованиям влияния γ -заместителей на электронную структуру β -дикетонов значительно меньше. В этих работах исследуется влияние метильной группы и атома Cl в γ -положении на МО ацетилаcetона. Установлено сильное сопряжение π системы хелатного цикла с π орбиталями γ -заместителей, что оказывает более существенное влияние на энергии π_3 орбиталей, локализованных в основном на центральном атоме C_γ . Замещение в ацетилаcetоне $\gamma\text{-H}$ на CH_3 группу дестабилизирует π_3 орбитали на 0.45 эВ, а n- - на 0.17 эВ [64]. При замещении $\gamma\text{-H}$ на атом Cl энергия π_3 -орбиталей понижается на 0.15 эВ, а n- - на 0.4 эВ. Качественные различия в изменениях энергий для π и n- уровней при замещении $\gamma\text{-H}$ на CH_3 и Cl объясняются наложением для π -МО эффекта сопряжения на индуктивный эффект. В первом случае, при метилировании, эти два эффекта, накладываясь друг на друга, направлены в одну сторону, а при хлорировании - в противоположные, что обуславливает различные изменения энергий молекулярных орбиталей.

Значительные энергетические отличия от соответствующих МО β -дикетонов наблюдаются в их моноиозамещенных аналогах. Это происходит из-за различных энергий АО гетероатомов ($\text{O}2p$ и $\text{S}3p$) и изменения локализации электронной плотности на атомах β -дикетонов. Например n-орбитали в HSmal локализованы в значительной степени на $\text{S}3p$, что приводит к ее существенной дестабилизации по сравнению с $n_+ \text{HSmal}$.

Фотоэлектронные спектры тиокетонов немногочисленны, однако весьма информативны для изучения енол-енетиольного равновесия. Представ-

ленные в [64] данные позволили однозначно определить энергии валентных МО, соответствующих указанным таутомерам и экспериментально оценить их содержание в газовой фазе.

1.2. Бис-β-дикетонаты

1.2.1. Геометрия бис-хелатных комплексов

Геометрия обоих лигандных колец в ацетилацетонатах переходных металлов практически аналогична друг другу, а сравнение длин связей и углов в тетраэдрических комплексах свидетельствует о близком геометрическом строении лигандных колец данных соединений и исходных β-дикетонов. Это позволяет нам сделать предположение о незначительных изменениях в структуре МО дикетонов при образовании соединений и незначительном участии верхних занятых МО в ковалентном связывании M-L.

Строение бис-β-дикетонатов металлов зависит от комплексообразующего металла, типа лигандов и характеризуется различной симметрией расположения атомов. Для рассматриваемых нами двухвалентных металлов это как правило D_{2h} и D_{2d} . К плоским комплексам с симметрией D_{2h} относятся β-дикетонаты Be(II), Mg(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II), к тетраэдрическим с симметрией D_{2d} соединения Co(II), Zn(II).

Из табл. 1.7 следует, что при переходе из газовой фазы в твердое состояние, геометрия ацетилацетоната Be(II) изменяется незначительно, что позволяет при расчетах и анализе газофазных спектров использовать геометрию, полученную методом кристаллографии.

β-Дикетонаты, сравнительно легко переходят в газовую фазу при невысоких температурах с сохранением структуры. Летучесть определяется типом заместителя в лиганде в β-положениях и изменяется в ряду $(CF_3, CF_3) \gg (CF_3, CH_3) > (CH_3, CH_3) > (CH_3, C_6H_5) > (C_6H_5, C_6H_5)$. Так например, летучесть

β -дикетонатов увеличивается на несколько порядков при переходе от ацетилацетоната меди к гексафторацетилацетонату меди [72].

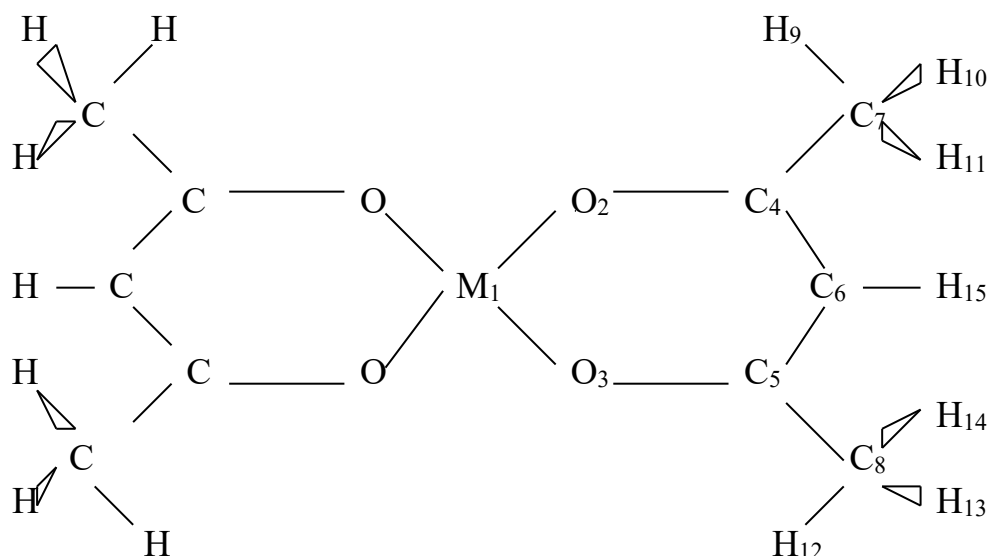


Рис. 1.7. Бис-ацетилацетонат металла

Расчеты комплексов $\text{Ni}(\text{acac})_2$ и $\text{Cu}(\text{acac})_2$, проведенные *ab initio* методами [77], подтверждают экспериментальные данные авторов, предполагающих плоскую структуру ацетилацетонатов Ni и Cu (симметрия D_{2h}). Так, рассчитанная энергия основного состояния комплекса $\text{Cu}(\text{acac})_2$ при симметрии D_{2h} меньше, чем энергия основного состояния этого соединения при тетраэдрической симметрии D_{2d} на 0.54 эВ.

Анализ данных таблиц 1.9 и 1.10 позволяет заключить, что на геометрию хелатных циклов β -заместители оказывают меньшее влияние, чем металл-комплексобразователь.

Табл. 1.7. Геометрическая структура Be(асас)₂

Соед. метод	Be(асас) ₂ ЭД, г.ф. 140°C	Be(асас) ₂ , тв. РЭС.	Насас ЭД, г.ф.
Лит-ра	[67]	[66]	[67]
Be-O ₂	1.615	1.62	
O ₂ - C ₄	1.270	1.26	1.287
C ₄ - C ₆	1.397	1.390	1.405
C ₄ - C ₇	1.499	1.500	1.51
C - H	1.09		1.09
∠O ₂ BeO ₃	106.0	107	
∠BeO ₂ C ₄	123.4	123	
∠BeO ₃ C ₅		123	
∠O ₂ C ₄ C ₇	116.3	117	123.23
∠O ₃ C ₅ C ₈	118	122	118.29
∠C ₄ C ₇ H	106.1		110.16

Табл. 1.8. Геометрические параметры β-дикетонатов Zn(II)

Соед.	Zn(асас) ₂ , г.ф.эл.диф.	Zn(асас) ₂ , РЭС	Zn(dpm) ₂ , РЭС	Zn(асас) ₂ г.ф.эл.диф.
Лит-ра	[75]	[75]	[75]	[73]
Zn - O ₂	1.942	1.999	1.962	2.069
O ₂ - C ₄	1.261	1.274	1.274	1.268
C ₄ - C ₆	1.418	1.386	1.405	1.359
C ₄ - C ₇	1.516	1.506	1.517	1.567
C - H	1.100			
∠O ₂ ZnO ₃	97.2		94.7	84.3
∠ZnO ₂ C ₄	122.9		121.8	127.7
∠ZnO ₃ C ₅				122.8
∠O ₂ C ₄ C ₇	116.7			119.9
∠C ₄ C ₆ C ₅			127.0	

Табл. 1.9. Геометрические параметры β-дикетонатов Cu(II)₂

	Cu(acac) ₂	Cu(hfac) ₂	Cu(bzac) ₂	Cu(dbm) ₂
Лит-ра	[72]	[72]	[72]	[72]
Cu - O ₂	1.896	1.939	1.931	1.908
Cu - O ₃	1.902	1.941	1.914	1.911
O ₂ - C ₄	1.25	1.25	1.24	1.27
O ₃ - C ₅	1.31	1.25	1.282	1.30
C ₄ - C ₆	1.41	1.38	1.406	1.39
C ₅ - C ₆	1.36	1.39	1.396	1.403
C ₄ - C _{ph}	1.52	1.51	1.519	1.49
C ₅ - C ₈	1.54	1.51	1.495	1.496
∠O ₂ CuO ₃	95.0	90.8	93.0	93.2
∠CuO ₂ C ₄	125.0	126.5	126.1	126.0
∠CuO ₃ C ₅	123.3	127.0	126.3	127.2
∠O ₂ C ₄ C ₇	115.8	114.3		
∠O ₃ C ₅ C ₈	114.6	117.6		
∠O ₂ C ₄ C ₆	124.5	120.9	125.7	126.0
∠O ₃ C ₅ C ₆	129	126.9	124.4	123.5

Табл. 1.10. Геометрические параметры хелатов Ni(II)

	Ni(dpm) ₂ Рент. крист.граф.	Ni(acacC ₂ N ₂) ₂ * Рент. крист.граф.
Лит-ра	[69]	[70]
Ni - O ₂	1.836	1.847
Ni - O ₃	1.836	1.818
O ₂ - C ₄	1.299	1.279
O ₃ - C ₅	1.328	1.283
C ₅ - C ₆	1.399	1.431
C ₄ - C ₆	1.38	1.416
C ₄ - C ₇	1.502	1.503
C ₅ - C ₈	1.527	1.503
∠O ₂ NiO ₃	94.6	92.6
∠NiO ₂ C ₄	128.0	131.1
∠NiO ₃ C ₅	126.2	127.4
∠O ₂ C ₄ C ₆	124.5	123.3
∠O ₃ C ₅ C ₆	123.3	125.9
∠C ₄ C ₆ C ₅	123.1	119.3
∠O ₂ C ₄ C ₇	132.3	112.6
∠C ₆ C ₄ C ₇	124.4	124.0
∠O ₃ C ₅ C ₈	131.3	115.2
∠C ₆ C ₅ C ₈	123.8	118.8

Ni(acacC₂N₂)₂* - бис- (2,4-пентандианат) никеля.

1.2.2. Электронная структура бис-β-дикетонатов металлов 2-ой группы

Как и в β-дикетонах, согласно экспериментам и расчетам, верхние занятые и нижние вакантные молекулярные орбитали характеризуются следующей последовательностью: $\pi_5 > \pi_4 > \pi_3 > n_- > n_+ > \pi_2$ [74, 59]. Общим для всех β-дикетонатов является то, что верхние занятые и нижние вакантные орбитали локализованы преимущественно на атомах лигандов: π_3 орбиталь локализована преимущественно на центральном атоме углерода и на атомах кислорода, π_2 орбиталь - на атомах кислорода и карбонильных углеродах (в β-положении), электронная плотность n орбиталей ацетилацетонатов равномерно распределена на атомах кислорода (рис. 1.8).

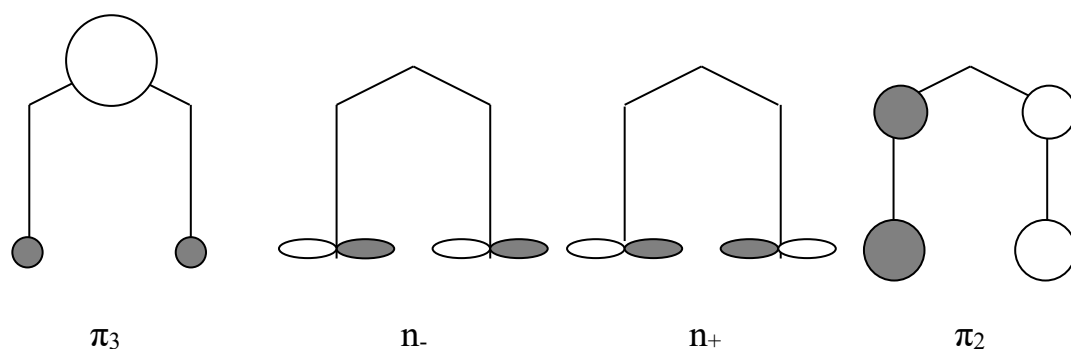


Рис. 1.8. Молекулярные орбитали

Верхние занятые молекулярные орбитали β-дикетонатов переходных металлов имеют в основном лигандный характер, поэтому комплексообразователи не оказывают заметного влияния на их последовательность и локализацию электронной плотности на атомах хелатного цикла.

В то же время взаимодействие некоторых лигандных орбиталей с АО металла может изменить их последовательность.

Из рассмотренных выше соединений сравнительно простые фотоэлектронные спектры имеют β-дикетонаты Be(II) и Mg(II) (рис. 1.9), имеющие симметрию D_{2h} и β-дикетонаты Zn(II), имеющие тетраэдрическую симметрию D_{2d} [34, 77, 78] (рис. 1.10).

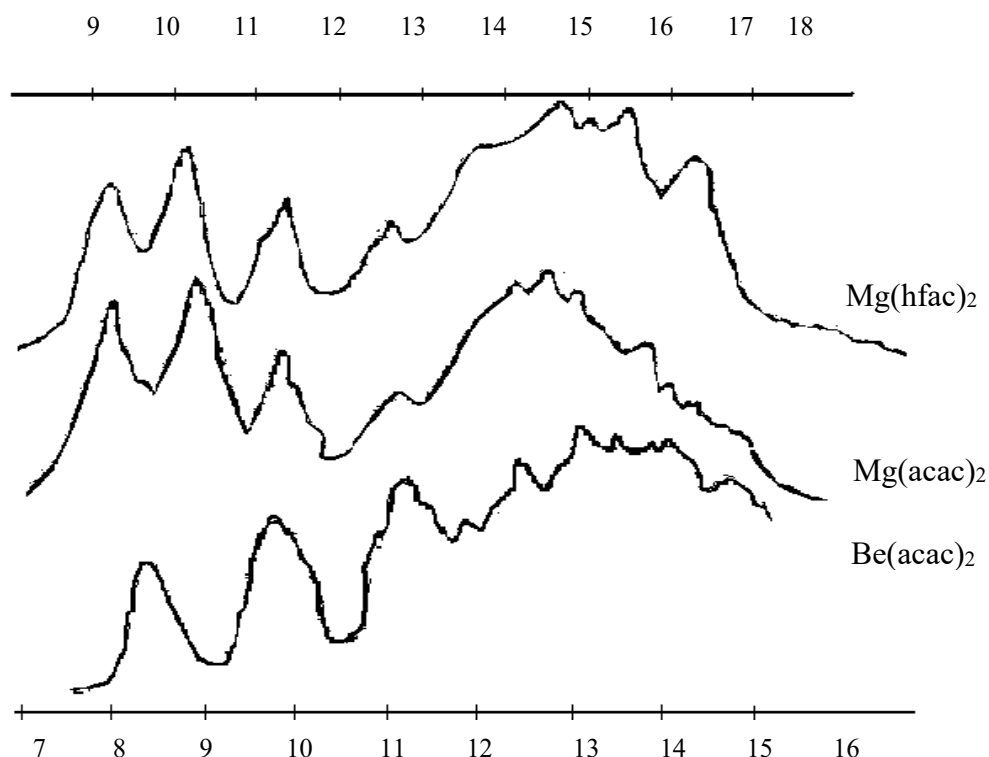


Рис. 1.9. Фотоэлектронные спектры Be(II) и Mg(II).

Исследования методом *ab initio* подтвердили большую стабильность комплексов Zn при тетраэдрической симметрии, разность между энергиями основных состояний комплексов симметрии D_{2d} и D_{2h} составляет 0.51 эВ [76]. Расстояния Zn-O и O-O при различной симметрии представлены в табл.1.11. Межатомные расстояния в тетраэдрических комплексах близки к экспериментальным значениям, полученным этими же авторами [75]. Наши расчеты $Zn(acac)_2$ методом MNDO также дали более выгодную тетраэдрическую структуру комплекса. Связь металл-лиганд $Zn(acac)_2$ в сравнении с $Be(acac)_2$ и $Mg(acac)_2$ является в основном ковалентной [75, 76].

Тетраэдрическая структура β -дикетонатов Zn(II) обуславливает вырождение $\pi_3(e)$ и $n(e)$ орбиталей, а две расщепленные n_+ и π_2- МО имеют симметрию a_1+b_2 и a_2+b_1 , соответственно. Верхние орбитали π_3 и n . β -дикетонатов Be(II) и Mg(II), имеющих плоскую структуру расщеплены. Симметрия этих орбиталей обусловлена выбором системы координат. Так,

согласно [79], $\pi_3 \rightarrow b_{2g} + b_{1u}$, а $n \rightarrow b_{2u} + b_{1g}$. Энергии ионизации электронов электронных уровней приведены в табл. 1.12.

Табл. 1.11. Длины связей в $Zn(acac)_2$

	D_{2d}	D_{2h}	Эксперим	MNDO
Лит-ра	[76]	[76]	[75]	
Zn – O	1.94	1.97	1.942	1.95
O – O	3.29	3.87	3.285	2.89

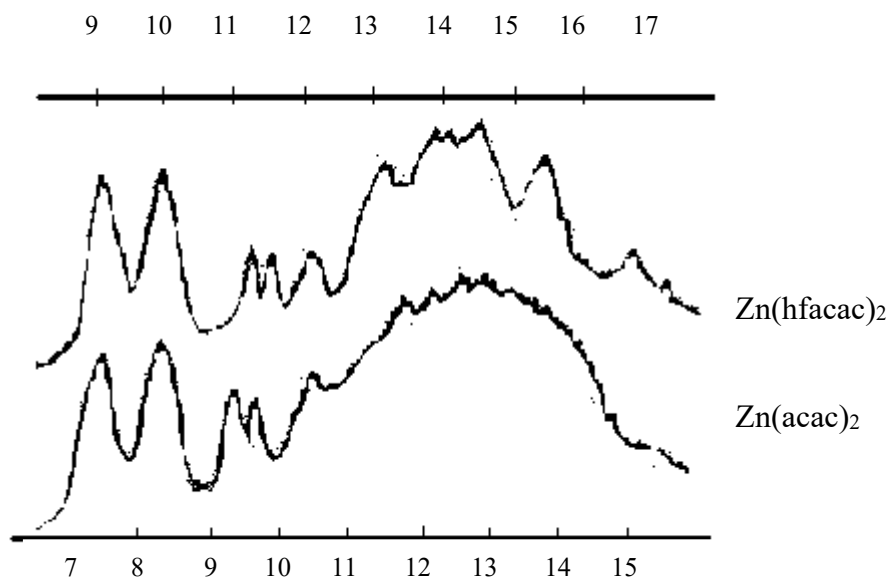


Рис.1.10. ФЭ спектры β -дикетонатов $Zn(II)$

Спектры ацетилацетонатов металлов и их гексафторированных аналогов в области значений ЭИ, доступной для интерпретации, идентичны, но полосы фторированных соединений сдвинуты в область больших энергий приблизительно на 2 эВ (рис. 1.9 и 1.10).

При других заместителях в β -положениях ($C(CH_3)_3$, C_6H_5) изменения энергий π и n орбиталей различны, что может свидетельствовать о влиянии индуктивного эффекта или наложения индуктивного и эффекта сопряжения π систем заместителей и π орбиталей лигандов.

Табл. 1.12. Энергии ионизации β - дикетонатов (эВ)

	π_3	n-	n+	π_2	Лит-ра
Be(acac) ₂	8.41	9.67	10.86 11.30	> 13.0	[66]
Be(hfac) ₂	10.39	11.66	12.96	> 13.4	[66]
Mg(acac) ₂	8.42	9.4	10.48		[79]
Mg(hfac) ₂	10.28	11.18	12.31		[79]
Mn(acac) ₂		9.20	9.98 10.32	11.29	[78]
Zn(acac) ₂	8.46	9.22	10.39 10.72		[79]
Zn(hfac) ₂	10.25	11.17	12.53 12.78		[79]
Zn(dpm) ₂	8.15	8.95	10.00 10.30		[79]

1.2.3. Фотоэлектронные спектры бис- β -дикетонатов

переходных металлов

Фотоэлектронные спектры β -дикетонатов Ni(II), Cu(II), Mn(II) имеют гораздо более сложную структуру в сравнении со спектрами β -дикетонатов Be(II), Mg(II), Zn(II). Это объясняется тем, что в низкоэнергетические полосы ФЭ спектров дают вклад электроны, удаленные не только с лигандных МО, но и с d-АО комплексообразователей, в то время как первые полосы ФЭ спектров β -дикетонатов Zn(II) и Be(II) обусловлены электронами, удаленными с чисто лигандных орбиталей.

На сложность спектров влияет также симметрия комплексов (плоская структура D_{2h}), так как в этом случае снимается вырождение с π_3 и n- орбиталей, присутствующее в тетраэдрических комплексах, и появляются дополнительные, по сравнению со спектрами комплексов тетраэдрической симметрии, полосы.

ФЭ спектры β -дикетонатов Ni(II), Cu(II), Mn(II) изучались различными авторами [77-85] на протяжении длительного времени, но до сих пор так и не

предложена интерпретация спектров этих соединений, не вызывающая споров. Исследование их β - и γ -замещенных аналогов так же не внесло ясности в отнесение полос и природу верхних молекулярных орбиталей. В табл. 1.12 приведены энергии ионизации верхних МО β -дикетонатов некоторых переходных металлов.

Соединения β -дикетонатов никеля и их тию- и дитию-аналогов исследовались многими авторами в связи со сложностью ФЭ спектров этих соединений и неоднозначности отнесения полос их спектров.

На основании изменения энергий полос в $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $\text{Ni}(\text{Sacac})_2$ и $\text{Ni}(\text{S}_2\text{acac})_2$, и сравнения относительных интегральных интенсивностей первой и последующих полос, Каулетти с сотр. [80] предположил, что в первая полоса с энергией 7.41 эВ в спектре $\text{Ni}(\text{acac})_2$ соответствует двум вырожденным d_{xz} , d_{yz} орбиталям, а две последующие полосы - $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} орбиталям (рис. 1.11). Широкая полоса с максимумом при 8.38 эВ отнесена авторами к расщепленной $\pi_3(b_{3g}+b_{1u})$ орбитали, а полосы с энергией 8.75 эВ и 9.26 эВ к $n(b_{3u})$ $n(b_{1g})$ орбиталям соответственно (табл. 1.12). Бриттан и Диш [79] согласились с Каулетти в отнесении первых трех полос ФЭ спектра $\text{Ni}(\text{acac})_2$ к d электронам АО комплексообразователя, но сопоставили расщепленные π_3 орбитали с полосами, имеющими энергии 8.52 и 8.83 эВ. Полученный Бриттаном ФЭ спектр ацетилацетоната никеля идентичен спектру Каулетти, с той лишь разницей, что сам ФЭ спектр несколько смещен в область низких энергий. Китагава [78], проведя исследования ФЭ спектров β -дикетонатов переходных металлов, предлагает следующее отождествление полос ацетилацетоната никеля: первые три полосы обусловлены электронами, удаленными с d орбиталей металла, полосы с энергиями 8.59 и 8.78 эВ – обусловлены электронами, удаленными с расщепленных орбиталей π_3 . В полосы с энергиями 9.02 и 9.39 эВ дают вклад $n(b_{3u}$ и $b_{1g})$ электроны.

Дальнейшие исследования соединений $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $\text{Ni}(\text{Sacac})_2$ и $\text{Ni}(\text{S}_2\text{acac})_2$, проведенные Каулетти в [81] (исследовались ФЭ спектры соеди-

нений, полученные с применением различных по энергии источников ионизации - He(I) и He(II)) дали следующие результаты: в He(II) спектре $\text{Ni}(\text{acac})_2$, относительно He(I) спектра увеличились вторая, третья и четвертая полосы с энергиями 7.90, 8.15 и 8.4 эВ. Известные закономерности изменения интенсивностей полос He(I) и He(II) спектров (рис. 1.14) [81] позволили автору утверждать, что первая полоса ФЭ спектра 7.40 эВ обусловлена сильно смешанными лигандной $\pi_3(b_{3g})$ и 3d-орбиталью металла, полосы 7.90, 8.15 и 8.40 эВ – металлическими 3d орбиталями, а полоса с энергией 8.75 эВ - $\pi_3(b_{1u})$ -орбиталью. n- (b_{1g}) компоненте соответствует полоса с энергией 9.25 эВ.

Большой интерес для нас представляют последние исследования ацетилацетоната никеля, проведенные Каулетти с сотр. на синхротроне [143]. Анализ изменения сечений ионизации позволил автору утверждать, что первая полоса спектра $\text{Ni}(\text{acac})_2$ с энергией 7.40 эВ обусловлена электронами, удаленными с $\pi_3(b_{3g})$ лигандной орбитали, слабо смешанной с $d_{yz}(b_{3g})$ -АО никеля. Основной вклад составляет π_3 орбиталь и незначительную часть - d орбиталь (d_{yz}), но ее вклад не вызывает сомнения. Область 7.80 – 8.80 эВ обусловлена электронами с остальных занятых $\text{Ni}3d$ -АО и лигандной $\pi_3(b_{1u})$ орбитали. Анализ полосы с энергией 9.1 эВ предполагает вклад в нее двух n- (b_{3u}, b_{1g}) компонент, а в полосы с энергией 10.0 эВ - n- (a_g, b_{2u}) компонент.

Квантово-химические исследования электронного строения β -дикетонатов $\text{Ni}(\text{II})$, проведенные сотрудниками нашей лаборатории, показывают, что в первая орбиталь $\text{Ni}(\text{acac})_2$ - преимущественно лигандная $\pi_3(b_{2g})$ орбиталь, с некоторым вкладом d орбитали комплексообразователя соответствующей симметрии, составляющим ~25% [144].

Табл. 1.12. Энергии ионизации β - дикетонатов Ni(II), Cu(II)

	d	π_3	n-	n+	π_2	Лит-ра
Ni(acac) ₂	7.41 7.89 8.15	8.38	8.75 9.26	10.06		[80]
Ni(acac) ₂	7.40 7.90 8.15 8.40	7.40 8.75	9.25 10.05			[81]
Ni(acac) ₂	7.62 8.05 8.21	8.59 8.78	9.02 9.39	10.24	11.02 11.59	[78]
Ni(acac) ₂	7.61 8.29	8.52 8.83	9.51	10.39		[79]
Ni(acac) ₂	7.80 8.15 8.80	7.4 8.55	9.1	10.0		[143]
Ni(Sacac) ₂	6.99 7.63 7.73	8.44	8.84 9.46	9.68		[80]
Ni(S ₂ acac) ₂	6.92 7.63 7.73	8.31	8.58 9.26	9.68 10.06		[80]
Ni(tfacac) ₂	8.25 8.75 8.92	9.30	9.65 10.05	10.98		[80]
Ni(tfacacS) ₂	7.80 8.51	9.28	9.58 10.33	10.88		[80]
Ni(tfacacS ₂) ₂	7.65 8.38 8.58	9.08	9.38 9.98	10.36 10.68		[80]
Ni(hfacac) ₂	9.35	9.84 10.67	11.11	12.01		[80]
Cu(acac) ₂	7.40÷8.80	8.18 8.43	9.02	9.7 10.18	11.42 11.85	[78]
Cu(acac) ₂		8.20 8.53	9.13 9.75	10.23 10.44		[79]
Cu(acac) ₂	8.35 10.40	8.35 8.70	9.3 9.95	10.40 10.7		[81]
Cu(Sacac) ₂	7.65	8.65	9.15 9.55	10.75		[81]
Cu(tfacac) ₂	8.95	9.40	9.95 10.85	11.15 11.5		[81]
Cu(hfacac) ₂	10.2	10.6	1.10	12.20		[81]
Cu(hfacac) ₂		9.92 10.2	10.88 ~11.7	11.93 ~12.3		[79]

Интерпретация полос ФЭ спектров β -замещенных аналогов ацетилацетоната никеля, а так же тио- и дитиозамещенного ацетилацетоната никеля приведена в табл. 1.12. Как и следовало ожидать, при замещении атомов кислорода на атомы серы наблюдается дестабилизация орбиталей: значительная для n_s (орбиталей в основном локализованных на $S3p$ -АО) и π_z , и незначительная для n_o и π_z орбиталей. Замена в β -положении $CH_3 \rightarrow CF_3$ не изменяет формы спектров, но сдвигает все полосы в область высоких энергий.

Следовательно, несмотря на большое количество работ и различных подходов, применяемых при исследовании β -дикетонатов никеля (исследование их тио-, дитио-, и β -замещенных аналогов, применение различных по энергии источников излучения), однозначно не установлена природа первых полос ацетилацетоната никеля, и не найдена однозначная интерпретация их ФЭ спектров.

Многочисленные вопросы так же возникли при исследовании электронного строения β -дикетонатов меди и отнесении полос их ФЭ спектров, что обусловлено сложной электронной структурой соединений меди (у Cu^{2+} имеется один неспаренный d электрон). Структура первых полос ФЭ спектра $Cu(acac)_2$ сложна, так как d орбитали металла и лигандные орбитали лежат в одной энергетической области и наблюдается их значительное смешивание.

У разных авторов наблюдаются так же различия в форме и количестве полос в спектрах. Так, Бриттан с сотрудниками [79] относит первые две полосы ФЭ спектра $Cu(acac)_2$ с энергией 8.20 эВ и 8.53 эВ к расщепленным π_z орбиталям. Вторая и третья полосы обусловлены электронами, удаленными с $n(b_{2u})$ и $n(b_{1g})$ орбиталей, величина расщепления составляет 0.62 эВ. Полосам с энергией 10.23 и 10.44 эВ соответствуют электроны, удаленные с n_+ орбиталей. Сравнение величин расщепления n_- и n_+ орбиталей при замене комплексообразователей, дает основание предположить, что металл-лигандное взаимодействие в Cu слабее, чем в Ni .

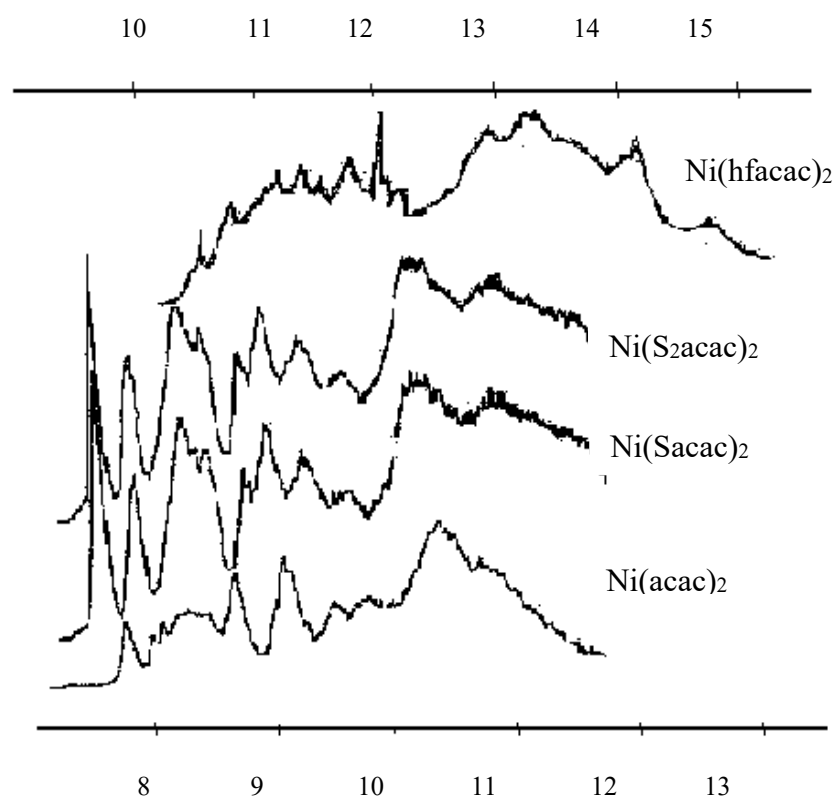


Рис. 1.11 Спектры бис-хелатов Ni(II)

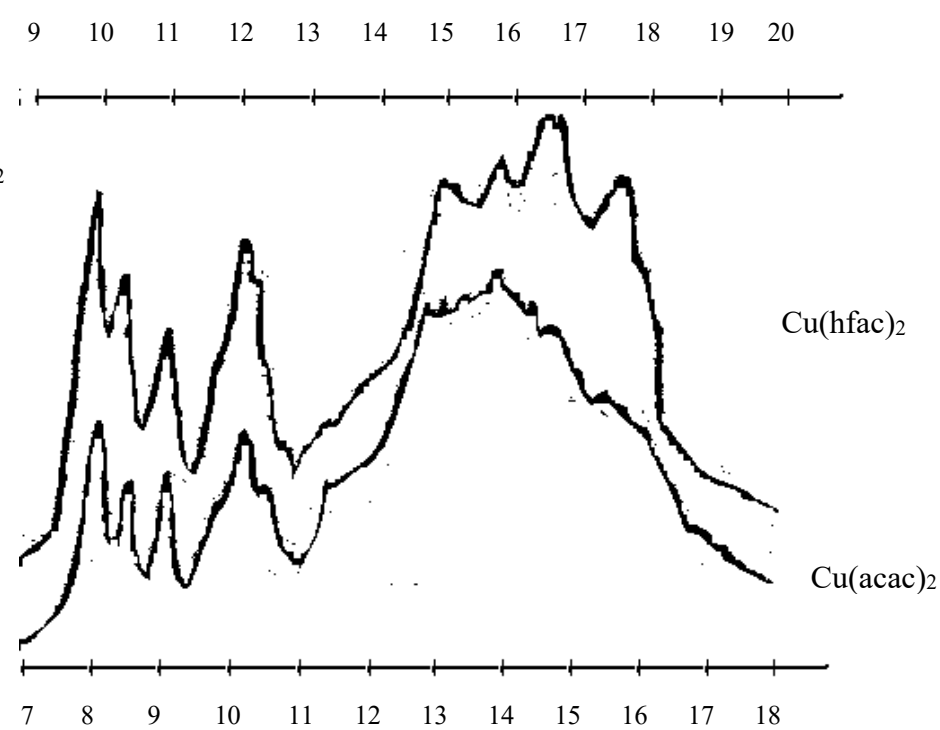


Рис. 1.12 Спектры бис-хелатов Cu(II)

Фотоэлектронный спектр ацетилацетоната Cu(II) , полученный Каулетти с сотрудниками [81], имеет такую же форму, как и спектр, полученный Бриттаном [79], но отнесение полос авторами противоречат друг другу (табл. 1.12). На основании сравнения He(I) и He(II) ФЭ спектров Cu(асас)_2 (рис. 1.14) было установлено возрастание интенсивности в He(II) спектре первой, второй и четвертой полос с энергиями 8.35, 8.70 и 10.4 эВ относительно третьей полосы с энергией 9.3 эВ. На основании известных закономерностей [81] в первую полосу Cu(асас)_2 с энергией 8.35 эВ дают вклад неспаренный $d_{xy}(b_{1g})$ электрон и электроны, удаленные с дестабилизированной $\pi_3(b_{3g})$ орбитали. Второй полосе с энергией 8.70 эВ соответствует $\pi_3(b_{1u})$ компонента (расщепление между двумя расщепленными компонентами π_3 составляет 0.35 эВ). Полосе с энергией 9.3 эВ соответствует $n(b_{3u})$ компонента, а плечу 9.95 эВ - $n(b_{1g})$, стабилизированная взаимодействием с d_{xy} орбиталью.

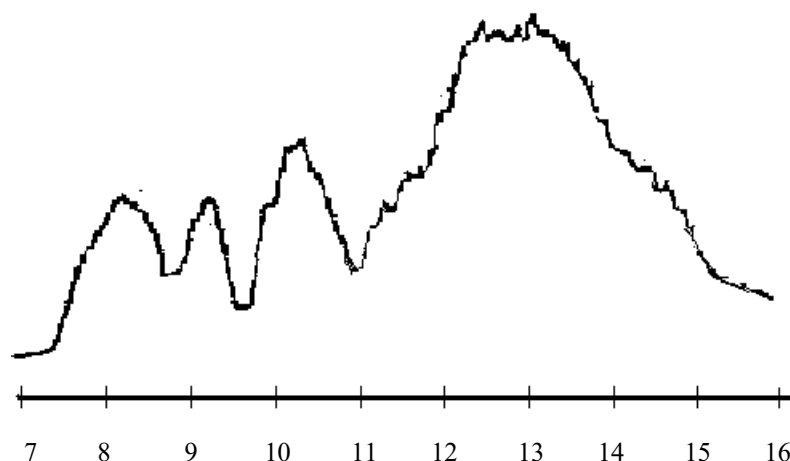


Рис. 1.13. ФЭ спектр Cu(асас)_2 полученный Китагавой [78]

В следующую интенсивную полосу с энергией 10.40 эВ кроме электронов, удаляемых с n_+ -орбиталей, дают вклад восемь электронов d орбиталей.

Совершенно другую форму имеет спектр Cu(асас)_2 , полученный Китагавой (рис. 1.13). Первая широкая полоса спектра у него лежит в области 7.40÷8.80 эВ (у других авторов она расщеплена). В первую полосу, считает Китагава, дают вклад d и π_3 электроны. Интерпретация полос спектра приведена в табл. 1.12. Согласно результатам расчета [144] первая молекулярная

орбиталь $\text{Cu}(\text{acac})_2$ является комбинацией лигандной $\pi_3(b_{1g})$ и металлической $d_{xy}(b_{1g})$ орбиталей. Вклад орбитали комплексообразователя составляет $\sim 33\%$. Спектры трифтор- и гексафторацетилацетонатов Cu (β -замещенные аналоги ацетилацетоната $\text{Cu}(\text{II})$), аналогичны спектрам $\text{Cu}(\text{acac})_2$, только все полосы сдвинуты в высокоэнергетическую область: для трифтораналогов на ~ 0.7 эВ, для гексафтораналогов ~ 1.7 эВ [79, 81]. Мы нашли только одну ссылку на экспериментально полученный спектр монотиоацетилацетоната меди - $\text{Cu}(\text{Sacac})_2$ [81]. Спектр $\text{Cu}(\text{Sacac})_2$ имеет меньшее разрешение по сравнению со спектром ацетилацетоната меди, и его полосы несколько дестабилизированы. Интерпретация полос представлена в табл. 1.12. Первую полосу Каулетти соотносит с электронами, удаленными с дестабилизированной d_{xy} орбитали, а широкую полосу с пиком 9.1 эВ – с электронами, удаленными со смешанных π_3 и p -орбиталей. Ниже, на примере других соединений будет показано, что данная интерпретация не согласуется с известными закономерностями влияния тиозамещения на верхние занятые МО β -дикетонатов.

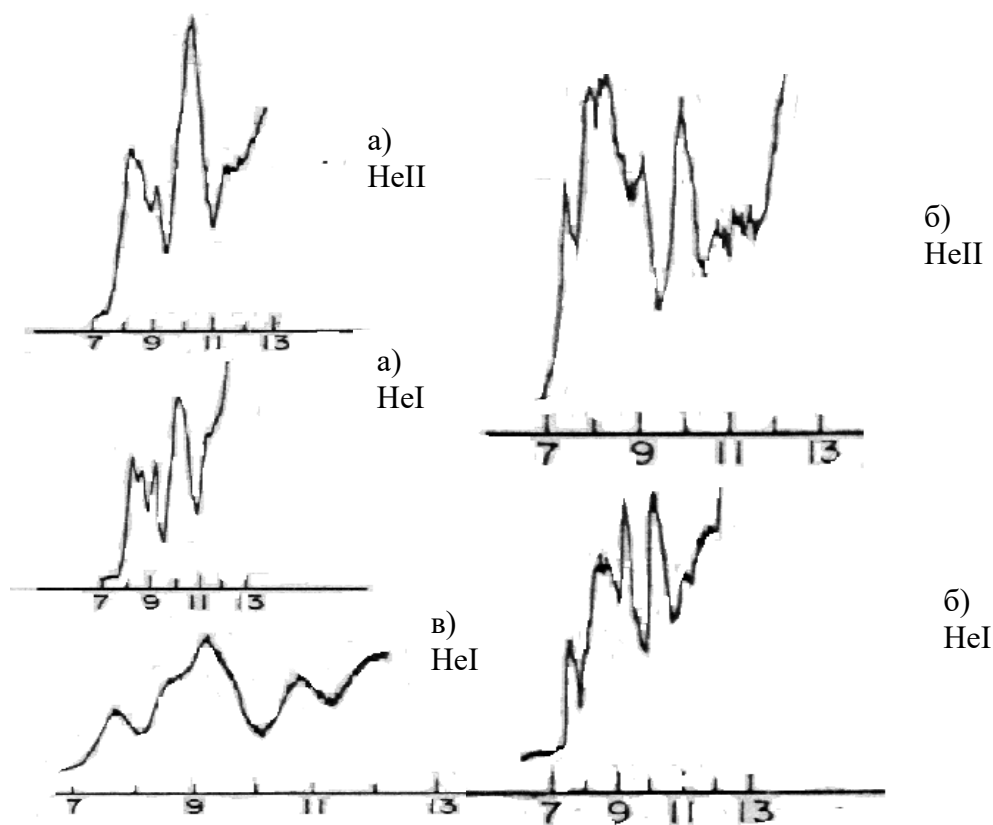


Рис. 1.14. He(I) и He(II) спектры: $\text{Cu}(\text{acac})_2$ -а); $\text{Ni}(\text{acac})_2$ -б); $\text{Cu}(\text{Sacac})_2$ -в).

Глава 2. Методика эксперимента и квантово-химического моделирования структуры комплексов и спектров

2.1. ФЭ спектрометр и методика эксперимента

2.1.1. Основы метода ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии

За четыре десятилетия, прошедших с момента получения первых фотоэлектронных спектров газов и паров [87-91], молекулярная фотоэлектронная спектроскопия превратилась в основной физический метод изучения электронной структуры химических соединений. Модернизация ФЭ спектрометров (разнесение камеры ионизации и энергоанализатора электронов), разработка специальных методик эксперимента позволили значительно увеличить количество исследуемых соединений, получить ФЭ спектры многоатомных, труднолетучих соединений (например, комплексов металлов со сложными органическими лигандами).

Метод ФЭС, основанный на явлении внешнего фотоэффекта, позволяет определить: энергии ионизации молекулярных уровней и порядок их следования, характер уровней, симметрию волновой функции, роль отдельных молекулярных орбиталей в химических связях, симметрию молекул. При отнесении полос фотоэлектронных спектров, как правило, экспериментальные данные рассматриваются в совокупности с результатами квантово-химических расчетов [59, 92, 137].

В методе фотоэлектронной спектроскопии измеряется кинетическая энергия электронов, получаемых при облучении исследуемого вещества фотонами известной энергии. Зная кинетическую энергию фотоэлектрона $E_{\text{кин}}$, можно рассчитать энергию ионизации.

$$\text{ЭИ} = h\nu - E_{\text{кин}}$$

Основываясь на принципе Борна-Оппенгеймера, волновая функция молекулы может быть представлена в виде:

$$\Phi = \Phi_{\text{эл}} \cdot \Phi_{\text{кол}} \cdot \Phi_{\text{вр}}$$

где $\varphi_{эл}$, $\varphi_{кол}$, $\varphi_{вр}$ - электронная, колебательная и вращательная волновые функции.

С учетом того, что энергия вращательного движения мала относительно двух других величин, входящих в выражение, а межъядерное расстояние r входит только в $\varphi_{эл}$ и $\varphi_{кол}$, можно сказать, что энергия ионизации определяется конечными электронным и колебательным состояниями катиона.

Согласно принципу Франка-Кондона, при ионизации переходы от молекулы к иону происходят без изменения геометрии ядерной конфигурации и неизменности их импульсов, т.е. ионизованная молекула характеризуется той же межъядерной конфигурацией, что и основное состояние молекулы. Переходы в этом случае вертикальны, в большинстве случаев мы получаем ион в возбужденном колебательном состоянии, так как потенциальная кривая (или поверхность) иона несколько сдвинута по отношению к нейтральной молекуле. Потенциал ионизации, который соответствует переходу с нулевого колебательного уровня молекулы на нулевой колебательный уровень основного электронного состояния иона, называется адиабатическим потенциалом ионизации. При переходах на верхние колебательные уровни иона появляются вертикальные потенциалы ионизации, которые мы наблюдаем в экспериментах. При ионизации многоатомных молекул можно рассматривать одномерные потенциальные кривые только для качественной оценки процессов. Могут встретиться два случая: первый - потенциальные кривые состояний нейтральной молекулы и ее катиона имеют минимумы при одинаковых равновесных расстояниях. В этом случае вертикальный и адиабатический потенциалы ионизации совпадают. Второй - минимумы кривых потенциальной энергии иона и молекулы находятся на некотором расстоянии друг от друга. В этом случае вертикальный потенциал ионизации больше адиабатического на несколько десятых электрон-вольта. Вертикальному потенциалу ионизации соответствует максимум интенсивности фотоэлектронной (ФЭ) полосы,

а адиабатическому — начало полосы, т. е. первый максимум тонкой структуры.

В приближении теоремы Купманса значения орбитальных энергий ионизации равны взятым с обратным знаком значениям энергии канонических МО, полученным квантово-химическими методами. Многочисленные исследования выполнимости теоремы Купманса при интерпретации спектров, обусловленных ионизацией валентных и внутренних уровней, показывают, что для валентных электронов теорема Купманса дает значения энергий, с удовлетворительной точностью согласующихся с экспериментальными величинами [92]. Для электронов внутренних оболочек теорема дает завышенные значения энергий из-за релаксационных эффектов. Поскольку из-за корреляционных эффектов теорема Купманса никогда не выполняется, то под ее выполнимостью для валентных уровней будем понимать совпадение последовательностей энергий ионизации с последовательностью энергий канонических многоцентровых МО [93].

Но для многих молекул и большей части комплексов металлов однозначное соответствие между энергиями канонических МО и экспериментальными ЭИ отсутствует. В реальных системах движение электронов скоррелировано таким образом, чтобы энергия отталкивания электронов была минимальна. Как показал анализ результатов, полученных методом УФЭС, ионизацию как одноэлектронный процесс можно рассматривать только если ЭИ орбиталей < 15 эВ. Для электронных уровней, лежащих глубже, ионизация может иметь существенно многоэлектронную природу, т.е. удаление одного электрона сопровождается переходом одного или нескольких электронов на более высокие уровни [140]. Перестройка электронной оболочки, вызванная вакансией в ионе на одной из ранее заполненных МО (так называемая электронная релаксация), часто приводит к существенному отличию последовательности орбитальных ЭИ от последовательности энергий МО в исходном состоянии [31, 140].

Метод фотоэлектронной спектроскопии обладает разрешающей способностью 10^{-3} эВ, а при применении молекулярных пучков газов, подвергающихся ионизации (что приводит к уменьшению расширения линии, связанной с тепловым распределением молекул по скоростям) до 10^{-4} эВ. В этом случае мы должны наблюдать не только колебательные, но и вращательные уровни, хотя в действительности даже колебательная структура часто оказывается размытой в связи с уширением линий [59].

2.1.2. Газофазный фотоэлектронный спектрометр

Развитию экспериментальной методики фотоэлектронной спектроскопии решающим образом способствовали работы Вилесова с сотр. и Тернера [87, 88]. В большинстве развитых стран выпускаются промышленные фотоэлектронные спектрометры, в нашей стране – спектрометр ЭС 3201, на базе которого были получены почти все наши ФЭ спектры, приведенные в данной работе. Электронный спектрометр ЭС 3201 предназначен для исследования структуры веществ в твердой и газовой фазе с ионизацией вакуумным ультрафиолетовым (ВУФ) излучением и служит:

- 1) для определения первых и более высоких адиабатических и вертикальных энергий ионизации,
- 2) определения колебательной структуры ионов в основном и возбужденных состояниях.

Прибор можно также использовать для анализа смесей газов и паров, идентификации и анализа компонент смесей, молекулы которых имеют различную структуру заполненных валентных орбиталей, для идентификации примесей, молекулы которых имеют меньшие значения потенциалов ионизации, чем молекулы основного вещества.

Действие прибора ЭС 3201 основано на пространственном разделении электронов, освобождаемых из исследуемого вещества под действием ваку-

умного ультрафиолетового излучения в электростатическом поле сферического конденсатора.

Разделение электронов по энергиям и их фокусировка осуществляется в условиях высокого вакуума в случае исследования газов и паров и в условиях сверхвысокого вакуума в случае исследования твердых соединений. В нашем случае исследовались соединения в газо-фазном состоянии при температуре 50 – 200°C.

При этом возникают следующие специфические трудности:

- 1) конденсация исследуемых молекул на элементах спектрометра, обуславливающая локальные и поверхностные зарядки, ведущие к уширению и смещению спектральных полос,
- 2) помехи электрического и магнитного полей нагревающего устройства анализу энергий электронов,
- 3) разложение образца и реакция с нагревателем, кюветой, материалом спектрометра,
- 4) десорбция вещества с поверхности элементов электронно-оптической системы, корпуса спектрометра,
- 5) неравновесность испарения, ведущая к флуктуациям давления, обуславливающим изменения интенсивностей и положения полос.

Для устранения этих негативных факторов применяются многочисленные модификации экспериментальной техники: так, для устранения загрязнения элементов спектрометра исследуемым веществом применяют разнесение камеры анализатора и кюветы испарения вещества, а так же применяют молекулярные пучки [95, 96]. Выбором соответствующей геометрии кюветы и нагревателя или применением двухкамерных нагревателей добиваются устранения неравномерности испарения вещества.

Устранение или ослабление вышеназванных проблем позволяет существенно расширить круг объектов, исследуемых методом ФЭС.

Одной из главных причин, ограничивающих температурный диапазон фотоэлектронной спектроскопии, является конструкция прибора, когда камера ионизации и камера анализатора находятся в одном объеме. Конденсация исследуемого вещества на элементах энергоанализатора и электронно-оптической системы приводит к ухудшению основных характеристик спектрометра. Для устранения конденсата можно применить два метода очистки:

первый - механический, заключающийся в разборке спектрометра и чистке соответствующих элементов прибора. Но данный метод неприемлем из-за сложности разборки, сборки и восстановления работоспособности спектрометра,

второй - нагрев соответствующих загрязненных элементов прибора до температур, выше температуры сублимации. В данном случае возникает проблема ограничения диапазона температурного нагревания, так как при температуре нагрева выше 300°C могут произойти необратимые изменения узлов прибора. Поэтому температура нагревания большинства фотоэлектронных спектрометров не должна превышать 200°C .

Данная проблема была решена модернизацией спектрометра путем разнесения камеры анализатора и камеры ионизации вещества в С.-Петербургском Государственном Университете (отдел фотоники).

В качестве источников монохроматического УФ-излучения обычно применяются резонансные линии благородных газов: He(I) ($h\nu = 21.22\text{ эВ}$), Ne(I) ($h\nu = 16.8\text{ эВ}$), He(II) ($h\nu = 40.8\text{ эВ}$). При работе с излучением He(II) получают энергии ионизации до 40.8 эВ , что очень важно, так как значительная часть значений ЭИ валентных уровней выше 21 эВ .

Принципиальная схема спектрометра ЭС 3201 представлена на рис.2.1

Энергоанализатор предназначен для разделения электронов по энергиям в электростатическом поле, создаваемом в полусферическом конденсаторе, обладающем фокусировкой в двух направлениях. Электростатическое поле энергоанализатора создается двумя изолированными коаксиальными по-

лусферическими электродами, имеющими радиусы кривизны 90 и 110 мм. Перед входной щелью энергоанализатора размещена электронно-оптическая система, обеспечивающая торможение (ускорение) и фокусировку исследуемых электронов. Для уменьшения влияния магнитного поля Земли на траектории движения электронов, энергоанализатор со всеми входящими в него узлами окружен пермалоевым экраном.

Ввод исследуемого нами вещества производится через систему прямого ввода пробы с помощью штока длиной 45 см, со стальной капсулой на конце. Исследуемый образец непосредственно вводится в ионизационную камеру. Источник вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения предназначен для получения пучка фотонов, используемых для возбуждения атомов и исследуемого вещества.

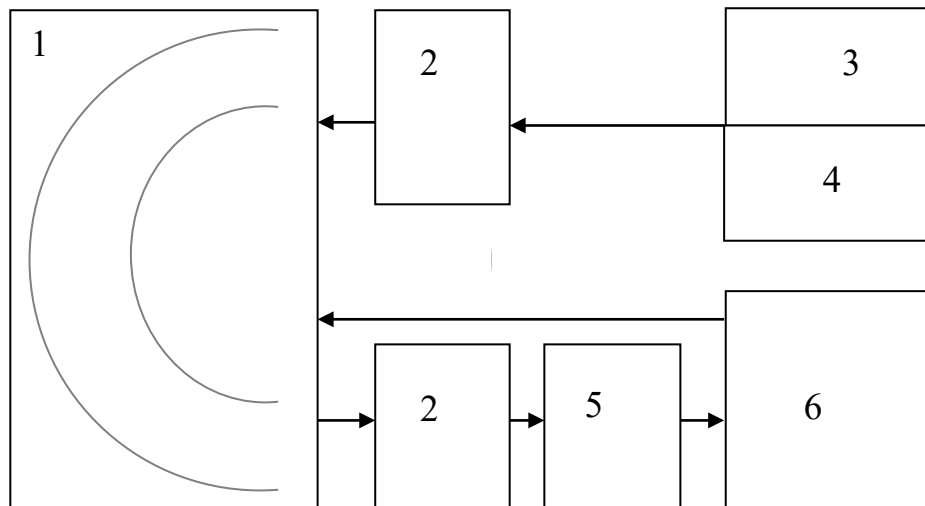


Рис.2.1. Принципиальная схема спектрометра ЭС 3201: 1 – энергоанализатор, 2 - электронно-оптическая система, 3 – источник ВУФ, 4 – система ввода пробы, 5 –умножитель, 6 – СУОИ (система управления и отображения информации).

В качестве источника ВУФ используется проточная газоразрядная лампа постоянного тока, которая в условиях тлеющего разряда при низком давлении в гелии генерирует почти монохроматическое излучение с длиной волны 584 \AA (21.22 эВ).

Система управления и отображения информации (СУОИ) в составе электронного спектрометра ЭС 3201 выполняет следующие функции:

- управление разверткой спектрометра по энергиям ионизации,
- счет и поканальное накопление импульсов тока электронного умножителя, возбуждаемого отдельными электронами, прошедшими энергоанализатор,
- обработка накопленной информации с дальнейшим выводом результатов на экране осциллографа СИ-68 и на цифровом табло блока управления отображения.

Отметим, что в процессе эксплуатации спектрометр был несколько модернизирован. Были изменены электронно–оптическая часть, умножитель, система приема и обработки информации [147, 148].

Полученные первичные спектры записывались на ЭВМ ДВК 0010 и подвергались первичной обработке (сглаживались, оцифровывались). Процессы сканирования и накопления, осуществляемые СУОИ, позволяют выполнять следующие операции:

1. Накопление спектра путем суммирования отдельных сканов или групп сканов с корректировкой шкалы энергий ионизации перед суммированием.
2. Контроль спектров в процессе измерения по системному терминалу и цифровому табло.
3. Суммирование n-спектров, измеренных через любые промежутки времени, а так же неполных, "обрубленных" спектров.
4. Математическую обработку спектров:
 - сглаживание

- дифференцирование
- интегрирование.

5. Оцифровку шкалы энергий ионизации.

Далее накопленный спектр поступает в базу данных для дальнейшей обработки.

2.1.3. Методика эксперимента

Для получения ФЭ спектра на спектрометре ЭС 3201 необходимо довести вакуум в камере энергоанализатора и в камере ионизации до $10^{-5} \sim 10^{-6}$ торр. Чтобы получить в камерах вакуум такой величины мы затрачивали примерно 2 - 3 часа времени с момента включения прибора.

Исследуемое вещество помещалось в специальную капсулу, сделанную из нержавеющей стали, навеска вещества составляла примерно 10 мг или $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$ рабочего объема капсулы, помещалось в камеру ионизации и нагревалось до температуры 50°C . Одновременно начиналось накопление спектра. В процессе накопления спектра мы постепенно увеличивали температуру нагревания вещества для того, чтобы определить оптимальную для получения спектра температуру. Оптимальной считалась температура, при которой число импульсов, фиксируемых в первой полосе накапливаемого спектра, было не меньше 100. В качестве калибровки шкалы энергий ионизации нами использовался Кг с двумя реперными полосами 14.01 эВ и 14.74 эВ. Использование такой методики обеспечивает точность определения значений ЭИ 0.05 эВ.

Время счета импульсов в одной точке спектра обычно выбиралось 0.1 с, а шаг между точками счета равнялся 10 мэВ. В результате, для одного сканирования участка спектра протяженностью 8 эВ затрачивалось около 1.5 мин. После последовательного суммирования результатов трех отдельных сканирований получался результирующий спектр, который записывался на ДВК 0010 и начиналось накопление нового спектра. После записи достаточ-

ного количества спектров производилось их суммирование с корректировкой шкал энергий. Определение достаточности накопления спектров заключается в оценке интенсивности первой полосы, она должна составлять не менее 10^3 импульсов. Такая схема накопления значительно уменьшает уширение полос спектра в связи с изменением потенциалов электронно-оптической системы и позволяет реализовать хорошее разрешение спектрометра (0.05 эВ). На рис. 2.2 представлены спектр ацетилацетоната Ni, полученный нами на спектрометре ЭС 3201, и спектр этого же соединения, опубликованный в работе [78].

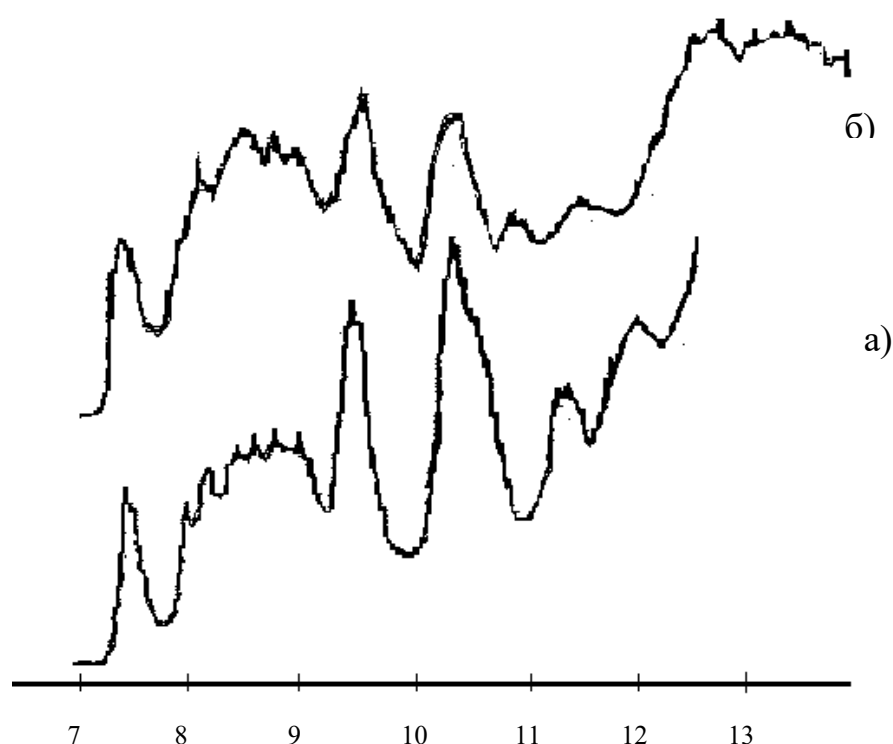


Рис. 2.2. ФЭ спектр $\text{Ni}(\text{acac})_2$: полученный на ЭС 3201-а),
полученный в работе [78]-б).

Для более точного определения параметров ФЭ спектров мы применили разложение сложных полос в спектре на гауссовы составляющие. Это позволяет точнее оценить энергии составляющих полос, их интенсивность и полуширину. Точно оценив изменение энергий полос при влиянии групп заместителей на электронную структуру комплексов, мы можем с большей достоверностью интерпретировать ФЭ спектры комплексов.

Программа, используемая нами для разложения полос спектров на гауссовы составляющие, разработана сотрудником лаб. компьютерного моделирования к.х.н. Ивановым Ю.В.

Исследованные нами β -дикетонаты Ni(II), Cu(II) и $\text{Zn}(\text{S}_2\text{acac})_2$ синтезированы и очищены стандартными методами в лаборатории неорганических и комплексных соединений ДВГУ под руководством Н. П. Шапкина. Соединения β -замещенных ацетилацетонатов Zn синтезированы и представлены для ФЭ исследований сотрудниками Marquette University (США) докторами Д.Т. Хавордом и М. Дасом. Критерием точности эксперимента служит воспроизводимость фотоэлектронных спектров, полученных при различных температурах, и идентичности некоторых измеренных нами спектров соединений и спектров этих же соединений, взятых из литературных данных.

2.2. Квантовохимические методы моделирования электронной структуры комплексов и интерпретации спектров

Проблемы интерпретации ФЭ спектров исследуемых нами соединений заключаются в сложности спектров. Большая плотность состояний, их перекрывание не дают возможности просто и однозначно интерпретировать спектр. Поэтому при интерпретации спектров плодотворным оказывается применение двух приемов, дополняющих друг друга: квантово-химические расчеты и анализ экспериментальных закономерностей. Под анализом экспериментальных закономерностей подразумевается:

1. Сопоставление закономерностей изменения спектров с ожидаемыми изменениями в электронной структуре молекул в ряду родственных соединений.
2. Сопоставление спектров исследуемого соединения и его перфторированного аналога.
3. Относительные интенсивности полос.

4. Учет зависимости интенсивностей ФЭ полос от энергии ионизирующего излучения.

5. Характерные ЭИ фрагментов.

и применение определенных приемов, в частности:

1. Учет колебательной структуры или франк-кондоновских профилей полос.

2. Расщепление состояний иона вследствие спин-орбитального или других взаимодействий.

3. Сдвиги уровней при внесении ряда заместителей.

4. Сопоставление ЭИ с расчетными энергиями МО (учет эффектов корреляции и релаксации).

Указанные приемы, за исключением последнего, носят преимущественно качественный характер.

2.2.1. Квантовохимические расчеты и интерпретация спектров

Энергию ионизации i -го электрона ЭИ_i можно найти как разность полных энергий иона E_i^+ и нейтральной молекулы E_0 :

$$\text{ЭИ}_i = E_i^+ - E_0 \quad (1)$$

В приближении замороженных орбиталей (ПЗО) считаем, что после удаления i -го электрона орбитали остаются неизменными; энергия молекулы уменьшится на энергию одноэлектронного состояния i -го электрона ϵ_i :

$$E_i^+(3) \approx E_0 - \epsilon_i$$

здесь $E_i^+(3)$ полная энергия катиона, в приближении "замороженных" орбиталей. В рамках этого приближения выполняется теорема Купманса:

$$\text{ЭИ}_i \approx -\epsilon_i$$

Расчет энергий ионизации проводят в приближении "замороженных" функций, без учета корреляции электронов и релаксации волновых функций в связи с ионизацией молекулы. Энергия релаксации:

$$\Delta E_{\text{рел}} = E_i^+(3) - E_i^+ = E_i^+(3) - E_i^+ = -\epsilon_i - \text{ЭИ}_i^{(\text{XФ})}. \quad (2)$$

Величина $\text{ЭИ}_i^{(\text{XФ})}$ определяется из формулы (1).

Одноэлектронная теория и метод молекулярных орбиталей (МО) с 60-70 годов стали основными в теории электронного строения координационных соединений переходных металлов, так как дали импульс к развитию физических методов исследования (ФЭС, РЭС, Оже-спектроскопия) [56, 66, 67].

Но одноэлектронная модель не учитывает перестройку МО, понижающую энергию системы при изменении числа электронов. Корреляционная поправка рассчитывается методами, выходящими за рамки Хартри-Фоковского приближения. В первую очередь это методы конфигурационного взаимодействия и метод функций Грина. Развитие методов КВ и функций Грина позволило выполнить расчеты электронного строения для большого числа координационных соединений переходных металлов, а так же их электронных, оптических и рентгеновских спектров. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом и подтверждают предсказания одноэлектронной теории. Несмотря на правильность, в целом, предсказаний качественной одноэлектронной теории, многоэлектронные расчеты методом КВ обнаруживают несоответствие полученного электронного строения координационных соединений переходных и редкоземельных соединений с экспериментальными данными. Причиной этого противоречия является многоэлектронный эффект релаксации. Чтобы учесть энергии корреляции и релаксации в системе, можно записать:

$$\text{ЭИ}_i = E_i^+ - E_o = E_i^{+(\text{XФ})} - E_o^{(\text{XФ})} + \Delta E_{\text{кор}} = \text{ЭИ}_i^{(\text{XФ})} + \Delta E_{\text{кор}}.$$

Где E_i^+ и E_o полные энергии катиона и молекулы, $E_i^{+(\text{XФ})}$ и $E_o^{(\text{XФ})}$ полные энергии катиона и молекулы, полученные в приближении Хартри-Фока, $\Delta E_{\text{кор}}$ - не учитываемая в расчетах разность энергий релаксации катиона и молекулы. За счет корреляции в движении электронов в ионе стабилизация уменьшается.

С другой стороны, из формулы (2) известно:

$$\Delta E_{\text{рел}} = -\epsilon_i - \text{ЭИ}_i^{(\text{XФ})}, \Delta E_{\text{рел}} < 0.$$

Подставив эти данные в выражение для нахождения ЭИ_i, получим:

$$\text{ЭИ}_i = -\varepsilon_i - \Delta E_{\text{рел}} + \Delta E_{\text{кор}}$$

Для выполнимости теоремы Купманса необходимо равенство нулю выражения $\Delta E_{\text{рел}} + \Delta E_{\text{кор}}$. Это возможно только при равенстве их абсолютных значений.

По различным литературным данным энергия корреляции электронов оценивается в 0.7 - 2 эВ [102-104]. Энергия релаксации зависит от типа орбиталей и метода расчета и изменяет значения в широких пределах [92, 105-108]. Для молекул и комплексов непереходных и переходных элементов, не содержащих локализованных на комплексообразователях d-электронов, электронная релаксация в конечном состоянии незначительна, если же комплексы содержат несколько d-электронов, то наблюдается сильная релаксация [31, 140]. Например, в комплексных соединениях никеля для орбиталей, локализованных на лигандах, энергия релаксации $E_{\text{рел}} \approx 0.25 - 0.6$ эВ, а при ионизации электронов с орбиталей, имеющих большой вклад 3d орбиталей, $E_{\text{рел}} = 8 \div 10$ эВ [109]. Чем больше вклад в молекулярную орбиталь d-орбиталей металла, тем сильнее релаксация уменьшает энергии ионизации комплексов.

Проанализировав данные для $E_{\text{рел}}$ и $\Delta E_{\text{кор}}$ можем сказать, что в соединениях, за исключением комплексных, эти энергии в значительной степени компенсируются, и теорема Купманса может выполняться с точностью 1 эВ. При ионизации электронов с валентных орбиталей, теорема Купманса дает значения энергий ионизации, практически равных экспериментальным, благодаря компенсации ошибок, но для внутренних оболочек получаются завышенные результаты из-за большой энергии релаксации электронов остова. В табл. 2.1 приведены значения энергий релаксации для различных атомных уровней.

Табл. 2.1. Энергия релаксации для оболочек атомов, эВ [59]

Атом	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
C	13.7	2.4	1.6				
O	19.3	3.6	3.2				
S	29.5	8.5	9.6				
Cl	30.7	9.3	10.4	1.8	1.4		
Mn	40.1	17.2	18.8			3.6	0.4
Ni	44.7	21.1	22.9	6.7	6.3		
Cu	48.2	23.7	25.7	7.7	7.2	5.3	0.3

Корреляция и релаксация приводят к изменению не только энергий ионизации, но и электронной структуры ионизованных состояний, уменьшая вклад основной конфигурации i^{-1} с дыркой на i уровне в многоэлектронную волновую функцию конечных состояний иона на 10 - 30%.

2.2.2. Полуэмпирические методы расчетов

Значительная часть наших соединений (ацетилацетонаты цинка и ряд их замещенных аналогов) рассчитана полуэмпирическими методами. Полуэмпирические методы строятся в предположении, что физико-химические свойства можно описать в одноэлектронном приближении МО ЛКАО ССП. Степень приближения характеризуется [111]:

1. выделением "значимого" коллектива электронов (валентные электроны, π -электроны),
2. допущениями в пренебрежении перекрывания молекулярных интегралов.

MNDO – полуэмпирический метод, впервые опубликованный Дьюаром и Тилем в 1977г. основан на приближении ПДДП (пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием) и по своей вычислительной сложности приближается к неэмпирическим методам. Сутью этого метода, разработанного применительно к молекулам с замкнутой оболочкой, является

пренебрежение дифференциальным перекрыванием только между АО, локализованными на различных центрах. Метод ПДДП является одним из группы методов НДП (нулевого дифференциального перекрывания), предложенных Поплом, Паризером и Паром [112 - 114]. Сам метод НДП состоит в следующем:

1. пренебрегают интегралами перекрывания $S_{ij} = \delta_{ij}$.
2. пренебрегают двухэлектронными интегралами, содержащими произведение $\phi_i(1) \phi_j(1)$ с $i \neq j$, что приводит к соотношениям вида:

$$\langle ij | kl \rangle = \delta_{ij} \delta_{kl} \langle ii | kk \rangle$$

превращающим четырехмерный массив интегралов в двумерный. Но элементы H_{ij} где i и j принадлежат разным атомам, считаются отличными от нуля. Уравнения Хартри-Фока-Рутана для заполненных оболочек представляются:

$$\sum_j c_{jk} (F_{ij} - \epsilon_k \delta_{ij}) = 0$$

где $F_{ij} = H_{ij} - 1/2 P_{ij} \langle ii | jj \rangle \quad i \neq j.$

Метод MNDO успешно применяется при расчете геометрии молекул, энергетических и силовых характеристик связей, расчета колебательных частот, значений валентных углов и последовательности уровней молекулярных орбиталей, а так же точнее рассчитывает стабильность соединений, содержащих двойную и тройную связь [115].

Методом MNDO исследовалась геометрическая структура и электронное строение β -дикетонатов Zn(II) и их β - и γ -замещенных аналогов в основном состоянии. Расчеты γ -хлорированных и γ -метилированных ацетилацетонатов Zn(II) проведены так же полуэмпирическими методами MNDO и PM3. Использование метода PM3 обусловлено тем, что MNDO качественно передает влияние индуктивного эффекта на энергии молекулярных орбиталей β -дикетонатов, но недооценивает эффект сопряжения π орбиталей лиганда с π системами заместителей. Оценить эффект сопряжения мы можем, проанализировав результаты, полученные методом PM3.

Недостаток точности расчетов, возникающий в результате пренебрежения большим количеством интегралов устраняется в значительной степени путем параметризации. Следует помнить, что все экспериментальные данные, по которым проводится параметризация, содержат электронную корреляцию, хотя более корректной была бы процедура параметризации метода, в которой производится вычисление корреляционных поправок. Программа MNDO позволяет проводить расчеты методом конфигурационного взаимодействия, который учитывает электронную корреляцию, и поэтому электронная корреляция учитывается дважды: в КВ расчетах и в процессе параметризации. Поэтому в КВ расчетах интерес представляют не абсолютные значения (теплоты образования, орбитальные энергии), а их относительные значения в серии сходных по структуре молекул, или например вклад конфигураций в электронное состояние [115, 116]. Расчет комплексов методом MNDO с учетом КВ в основном и ионизированном состояниях позволили нам дать оценку колебательной и электронной релаксации, оценить величины вертикальных и адиабатических переходов, вклад конфигураций в основные электронные состояния.

Несмотря на преимущества MNDO перед многими полуэмпирическими методами, ему, как и всем квантово-химическим методам присущи отдельные недостатки. Метод MNDO не позволяет получить корректное описание водородных связей, барьеров внутреннего вращения в сопряженных молекулах, что обусловлено, по-видимому, использованием приближения ПДДП, а так же содержит систематические ошибки в расчетах соединений определенных элементов. Энергии ионизации хлора и серы в MNDO завышены на 1 эВ, а энергии ионизации орбиталей атомов третьего периода с сильно выраженным s-характером, обычно завышены на 2-6 эВ, по-видимому, вследствие приближения замороженного остова [113]. Так как систематическое завышение потенциалов ионизации соединений S, Cl, и Br предсказуемо, то оно может быть откорректировано исследователем.

Ввод данных в программу MNDO осуществляется с помощью Z-матрицы, и ключевых слов, значение которых разъясняется в специальном описании программ и литературных данных.

Для соединений атома Zn(II), у которого все d оболочки заполнены, метод MNDO правильно передает энергетические характеристики, характер и природу их основных и ионизованных электронных состояний (ЭИ, последовательность орбиталей, локализацию электронной плотности, геометрические особенности).

Поскольку в методе MNDO рассматриваются только s и p-орбитали, наблюдаются неточности в результатах расчетов гипервалентных молекул. Это является следствием пренебрежения d-орбиталями (а не приближения MNDO) и ограничивает возможности метода для расчета некоторых соединений третьего и более высоких периодов [109, 115]. Поэтому для расчета бис-хелатов Ni(II) и Cu(II) с валентными d оболочками метод MNDO неприменим, как и другие полуэмпирические методы. Квантово-химические исследования β -дикетонатных комплексов Ni(II) и Cu(II) проводились методом *ab initio* с применением различных базисов.

2.2.3. Неэмпирические расчеты

Термин *ab initio* означает строгое неэмпирическое (непараметрическое) рассмотрение молекулярных орбиталей на базе основных физических и математических законов, хотя и содержат ряд допущений, облегчающих решение многоэлектронных уравнений [113]. Теория молекулярных орбиталей, как неэмпирическая, так и полуэмпирическая, включает приближение Борна - Оппенгеймера, согласно которому ядра молекулы остаются неподвижными во-время перестройки системы электронов, и которое, как правило, вносит незначительные погрешности в расчет молекул. В отличие от полуэмпирических программ, в неэмпирических предусмотрена возможность выбора раз-

личных атомных орбиталей (базисных наборов). Все современные неэмпирические программы содержат базисные наборы орбиталей гауссова типа (ОГТ). В базисных наборах каждая АО представлена несколькими гауссовыми функциями распределения электронной плотности. Для примера, наиболее простой базисный набор ОСТ-пГФ (орбиталь слэйтеровского типа, аппроксимируемая p функциями гауссова типа) означает, что каждая атомная орбиталь состоит из суммы p функций гауссова типа, а линейная комбинация коэффициентов гауссовых функций описывает поведение орбиталей слэйтеровского типа. Для увеличения точности и устранения недостатков простейших базисов используют: широкие валентно-расщепленные базисные наборы, добавление d -орбиталей для расчетов всех тяжелых атомов, а так же включают специальные диффузные s и p -орбиталей (для расчета анионов и изучения сродства к протону).

Неэмпирические расчеты координационных соединений связаны с трудностями из-за большого числа многоцентровых интегралов. Для уменьшения этой проблемы, наряду с использованием геометрического базиса, стараются учитывать симметрию молекулы, но многие молекулярные системы, представляющие интерес, не симметричны. В таких случаях используют "локальную симметрию", учитывающую доминирующее влияние ближайшего окружения, что тоже не решает этих трудностей.

При квантово-химических исследованиях комплексов переходных металлов с незаполненными d оболочками мы пользовались программным пакетом Gmoss и при расчетах использовали базис 3-21G с учетом и без учета конфигурационного взаимодействия. Расширение базисного набора не представлялось возможным из-за ограниченности машинных ресурсов. Надо отметить, что тестовые расчеты, проведенные с использованием различных базисов [113], показали незначительное улучшение результатов при изменении базисов $3-21G \rightarrow 4-21G \rightarrow 6-31G$. Расчеты основного состояния β -дикетонатов Ni(II) и Cu(II) позволили исследовать геометрию комплексов

(путем ее оптимизации), эффективные заряды атомов, локализацию электронной плотности, последовательность, симметрию и энергии канонических МО. Учет конфигурационного взаимодействия позволил оценить величину релаксационной поправки. Исследование возбужденных состояний комплексов переходных металлов с учетом конфигурационного взаимодействия позволили оценить вклады конфигураций в основные электронные состояния. При расчетах с учетом КВ использовался максимально возможный набор конфигураций, количество выбранных конфигураций ограничивалось возможностями нашей вычислительной техники (например для $\text{Ni}(\text{acac})_2$ был выбран набор из 21 занятых и 11 вакантных орбиталей в базисе 3-21G).

Для достоверной интерпретации ФЭ спектров применяют, как уже отмечалось, несколько подходов: квантово-химические методы, экспериментальные закономерности сдвигов полос и изменения их интенсивностей при влиянии заместителей на электронное строение соединений и изменения энергии источника ионизации.

Глава 3. β -Дикетонаты Zn

3.1. Электронное строение β -дикетонатов Zn в однодетерминантном приближении метода MNDO

Рассматриваемые в этой главе соединения - ацетилацетонат Zn и его тиио-, дитиио-, β - и γ -замещенные аналоги исследовались экспериментальными (ФЭ спектроскопия) и теоретическими (MNDO, PM3, AM1) методами. Нашей задачей являлось: 1) установление электронной структуры соединений, закономерностей влияния тиио- и дитииозамещения, а так же заместителей в β - и γ -положениях ацетилацетоната Zn(II), 2) на основании полученных результатов предложить интерпретацию ФЭ спектров бис- β -дикетонатов Zn. Исследуемые соединения представлены на стр. 4 (используемые обозначения).

Ацетилацетонат Zn(II) имеет тетрагональное строение в первой координатной сфере металла (точечная группа симметрии D_{2d}), его электронную структуру можно охарактеризовать следующим набором верхних занятых молекулярных орбиталей: π_3 (e), n -(e), $n_+(a_1+b_2)$, $\pi_2(a_2+b_1)$. По результатам наших расчетов методом MNDO π_3 -орбиталь локализована в основном на центральных атомах C (в γ -положении) и на атомах кислорода лигандного кольца, а орбитали n - и n_+ преимущественно локализованы на атомах O. Орбитали π_2 локализованы на атомах O и C_β атомах, причем вклад кислорода несколько больше вклада атомов карбонильных углеродов.

На начальном этапе расчетов бис-хелатов Zn(II) методом MNDO мы исследовали геометрию комплексов. Взяв исходную геометрию соединений из литературных данных и проведя процедуру оптимизации, мы получили геометрию, которую в дальнейшем использовали при исследовании электронной структуры комплексов в основном состоянии (расчеты в одноэлектронном приближении).

Расчет и анализ распределения электронной плотности на атомах хелатных циклов в $\text{Zn}(\text{acac})_2$ позволяет утверждать, что две верхние орбитали с энергиями 8.95 эВ являются вырожденными π_3 орбиталями, следующие две орбитали с энергией 10.77 эВ – вырожденным n -орбиталями. Электронная плотность π_3 орбиталей локализована преимущественно на γ -углероде, и составляет ~60%, остальная распределена на атомах кислорода и на карбонильных углеродах. Содержание электронной плотности n -орбиталей на атомах кислорода составляет ~68% (рис. 3.2). Для орбиталей $n_+(a_1)$ и $n_+(b_2)$ характерна близость энергий (табл.3.1), что обусловлено одинаковыми вкладами в одну 4s, а в другую 4p орбиталей Zn, согласно расчетам составляющими ~15%.

Табл. 3.1. Энергии МО $\text{Zn}(\text{acacX})_2$, X= Cl, Me.

Соед.		π_3	n .	n_+	π_2
$\text{Zn}(\text{acac})_2$	MNDO	8.95 8.95	10.77 10.77	12.04 12.09	13.08 13.09
	PM3	9.15 9.16	11.10 11.07	12.05 12.54	12.89 12.87
$\text{Zn}(\text{acacCl})_2$	MNDO	9.27 9.27	11.12 11.12	12.63 12.69	13.49 13.51
	PM3	8.97 8.97	11.57 11.59	12.48 12.91	13.11 13.10
$\text{Zn}(\text{acacMe})_2$	MNDO	8.74 8.84	10.75 10.79	11.99 12.11	13.13 13.15
	PM3	8.74 8.82	10.65 10.70	12.27 12.37	12.78 12.83

3.1.1. Стабилизация лигандных уровней $\text{Zn}(\text{acac})_2$, обусловленная М-Л-взаимодействием

Для нас представляет интерес расчет ковалентной стабилизации, под которой мы понимаем тот энергетический выигрыш, который возникает при взаимодействии АО металла с лигандными МО. Для этого мы рассчитали методом MNDO дианион $(\text{acac})_2^{2-}$ (геометрия которого представляется как тетрагональный комплекс $\text{Zn}(\text{acac})_2$ без центрального атома металла) и сравнили полученные результаты с расчетными данными $\text{Zn}(\text{acac})_2$ (расстояния между лигандами, а также геометрические параметры самих лигандов в обоих слу-

чаях идентичны). Для сопоставления энергетических уровней дианиона и нейтрального комплекса мы приняли эквивалентными энергии π_3 -МО. В табл. 3.2 представлены энергии ковалентной стабилизации для МО ацетилацетоната цинка по сравнению с МО дианиона $(\text{acac})^{2-}_2$. Как видим, энергия ковалентной стабилизации существенна только для двух n_+ - МО: $\Delta E_{\text{ков}} \approx 1.05$ эВ. Для более глубоких σ -орбиталей аналогичная стабилизация не превышает 0.3 эВ. Таким образом, взаимодействия лигандных n_+ -МО и орбиталей комплексообразователя и определяют в основном ковалентное связывание М-Л. Практически вырождены две π_2 -МО, локализованные на атомах лигандов (табл.3.1.). Локализация электронной плотности π_2 орбиталей на атомах кислорода почти в два раза больше, чем на атомах C_β хелатного цикла.

Табл. 3.2. Энергии стабилизации ΔE (эВ) МО при образовании комплекса $\text{Zn}(\text{acac})_2$ из $(\text{acac})^{2-}_2$ и Zn^{2+} .

МО	$\pi_3(e)$	$n(e)$	$n_+(a_1+b_2)$	$\pi_2(a_2+b_1)$
$\Delta E_{\text{ков}}$	0	0.1	1.05 1.09	0.11 0.11

3.1.2. Электронные эффекты γ -замещения

Интерес представляют закономерности изменения орбитальных энергий при замене γ -Н атома на атом Cl или группу CH_3 . У цинка все d орбитали заполнены, имеют энергию >15 эВ, поэтому верхние занятые молекулярные орбитали не имеют вклада металлических d орбиталей, и практически на 100% состоят из лигандных орбиталей. Изучение влияния γ -замещения на лигандные π - и n -уровни, на уровни d-электронов и на уровни смешанного типа оказалось информативным при фотоэлектронной спектроскопии хелатных комплексов никеля, меди, кобальта и железа [84, 116 - 119, 122, 123].

Интерес представляет исследование влияния индуктивного и мезомерного (сопряжения) эффектов на верхние МО β -дикетонатов Zn(II) . Расчеты γ -

хлорированных и метилированных ацетилацетонатов Zn(II) проведены полуэмпирическими методами MNDO и PM3. Как уже говорилось выше, метод MNDO качественно передает влияние индуктивного эффекта, но недооценивает эффект сопряжения π орбиталей лиганда с π системами заместителей. Оценить эффект сопряжения мы можем проанализировав результаты, полученные методом PM3. Результаты, полученные этими двумя методами приведены в табл. 3.1. Согласно расчетам, при замене в γ -положении хелатного кольца атома водорода на атом хлора энергия π_3 -орбиталей изменяется незначительно ~ 0.18 эВ (метод PM3), орбитали n -стабилизируются на 0.35 эВ, а n_+ - МО на 0.59 эВ, энергия π_2 орбиталей уменьшается на 0.22 эВ. Так как хлор более электроотрицателен по сравнению с атомом водорода, все молекулярные орбитали γ -Cl-замещенного ацетилацетоната цинка под влиянием индуктивного эффекта должны стабилизироваться. Индуктивный эффект уменьшает электронную плотность на атомах лигандов и увеличивает ее на атоме хлора. Действительно, электронная плотность на всех атомах хелатного цикла уменьшилась: на Zn на 0.01e, на C_β на 0.02e, на γ -углероде на 0.07e (табл.3.3). На атоме хлора электронная плотность увеличилась на 0.12e. Энергии π_3 -орбиталей, локализованных преимущественно на центральном атоме углерода, должны существенно изменяться под влиянием γ -заместителей, в действительности же изменение энергии π_3 орбиталей меньше, чем изменение энергий n - и n_+ орбиталей при влиянии этих заместителей. Незначительное изменение энергий π_3 орбиталей мы объясняем наложением на индуктивный эффект эффекта сопряжения π системы лигандов с π орбиталями заместителей. В случае хлорзамещенных данные эффекты направлены в разные стороны и компенсируют друг друга. При замене в γ -положениях атомов H на CH_3 -группы электронная плотность на центральных атомах C_γ металлоциклов увеличивается на 0.04e, на атомах кислорода и цинка изменение электронной плотности не превышает 0.01e, а на атомах C_β уменьшается на 0.01e. Перечисленные изменения заряда атомов циклов вместе с дефици-

том электронной плотности на заместителе CH_3 в $0,12e$ свидетельствуют о положительном индуктивном эффекте заместителей. В этом случае индуктивный эффект и эффект сопряжения направлены в одну сторону, и в результате их наложения дестабилизация π_3 орбиталей составляет 0.2 эВ, в то время как увеличение энергий n_- , n_+ орбиталей незначительно.

3.1.3. Эффекты замещения функциональных групп в β -положениях

При замещении одной CH_3 группы на CF_3 группу молекулярные орбитали π_3 , n_- , n_+ , π_2 стабилизируются на ~ 1 эВ (табл. 3.4), а изменения электронной плотности на атомах лигандов незначительны [64, 86]. Согласно нашим данным, электронная плотность на цинке и атомах кислорода уменьшается на $0.02 e$ (табл. 3.5). На карбонильных углеродах, взаимодействующих с группой заместителя CF_3 электронная плотность увеличивается на $0.04e$, на углеродах, взаимодействующих с CH_3 группой, ее уменьшение составляет $0.02e$, а на центральных атомах Cu уменьшение электронной плотности составляет $0.04e$. Некоторую стабилизацию верхних МО мы объясняем индуктивным эффектом, в результате которого электронная плотность с атомов лигандного кольца перераспределяется на группу заместителей. Увеличение электронной плотности на CF_3 группе составляет $0.13e$. Суммарная электронная плотность на атомах лигандного кольца при замещении одной CH_3 на CF_3 группу уменьшается $\sim 0.3e$. Но стабилизацию всех молекулярных орбиталей на одинаковые величины нельзя объяснить влиянием только индуктивного эффекта, как это предложено в [34], так как в этом случае ожидаются различные величины изменений энергий n и π орбиталей. Смещение всех орбиталей в область высоких энергий на одинаковую величину мы объясняем эффектом поля заместителей: из-за большей электроотрицательности атома F по сравнению с атомами C , происходит существенное увеличение электронной плотности на атомах фтора. CF_3 группа сильно поляризована, атомы фтора имеют отрицательный заряд, а атом углерода - положительный. В результате

электронная плотность атомов лиганда находится в электрическом поле, созданном заместителями, что приводит к стабилизации всех молекулярных орбиталей. Стабилизация молекулярных орбиталей обусловлена наложением индуктивного эффекта и эффекта поля, направленных в одну сторону. В гексафторацетилацетонатах цинка стабилизация всех МО составляет ~ 1.8 эВ.

Замещение CH_3 групп на фенильные C_6H_5 группы приводит, согласно однопредельных расчетов, к изменениям энергий верхних молекулярных орбиталей металлоциклов по сравнению с энергиями соответствующих орбиталей $\text{Zn}(\text{acac})_2$ (табл. 3.4). Наблюдаемые сдвиги уровней можно объяснить наложением индуктивного эффекта и эффекта сопряжения π -орбиталей хелатного цикла с π -орбиталями заместителей. В случае $\text{Zn}(\text{bzac})_2$ суммарный заряд атомов C_6H_5 на 0,06е выше заряда CH_3 , поэтому второй фактор способствует стабилизации уровней хелатных циклов и дестабилизирует электроны фенильной группы. Из четырех пар уровней хелатных циклов и двух верхних π -уровней C_6H_5 группы, которые можно идентифицировать в ФЭ спектрах, только для $\pi_2(a_2)$ -орбитали C_6H_5 , имеющей узел в положении замещения, индуктивный эффект не накладывается на эффект взаимодействия π уровней системы. В наших расчетах эта орбиталь стабилизировалась на 0,09 эВ относительно соответствующей орбитали бензола. Снижение электронной плотности на атомах металлоциклов относительно $\text{Zn}(\text{acac})_2$ не сопровождается стабилизацией трех пар верхних уровней (табл.3.4). Преобладание эффектов сопряжения π -систем заместителей и хелатных циклов и взаимодействия n - орбиталей с более глубокими МО C_6H_5 дестабилизирует ВЗМО π_3 на 0.20 эВ, а n - МО на 0,1-0,2 эВ. Лишь для π_2 -орбитали, имеющей более низкую энергию по сравнению с π -орбиталями фенильных групп, наблюдается понижение энергии (рис.3.1). Поскольку энергии π_3 - МО и величина расщепления энергии двух верхних π -МО весьма чувствительны к геометрическому расположению фенильных заместителей относительно ли-

гандных колец, на основании значений энергий данных МО, установленных методом фотоэлектронной спектроскопии, можно определять геометрические особенности Ph-содержащих β -дикетонатов. Расчеты $\text{Zn}(\text{bzac})_2$ и $\text{Zn}(\text{dbm})_2$, проведенные с полной оптимизацией геометрии показали, что для данных соединений характерно почти копланарное расположение фенильных групп относительно плоскости лигандного кольца, угол поворота составляет $\sim 1.2^\circ$. Из экспериментальных данных, полученных нами для данных соединений и ряда рассматриваемых ниже, также можно сделать вывод о практически копланарном расположении фенильных групп и лигандного кольца.

При замещении CH_3 групп на группу OC_2H_5 энергия π_3 орбиталей остается без изменения, орбитали n - стабилизируются на величину порядка ~ 0.4 эВ, n_+ - МО стабилизируются на 0.35 эВ. Энергия π_2 - МО уменьшается на 0.15 эВ (табл. 3.4). Стабилизация орбиталей обусловлена σ -индуктивным эффектом OC_2H_5 групп, имеющих более высокую электроотрицательность по сравнению с CH_3 группами. В результате индуктивного эффекта наблюдается «перенос» электронной плотности с атомов хелатного цикла на OC_2H_5 группы заместителей (увеличение электронной плотности составляет 0.15e) и как результат - одинаковая (~ 0.4 эВ) стабилизация всех валентных МО (π_3 , n -, n_+ , π_2). Но изменение электронной плотности на атомах циклов имеет не только различную величину, но и знак. На атомах C_β положительный заряд возрастает на 0,15e (электронная плотность уменьшилась), на двух атомах кислорода электронная плотность возрастает на 0.04e, в то время как на двух других атомах кислорода возрастание составляет 0.01e. На атомах C_γ электронная плотность уменьшается на 0.02e, а на комплексообразователе - на 0.01e. Поскольку π_3 и π_2 орбитали участвуют в сопряжении с π орбиталями OC_2H_5 -групп, в результате наложения индуктивного эффекта и эффекта взаимодействия π орбиталей лигандов с π системой групп заместителей, которые в данном случае направлены в противоположные стороны, энергия π_3 и π_2 орбиталей изменяется незначительно вследствие компенсации двух эффектов.

Табл.3.3. Эффективные заряды на атомах бис-хелатов Zn(II) (e) (MNDO)

Соедин.	Zn	O ₁ (S)	O ₂ (S)	O ₃ (S)	O ₄ (S)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _{γ1}	C _{γ2}	C _{Me(Ph)}	C _{Me(Ph)}	C _{Me(Ph)}	C _{Me(Ph)}	H _γ
Zn(mal) ₂	0.62	-0.39	-0.39	-0.40	-0.40	0.38	0.38	0.38	0.38	-0.46	-0.46	0.05	0.05	0.05	0.05	0.08
Zn(acac)₂	0.63	-0.39	-0.39	-0.39	-0.39	0.34	0.34	0.34	0.34	-0.44	-0.44	0.09	0.09	0.09	0.09	0.07
Zn(acacCl) ₂	0.64	-0.39	-0.39	-0.39	-0.39	0.36	0.36	0.36	0.36	-0.37	-0.37	0.11	0.11	0.11	0.11	-0.12
Zn(acacMe) ₂	0.63	-0.39	-0.39	-0.39	-0.39	0.35	0.35	0.35	0.35	-0.48	-0.48	0.09	0.09	0.09	0.09	0.06
Zn(Sacac) ₂	0.52	-0.38	-0.17	-0.38	-0.17	0.35	0.02	0.35	0.02	-0.33	-0.33	0.08	0.09	0.08	0.09	0.07
Zn(S ₂ acac) ₂	0.43	-0.14	-0.14	-0.14	-0.14	0.02	0.02	0.02	0.02	-0.25	-0.25	0.12	0.12	0.12	0.12	0.06
Zn(tfac) ₂	0.65	-0.37	-0.37	-0.37	-0.37	0.30	0.36	0.30	0.36	-0.40	-0.40	-0.04	0.11	-0.04	0.11	0.09
Zn(hfac) ₂	0.67	-0.34	-0.35	-0.34	-0.35	0.32	0.32	0.32	0.32	0.36	0.36	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	0.11
Zn(Stfac) ₂	0.52	-0.36	-0.09	-0.36	-0.09	0.3	0.02	0.3	0.02	-0.30	-0.30	-0.04	0.12	-0.04	0.12	0.09
Zn(bzac) ₂	0.63	-0.40	-0.41	-0.40	-0.41	0.33	0.40	0.33	0.40	-0.43	-0.43	0.09	0.03	0.09	0.03	0.07
Zn(Sbzac) ₂	0.52	-0.38	-0.20	-0.38	-0.20	0.35	0.10	0.35	0.10	-0.34	-0.34	0.08	0.06	0.08	0.06	0.06
Zn(S ₂ bzac) ₂	0.44	-0.14	-0.19	-0.14	-0.19	0.02	0.11	0.02	0.11	-0.25	-0.25	0.09	0.09	0.09	0.09	0.06
Zn(dbm) ₂	0.67	-0.42	-0.47	-0.42	-0.47	0.41	0.39	0.41	0.39	-0.38	-0.38	0.02	0.04	0.02	0.04	0.07
Zn(Sdbm) ₂	0.58	-0.41	-0.31	-0.41	-0.31	0.43	0.11	0.43	0.11	-0.28	-0.28	0.04	0.11	0.04	0.11	0.07
Zn(S ₂ dbm) ₂	0.56	-0.21	-0.33	-0.21	-0.33	0.12	0.14	0.12	0.13	-0.22	-0.22	0.06	0.10	0.06	0.10	0.07
Zn(OEtac) ₂	0.64	-0.43	-0.40	-0.43	-0.40	0.49	0.33	0.49	0.33	-0.42	-0.42	-0.06	0.09	-0.06	0.09	0.09

Табл.3.3.(продолжение) Заряды на атомах бис-хелатов Zn(II) (e) (MNDO)

Соедин.	Zn	O ₁ (S)	O ₂ (S)	O ₃ (S)	O ₄ (S)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _{γ1}	C _{γ2}	C _{Me(Ph)}	C _{Me(Ph)}	C _{Me(Ph)}	C _{Me(Ph)}	H _γ
Zn(SOEtac) ₂	0.53	-0.42	-0.162	-0.43	-0.163	0.49	0.0	0.49	0.0	-0.33	-0.29	-0.02	0.15	-0.02	0.15	0.05
Zn(OEtbzac) ₂	0.63	-0.40	-0.41	-0.40	-0.41	0.33	0.41	0.33	0.41	-0.43	-0.43	0.07	0.03	0.07	0.03	0.07
Zn(SOEtbzac) ₂	0.53	-0.38	-0.21	-0.38	-0.21	0.35	0.12	0.34	0.12	-0.34	-0.35	0.08	0.07	0.08	0.07	0.07
Zn(bzacOEt) ₂	0.65	-0.43	-0.43	-0.43	-0.43	0.50	0.40	0.50	0.40	-0.41	-0.41	-0.06	0.03	-0.06	0.03	0.08
Zn(bzacSOEt) ₂	0.49	-0.41	-0.21	-0.41	-0.21	0.51	0.10	0.51	0.10	-0.33	-0.33	-0.06	0.03	-0.06	0.03	0.08
Zn(tfOEtbzac) ₂	0.65	-0.37	-0.40	-0.37	-0.39	0.30	0.43	0.30	0.43	-0.39	-0.39	-0.06	-0.02	-0.06	-0.02	0.09
Zn(tfSOEtbzac) ₂	0.53	-0.35	-0.17	-0.35	-0.17	0.32	0.14	0.32	0.14	-0.33	-0.33	-0.06	-0.14	-0.06	-0.14	0.08
Zn(tf(MeO) ₃ bzac) ₂	0.65	-0.37	-0.39	-0.37	-0.39	0.29	0.43	0.29	0.43	-0.38	-0.38	-0.06	0.14	-0.06	0.14	0.09
Zn(tfS(MeO) ₃ bzac)	0.53	-0.36	-0.15	-0.36	-0.16	0.31	0.13	0.31	0.13	-0.33	-0.33	-0.06	0.14	-0.06	0.14	0.09
Zn(Nt) ₂	0.63	-0.39	-0.41	-0.39	-0.41	0.3	0.41	0.33	0.41	-0.43	-0.42	0.07	0.03	0.07	0.03	0.06
Zn(SNt) ₂	0.54	-0.38	-0.21	-0.38	-0.21	0.35	0.10	0.35	0.10	-0.34	-0.34	0.08	0.05	0.08	0.05	0.06

Изменения локализации электронной плотности на атомах комплексов и энергий их орбиталей при замене метильной группы на нафтильную очень схожи с закономерностями, наблюдаемыми нами при фенилировании ацетилацетоната Zn. Так, π_3 орбитали дестабилизируются на 0.19 эВ, орбитали n- на ~ 0.1 эВ, на 0.21 эВ увеличилась энергия n^+ -МО и практически неизменной осталась энергия π_2 орбиталей, увеличение энергии составляет 0.06 эВ. Изменение распределения электронной плотности на атомах хелатных циклов при замещении $\text{CH}_3 \rightarrow \text{Nt}$ подобно ее изменению при замещении $\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ph}$ (табл.3.3). Это объясняется близостью электроотрицательностей нафтильной и фенильной групп. Также незначительно сопряжение π_3 орбиталей с π системой Nt вследствие незначительной локализации π_3 орбитали на атомах C_β , к которым присоединяются концевые группы.

При усложнении заместителей в β -положении с C_6H_5 до $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)$ наблюдается существенная дестабилизация π_3 орбиталей на 0.38 эВ (по сравнению с МО $\text{Zn}(\text{acac})_2$, менее значительная дестабилизация n- и n^+ -МО, энергия увеличивается на 0.15 эВ и 0.25 эВ соответственно, энергия π_2 орбиталей практически не изменяется. Согласно расчетам фенильные орбитали в данных соединениях лежат выше π_3 орбиталей. При замещении CH_3 группы на $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2$ энергия π_3 орбиталей увеличивается на 0.23 эВ, энергии n- орбиталей увеличиваются на 0.33 эВ, а n^+ -орбиталей увеличиваются на 0.4 эВ. Орбиталь π_2 дестабилизируется на 0.16 эВ. Данные изменения энергий обусловлены наложением индуктивного эффекта и эффекта сопряжения. Проанализировав закономерности изменения энергий МО комплексов при варьировании $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)$ и $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2$ заместителей можно предположить незначительные изменения акцепторных характеристик заместителей. Это подтверждает распределение электронной плотности на атомах лигандов (табл. 3.3).

Табл. 3.4. Энергии МО β -дикетонатов Zn в однопериодном приближении (ЭИ, эВ.)

Соединения	π_3	n_-	n_+	π_2	Ph (CF ₃)
Zn(mal) ₂	9.20 9.22	11.00 11.02	12.35 12.39	13.78 13.76	
Zn(acac)₂	8.95 8.95	10.77 10.77	12.04 12.09	13.08 13.09	
Zn(Sacac) ₂	8.77 8.81	9.78 10.00	11.82 11.95	11.26 11.28	
Zn(S ₂ acac) ₂	8.88 8.88	9.78 9.78	11.07 11.13	10.83 10.87	
Zn(tfac) ₂	9.92 9.92	11.65 11.65	12.89 12.95	14.05 14.06	
Zn(Stfac) ₂	9.66 9.71	10.65 10.87	12.64 12.76	12.00 12.05	14.61 16.31
Zn(bzac) ₂ [*]	8.71 8.77	10.68 10.70	11.82 11.88	13.08 13.15	9.32 9.58 12.29 12.31
Zn(Sbzac) ₂ [*]	8.63 8.69	9.67 9.82	11.59 11.72	12.72 12.73	9.16 9.30 12.72 12.73
Zn(dbm) ₂ [*]	8.48 8.49	10.40 10.42	11.41 11.59	13.41 13.42	9.23 - 9.52 12.12 12.13
Zn(Sdbm) ₂ [*]	8.47 8.51	8.94 9.02	11.26 11.42	11.08 11.09	8.83 8.87 12.46 12.47
Zn(Oetacac) ₂	8.94 8.95	11.14 11.14	12.39 12.46	13.23 13.24	11.90 11.90 12.86 12.87
Zn(OetSac) ₂	8.51 8.53	9.25 9.28	11.69 11.79	13.80 13.82	10.70
Zn(Oetbzac) ₂	8.57 8.57	10.62 10.63	11.79 11.86	13.04 13.04	9.20 - 9.46 11.70
Zn(SOEtbzac) ₂	8.63 8.65	9.65 9.79	11.58 11.70	10.99 11.01	8.84 - 9.39
Zn(tfOEtbzac) ₂	9.74 9.75	11.37 11.39	12.52 12.64	14.35 14.36	9.19 9.82 12.05
Zn(StfOEtbzac) ₂	9.31 9.38	10.23 10.38	12.16 12.26	12.64 12.75	8.74 – 9.69 11.21 11.24
Zn(bzacOEt) ₂	8.71 8.71	11.03 11.03	12.14 12.21	14.00 14.01	9.29 - 9.56 11.84–EOt
Zn(bzacSOEt) ₂	8.61 8.65	9.71 9.94	12.70 12.71	12.73 12.74	9.13 – 9.23 12.23 12.25
Zn((MeO) ₃ bzac) ₂	8.72 8.73	10.46 10.46	11.64 11.71	12.92 12.93	8.21 - 8.36 10.89 10.94
Zn(S(MeO) ₃ bza) ₂	8.43 8.55	9.45 9.69	11.47 11.59	11.83 11.92	8.13 – 8.43 10.29 10.35
Zn(tf(MeO) ₃ bzac) ₂	9.46 9.46	11.20 11.20	12.38 12.42	14.05 14.08	8.60 - 8.72 11.31–11.89
Zn(tfS(MeO) ₃ bzac) ₂	9.22 9.25	10.14 10.27	12.11 12.22	12.34 12.39	8.51 8.53 9.03 9.04
Zn(Ntac) ₂	8.76 8.76	10.68 10.68	11.83 11.89	13.02 13.02	8.32 9.31 - 10.23
Zn(SNtac) ₂	8.69 8.71	9.62 9.77	11.60 11.72	12.01 12.03	8.26 9.04 10.13 10.13

*) Лиганд и кольца заместителей копланарны.

Влияние замещения одного атома кислорода атомом серы на энергию МО и локализацию электронной плотности на атомах рассмотренных выше бис- β -дикетонатов цинка аналогично закономерностям влияния монотиозамещения на электронную структуру ацетилацетоната Zn (см. ниже). Так, при тиозамещении β -дикетонатов цинка, энергии π_3 орбиталей не изменяются или изменяются незначительно (увеличение энергии до 0.1 эВ), верхние n -орбитали значительно дестабилизируются ~ 1 эВ, так как вклад в них дают $S3p$ -АО, а энергии n_+ орбиталей с преимущественным вкладом $O2p$ -АО практически неизменны. Из-за меньшей электроотрицательности S по сравнению с O электронная плотность в монотиозамещенных β -дикетонатах Zn уменьшается на атоме серы и перераспределяется на связанные с ним атом C_β , атомы комплексообразователя и атом C_γ (табл.3.4).

3.1.4. Эффекты тиозамещения

Замещение одного атома O на атом S (монотиозамещение) в ацетилацетонате Zn характеризуется следующими закономерностями. Незначительно, на 0.1 – 0.2 эВ увеличивается энергия π_3 - и n_+ -орбиталей, на ~ 1 эВ дестабилизируются n -орбитали, дестабилизация π_2 -орбиталей составляет, согласно расчету, 1.82 эВ (табл.3.4). Монотиозамещение приводит к неэквивалентной локализации электронной плотности n - и n_+ орбиталей на двух гетероатомах металлоциклов, в отличие от электронной плотности n - и n_+ орбиталей ацетилацетоната цинка. При тио-замещении верхние n -орбитали преимущественно локализованы на атомах серы, а нижние n_+ орбитали – на атомах кислорода. Поэтому энергии n -молекулярных орбиталей $Zn(Sacac)_2$ выше энергий n -МО $Zn(acac)_2$, а энергии n_+ МО незначительно отличаются от энергии n_+ орбиталей $Zn(acac)_2$. Электронная плотность при монотиозамещении увеличивается на цинке на 0.11e, на атоме серы уменьшается на 0.22e, на атомах кислорода изменения локализации электронной плотности, по сравнению с ее изменением на атомах серы практически не происходит (умень-

шение составляет 0.01e). Полярность связи C_{β} -S значительно ниже полярности C_{β} -O:

атом:	C	—	O	C	—	S
q:	0.35e		-0.38e	0.02e		-0.17e.

На атомах C_{γ} электронная плотность уменьшается на 0.11e (табл.3.3). Графическое изображение изменения локализации электронной плотности на атомах хелатного кольца приведено на рис.3.2.

При замене двух атомов O на атомы S (дитиоацетилацетонат цинка) молекулярные n - и n_{+} орбитали локализованы на $S3p$ -АО, аналогично n - и n_{+} - МО в $Zn(acac)_2$, но имеют более высокие энергии, при примерно одинаковом n - и n_{+} расщеплении в обоих соединениях. По сравнению с энергиями МО $Zn(acac)_2$ в дитиоацетилацетонатах цинка увеличение энергий π_3 орбиталей составляет всего 0.07 эВ, n - и n_{+} орбитали дестабилизируются на ~1 эВ, очень значительна дестабилизация π_2 орбиталей. Орбитали π_3 и n - вырождены. Электронная плотность на металле возрастает на 0.2e, на гетероатомах серы уменьшается на 0.25e, на атомах углерода в β -положениях лиганда электронная плотность увеличивается на 0.32e на каждом атоме, на атоме C_{γ} уменьшение электронной плотности составляет 0.18e (табл.3.3). Изменение заряда лиганда при тио- и дитио- замещении $Zn(acac)_2 \rightarrow Zn(Sacac)_2 \rightarrow Zn(S_2acac)_2$ составляет $-0.23e \rightarrow -0.25e \rightarrow -0.27e$.

При тиозамещении $Zn(bzac)_2$ изменение энергий МО следующее: наблюдается очень незначительная дестабилизация π_3 орбиталей, существенная дестабилизация n - орбиталей ~1 эВ, энергия n_{+} орбиталей увеличивается на 0.15÷0.25 эВ, увеличение энергии π_2 орбиталей - 0.3 эВ. Определенный интерес представляет изменение энергий фенильных орбиталей.

Заряд лиганда при тиозамещении в ряду $\text{Zn}(\text{bzac})_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{Sbzac})_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{S}_2\text{bzac})_2$ изменяется следующим образом: $-0.18e \rightarrow -0.21e \rightarrow -0.23e$ (увеличение электронной плотности). Известно, что в сравнении с CH_3 группой, C_6H_5 группа является акцептором. В то же время, согласно нашим расчетам, суммарный заряд Ph уменьшается в ряду $\text{Zn}(\text{bzac})_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{Sbzac})_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{S}_2\text{bzac})_2$ как $0.03e \rightarrow 0.07e \rightarrow 0.08e$. В результате перераспределения электронной плотности с β -заместителя на атомы лигандного кольца, орбитали C_6H_5 группы должны стабилизироваться. Глубоко лежащие Ph орбитали с энергией в области ~ 12.29 стабилизировались на 0.40 эВ (табл.3.4). Верхние орбитали β -заместителей вероятно выталкиваются вверх лигандными орбиталями.

3.2. Расчеты в приближении учета конфигурационного взаимодействия

Описанные выше представления об основных особенностях электронного строения $\text{Zn}(\text{L})_2$ основанные на расчетах, не учитывающих в явном виде процессы релаксации и электронной корреляции, согласуются с данными расчетов, учитывающих таковую (MNDO/CI). Согласно этим расчетам основные электронные состояния исследованных соединений характеризуются практически 100% однодетерминантными волновыми функциями, аналогичными описанным выше. Распределение электронной плотности в этих состояниях в конечном счете обуславливает определенные суммарные заряды на атомах и геометрию комплекса. В частности, оптимальной геометрией для симметричных хелатов является геометрия, описываемая точечной группой симметрии D_{2d} с равномерно отстоящими от Zn эквивалентными атомами (табл. 3.5).

3.2.1. Геометрия комплексов $Zn(L)_2$ (расчет MNDO/CI)

При расчете электронного строения бис-хелатов цинка (основное состояние) с учетом конфигурационного взаимодействия мы брали геометрию, полученную в одноэлектронном приближении и оптимизировали ее. Соответствующие расстояния между атомами в комплексах при учете конфигурационного взаимодействия изменяются, но величины изменения очень незначительны. Нас в основном интересовало изменение расстояний между атомами лигандного кольца при β -замещении и изменение локализации электронной плотности на атомах бис- β -дикетонатов. Применение наряду с одноэлектронными расчетами расчетов с учетом конфигурационных взаимодействий, объясняется еще тем, что если из одноэлектронных расчетов мы получаем геометрию комплексов, правильную последовательность их МО, то только расчеты с учетом КВ дают величины вертикальных и адиабатических переходов, соответствующие экспериментальным данным.

В трифторацетилацетонате Zn несколько увеличивается по сравнению с ацетилацетонатом Zn расстояние между атомом C_γ и металлом (на 0.02 Å) и уменьшается расстояние между атомами кислорода. В гексафторацетилацетонате цинка увеличение расстояний между цинком и атомами кислорода составляет 0.01 Å, а между цинком и C_γ 0.02 Å. Расстояния $O-C_\beta$ уменьшаются на 0.01 Å. Для моно-Ph-замещенных соединений геометрическое расположение атомов хелатных циклов практически идентично расположению в соответствующих незамещенных хелатах. В дибензоилметанате Zn геометрия близка к геометрии $Zn(acac)_2$, атомы кислорода незначительно приближаются к оси C_2 , а сами лиганды растягиваются вдоль этих осей вследствие отталкивания фенильных групп. Так, расстояния $Zn-O$ уменьшаются на 0.03-0.05 Å, расстояния $Zn-C_\gamma$ увеличиваются на 0.2 Å. Для дитио-хелатов характерно значительное уширение лигандов и растягивание их вдоль осей C_2 .

Табл. 3.5. Оптимальные длины связей в основном состоянии бис-хелатов цинка, рассчитанные методом MNDO/CI

Соединение	Zn- O ₁ (S)	Zn- O ₂ (S)	Zn- O ₃ (S)	Zn- O ₄ (S)	O ₁ - C ₁	O ₂ - C ₂	O ₃ - C ₃	O ₄ - C ₄	Zn- C _{γ1}	Zn- C _{γ2}	O ₁ -O ₂ O ₃ -O ₄
Zn(acac) ₂	1.96	1.96	1.96	1.96	1.28	1.28	1.28	1.28	3.29	3.29	2.79
Zn(Sacac) ₂	1.98	2.28	1.98	2.28	1.27	1.63	1.27	1.63	3.47	3.47	3.01
Zn(S ₂ acac) ₂	2.29	2.29	2.29	2.29	1.62	1.62	1.62	1.62	3.70	3.70	3.38
Zn(tfac) ₂	1.96	1.96	1.97	1.96	1.28	1.28	1.27	1.27	3.31	3.31	2.78
Zn(tfSac) ₂	2.00	2.27	2.00	2.27	1.27	1.63	1.27	1.63	3.49	3.49	3.09
Zn(hfac) ₂	1.97	1.97	1.97	1.97	1.27	1.27	1.27	1.27	3.33	3.33	2.77
Zn(bzac) ₂	1.96	1.95	1.96	1.94	1.28	1.28	1.28	1.29	3.29	3.29	2.78
Zn(Sbzac) ₂	2.00	2.27	1.98	2.24	1.27	1.64	1.27	1.64	3.49	3.46	3.07
Zn(S ₂ bzac) ₂	2.29	2.27	2.29	2.27	1.62	1.63	1.62	1.63	3.70	3.70	3.33
Zn(dbm) ₂	1.93	1.91	1.93	1.91	1.28	1.30	1.28	1.28	3.49	3.31	2.43
Zn(Sdbm) ₂	1.96	2.19	1.98	2.26	1.28	1.68	1.27	1.64	3.74	3.74	2.68
Zn(OEtac) ₂	1.97	1.94	1.97	1.96	1.29	1.3	1.27	1.28	3.3	3.31	2.81
Zn(OEtSac) ₂	2.02	2.29	2.01	2.25	1.27	1.63	1.27	1.63	3.53	3.55	3.11
Zn(OEtbzac) ₂	1.96	1.95	1.96	1.95	1.29	1.28	1.29	1.28	3.3	3.3	2.79
Zn(SOEtbzac) ₂	1.99	2.27	1.98	2.25	1.27	1.64	1.27	1.65	3.5	3.5	3.05
Zn(bzacOEt) ₂	1.97	1.93	1.98	1.94	1.28	1.29	1.28	1.29	3.31	3.32	2.78
Zn(bzacSOEt) ₂	2.94	2.22	1.94	2.22	1.27	1.63	1.27	1.63	3.30	3.30	3.18
Zn(tf(MeO) ₃ bza) ₂	1.96	1.95	1.96	1.96	1.28	1.28	1.27	1.27	3.30	3.30	2.77
Zn(Stf(MeO) ₃ bza)	1.99	2.25	1.99	2.26	1.27	1.64	1.27	1.64	3.49	3.49	3.06
Zn(tfOEtbzac) ₂	1.96	1.96	1.96	1.94	1.27	1.28	1.28	1.28	3.32	3.32	2.74
Zn(StfOEtbzac) ₂	2.00	2.26	2.00	2.26	1.26	1.64	1.26	1.64	3.50	3.50	3.06
Zn(Ntac) ₂	1.96	1.95	1.95	1.94	1.28	1.29	1.28	1.29	3.29	3.29	2.78
Zn(SNtac) ₂	1.97	2.27	2.01	2.24	1.27	1.64	1.26	1.65	3.51	3.49	3.02

Увеличение расстояния между гетероатомами составляет 0.59 Å, расстояний между комплексообразователем и серой - 0.33 Å, а расстояние Zn-C_γ увеличивается на 0.41 Å (табл.3.5).

При усложнении заместителей C₆H₅→(C₂H₅O)C₆H₄ и (CH₃O)₃C₆H₂ геометрия комплексов, как и в случае бензоилацетилацетоната, практически не изменяется. При дальнейшем замещении в этих β-дикетонатах CH₃ групп на CF₃ лиганд растягивается вдоль оси C₂: в Zn(tfOEtzbac)₂ расстояние Zn-O уменьшается на 0.03 Å, а Zn-C_γ на такую же величину увеличивается. Геометрия при монотиозамещении β-дикетонатов цинка характеризуется, как это отмечалось еще для β-дикетонов, значительной асимметрией комплексов (табл. 3.5).

3.2.2. Структура ионов β-дикетонатов Zn(II)

Нижние состояния ионов, соответствующие вертикальным переходам из основного электронного состояния молекул, характеризуются волновыми функциями с доминирующими вкладами основных дырочных конфигураций, что позволяет описывать процессы ионизации как одноэлектронные и проводить соответствующую интерпретацию ФЭ спектров. При учете конфигурационного взаимодействия нами брались семь верхних молекулярных орбиталей, три из которых вакантные и четыре занятые молекулярные орбитали. В ацетилацетонате Zn и их тио- и дитиоаналогах четыре занятые молекулярные орбитали относятся к π₃ и n- орбиталям. Орбитали, имеющие обозначения 1 и 2 соответствуют n- орбиталям, обозначенные как 3 и 4 - орбиталям π₃, 5, 6 – относятся к исходно вакантным π₄ орбиталям. В случае, когда заместителями в β-положении являются C₆H₅ группы, а также (C₂H₅O)C₆H₄ и (CH₃O)₃C₆H₂, орбитали фенилов лежат выше n- орбиталей, и 1 и 2 являются фенильными орбиталями. Вклады однодетерминантных волновых функций в волновые функции основных состояний β-дикетонатов Zn представлены в табл. 3.6.

Табл 3.6. Вклад электронных конфигураций в волновые функции нижних ионизованных состояний комплексов Zn(II) (MNDO, KB)

Соединен.	π_3^*	π_3^{**}	n^*	n^{**}
Zn(acac) ₂	0.97(4⁻)-0.17(3⁻)	0.94(3⁻) + 0.17(4⁻)	0.94 (2⁻)	
Zn(Sacac) ₂	0.89(4⁻)-0.45(3⁻)	0.74(3⁻)+0.40(4⁻)+ 0.49 (1 ⁻)	0.68(1⁻)+0.52(1⁻)+ 0.43 (3 ⁻)	0.81(2⁻)-0.48(1⁻) +0.18 (3 ⁻)
Zn(S ₂ acac) ₂	0.98(4⁻)+0.16(2⁻)	0.96(3⁻)	0.99(2⁻) - 0.15(4⁻)	0.83(1⁻)
Zn(tfacac) ₂	0.98(4⁻)	0.95(3⁻)	0.94(2⁻)	0.96(4⁻4⁺7⁺)
Zn(Stfac) ₂	0.99(1⁻)	0.97(3⁻)-0.19(1⁻)	0.97(2⁻)	0.95(1⁻)+0.19(3⁻)
	π_3^*	π_3^{**}	Ph [*]	Ph ^{**}
Zn(bzac) ₂	0.99(4⁻)	0.87(3⁻)-0.42(1⁻)	0.97(2⁻)	0.87(1⁻)+ 0.42(2 ⁻)
Zn(Sbzac) ₂	0.95(4⁻)+0.21(3⁻)	0.89(3⁻)-0.40(1⁻)	0.81(1⁻)+ 0.37(3 ⁻) + 0.31(2 ⁻)	0.92(2⁻) – 0.32(1 ⁻)
Zn(S ₂ bzac) ₂	0.99(4⁻)	0.97(3⁻)	0.97(Ph₁⁻)	0.97(Ph₂⁻) -
Zn(dbm) ₂	0.99(4⁻)	0.97(3⁻)	0.97(Ph₁⁻) -	0.97(Ph₂⁻)
Zn(Sdbm) ₂	0.97(4⁻)-0.18(2⁻)	0.98(3⁻) + 0.10(1⁻)	0.95(Ph₁⁻) -	0.97(Ph₂⁻)

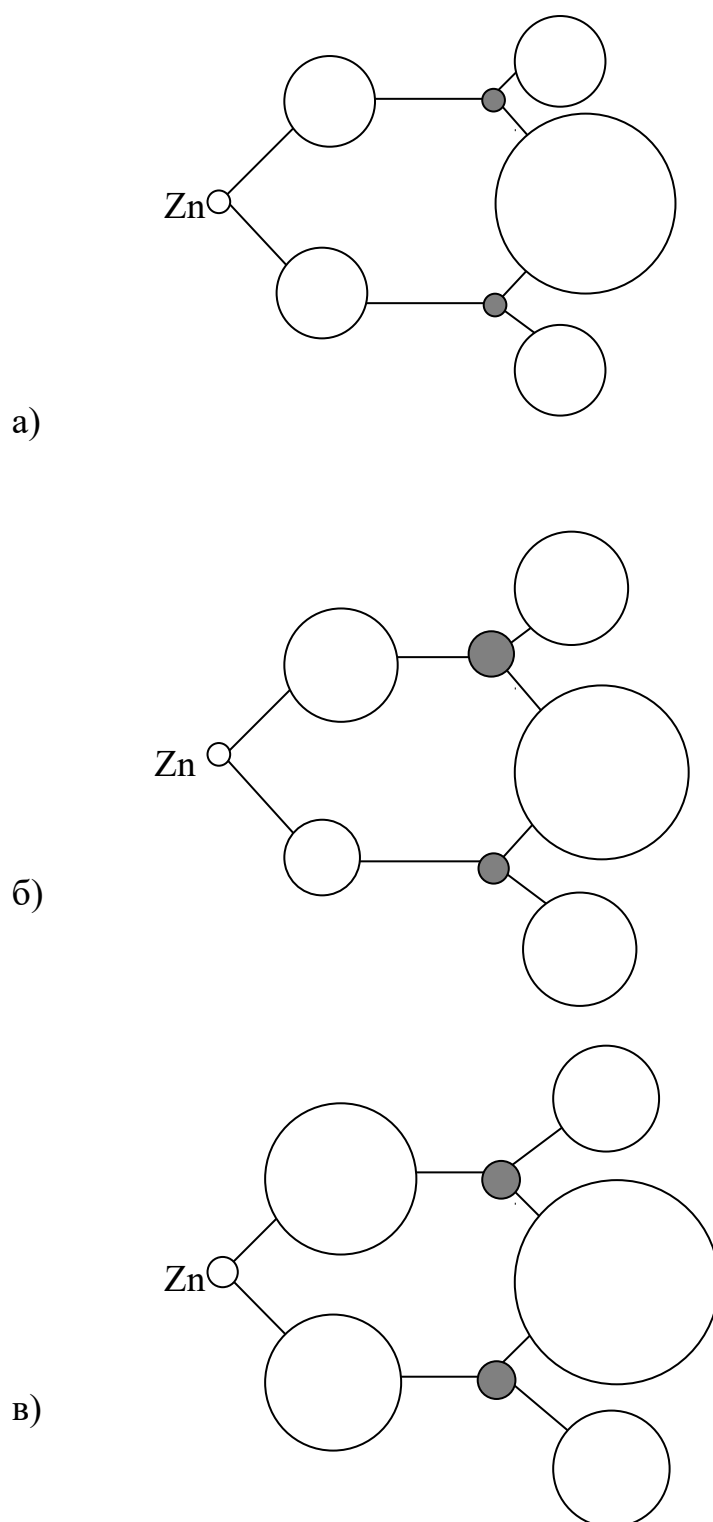


Рис.3.3. Изменение электронной плотности на атомах $[\text{Zn}(\text{L})_2]^+$

а) $\text{Zn}(\text{acac})_2^+$ основное электронное состояние, вертикальный переход.

б) $\text{Zn}(\text{tfac})_2^+$ основное электронное состояние, вертикальный переход.

в) $\text{Zn}(\text{acac})_2^+$ основное электронное состояние, адиабатический переход.

Наблюдаемые взаимодействия π_3 и n -дырочных конфигураций в тиохелатах обусловлены увеличением пространственной делокализации $S3p$ -АО по сравнению с $O2p$ -АО и значительным перекрыванием вследствие этого π_3 и n_S -орбиталей разных лигандов.

Изменение зарядов и геометрического расположения атомов при ионизации комплексов можно охарактеризовать следующими закономерностями. При вертикальном переходе в нижнее ионизованное состояние $Zn(acac)_2^+$ возрастание электронной плотности на атомах C_β составляет $0.01e$, на $0.01e$ на атоме Zn на других атомах хелатного цикла наблюдается ее уменьшение:., на $0.06e$ - на кислородах, на центральном атоме углерода C_γ уменьшение электронной плотности $\sim 0.22e$. При этом электронная плотность на соответствующих атомах двух лигандов одинакова. В $Zn(tfac)_2$ изменение электронной плотности на атомах комплекса составляет: на атомах Zn и C_γ электронная плотность уменьшается на $0.01e$ и $0.22e$ соответственно, на одном кислороде уменьшение составляет $\sim 0.08e$, на другом $O \sim 0.05e$. На атоме C_β , связанным с CF_3 группой увеличение электронной плотности составляет $0.03 e$, на C_β атоме, взаимодействующим с CH_3 группой увеличение несколько меньше $\sim 0.02e$. Суммарная электронная плотность на CF_3 группе уменьшилась на $0.08e$, а на метильной группе - на $0.06e$. При ионизации $Zn(dbm)_2$ изменения электронной плотности на атомах подобны изменениям в $Zn(acac)_2$. При соответствующем вертикальном переходе в $Zn(S_2acac)_2$ изменения локализации электронной плотности также аналогичны $Zn(acac)_2$, за исключением ее увеличения на атоме Zn на $0.05e$ (табл. 3.10). Тиозамещение приводит к повышению электронной плотности на $0.02e$ на Zn и уменьшению ее на $0.15e$ на C_γ . Полярность связей $O-C_\beta$ и $S-C_\beta$ при ионизации комплексов уменьшается по сравнению с полярностью связей в нейтральном комплексе.

атом:	C	—	O		C	—	S
q:	0.35e		-0.34e		0.02e		0.07e.

При адиабатических переходах из основного электронного состояния нейтральной молекулы в нижние ионизованные состояния комплексов (ионов) изменение распределения электронной плотности повторяется для атомов одного из лигандов при практически неизменной локализации на атомах другого (табл. 3.9). Адиабатические переходы в более высокие возбужденные состояния ионов приводят: в ацетилацетонате Zn(II) к увеличению локализации электронной плотности в первом возбужденном ионизованном состоянии на кислородах одного лиганда на $0.15e$, на $C_\beta - 0.02e$, на атоме $C_\gamma - 0.3e$, в то время как на другом лиганде она остается без изменения (табл. 3.9). В комплексе трифторацетилацетоната Zn при неизменности на металле, наблюдается делокализация электронной плотности на кислородах одного лиганда на $0.21e$ и $0.15e$, на $C_\gamma - 0.31e$, а на атомах $C_\beta - 0.01e$. На атомах второго лиганда электронная плотность практически не изменилась (в сравнении с изменениями электронной плотности на атомах первого лиганда). В Zn(dbm)_2 электронная плотность на металле осталась без изменения, при уменьшении ее локализации на кислородах на $0.09e$ и на C_γ на 0.29 , и увеличении на $0.03e$ на C_β . Тиозамещение приводит к увеличению электронной плотности на Zn на $0.03e$, на одном лиганде электронная плотность на O , S и C_β почти не изменяется, в то время как на другом лиганде наблюдается ее значительная делокализация на атомах O , S и C_γ на $0.08 e$, $0.39 e$ и $0.32 e$ соответственно (рис.3.3).

Рассчитанные методом MNDO с учетом KB, первые адиабатические ЭИ (табл.3.7), в частности $\text{ЭИ}_{\text{ад1}}$ Zn(acac)_2 близки к экспериментальным энергиям ионизации (табл. 3.12). Увеличение $\text{ЭИ}_{\text{ад1}}$ для тиозамещенного ацетилацетоната обусловлено, согласно расчетам, дестабилизацией соответствующего нижнего ионизованного состояния вследствие сильного смешивания основной ионной конфигурации с первой возбужденной (с дыркой на третьей π_3 -МО). Уменьшение такого смешивания в дитиоацетилацетонате стабилизирует нижнее ионизованное состояние и приводит к уменьшению $\text{ЭИ}_{\text{ад1}}$.

Как уже говорилось выше, рассчитанные вертикальные и адиабатические ЭИ, близки к экспериментальным значениям (табл. 3.12).

Табл.3.7. Рассчитанные методом MNDO с учетом КВ вертикальные и адиабатические энергии ионизации $Zn(L)_2$.

	π_3		n-		n+	
Соединения	ЭИ _{ад1}	ЭИ _{вер}	ЭИ _{ад2}	ЭИ _{вер}	ЭИ _{ад3}	ЭИ _{вер}
$Zn(acac)_2$	8.00	8.78	8.73	8.84	10.11	10.92
$Zn(Sacac)_2$	8.48	8.67	8.79	8.79	9.37	9.53
$Zn(S_2acac)_2$	8.34	8.71	9.15	9.34	9.76	10.00
$Zn(tfac)_2$	9.03	9.81	9.67	9.85	11.07	11.82
$Zn(Stfac)_2$	9.50	9.54	9.61	9.61	10.28	10.39
	π_3		Ph		n-	
$Zn(bza)_2$	7.99	8.68	8.71	8.82	9.08	9.44
$Zn(Sbza)_2$	8.40	8.55	8.77	8.88	9.34	9.34
$Zn(S_2bza)_2$	7.97	8.48	8.81	8.85	9.51	9.67
$Zn(dbm)_2$		9.12		9.23		10.28
$Zn(Sdbm)_2$		9.11		9.91		10.17
$Zn(S_2dbm)_2$		9.08		10.18		10.36
$Zn(SbzaOEt)_2$		8.33		8.73		9.31
$Zn(StfOEt bza)_2$		9.08		9.13		9.70
$Zn(Stfbz3OMe)_2$		8.22		8.28		8.48
$Zn(Nt)_2$		8.27		8.28		9.00
$Zn(SNt)_2$		8.17		8.19		8.71

Табл.3.8. Эффективные заряды атомов $[\text{Zn}(\text{L})_2]^+$ при вертикальных переходах (e)

	Zn	O ₁ (S)	O ₂ (S)	O ₃ (S)	O ₄ (S)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _{γ1}	C _{γ2}	C _{Me(Ph)}	C _{Me(Ph)}	C _{Me(Ph)}	C _{Me(Ph)}
Zn(acac) ₂	0.64	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	-0.22	-0.22	0.15	0.15	0.15	0.15
Zn(Sacac) ₂	0.50	-0.34	0.07	-0.34	0.07	0.35	-0.06	0.35	-0.06	-0.18	-0.18	0.15	0.17	0.15	0.17
Zn(S ₂ acac) ₂	0.38	0.11	0.11	-0.06	-0.04	-0.08	-0.07	-0.01	-0.06	-0.02	-0.23	0.17	0.17	0.17	0.17
Zn(tfac) ₂	0.66	-0.29	-0.32	-0.29	-0.32	0.27	0.34	0.27	0.34	-0.19	-0.18	0.04	0.17	0.04	0.17
Zn(Stfac) ₂	0.50	-0.30	0.10	-0.30	0.10	0.30	-0.04	0.30	-0.04	-0.16	-0.16	0.04	0.18	0.04	0.18
Zn(bzac) ₂	0.64	-0.34	-0.38	-0.34	-0.39	0.33	0.38	0.33	0.38	-0.26	-0.27	0.14	0.23	0.14	0.23
Zn(Sbzac) ₂	0.52	-0.34	-0.06	-0.34	-0.63	0.35	0.05	0.35	0.05	-0.20	-0.19	0.13	0.22	0.13	0.22
Zn(S ₂ bzac) ₂	0.41	0.02	-0.10	0.02	-0.10	-0.04	0.09	-0.04	0.09	-0.12	-0.12	0.15	0.21	0.15	0.21
Zn(dbm) ₂	0.69	-0.39	-0.45	-0.39	-0.45	0.39	0.38	0.39	0.38	-0.21	-0.22	0.16	0.27	0.16	0.27
Zn(Sdbm) ₂	0.56	-0.38	-0.09	-0.41	-0.17	0.41	0.03	0.45	0.09	-0.09	-0.25	0.18	0.21	0.18	0.21
Zn(S ₂ dbm) ₂	0.47	-0.05	-0.14	-0.14	-0.21	0.12	0.14	0.11	0.09	-0.21	-0.1	0.16	0.18	0.16	0.18
Zn(OEtacac) ₂	0.65	-0.40	-0.34	-0.39	-0.34	0.47	0.31	0.47	0.31	-0.20	-0.19	0.05	0.15	0.05	0.15
Zn(SOEtacac) ₂	0.52	-0.40	0.05	-0.40	0.05	0.49	-0.08	0.49	-0.08	-0.13	-0.13	0.13	0.15	0.13	0.15
Zn(OEtbzac) ₂	0.64	-0.35	-0.39	-0.35	-0.39	0.32	0.39	0.39	0.39	-0.30	-0.30	0.13	0.37	0.13	0.37
Zn(SOEtbzac) ₂	0.52	-0.32	-0.19	-0.19	-0.18	0.36	0.01	0.37	0.01	-0.19	-0.19	0.13	0.39	0.13	0.39
Zn(bzacOEt) ₂	0.65	-0.35	-0.40	-0.35	-0.40	0.42	0.38	0.42	0.38	-0.29	-0.29	0.10	0.24	0.10	0.24

Табл. 3.8. (продолжение) Эффективные заряды атомов $[\text{Zn}(\text{L})_2]^+$ при вертикальных переходах(е)

	Zn	O ₁ (S)	O ₂ (S)	O ₃ (S)	O ₄ (S)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _{γ1}	C _{γ2}	C _{Me(Ph)}	C _{Me(Ph)}	C _{Me(Ph)}	C _{Me(Ph)}
Zn(bzacSOEt) ₂	0.48	-0.38	-0.06	-0.38	-0.06	0.50	0.05	0.50	0.05	-0.18	-0.18	-0.30	0.21	0.30	0.21
Zn(tfOEtzbac) ₂	0.67	-0.33	-0.40	-0.33	-0.40	0.30	0.40	0.30	0.40	-0.31	-0.31	-0.01	0.41	-0.01	0.41
Zn(tfSOEtzbac) ₂	0.54	-0.32	-0.16	-0.32	-0.15	0.32	0.09	0.32	0.09	-0.26	-0.26	-0.01	0.48	-0.01	0.48
Zn(tf(MeO) ₃ bza) ₂	0.65	-0.35	-0.39	-0.35	-0.39	0.3	0.41	0.3	0.41	-0.37	-0.37	-0.02	0.50	-0.02	0.50
Zn(tfS(MeO) ₃ bza) ₂	0.54	-0.34	-0.14	-0.33	-0.13	0.32	0.10	0.31	0.07	-0.30	-0.27	-0.02	0.51	-0.02	0.51
Zn(SNt) ₂	0.54	-0.37	-0.19	-0.36	-0.20	0.36	0.07	0.36	0.07	-0.31	-0.31	0.11	0.48	0.11	0.48

Табл.3.9. Эффективные заряды атомов $\text{Zn}(\text{L})_2^+$ при адиабатических переходах (е) (MNDO)

	Zn	O ₁ (S)	O ₂ (S)	O ₃ (S)	O ₄ (S)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _{γ1}	C _{γ2}	C _{Me(Ph)}	C _{Me(Ph)}	C _{Me(Ph)}	C _{Me(Ph)}
Zn(acac) ₂	0.65	-0.24	-0.25	-0.40	-0.40	0.32	0.32	0.34	0.34	-0.12	-0.39	0.17	0.17	0.14	0.14
Zn(Sacac) ₂	0.49	-0.38	-0.14	-0.30	0.22	0.357	-0.02	0.36	-0.09	-0.32	-0.01	0.13	0.14	0.17	0.17
Zn(S ₂ acac) ₂	0.40	0.15	0.15	-0.09	-0.09	-0.11	-0.11	0.02	0.02	0.05	-0.22	0.17	0.17	0.16	0.16
Zn(tfac) ₂	0.65	-0.16	-0.22	-0.39	-0.40	0.26	0.32	0.29	0.37	-0.09	-0.33	0.09	0.20	0.03	0.15
Zn(Stfac) ₂	0.48	-0.30	0.12	-0.31	0.12	0.30	-0.04	0.30	-0.04	-0.17	-0.17	0.04	0.18	0.04	0.18
Zn(bza) ₂	0.65	-0.49	-0.41	-0.26	-0.33	0.34	0.43	0.31	0.36	-0.40	-0.12	0.12	0.10	0.16	0.27
Zn(Sbza) ₂	0.51	-0.35	-0.05	-0.32	0.02	0.35	0.06	0.35	0.05	-0.27	-0.16	0.13	0.13	0.15	0.23
Zn(S ₂ bza) ₂	0.42	-0.08	-0.14	0.12	-0.01	0.03	0.14	-0.13	0.03	-0.24	-0.01	0.14	0.14	0.15	0.24
Zn(dbm) ₂	0.67	-0.33	-0.38	-0.44	-0.45	0.38	0.37	0.41	0.40	-0.09	-0.36	0.25	0.24	0.05	0.05
Zn(Sdbm) ₂	0.53	-0.38	-0.15	-0.40	-0.19	0.40	0.09	0.44	0.10	-0.10	-0.20	-0.16	-0.12	-0.17	-0.11

Табл. 3.10. Изменение зарядов на атомах лигандов при вертикальных и адиабатических переходах (е)

		Zn	O ₁ (S)	O ₂ (S)	O ₃ (S)	O ₄ (S)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _{γ1}	C _{γ2}	C _{Me} (Ph)	C _{Me} (Ph)	C _{Me} (Ph)	C _{Me} (Ph)
Zn(acac)₂	q	0.63	-0.39	-0.39	-0.39	-0.39	0.34	0.34	0.34	0.34	-0.44	-0.44	0.09	0.09	0.09	0.09
Zn(acac) ₂ ⁺	Δq _{вер}	0.01	0.06	0.06	0.06	0.06	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	0.22	0.22	0.06	0.06	0.06	0.06
Zn(acac) ₂ ⁺	Δq _{ад}	0.02	0.15	0.14	-0.01	-0.01	-0.02	-0.32	0	0	0.32	0.05	0.08	0.08	0.05	0.05
Zn(tfac) ₂	q	0.65	-0.37	-0.37	-0.37	-0.37	0.30	0.36	0.30	0.36	-0.40	-0.40	-0.04	0.11	-0.04	0.11
Zn(tfac) ₂ ⁺	Δq _{вер}	0.01	0.08	0.05	0.08	0.05	-0.03	-0.02	-0.03	-0.02	0.21	0.22	0.08	0.06	0.8	0.06
Zn(tfac) ₂ ⁺	Δq _{ад}	0	0.21	0.15	-0.02	-0.03	-0.04	0	-0.01	0.01	0.31	0.07	0.05	0.09	0.07	0.04
Zn(bzac) ₂	q	0.63	-0.40	-0.41	-0.40	-0.41	0.33	0.40	0.33	0.40	-0.43	-0.43	0.09	0.03	0.09	0.03
Zn(bzac) ₂ ⁺	Δq _{вер}	0.01	0.06	0.03	0.06	0.02	0	-0.02	0	-0.02	0.17	0.16	0.05	0.2	0.05	0.2
Zn(bzac) ₂ ⁺	Δq _{ад}	0.02	-0.09	0	0.14	0.08	0.01	0.03	-0.02	-0.04	0.03	0.21	0.03	0.07	0.07	0.24
Zn(dbm) ₂	q	0.67	-0.42	-0.47	-0.42	-0.47	0.41	0.39	0.41	0.39	-0.38	-0.38	0.02	0.04	0.02	0.04
Zn(dbm) ₂ ⁺	Δq _{вер}	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	-0.02	-0.01	-0.02	-0.01	0.17	0.16	0.14	0.23	0.14	0.23
Zn(dbm) ₂ ⁺	Δq _{ад}	0	0.09	0.09	-0.02	0.02	-0.03	-0.02	0	0.01	0.29	0.02	0.23	0.20	0.03	0.01
Zn(Sacac) ₂	q	0.52	-0.38	-0.17	-0.38	-0.17	0.35	0.02	0.35	0.02	-0.33	-0.33	0.08	0.09	0.08	0.09
Zn(Sacac) ₂ ⁺	Δq _{вер}	-0.02	0.04	0.10	0.04	0.10	0	0.08	0	-0.08	0.15	0.15	0.07	0.08	0.07	0.08
Zn(Sacac) ₂ ⁺	Δq _{ад}	-0.03	0	0.03	0.08	0.39	0.01	-0.04	0.01	-0.11	0.01	0.32	0.05	0.05	0.09	0.08

Табл.3.10. (продолжение) Изменение зарядов на атомах лигандов при вертикальных и адиабатических переходах (е)

		Zn	O ₁ (S)	O ₂ (S)	O ₃ (S)	O ₄ (S)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _{γ1}	C _{γ2}	C _{Me} (Ph)	C _{Me} (Ph)	C _{Me} (Ph)	C _{Me} (Ph)
Zn(Sbzac) ₂	q	0.52	-0.38	-0.20	-0.38	-0.20	0.35	0.10	0.35	0.10	-0.34	-0.34	0.08	0.06	0.08	0.06
Zn(Sbzac) ₂ ⁺	Δq _{вер}	0	0.04	0.14	0.04	0.14	0	0	0	-0.05	0.14	0.15	0.05	0.16	0.05	0.16
Zn(Sbzac) ₂ ⁺	Δq _{ад}	-0.01	0.03	0.15	0.06	0.18	0	-0.04	0	-0.05	0.07	0.18	0.05	0.07	0.07	0.17
Zn(Sdbm) ₂	q	0.58	-0.41	-0.31	-0.41	-0.31	0.43	0.11	0.43	0.11	-0.28	-0.28	0.04	0.11	0.04	0.11
Zn(Sdbm) ₂ ⁺	Δq _{вер}	-0.02	0.03	0.22	0	0.14	-0.02	-0.08	0.2	-0.02	0.19	0.03	0.14	0.10	0.14	0.10
Zn(Sdbm) ₂ ⁺	Δq _{ад}	-0.05	0.03	0.16	0.01	0.12	-0.03	-0.02	0.01	-0.01	0.18	0.08	-0.20	-0.23	-0.18	-0.22
Zn(S ₂ acac) ₂	q	0.43	-0.14	-0.14	-0.14	-0.14	0.02	0.02	0.02	0.02	-0.25	-0.25	0.12	0.12	0.12	0.12
Zn(S ₂ acac) ₂ ⁺	Δq _{вер}	-0.05	0.25	0.25	0.08	0.10	-0.10	-0.09	-0.03	-0.08	0.23	0.02	0.05	0.05	0.05	0.05
Zn(S ₂ acac) ₂ ⁺	Δq _{ад}	-0.03	0.29	0.29	0.05	0.05	-0.13	-0.13	0	0	0.25	0.03	0.05	0.05	0.04	0.04

“-” – означает увеличение электронной плотности

Так, энергии ионизации, соответствующие удалению π_3 электронов, совпадают с ЭИ полос ФЭ спектров бис-хелатов Zn(II). Это обусловлено преимущественной корреляцией π_3 электронов между собой. Различие между энергией начала первой полосы (адиабатическая энергия ионизации), например спектра Zn(acac)₂ (рис. 3.4) и ее пиком (вертикальная энергия ионизации) составляет $\sim 0.5 \div 0.6$ эВ. Согласно нашим расчетам, эта величина составляет 0.77 эВ. Для второй полосы экспериментально наблюдаемого спектра Zn(acac)₂ различие между энергией начала полосы и ее пиком составляет ~ 0.3 эВ, а согласно нашим расчетам 0.1 эВ. Различия экспериментальных и теоретических ЭИ для n -электронов обусловлены неучетом в наших расчетах их взаимодействия с $n+$ электронами, которое должно быть существенным в силу их близкой пространственной локализации.

3.2.3. Геометрия [Zn(L)₂]⁺

В соответствии с перераспределением электронной плотности на атомах при ионизации комплексов происходит изменение их геометрии (табл.3.11). Так, адиабатический переход в основное ионизованное состояние Zn(acac)₂ приводит к уменьшению расстояний Zn-O в первом лиганде (на 0.06Å) и увеличению их во втором (на 0.10Å). Соответственно изменяются и расстояния O-C (- 0.03Å и + 0.02Å). Значительно увеличивается расстояние Zn...C_γ в первом и уменьшается во втором лиганде (0.20Å и 0.08Å соответственно). Комплекс Zn(Sacac)₂ характеризуется уменьшением длин связи Zn-O и Zn-S (0.02Å и 0.01Å) на одном лиганде, и увеличением на 0.01 Å и 0.02Å на другом, а так же увеличением расстояния O-S на 0.09Å. В Zn(S₂acac)₂ изменения расстояний Zn-S и S-C_β составляют + 0.13Å и - 0.03Å, а расстояний Zn...C_γ и S...S: + 0.11Å и - 0.14Å в одном лиганде. Другой лиганд уширяется относительно оси C₂, а расстояние Zn...C_γ уменьшается на 0.07Å. Аналогичные изменения в геометрии происходят при адиабатических переходах и в других соединениях (табл. 3.11).

В заключение следует отметить, что более точные энергетические характеристики изучаемых соединений могут быть рассчитаны при увеличении базиса в КВ (в данных расчетах учитывалось семь верхних МО, три из которых вакантные) и учете валентных 3d-АО Zn(II), взаимодействие которых с лигандными МО может изменить энергетические характеристики последних. Однако и проведенных расчетов MNDO/CI с выбранным нами базисом достаточно для надежной интерпретации фотоэлектронных спектров, которые представлены ниже.

Табл. 3.11. Геометрическое строение $[\text{Zn}(\text{L})_2]^+$

Соедин.	Zn- O ₁ (S)	Zn- O ₂ (S)	Zn- O ₃ (S)	Zn- O ₄ (S)	O ₁ - C ₁	O ₂ - C ₂	O ₃ - C ₃	O ₄ - C ₄	Zn- C _{γ1}	Zn- C _{γ2}	O ₁ - O ₂ (S)	O ₃ - O ₄ (S)
Zn(acac) ₂	2.06	2.06	1.90	1.90	1.25	1.25	1.30	1.30	3.49	3.18	2.805	2.81
Zn(Sacac) ₂	1.96	2.27	1.99	2.30	1.27	1.64	1.25	1.62	3.46	3.47	3.10	3.10
Zn(S ₂ acac) ₂	2.42	2.41	2.24	2.24	1.59	1.59	1.63	1.63	3.81	3.63	3.24	3.46
Zn(tfac) ₂	1.98	1.97	1.91	1.93	1.25	1.26	1.31	1.30	3.31	3.28	2.83	2.74
Zn(Stfac) ₂	2.00	2.27	2.00	2.27	1.27	1.63	1.27	1.63	3.49	3.49	3.10	3.10
Zn(bza) ₂	1.90	1.89	2.07	2.03	1.30	1.30	1.25	1.25	3.19	3.49	2.79	2.80
Zn(Sbza) ₂	1.98	2.24	1.99	2.25	1.28	1.65	1.27	1.63	3.4	3.44	3.08	3.08
Zn(S ₂ bza) ₂	2.21	2.20	2.46	2.39	1.64	1.65	1.60	1.60	3.52	3.92	3.24	3.46
Zn(dbm) ₂	1.96	1.95	1.97	1.96	1.25	1.26	1.3	1.3	3.50	3.50	2.82	2.82
Zn(Sdbm) ₂	1.91	2.12	1.91	2.12	1.28	1.70	1.28	1.70	3.60	3.60	2.74	2.74

3.3. Фотоэлектронные спектры бис- β -дикетонатов Zn

В данной главе на основании экспериментальных закономерностей и теоретических данных, полученных полуэмпирическими методами MNDO, PM3 с учетом и без учета конфигурационного взаимодействия предложена интерпретация фотоэлектронных спектров ряда тио-, дитио- и β -замещенных ацетилацетонатов Zn(II). Однодетерминантное приближение, использованное для расчетов бис-хелатов Zn, не всегда количественно верно определяет энергии верхних молекулярных орбиталей бис-хелатов Zn, но качественной картине, описывающей последовательность молекулярных орбиталей, влияние тио-, дитио- и β -замещений ацетилацетоната цинка вполне можно доверять.

Для большей точности отнесения полос в спектрах ряда рассматриваемых нами соединений наряду с данными квантово-химических расчетов и известными закономерностями влияния тио-, дитио- и β -замещения (например CF₃) на энергии ионизации, мы использовали разложение полос, имеющих сложную структуру, на гауссовы полосы, позволяющее более точно определить энергии электронных состояний и оценить влияние сложных заместителей. Так же, учитывая интегральные интенсивности и полуширину гауссовых полос, мы можем с большей точностью оценить вклад данных состояний в рассматриваемую нами полосу.

Интерпретация первых четырех полос ФЭ спектра ацетилацетоната Zn не представляет значительной сложности и их отнесение вполне однозначно. В силу симметрии комплекса D_{2d} две первые полосы, с энергиями 8.34 и 9.29 эВ соответствуют вырожденным $\pi_3(e)$ и $n(e)$ МО. Третьей полосе с двумя пиками 10.38 и 10.72 эВ соответствуют $n_+(a_1)$ и $n_+(b_2)$ орбитали. Экспериментально наблюдаемое расщепление n_+ -МО, составляющее 0.34 эВ, обусловлено, согласно расчетам, некоторым преобладанием n_+-4s взаимодействия над n_+-4p , вследствие большого различия энергий s- и p-АО. Молекулярная орбиталь $\pi_2(a_2+b_1)$ имеет энергию 11.55 эВ. Экспериментально бис-

ацетилацетонат цинка мы не исследовали, а взяли спектр из литературных данных [78] (рис. 3.4).

При тио-замещении, согласно расчетам, все орбитали дестабилизируются (величина дестабилизации n - и π_2 орбиталей значительна и превышает величину дестабилизации орбиталей n_+ и π_3 (см. выше)). Согласно нашим расчетам и известным литературным данным, замена одного атома кислорода на атом серы приводит к дестабилизации π_3 орбиталей на ~ 0.35 эВ, n -орбитали на ~ 0.9 эВ (при дитио-замещении на такую же величину дестабилизируется и n_+ -орбиталь). Мы не имеем экспериментального ФЭ спектра $\text{Zn}(\text{Sacac})_2$, однако на основании данных теоретических величин можно оценить вертикальные ЭИ для $\text{Zn}(\text{Sacac})_2$: π_3 - 8.0 эВ, n - 8.4 эВ, n_+ - 10.1 эВ, 10.5 эВ, π_2 - 11.00 эВ (табл.3.13)

При кажущейся простоте спектра дитиоацетилацетоната Zn , отнесение его полос неоднозначно. Согласно литературным данным, при дитио-замещении ацетилацетонатов некоторых переходных металлов происходит изменение геометрии (изменяется группа симметрии) комплексов (например комплексов Co(II) , а так же Zn(II)) [138, 139]). Согласно этим данным, $\text{Zn}(\text{acac})_2$ характеризуется тетрагональной структурой симметрии D_{2d} , в то время как у комплекса $\text{Zn}(\text{S}_2\text{acac})_2$ плоская структура D_{2h} . Это приводит к снятию вырождения π_3 и n -орбиталей, существующего при D_{2d} -симметрии. ФЭ спектр $\text{Zn}(\text{S}_2\text{acac})_2$ (рис.3.4) дает нам основание утверждать, что данный комплекс имеет тетраэдрическую структуру. Хотя возможно, что из-за невысокого разрешения спектров мы не можем наблюдать расщепление π_3 и n -орбиталей. Расчеты комплексов $\text{Zn}(\text{S}_2\text{acac})_2$ позволили установить, что тетрагональная структура энергетически выгоднее плоской на 10.3 ккал. Другими словами, комплекс $\text{Zn}(\text{S}_2\text{acac})_2$ имеющий симметрию D_{2d} , имеет более низкую полную энергию по сравнению с комплексом $\text{Zn}(\text{S}_2\text{acac})_2$, имеющим симметрию D_{2h} . На основании приведенных выше данных мы предполагаем, что комплекс дитиоацетилацетоната цинка имеет симметрию D_{2d} , и при расчетах

и анализе результатов рассматриваем комплекс $\text{Zn}(\text{S}_2\text{acac})_2$ тетрагональной структуры.

Три первые полосы $\text{Zn}(\text{S}_2\text{acac})_2$ (на основании влияния дитиозамещения на энергии орбиталей $\text{Zn}(\text{acac})_2$) обусловлены удалением электронов с π_3 , n_- и n_+ орбиталей, табл.3.12. Орбиталь n_+ не вырождена, и в области ~ 9.12 эВ мы должны наблюдать две полосы, соответствующие электронам, удаленным с $n_+(a_1)$ и $n_+(b_2)$ орбиталей. Однако, согласно расчетам (табл.3.4), величина расщепления между $n_+(a_1)$ и $n_+(b_2)$ орбиталями составляет 0.06 эВ, а разрешение нашего прибора не позволяет наблюдать такого порядка. Разложив полосы спектра дитиоацетилацетоната цинка на гауссовы составляющие (рис.3.5) мы можем более точно установить энергии составляющих, дающих вклад в третью полосу - расщепление между ними составляет 0.08 эВ.

Четвертая интенсивная полоса с максимумом 10.45 эВ вероятно обусловлена вкладом электронов с сильно дестабилизированных по сравнению с O-C σ -орбиталей S-C и орбиталей π_2 .

Табл.3.12. Вертикальные ЭИ бис-хелатов Zn (эВ), эксперимент

Соединен.	π_3	n_-	n_+	π_2	Ph, др.
$\text{Zn}(\text{acac})_2$ [78]	8.34	9.29	10.38 10.72	11.55	
$\text{Zn}(\text{S}_2\text{acac})_2$	7.67	8.37	9.12	10.45	10.45 - σ_{SC}
$\text{Zn}(\text{Stfac})_2$	8.75	9.45 9.90	10.80 11.25	12.25	
$\text{Zn}(\text{Sdbm})_2$	7.65	8.35	10.25 10.75	9.60	9.1 9.6
$\text{Zn}(\text{SbzacOEt})_2$	7.60	8.20 8.65	10.50		8.91 9.7
$\text{Zn}(\text{tfSOEt}bzac)_2$	8.30	9.20	10.65		9.20-Ph 10.15-OEt
$\text{Zn}(\text{tfS}(\text{MeO})_3bzac)_2$	8.20	9.12 9.5	10.20		10.40-OMe
$\text{Zn}(\text{SNtac})_2$	7.90	8.81	10.60		8.13; 8.81; 10.1;10.9- Nt

На то, что в данную полосу дает вклад σ_{S-C} орбиталь, указывает минимум в высокоэнергетической области спектра в районе ~ 13 эВ. Полосе с низкой интенсивностью при 11.10 эВ соответствуют электроны, удаленные с π_1 -МО.

Как уже говорилось выше, в силу используемых приближений наши квантово-химические расчеты только на качественном уровне передают закономерности изменения энергий МО комплексов при тио-, дитио- и β -замещении. Несмотря на это, учитывая известные экспериментальные закономерности влияния заместителей на энергии МО и данные этих квантово-химических расчетов мы можем оценить вертикальные ЭИ соединений, ФЭ спектры которых мы не получили в силу разных причин, а так же тех соединений, ФЭ спектры которых мы экспериментально исследовали (табл.3.13).

Несмотря на то, что в подавляющем большинстве исследованных нами соединений Zn группа CF_3 является одним из β -заместителей, мы не стали экспериментально исследовать трифторацетилацетонат и гексафторацетилацетонат цинка, по тем же причинам, что и $Zn(acac)_2$: данные соединения исследовались многими авторами и отнесение полос их ФЭ спектров не вызывает вопросов.

Значительные различия спектров $Zn(Stfac)_2$ и $Zn(acac)_2$ становятся понятными при учете влияния заместителей. Так, при замене одной из CH_3 -группы лиганда на CF_3 группу энергия, необходимая для удаления валентных электронов, увеличивается согласно расчетам и известным экспериментальным данным для ряда хелатов примерно на 0.9 эВ. При замене атома кислорода на атом серы должны значительно уменьшиться энергии полос, в которые дают вклад n - и π_2 -электроны, и менее значительно - π_3 и n_+ -электроны. С учетом всего этого энергия π_3 -электронов должна увеличиться на ~ 0.4 эВ, а n - на 0.2-0.4 эВ. В табл. 3.13 приведены оценочные вертикальные ЭИ $Zn(Stfac)_2$. Таким образом, первую полосу в спектре $Zn(Stfac)_2$ можно сопо-

ставить с удалением электронов π_3 - МО, вторую - n -, третью - n_+ , четвертую - π_2 .

При отнесении полос спектров β -дикетонатов, содержащих фенильные или подобные им заместители, следует учитывать, что спектры: 1) характеризуются наличием высокоинтенсивных полос заместителей, что согласуется с высокой заселенностью соответствующих МО: 2) положение данных полос определяется характером взаимодействия фенильных π -МО с π -системой хелатных циклов, а также с орбиталями заместителей в фенильных кольцах (ОМе и ОEt), что может приводить к весьма значительным изменениям спектров.

На основании закономерностей изменения энергий валентных электронов в рядах соединений с различными заместителями мы можем приблизительно оценить вертикальные ЭИ комплекса $Zn(Sdbm)_2$ (табл. 3.13).

При замещении $O \rightarrow S$, как известно, n -МО дестабилизируются по сравнению с π_3 на более значительную величину. Дестабилизация n -МО составляет ~ 0.9 эВ, а $\pi_3 \sim 0.35$ эВ. Но на π -МО, согласно расчетам, оказывают значительное влияние и β -заместители (фенильные группы). Каждая C_6H_5 группа дестабилизирует π_3 -МО на ~ 0.2 эВ (табл.3.4), и на такую же величину π_2 (хотя влияние Ph заместителей на π_2 должно быть значительнее, чем на π_3 -МО). Согласно литературным данным [86] в области ~ 9.20 эВ мы должны наблюдать высокоинтенсивную полосу, соответствующую электронам, удаленным с вырожденной $\pi(e)$ фенильной орбитали. Из спектра $Zn(Sdbm)_2$ (рис.3.4. табл.3.12) следует значительная, как и ожидалось, дестабилизация n -МО (порядка 0.9 эВ при замещении O на S) и менее значительная дестабилизация n_+ -МО.

Кроме этого, из значений ЭИ π_3 полос (табл.3.12) можно сделать вывод о сопряжении в $Zn(Sdbm)_2$ орбиталей π_3 и π_{Ph} . Величина дестабилизации π_3 -МО $Zn(Sdbm)_2$ по сравнению с π_3 -МО $Zn(Sacac)_2$ составляет ~ 0.35 эВ на каждый β -заместитель, но здесь необходимо учитывать и влияние тиозамещения.

Табл. 3.13. Оценочные энергии ионизации β - дикетонатов Zn, с учетом квантово-химических расчетов и закономерностей влияния заместителей.

Соединен.	π_3	n-	n+	π_2
Zn(acac) ₂	8.34	9.29	10.38÷ 10.72	11.55
Zn(Sacac) ₂	8.00	8.40	10.10÷10.50	11.00
Zn(S ₂ acac) ₂	7.68	8.37	9.10	10.60
Zn(tfac) ₂	9.30	10.30	11.40÷ 11.70	12.50
Zn(Stfac) ₂	8.75	9.49÷9.70	10.80÷11.25	12.25
Zn(Sdbm) ₂	7.80	8.40	10.00÷10.25	10.75
Zn(SbzacOet) ₂	7.70	8.50	9.10 - bza; 10.50-OEt+n+	
Zn(tfSEtObzac) ₂	8.50	9.20÷9.70	10.70÷11.10	9.20 – bza
Zn(tfS(MeO) ₃ bzac) ₂	8.20	9.00	10.50÷10.90	
Zn(SNtac) ₂	7.90	8.60	9.60	8.13; 8.70; 10.01;10.9-Nt

О сопряжении π_3 - π_{Ph} могут свидетельствовать и полосы с энергией 9.1 и 9.6 эВ, обусловленные удалением электронов фенильных π -МО (a_2 и b_1). Данные орбитали вырождены в бензоле [86] и расщепляются в Zn(Sdbm)₂ из-за взаимодействия π_3 - $\pi_{Ph}(b_1)$ и не взаимодействия π_L - $\pi_{Ph}(a_2)$ вследствие специфичной локализации фенильных МО. Расщепление n_+ орбиталей составляет 0.5 эВ, соответствующие энергии ионизации равны 10.25 и 10.75 эВ. Разложение следующей сложной полосы ФЭ спектра Zn(Sdbm)₂ предполагает вклад в данную полосу четырех состояний с энергиями 9.08, 9.54, 10.27 и 10.86 эВ, соответствующих на наш взгляд π_{Ph} и n_+ орбиталям (рис.3.5).

Спектр Zn(SbzacOEt)₂ несколько отличается от спектров ряда исследованных бис-хелатов Zn (рис.3.4). Оценочные вертикальные ЭИ Zn(SbzacOEt)₂ представленные в табл.3.13 учитывают квантово-химические расчеты и из-

вестные закономерности изменения энергий МО при тиозамещении и фенилировании.

Первая полоса $\text{Zn}(\text{SbzacOEt})_2$ соответствует электронам, удаленным с π_3 -МО, два плеча широкой и интенсивной второй полосы с энергиями 8.20 и 8.65 эВ возможно связаны с удалением электронов n-МО. В пользу такой интерпретации свидетельствуют относительные интенсивности данных полос в спектрах $\text{Zn}(\text{Sdbm})_2$ и $\text{Zn}(\text{SbzacOEt})$. В эту широкую, высокоинтенсивную полосу дают вклад электроны фенильных орбиталей. В интенсивную полосу 10.5 эВ вероятно дают вклад не только электроны, ионизованные с орбиталей OEt-групп, но и удаленные с n-МО (табл. 3.12). В пользу такой интерпретации полос свидетельствует разложение полос ФЭ спектра: так, во вторую сложную полосу дают вклад четыре состояния с энергиями 8.2, 8.66, 8.93 и 9.2 эВ, а третья высокоинтенсивная полоса имеет вклад состояний с энергиями 10.32 и 10.74 эВ (рис.3.5).

$\text{Zn}(\text{tfSOEtbzac})_2$. Выше мы уже обсуждали влияние $\text{O} \rightarrow \text{S}$ и CF_3 , C_6H_5 β -заместителей на электронную структуру и структуру их ФЭ-спектров. Предполагаемые $\text{ЭИ}_{\text{вер}}$ $\text{Zn}(\text{tfSOEtbzac})_2$ приведены в табл. 3.14. Для орбиталей фенильной группы имеет место значительное расщепление МО a_2 и b_1 , обусловленное взаимодействием C_6H_5 групп с их этоксизаместителями (OC_2H_5 группами) [145]. Дополнительный вклад в расщепления должно давать и взаимодействие данных заместителей с хелатным циклом. В первую широкую полосу дают вклад электроны, удаленные с b_1 -МО фенила и π_3 орбиталей.

Вторая полоса обусловлена электронами с n-орбиталей и фенильной орбитали a_2 . На то, что электроны фенильных орбиталей дают вклад в обе полосы, указывает одинаковая высокая интенсивность первой и второй полос. В третью полосу с энергией 10.15 эВ возможно дают вклад дестабилизированные орбитали этоксизаместителей, дестабилизация которых объясняется эффектом сопряжения с π орбиталями Ph групп, а в полосу с энергией 10.65 эВ электроны, удаленные с n-МО.

Спектр $\text{Zn}(\text{tfS}(\text{MeO})_3\text{bzac})_2$ представляет собой две широкие, сложные, интенсивные полосы с максимумами 8.46 и 10.30 эВ. Влияние на орбитали C_6H_5 группы с одной стороны π -системы хелатного кольца, а с другой - трех электроотрицательных метокси-групп приводят к расщеплению МО b_1 и a_2 фенильного кольца, но величина расщепления незначительна по сравнению с расщеплением в $\text{Zn}(\text{tfSOEtbzac})_2$ [145].

Первая полоса $\text{Zn}(\text{tfS}(\text{MeO})_3\text{bzac})_2$ обусловлена электронами, удаленными с π_3 , n_- - МО и фенильной орбитали b_1 , вторая, с максимумом 10.30 эВ, обусловлена электронами, удаленными с n_+ , π_2 - МО и фенильной a_2 орбитали (табл.3.12). Согласно литературным данным, в эту полосу дают вклад так же орбитали трех (OMe)-групп [86]. Из-за перекрывания полос заместителей и хелатных циклов точные значения энергий ионизации электронов непосредственно из ФЭ спектра мы найти не можем. Ниже приведены энергии составляющих двух сложных полос спектра $\text{Zn}(\text{tfS}(\text{MeO})_3\text{bzac})_2$ (рис. 3.5):

Сост.	I	II	III	IV	V	VI	VII
ЭВ	7.99	8.27	9.07	9.22	9.41	10.32	10.87

$\text{Zn}(\text{SNtac})_2$. К сожалению, в спектре $\text{Zn}(\text{SNtac})_2$ как и в спектрах $\text{Zn}(\text{tfSOEtbzac})_2$ и $\text{Zn}(\text{tfS}(\text{MeO})_3\text{bzac})_2$, из-за перекрывания полос заместителей и хелатных циклов, мы не можем точно установить с положение последних.

Из-за доминирующей структуры заместителей в спектре $\text{Zn}(\text{SNtac})_2$ наряду с нафтильными можно установить положения лишь полос n_- и n_+ электронов, положения полос π_3 и π_2 электронов мы можем только оценить.

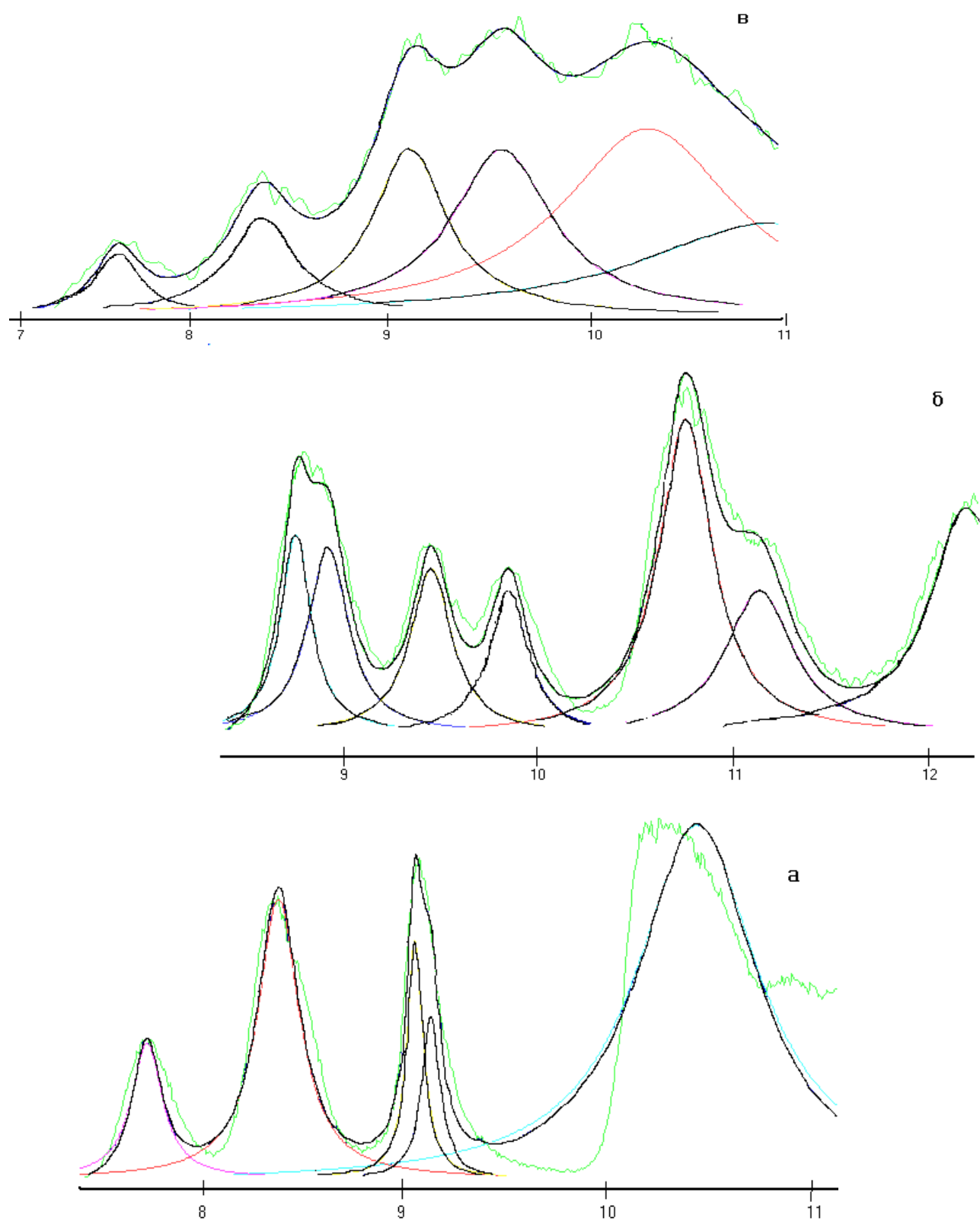


Рис. 3.5. Разложение ФЭ спектров бис-хелатов $\text{Zn}(\text{II})$: $\text{Zn}(\text{S}_2\text{acac})_2$ – а); $\text{Zn}(\text{Stfacac})_2$ – б); $\text{Zn}(\text{Sdbm})_2$ – в);

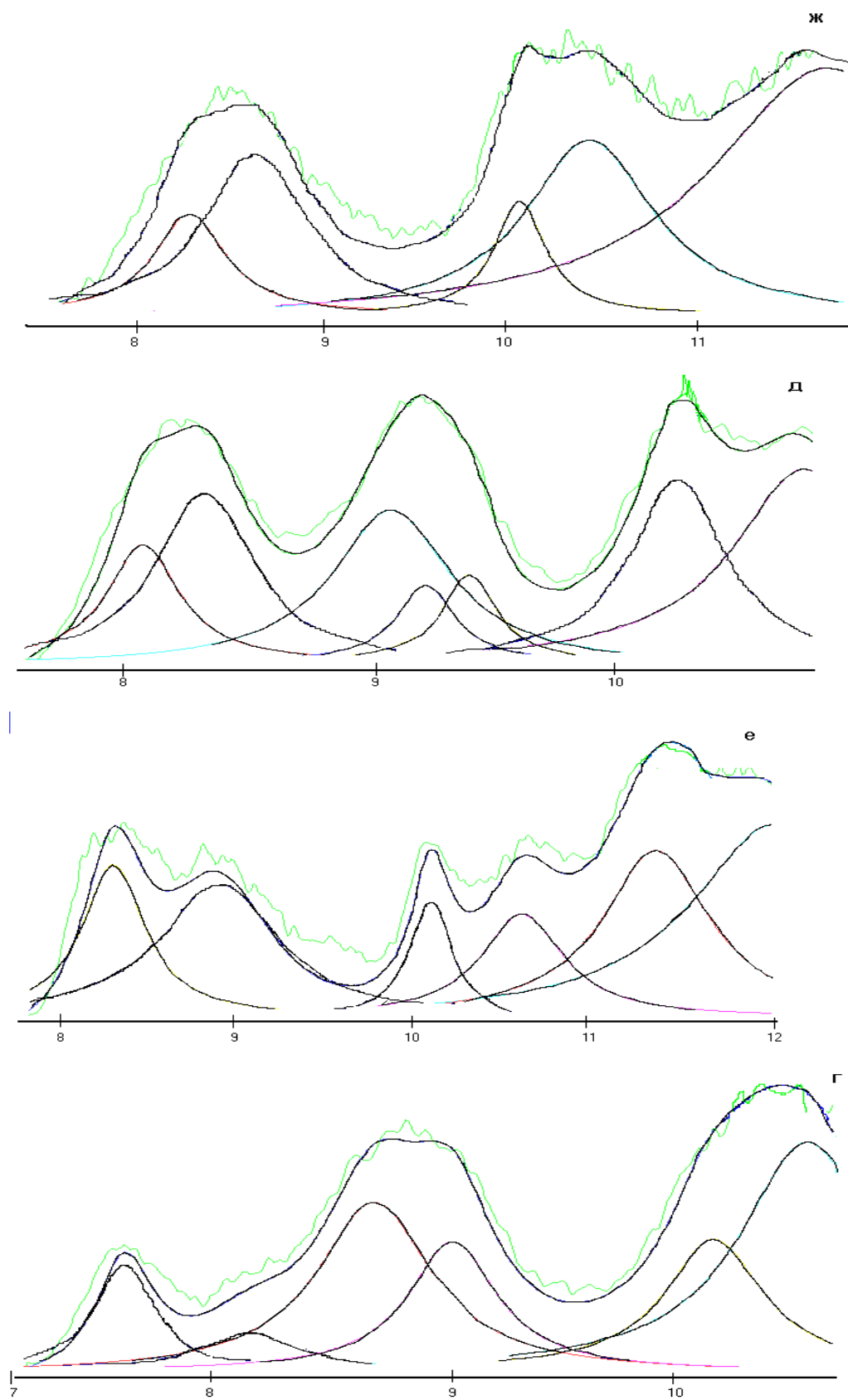


Рис.3.5. Разложение ФЭ спектров бис-хелатов Zn(II): Zn(SbzacOEt)₂- г); Zn(tfSOEtbzac)₂- д); Zn(tfS (MeO)₃bzac)₂- е); Zn(SNtac)₂- ж).

Энергии ионизации нафталина равны 8.13, 8.81, 10.1 и 10.9 эВ [86]. Первая широкая полоса спектра $\text{Zn}(\text{SNtac})_2$ раскладывается на три составляющие с энергиями 8.11, 8.44 и 8.78 эВ, энергии составляющих широкой второй полосы - 9.97, 10.29, 10.65 эВ (рис.3.5). На основании разложения полос спектра, а также известных значений энергии ионизации нафталина, мы предполагаем, что в первую полосу дают вклад электроны, удаленные с π_3 и n - МО и электроны, удаленные с орбиталей нафталина, а во-вторую - кроме электронов β -заместителей, π_2 и возможно n_+ электроны. (табл. 3.12).

Результаты исследования ФЭ спектров и электронной структуры β -дикетонатов Zn:

1. Измерены газофазные He(I)-фотоэлектронные спектры бис-хелатов цинка, определены их вертикальные энергии ионизации.
2. Методами квантовой химии (MNDO, PM3) показано, что:
 - в области ЭИ 8.1 - 9.8 эВ структура спектров фенилзамещенных комплексов ацетилацетоната цинка в значительной мере определяется ионизацией фенильных орбиталей;
 - наблюдаемая в ряду соединений $\text{Zn}(\text{acac})_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{Sacac})_2$ значительная дестабилизация n -орбиталей (на 0,7 эВ) и π_2 -МО связана с их преимущественной локализацией в последнем соединении на атоме серы, а неизменность энергии n_+ -МО – локализацией на кислороде. В дитиозамещенных, как и кислородных аналогах n - и n_+ -орбитали делокализованы.
 - ковалентное связывание M-L в значительной мере обусловлено взаимодействием лигандных n_+ -МО и орбиталей комплексообразователя. Для $\text{Zn}(\text{acac})_2$ $E_{\text{ков}} \approx 1.05$ эВ. При тиозамещении орбитальная природа ковалентной связи изменяется незначительно.
 - изменения энергий МО при варьировании заместителей в β -положениях лигандного кольца ($R_\beta = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5\text{OPh}, (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Ph}$) обусловлены наложением индуктивного и мезомерного эффектов (сопряжением π си-

стем хелатного кольца и заместителей), а уменьшение энергий всех уровней на 1 эВ при замещении группы $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CF}_3$ группой - в основном «эффектом поля»;

- нижние ионизованные состояния комплексов цинка характеризуются волновыми функциями с практически 100% вкладом соответствующих однодетерминантных волновых функций.

3. Наблюдаемые ионные состояния можно сопоставить с соответствующими однодырочным состояниям, возникающим при удалении электронов с валентных π_3 , n -, n_+ и π_2 – МО.

4. Установлены закономерности изменения геометрических и электронных характеристик при ионизации.

5. На основании расчетных данных и экспериментально известных закономерностей изменения ЭИ рядом заместителей в β -положении, а так же тио- и дитиозамещении предложена интерпретация ФЭ спектров бисхелатов цинка.

Глава 4. Электронная структура и фотоэлектронные спектры β -дикетонатов Ni(II) и Cu(II)

Данная глава посвящена исследованию ацетилацетонатов Ni(II) и Cu(II), их β - ($R = CF_3$), γ -замещенных ($R = Cl, CH_3$), а так же тиио-замещенных аналогов. При исследованиях электронной структуры комплексов (природы орбиталей, основных и ионизованных состояний комплексов, локализации электронной плотности, вертикальных энергий ионизации) и закономерностей влияния на электронную структуру β - и γ -заместителей и замещения $O \rightarrow S$, а так же интерпретации ФЭ спектров мы использовали неэмпирические методы квантово-химических расчетов.

Причины, вызвавшие столь пристальное изучение бис-хелатов Ni(II) и Cu(II) детально обсуждались в первой главе.

С учетом результатов квантово-химических расчетов и известных экспериментальных закономерностей влияния данных заместителей на бис-хелаты переходных металлов (например, влияние γ -заместителей на энергии ионизации бис- β -дикетонатов Co, Rh, Fe, Ru подробно исследовалось в [118-120, 123, 126]), мы предложили собственную интерпретацию ФЭ спектров бис-хелатов Ni(II) и Cu(II).

4.1. Электронная структура и фотоэлектронные спектры

β -дикетонатов Ni (II)

Ацетилацетонаты Ni и Cu имеют симметрию D_{2h} , и их электронная структура характеризуется совокупностью канонических МО, представляющих собой комбинацию соответствующих по симметрии АО металла и лигандных орбиталей. В нашем случае:

симметрия АО комплексообразователя - $s(a_g), p_x(b_{3u}), p_y(b_{2u}), p_z(b_{1u}), d_{xy}(b_{1g}), d_{xz}(b_{2g}), d_{yz}(b_{3g}), d_{z^2}(a_g), d_{x^2-y^2}(a_g)$;

групповых орбиталей лиганда - $\pi_3(b_{3g}+b_{2u}), n_-(b_{3u}+b_{2g}), n_+(a_g+b_{1u}), \pi_2(b_{1g}+a_u)$.

Направление координатных осей выбрано так, что комплекс лежит в плоскости xz , ось y перпендикулярна плоскости комплекса, а ось z является длинной осью симметрии комплекса. Положение и состав канонических орбиталей в конечном счете определяется степенью смешивания лигандных орбиталей и АО комплексообразователя.

4.1.1. Электронная структура β -дикетонатов Ni (II)

Для расчетов бис- β -дикетонатов Ni(II) геометрия комплексов первоначально бралась из литературных данных, после чего включалась процедура оптимизации геометрии. Расчеты проводились неэмпирическим методом *ab initio* с использованием базиса 3-21G.

Проанализировав расчетные данные бис-хелатов Ni(II) мы установили, что в отличие от МО ацетилацетоната Zn (электронная структура которого характеризовалась набором π_3 (e), $n(e)$, $n_+(a_1+b_2)$, $\pi_2(a_2+b_1)$ - ВЗМО), между лигандными МО соединений Ni(II), имеющими последовательность: $\pi_3(b_{3g}, b_{2u})$, $n(b_{3u}, b_{2g})$, $n_+(b_{1u}, a_g)$, $\pi_2(a_u, b_{1g})$ лежат d -орбитали металла, а сами МО лиганда имеют существенный вклад d -АО металла соответствующей симметрии. Так, согласно расчетам ацетилацетоната никеля (табл. 4.1), в орбиталь $\pi_3(b_{3g})$ вклад d_{zy} орбитали Ni составляет $\sim 15\%$, а в $n_+(a_g)$ орбиталь вклад $d_{x^2-y^2}$ орбитали металла составляет около 20% . Расщепление энергий двух π_3 орбиталей составляет 0.34 эВ, величина расщепления между n -орбиталями ~ 0.25 эВ. Орбиталь с преимущественным вкладом $d(a_g)$ -АО согласно расчетам лежит между кислородными n - и n_+ -МО, энергия орбитали $d(b_{3g})$ - несколько выше энергии $\pi_2(a_u)$ орбитали, остальные d орбитали металла лежат в области 14 - 16 эВ (табл. 4.1). Расчеты показали, что $n(b_{2g})$ МО не имеет вклада соответствующей по симметрии d орбитали, так как $d(b_{2g})$ орбиталь в бис-хелатах Ni(II) не занята.

Согласно литературным данным γ -Cl-замещение β -дикетонатов переходных металлов стабилизирует их лигандные МО (причем n -, $n+$ и π_2 орбитали стабилизируются сильнее π_3 орбиталей). При замещении H в γ -положении на метильную группу (CH_3) все лигандные МО дестабилизируются, причем π_3 орбиталь дестабилизируется значительно сильнее других МО [118-120, 123, 126].

Анализ расчетных данных показывает нам, что замещение атома H на атом Cl в γ -положении ацетилацетоната Ni стабилизирует кислородные n орбитали на 0.5 эВ в результате перераспределения электронной плотности с атомов лигандов на более электроотрицательный, по сравнению с атомом H, атом Cl. Так, электронная плотность на атоме металла уменьшилась на 0.03e, на атомах кислорода хелатного цикла - на 0.01e, а на атомах C_β - на 0.04e. В результате перераспределения электронной плотности между атомами лиганда и атомом заместителя, мы наблюдаем увеличение электронной плотности на атомах хлора на 0.16e, а на центральных атомах углерода увеличение электронной плотности составило 0.07e.

Учитывая влияние γ -заместителей (Cl, CH_3) на электронную структуру и энергии МО β -дикетонатов переходных металлов (Co, Rh, Fe, Ru [118-120, 123, 126]), при γ -Cl-замещении ацетилацетоната Ni(II) мы предполагаем, что так же должна наблюдаться стабилизация энергий лигандных n -, $n+$ и π_2 орбиталей и d орбиталей металла, а энергии π_3 орбиталей должны остаться без изменений.

Расчет комплекса $\text{Ni}(\text{acacCl})_2$ методом *ab initio* (в приближении ограниченного Хартри-Фока) показал стабилизацию $\pi_3(b_{3g})$ - МО на 0.4 эВ, $\pi_3(b_{1u})$ - МО на 0.36 эВ, стабилизацию n орбиталей на 0.2-0.4 эВ, π_2 - МО на 0.6 эВ (табл.4.1). Стабилизацию π_3 - МО можно объяснить двумя причинами.

С одной стороны, (на основании известных закономерностей изменения энергий при γ -замещении β -дикетонатов ряда переходных металлов), стабилизация $\pi_3(b_{3g})$ - МО обусловлена смешиванием с d орбиталью Ni соот-

ветствующей симметрии (согласно расчетам вклад d_{yz} орбитали в π_3 (b_{3g}) - МО составляет $\sim 15\%$). Тогда стабилизация чистой $\pi_3(b_{2u})$ орбитали на 0.36 эВ вызывает вопросы, так как ее энергия должна остаться без изменения в результате наложения друг на друга и компенсации направленных в разные стороны индуктивного эффекта и эффекта сопряжения.

С другой стороны, понижение энергий обеих π_3 орбиталей (смешанной с d-АО и лигандной) может говорить о том, что при γ -Cl-замещении $Ni(acac)_2$ индуктивный и мезомерный эффекты, направленные в разные стороны, не компенсируют друг друга, как это происходит в комплексах некоторых других переходных металлов, а влияние одного эффекта превалирует над действием другого. Вероятно, в данном случае при наложении индуктивного и мезомерного эффектов, направленных в разные стороны, действие индуктивного эффекта превалирует над действием мезомерного эффекта.

При замещении γ -H на CH_3 группу дестабилизация π_3 -МО обусловлена в основном наложением индуктивного эффекта и эффекта сопряжения, направленных в одну сторону. Дестабилизация n - и n_+ -орбиталей обусловлена на наш взгляд следующими причинами: выталкиванием вверх лигандных МО β -дикетонатов орбиталями заместителей и индуктивным эффектом, в результате которого электронная плотность на каждом атоме кислорода увеличилась на 0.02 е.). Различная величина дестабилизации n_+ -орбиталей обусловлена различными вкладами в лигандные орбитали металлических d - АО. Орбитали π_2 дестабилизируются на 0.15 и 0.14 эВ.

В результате замены атома кислорода на атом серы в $Ni(acac)_2$ мы наблюдаем дестабилизацию π_3 орбиталей на 0.34 эВ и значительную дестабилизацию n -орбиталей – на 1.51 и 1.44 эВ. Изменение энергий n_+ -орбиталей по сравнению с изменением энергий n -орбиталей очень незначительно – дестабилизация n_+ орбиталей составляет 0.34 и 0.27 эВ. Причины различной дестабилизации n - и n_+ орбиталей при замещении $O \rightarrow S$ подробно обсуждались в главе 3, и мы не будем на этом останавливаться. В результате замены $O \rightarrow S$

очень сильно увеличивается энергия π_2 орбиталей (на $2.1 \div 3.29$ эВ). Согласно расчетам, в $\text{Ni}(\text{Sacac})_2$ орбитали π_2 лежат выше n_+ -орбиталей. Тиозамещение $\text{Ni}(\text{acac})_2$ приводит к значительному уменьшению электронной плотности на гетероатоме – на 0.69 е и возрастанию ее на соседнем атоме углерода на 0.97 е. Изменение электронной плотности на других атомах лиганда не столь значительно: на атомах кислорода увеличение составляет 0.01 е, на соседнем с кислородом атоме C_β электронная плотность не изменяется, а на центральном атоме углерода и атоме N_γ уменьшение электронной плотности составляет 0.16 е и 0.02 е соответственно.

Результаты расчетов электронной структуры и последовательности орбиталей бис-хелатов никеля с учетом конфигурационного взаимодействия, учитывающего корреляционные и релаксационные процессы, в отличие от данных расчетов бис-хелатов $\text{Zn}(\text{II})$, не согласуются с результатами, полученными без учета этих эффектов.

Согласно *ab initio* расчету с учетом конфигурационного взаимодействия, волновые функции электронных состояний ионизованных комплексов характеризуются вкладами нескольких конфигураций, с преимущественным вкладом (до 94%) одной однопредельной волновой функции. Вклад каждой из остальных конфигураций не превышает 2% (табл. 4.3). Обратим внимание, что при расчетах бис-хелатов цинка с учетом КВ волновые функции электронных состояний ионизованных комплексов характеризуются вкладами одной, практически 100% однопредельной волновой функции. Учет релаксационных процессов позволил установить, что основное ионизованное состояние $\text{Ni}(\text{acac})_2$ характеризуется вкладом π_3 (92%) конфигурации, второе и третье – преимущественным вкладом d (до 88%), а не π_3 и n -конфигураций, как это следует из расчетов, выполненных в однопредельном приближении. Для γ -замещенных аналогов (Cl , CH_3) ацетилацетоната никеля вклады однопредельных волновых функций в волновые функции элек-

тронных состояний комплексов (в процентом отношении) практически не изменяются по сравнению с $\text{Ni}(\text{acac})_2$.

Табл. 4.1. Энергии молекулярных орбиталей эВ. (ab initio; базис 3-21G).

МО	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	$\text{Ni}(\text{acacCl})_2$		$\text{Ni}(\text{acacMe})_2$		$\text{Ni}(\text{Sacac})_2$	
	$-\epsilon_i$	$-\epsilon_i$	$\Delta\epsilon^*$	$-\epsilon_i$	$\Delta\epsilon^*$	$-\epsilon_i$	$\Delta\epsilon^*$
$\pi_3(b_{3g})$	8.61	9.04	0.43	8.19	-0.42	8.27	-0.34
$\pi_3(b_{2u})$	9.05	9.41	0.36	8.62	-0.43	8.71	-0.34
$n(b_{3u})$	10.95	11.46	0.49	10.72	-0.23	9.24	-1.71
$n(b_{2g})$	11.21	11.64	0.45	10.99	-0.22	9.77	-1.45
$d(a_g)$	11.40	12.04	0.64	11.21	-0.19	11.12*	-0.28*
$n_+(b_{1u})$	12.46	12.61	0.15	12.42	-0.04	12.12	-0.34
$n_+(a_g)$	12.60	12.69	0.09	12.42	-0.18	12.33	-0.27
$d(b_{3g})$	12.89	12.82	-0.07	12.64	-0.25	12.60*	-0.29*
$\pi_2(a_u)$	13.24	13.83	0.59	13.09	-0.13	11.12	-2.10
$\pi_2(b_{1g})$	14.43	14.99	0.56	14.29	-0.14	11.16	-3.27
$d(b_{1g})$	14.63	15.16	0.53	14.28	-0.35	14.16	-0.47
$d(a_g)$	15.12	15.72	0.60	15.38	-0.26	14.93	-0.19

$\Delta\epsilon^*$ - разность между энергиями МО данного комплекса и энергиями МО $\text{Ni}(\text{acac})_2$.

Табл. 4.2. Изменение локализации электронной плотности на атомах лигандов β -дикетонатов Ni(II) (e)

	Ni(acac) ₂	Ni(acacCl) ₂	Ni(acacMe) ₂	Ni(Sacac) ₂
	q	Δq	Δq	Δq
Ni	1.14	0.04	0.01	-0.07
O ₁ (S)	-0.80	0.01	-0.02	0.69
O ₂	-0.80	0.01	-0.02	-0.01
O ₃ (S)	-0.80	0.01	-0.01	0.69
O ₄	-0.80	0.01	-0.01	-0.01
C ₁	0.60	0.04	0.02	-0.97
C ₂	0.60	0.04	0.02	0
C ₃	0.60	0.04	0.02	-0.97
C ₄	0.60	0.04	0.02	0
C _{γ1}	-0.51	-0.07	0.15	0.16
C _{γ2}	-0.51	-0.07	0.15	0.16
H _{γ1} (Cl,CH ₃)	0.22	-0.16	-0.19	0.02
H _{γ1} (Cl,CH ₃)	0.22	-0.16	-0.19	0.02

Знак «-» указывает на увеличение электронной плотности на атомах лигандов бис-хелатов Ni(II).

Табл.4.3. Вклад однодетерминантных волновых функций в волновые функции нижних ионизованных состояний β -дикетонатов никеля (%)

Соединение	Нижнее иониз. сост.	1*	2*	3*
Ni(acac) ₂	92 (π_3)	88 (d)	81 (d)	
Ni(acacCl) ₂	94 (π_3)	86 (d)+2(d)	78 (d)	77 (d)+2 (π_3)
Ni(acacMe) ₂	94 (π_3)	86 (n-)+2(d)	77 (d)+2(d)	77 (d)
Ni(Sacac) ₂	92 (π_3)	90 (n-)	82 (d)+2(π_3)	80 (d)+2(d)

*- возбужденное ионизованное состояние

Расчет вертикальных ЭИ бис-хелатов Ni(II) и сравнение их с экспериментальными данными позволяет установить, что энергия первого вертикального перехода в ацетилацетонате Ni (табл. 4.4) близка к первому потенциалу ионизации ФЭ спектра Ni(acac)₂. В то же время рассчитанная разность энергий между первым и вторым вертикальными переходами превышает разность энергий между полученными экспериментально первыми двумя энергиями ионизации ацетилацетоната Ni, составляющую 0.4 эВ, на порядок. Такое несоответствие обусловлено на наш взгляд несовершенством расчетной программы, а так же возможностями нашей вычислительной техники, не позволивший включить в расчет все занятые и вакантные МО (глава 2). Расчеты β-дикетонатов ряда переходных металлов IV периода, проведенных сотрудниками нашей кафедры [140], подтвердили увеличение разницы энергий между основными электронными состояниями бис-хелатов переходных металлов, с увеличением заполняемости d оболочек.

Табл.4.4 Рассчитанные вертикальные энергии ионизации бис-хелатов Ni(II) (эВ). (ab initio, 3-21 G, KB).

	ЭИ _{вер1}	ЭИ _{вер2}	ЭИ _{вер3}	ЭИ _{вер4}
Ni(acac) ₂	7.70	11.51	13.25	
Ni(acacCl) ₂	8.23	11.73	12.83	14.08
Ni(acacMe) ₂	7.56	9.79	10.03	10.84
Ni(Sacac) ₂	7.37	8.74	10.01	11.79

4.1.2 Фотоэлектронные спектры β-дикетонатов Ni (II)

На основании известных экспериментальных закономерностей изменения ЭИ при тио-замещении, γ-хлорировании и γ-метилировании ацетилацетонатов ряда переходных металлов, а так же на основании результатов

квантово-химических расчетов мы можем предложить интерпретацию ФЭ спектров бис-хелатов Ni(II).

На наш взгляд, первая полоса ФЭ спектра Ni(acac)₂ с энергией 7.5 эВ обусловлена электронами, удаленными с π_3 (b_{3g})-орбитали, сильно смешанной с d-АО соответствующей симметрии, а следующие две полосы с энергиями 7.95 и 8.15 эВ – электронами, удаленными с двух d-АО Ni(II).

В пользу такого отнесения говорят результаты расчетов (с учетом KB), характерные изменения энергий полос при тиозамещении ацетилацетоната никеля, а так же значительное увеличение интенсивности второй и третьей полос в Ni(II) спектре ацетилацетоната никеля по сравнению с интенсивностью первой полосы спектра (рис. 1.14) [81].

Табл.4.5. Экспериментальные вертикальные энергии ионизации β -дикетонатов Ni(II) (эВ)

Соед.	d	π_3	n-	n+	π_2
Ni(acac) ₂	7.90 8.15 8.80	7.50 8.45	9.31 10.15	10.30 11.03	
Ni(acacCl) ₂	8.15 8.30 9.00	7.65 8.45	9.60 9.28	10.63 11.30	
Ni(Sacac) ₂	6.90 7.54 8.20	6.90 8.43	8.75 9.41	10.30 11.03	
Ni(Stfac) ₂	7.92 8.60 9.79	7.82 9.20	9.79 10.30	11.39 12.20	

В тоже время незначительное увеличение интенсивности первой полосы в Ni(II) спектре, а так же ее характерные энергетические сдвиги при различных заместителях: небольшая стабилизация на 0.15 эВ при γ -Cl-замещении и дестабилизация до 6.9 эВ при тио-замещении (рис.4.1) под-

тверждают, что π_3 (b_{3g})-орбиталь смешана с d-АО металла соответствующей симметрии.

Отметим, что если интерпретировать ФЭ спектр $\text{Ni}(\text{acac})_2$ только на основании экспериментально известных закономерностей изменения энергий полос при $\gamma\text{-Cl}$ - и $\gamma\text{-Me}$ -замещении β -дикетонатов переходных металлов (наша работа [85]), то первую полосу $\text{Ni}(\text{acac})_2$ следует отнести к d_{z^2} -, d_{xz} -электронам. Такое отнесение в [85] аргументировано ее сдвигом в область более высоких ЭИ при замене $\gamma\text{-H}$ на Cl, совпадающим по величине со сдвигом второй и третьей полос, в которые дают вклад электроны d-уровней (вторую и третью полосу ацетилацетоната никеля мы отнесли к d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ электронам на основании интегральных интенсивностей и характерных сдвигов при тио-замещении). В данном случае, отнесению первой полосы электронам, удаленным с $\pi_3(b_{3g})$ -МО, даже в предположении сильного смешивания ее с $d_{yz}(b_{3g})$ -АО мешает тот известный факт, что например в спектре $\text{Co}(\text{acacCl})_3$ ЭИ полосы, соответствующей ионизации сильно смешанной π_3+d -орбитали, практически не изменяется при замене $\gamma\text{-H}$ на Cl. Значительная дестабилизация первой полосы (без расщепления) при тио-замещении ацетилацетоната никеля также противоречит отнесению этой полосы к сильно смешанным d и π_3 орбиталям.

В то же время последние экспериментальные результаты, полученные на синхротроне [143] подтверждают наше отнесение первой полосы к сильно смешанным π_3 и d орбиталям, а следующих двух полос к d-орбиталям.

В следующую, широкую полосу, на наш взгляд, дают вклад электроны, ионизованные с оставшихся d-АО металла и $\pi_3(b_{1u})$ -орбитали. К сожалению, из-за сложной структуры данной полосы мы не можем однозначно определить энергии $\pi_3(b_{1u})$ и d-электронов. Неизменность энергии полосы 8.45 эВ при $\gamma\text{-Cl}$ -замещении (что характерно для π_3 -полос практически всех исследованных $\gamma\text{-Cl}$ -замещенных ацетилацетонатов), и незначительная дестабилизация этой полосы при тио-замещении может служить нам аргументом в поль-

зу отнесения ее к чистой $\pi_3(b_{1u})$ -орбитали. Сдвиг в высокоэнергетическую область полос, лежащих в области $8.50 \div 8.90$ эВ при γ -Cl-замещении ~ 0.15 эВ, и их дестабилизация при тио-замещении (рис.4.1) служат аргументом в пользу отнесения этих полос к d-АО.

В то же время, при анализе He(I) и He(II) спектров $Ni(acac)_2$ в области ~ 8.90 эВ He(II) спектра наблюдается провал относительно значительно увеличившейся интенсивности полос, лежащих в области ~ 8.45 эВ (рис.1.14). На основании этого Каулетти [81] сделал заключение, что полосе с энергией ~ 8.45 эВ соответствуют d-электроны, а полосе 8.80 эВ – электроны, удаленные с $\pi_3(b_{1u})$ – орбитали.

Двум интенсивным полосам с энергиями 9.31 и 10.15 эВ соответствуют электроны, удаленные с $n(b_{3u})$ и $n(b_{2g})$ орбиталей, а плечу второй полосы (энергия 10.3 эВ) и полосе 11.03 эВ – электроны, удаленные с $n+(b_{1u})$ и $n+(a_g)$ - орбиталей. Такое отнесение полос спектра подтверждают интегральные интенсивности полос, а так же характерные сдвиги полос спектра при внесении различных заместителей в ацетилацетонат никеля. При замене атома O на атом S энергии $n+$ - полос не изменяются (в $Ni(Sacac)_2$ энергия $n+$ полос составляет 10.30 и 11.03 эВ), при довольно значительной дестабилизации n -полос (согласно экспериментальным данным ~ 0.7 эВ) (табл.4.5). Такое поведение n -МО при тио-замещении подтверждают и результаты квантово-химических расчетов, которые мы обсуждали в предыдущей главе. Согласно результатам, при тиозамещении n -орбитали сильно дестабилизируются, и расщепление между ними увеличивается с 0.26 эВ в $Ni(acac)_2$ до 0.53 эВ в $Ni(Sacac)_2$ (табл.4.1).

В спектре $Ni(Sacac)_2$ вызывает вопрос появление высокоинтенсивной полосы с энергией 9.79 эВ. Эту полосу мы относим к электронам, удаленным с сильно дестабилизированных π_2 орбиталей. На это указывает интенсивность полосы, а так же результаты квантовохимических расчетов, показывающие значительное повышение энергий π_2 – МО $Ni(Sacac)_2$ по сравнению с

π_2 – орбиталями $\text{Ni}(\text{acac})_2$. В результате различной дестабилизации π_2 и n_+ орбиталей в $\text{Ni}(\text{Sacac})_2$ происходит инверсия уровней – π_2 орбитали располагаются выше n_+ - МО (табл. 4.1).

Так же право на существование имеет альтернативное отнесение полос, основанное на экспериментальных закономерностях изменения ЭИ при внесении ряда заместителей. Так, сдвиг полосы с энергией 8.8 эВ и следующих двух полос с энергиями 9.31 и 10.13 эВ в область высоких энергий на $0.2 \div 0.3$ эВ при $\gamma\text{-Cl}$ -замещении (что характерно для $n\text{-MO}$), и их дестабилизация при замене O на S (рис. 4.1) позволяет отнести их к n - (b_{3u}), n -(b_{2g}) и n_+ (a_g+b_{1g}) - МО соответственно. В этом случае полосы с энергиями 11.03 эВ и 11.60 эВ можно сопоставить электронам, удаленным с π_2 и π_1 МО.

В спектре $\text{Ni}(\text{Sacac})_2$ первая полоса 6.9 эВ относится к смешанным $\pi_3(b_{3g})+d$ орбиталям, дестабилизировавшимся при тиозамещении, вторая полоса – к дестабилизировавшимся АО d электронов. В третью широкую полосу с энергией 8.43 эВ и плечом 8.20 эВ и 8.75 эВ дают вклад $\pi_3(b_{1u})$, d и n-электроны. Плечу 8.20 эВ соответствуют электроны, удаленные с d орбитали, максимуму 8.43 эВ и плечу 8.75 – электроны, удаленные с $\pi_3(b_{1u})$ и n-орбиталей соответственно. Последовательность ЭИ мог бы конкретизировать спектр $\text{Ni}(\text{acacMe})_2$, но предпринятые нами неоднократные попытки его измерения, к сожалению, не привели к положительному результату. Измеренный ФЭ спектр $\text{Ni}(\text{Stfac})_2$ идентичен спектру $\text{Ni}(\text{Sacac})_2$, все полосы спектра сдвинуты в область высоких энергий на 1 эВ относительно спектра $\text{Ni}(\text{Sacac})_2$, что указывает на действие группы CF_3 в β -положении (рис.4.1).

На диаграмме рис. 4.3 представлены энергии ионизации электронов $\text{Ni}(\text{acac})_2$ и $\text{Ni}(\text{acacCl})_2$ (интерпретация обсуждалась) и энергии молекулярных орбиталей этих комплексов, рассчитанных без учета процессов релаксации МО и корреляции электронов. На основании данной диаграммы мы можем теоретически оценить величины релаксационных поправок для орбиталей лиганда и металла.

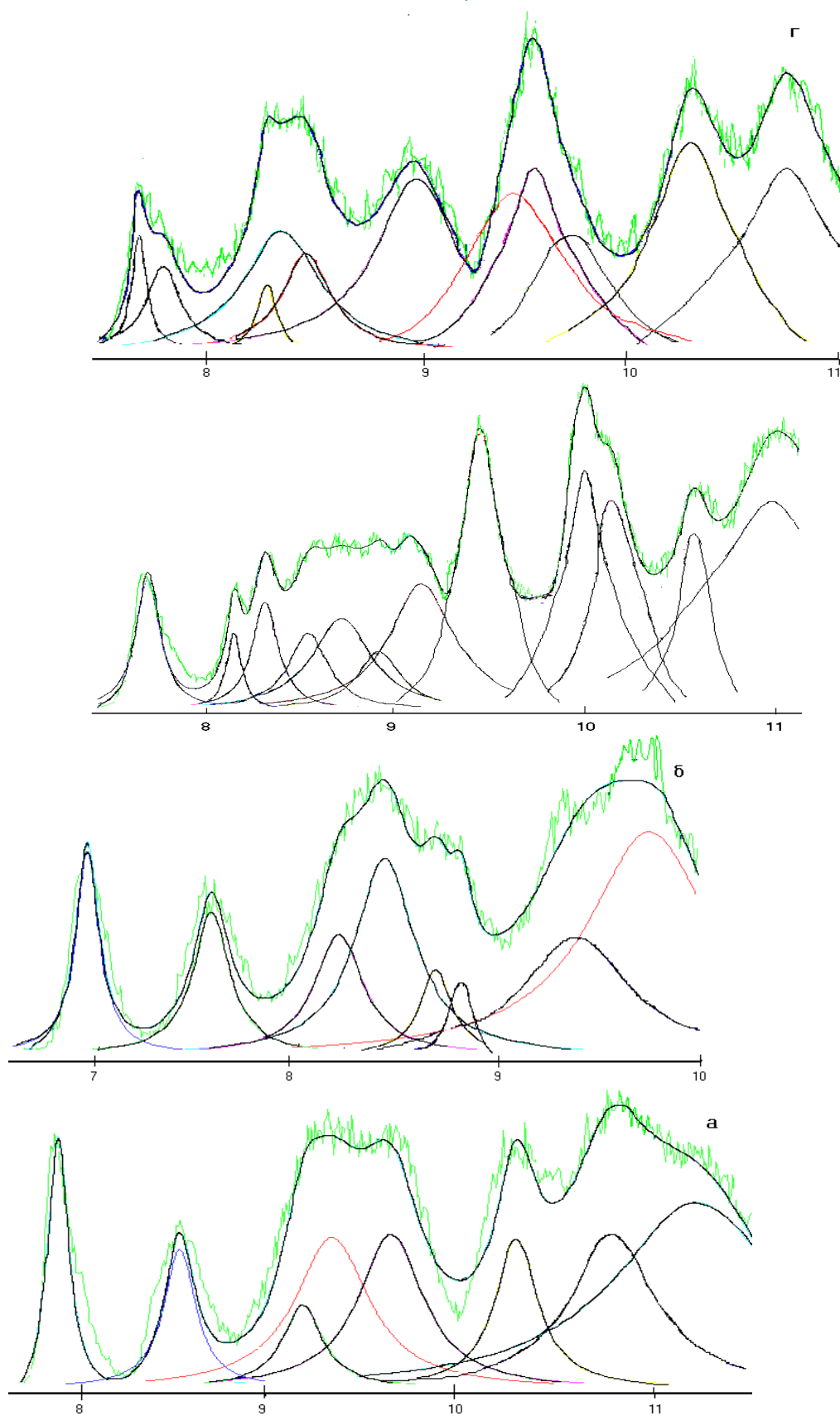


Рис.4.2. Разложение ФЭ спектров бис-хелатов Ni(II): Ni(tfSacac)₂-а); Ni(Sacac)₂ - б); Ni(acac)₂-(в); Ni(acacCl)₂ - г).

Релаксация для самой верхней d-АО составляет $E_{\text{рел}} \approx 2.6$ эВ для комплекса $\text{Ni}(\text{асас})_2$ и $E_{\text{рел}} \approx 3.04$ эВ для комплекса $\text{Ni}(\text{асасCl})_2$. Для следующей $d_{yz}(b_{3g})$ -орбитали, смешанной с верхней $\pi_3(b_{3g})$ орбиталью энергия релаксации составляет $E_{\text{рел}} \approx 4.24$ эВ для $\text{Ni}(\text{асас})_2$, и $E_{\text{рел}} \approx 3.80$ эВ для его $\gamma\text{-Cl}$ -замещенного аналога. Для более глубоко лежащих d уровней бис-хелатов $\text{Ni}(\text{II})$ $E_{\text{рел}} \approx 6.4 \div 6.93$ эВ. Релаксационный эффект влияет и на валентные орбитали, релаксационная поправка возрастает с увеличением энергии МО. Если для π_3 -МО с энергией 9.05 эВ $E_{\text{рел}} \approx 0.6$ эВ, то для π_2 -МО с энергией 13.24 эВ величина релаксации $E_{\text{рел}} \approx 2.2$ эВ.

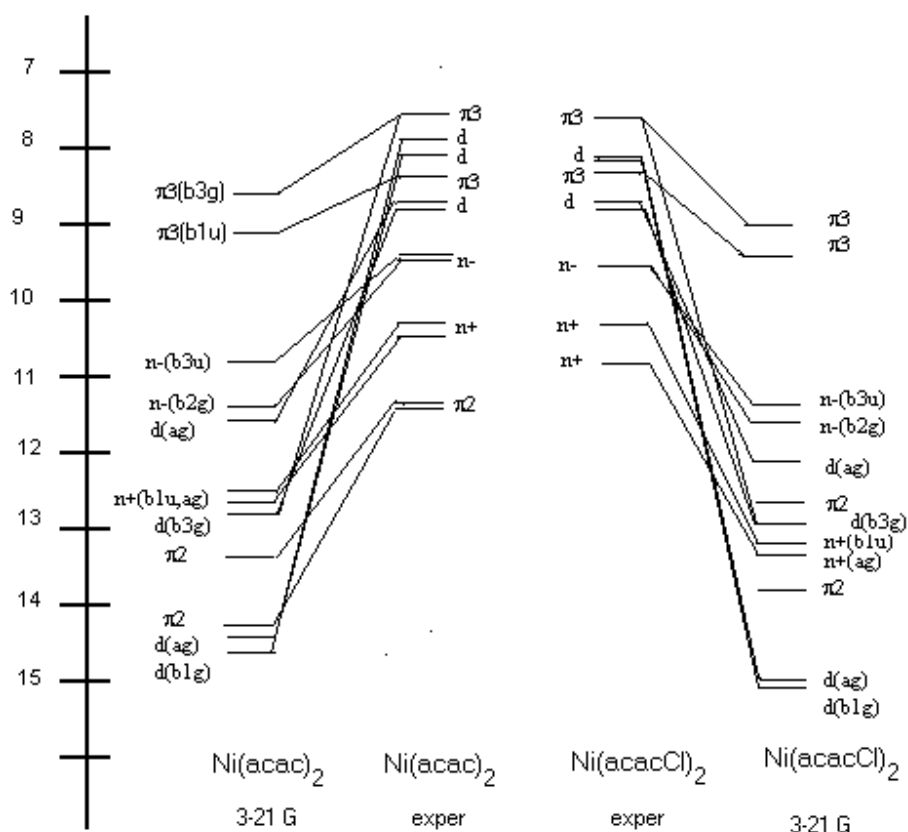


Рис.4.3. Диаграммы уровней $\text{Ni}(\text{асас})_2$ и $\text{Ni}(\text{асасCl})_2$ (эВ).

4.2.1. Электронная структура и фотоэлектронные спектры β -дикетонатов Cu(II)

Для расчетов бис- β -дикетонатов Cu(II) геометрия комплексов первоначально бралась из литературных данных, после чего включалась процедура оптимизации геометрии. Расчеты проводились неэмпирическим методом *ab initio* с использованием базиса 3-21G.

Расчеты комплексов Cu(acac)₂ и его γ -замещенных аналогов показали, что электронная структура бис-хелатов Cu(II) отличается от электронной структуры бис-хелатов Ni(II). Электронную структуру Cu(acac)₂ можно охарактеризовать следующим набором канонических МО: $\pi_3(b_{3g}, b_{2u})$, $n(b_{2g}, b_{3u})$, $n+(a_g, b_{1u})$, $\pi_2(b_{1g}, a_u)$. В сравнении с соответствующими каноническими орбиталями с Ni(acac)₂: ($n(b_{3u}, b_{2g})$, $n+(b_{1u}, a_g)$, $\pi_2(a_u, b_{1g})$) наблюдается изменение последовательности МО (инверсия уровней). Это обусловлено наличием в бис-хелатах Cu(II) верхней занятой d-АО (в бис-хелатах Ni(II) данная орбиталь вакантна).

Электронная структура комплекса Cu(acac)₂ характеризуется так же наличием пяти молекулярных уровней с вкладами d-АО комплексообразователя, причем, согласно расчетам, α - $b_{2g}(d_{xz})$ -МО является заполненной, а соответствующая β -МО - вакантной. Расчет α и β набора молекулярных орбиталей и их анализ показывает, что энергии α -МО ниже, чем β -МО (табл.4.6.). Состав канонических орбиталей достаточно сложный, но вклад в лигандные π_3 , n - и $n+$ - МО Cu(acac)₂ соответствующих по симметрии d орбиталей несколько меньше, чем в комплексе Ni(acac)₂. Так, вклад в $\pi_3(b_{3g})$ МО d - АО составляет ~10%, в $n(b_{2g})$ -МО вклад d_{xz} орбитали составляет ~20%. Орбитали, имеющие преимущественно вклад d орбиталей Cu, в том числе α - $b_{2g}(d_{xz})$ орбиталь, лежат глубже орбиталей, имеющих лигандный характер, в области ниже 13.8 эВ (табл.4.6.).

Согласно расчетам (в приближении неограниченного Хартри-Фока), при хлорировании Cu(acac)₂ π_3 орбитали стабилизируются на 0.4 эВ, стабили-

зация n-орбиталей составляет $0.5 \div 0.7$ эВ, орбиталей n_+ - 0.6 эВ. В результате индуктивного эффекта, уменьшение электронной плотности на меди составило 0.04e, на кислородах хелатного кольца изменения электронной плотности практически не произошло, на карбонильных углеродах уменьшение электронной плотности составило 0.05e, а на атомах Cu электронная плотность увеличилась на 0.07e. Электронная плотность перераспределяется на атом Cl, увеличение плотности на котором составляет 0.17e.

Табл. 4.6. Энергия МО бис-хелатов Cu(II) (эВ). (ab initio, 3-21 G).

МО	Cu(acac) ₂		Cu(acacCl) ₂				Cu(acacMe) ₂			
	α	β	α	α	β	β	α	α	β	β
	$-\epsilon_i$	$-\epsilon_i$	$-\epsilon_i$	$\Delta\epsilon^*$	$-\epsilon_i$	$\Delta\epsilon^*$	$-\epsilon_i$	$\Delta\epsilon^*$	$-\epsilon_i$	$\Delta\epsilon^*$
$\pi_3(b_{3g})$	8.65	8.60	9.07	0.42	9.20	0.60	8.23	-0.42	8.17	-0.43
$\pi_3(b_{2u})$	8.99	8.97	9.36	0.37	9.34	0.37	8.55	-0.44	8.53	-0.44
$n(b_{2g})$	10.09	10.09	10.75	0.66	11.33	0.34	9.91	-0.18	10.57	0.48
$n(b_{3u})$	10.96	10.96	11.45	0.49	11.45	0.46	10.71	-0.25	10.73	-0.23
$n_+(a_g)$	12.37	12.16	12.96	0.59	12.76	0.60	12.24	-0.13	12.04	-0.12
$n_+(b_{1u})$	12.47	12.38	13.10	0.63	13.03	0.63	12.42	-0.05	12.34	-0.04
$\pi_2(b_{1g})$	13.04	12.84	13.64	0.60	13.15	0.31	12.88	-0.16	12.68	-0.18
$\pi_2(a_u)$	13.21	13.15	13.80	0.59	13.45	0.30	13.05	-0.16	12.99	-0.16
$d(b_{2g})$	14.12	14.67	14.78	0.66	15.29	0.62	13.55	-0.57	13.58	-1.09
$d(a_g)$	14.79	13.78	14.86	0.09	14.28	0.50	14.26	-0.53	13.55	-0.23
$d(b_{1g})$	15.83	15.16	16.30	0.47	15.73	0.57	15.10	-0.73	15.01	-0.15
$d(a_g)$	15.84	15.24	16.16	0.32	15.73	0.49	15.33	-0.51	15.05	-0.19
$d(b_{3g})$	16.05	15.22	16.67	0.62	15.82	0.60	15.74	-0.31	15.25	-0.03

$\Delta\epsilon^*$ - разность между энергиями МО данного комплекса и энергиями МО Cu(acac)₂.

Табл. 4.7. Изменение локализации электронной плотности на атомах лигандов β -дикетонатов Cu(II) (e)

	Cu(acac) ₂	Cu(acacCl) ₂	Cu(acacMe) ₂
	q	Δq	Δq
Cu	1.14	0.04	0.01
O ₁ (S)	-0.79	0.01	-0.02
O ₂	-0.79	0.01	-0.02
O ₃ (S)	-0.79	0.01	-0.01
O ₄	-0.79	0.01	-0.01
C ₁	0.59	0.05	0.02
C ₂	0.59	0.05	0.02
C ₃	0.59	0.05	0.03
C ₄	0.59	0.05	0.03
C _{γ1}	-0.51	-0.07	0.15
C _{γ2}	-0.51	-0.07	0.15
H _{γ1} (Cl,CH ₃)	0.22	0.16	0.25
H _{γ1} (Cl,CH ₃)	0.22	0.16	0.25

Знак «-» указывает на увеличение электронной плотности на атомах лигандов бис-хелатов Cu(II).

Стабилизация лигандных π_3 орбиталей обусловлена на наш взгляд преобладанием индуктивного эффекта над эффектом сопряжения, действующих в противоположных направлениях. Объяснение стабилизации на 0.4 эВ π_3 -МО ее смешиванием с d орбиталью (предполагается, что энергия лигандной π_3 -МО остается без изменения в результате компенсации индуктивного и мезомерного эффектов) является спорным, так как величины стабилизации смешанных π_3 -МО комплексов Cu(acac)₂ и Ni(acac)₂ практически одинаковы, хотя вклады d орбиталей в данные лигандные π_3 -МО различны. Также затруднительно объяснить стабилизацию чистых π_3 орбиталей бис-хелатов

Cu(II) и Ni(II) на величину, близкую к величине стабилизации смешанных π_3 орбиталей (~ 0.4 эВ).

CH_3 группа в γ -положении ацетилацетоната никеля дестабилизирует π_3 орбитали на 0.42 эВ, n_- и π_2 орбитали на ~ 0.2 эВ, а n_+ на 0.13 эВ. Такая дестабилизация в основном обусловлена «выталкиванием» вверх лигандных орбиталей орбиталями заместителей, и лишь в незначительной степени наложением индуктивного и мезомерного эффектов (для π орбиталей), направленных в данном случае в одну сторону. В результате индуктивного эффекта электронная плотность перераспределяется между лигандом и заместителем, в результате чего происходит увеличение электронной плотности на атомах лиганда.

Технические характеристики вычислительной техники, доступной нам, не позволили получить достоверные данные при расчете β -дикетонатов Cu(II) с учетом конфигурационного взаимодействия, что является темой дальнейшего исследования.

4.2.2. Фотоэлектронные спектры β -дикетонатов Cu(II)

Из закономерностей изменения спектров при замещении следует, что первая полоса $\text{Cu}(\text{acac})_2$ с максимумом 8.10 эВ соответствует удалению электронов с $\pi_3(b_{3g})$ -орбитали, а плечо 7.8 эВ первой полосы - $d_{xz}(b_{2g})$ - электронам. Их противоположные сдвиги при хлорировании согласуются с таким отнесением. Полоса с максимумом 8.50 эВ однозначно обусловлена вкладом $\pi_3(b_{2u})$ -электронов (рис.4.4). Некоторая ее дестабилизация при хлорировании обусловлена преобладанием эффекта сопряжения над индуктивным эффектом, действующих в данном случае в противоположных направлениях. Более значительная, по сравнению с другими, дестабилизация данной полосы при метилировании хелатного цикла на 0.6 эВ согласуется с таким отнесением и обусловлена наложением индуктивного эффекта и эффекта сопряжения π_3 орбиталей и π системы метильных групп.

Табл.4.8. Вертикальные энергии ионизации бис-хелатов Cu(II) (эВ).

Соед.	d	π_3	n-	n+	π_2
Cu(acac) ₂	7.8 10.1÷10.50	8.1 8.5	9.00 9.7	10.1 10.2	
Cu(acacCl) ₂	8.1 10.20÷10.80	8.1 8.4	9.3 10.25	10.65	
Cu(acacMe) ₂	7.50 9.80÷10.40	7.6 8.00	8.8 9.52	10.05	

Значительный сдвиг при хлорировании циклов третьей полосы в область высоких энергий и ее менее значительный по сравнению с π_3 полосой сдвиг в низкоэнергетическую область спектра при метилировании позволяет отнести ее к n-(b_{3u})-МО. Полоса с энергией 9.78 эВ соответствует n- (b_{2g})-МО, так как при хлорировании стабилизируется на 0.4 эВ. В Cu(acacCl)₂ орбитали n- (b_{2g}) соответствует полоса 10.25 эВ, и именно с такой интерпретацией согласуются интегральные интенсивности полос спектров. Широкая полоса с двумя пиками 10.07 и 10.18 эВ относится к n+(a_g, b_{1u}) МО. Такое отнесение подтверждает стабилизация этих орбиталей при хлорировании на 0.4 эВ. В эту же полосу однозначно дают вклад заполненные d орбитали меди, на что указывают интенсивность, ширина и характерные сдвиги полос в спектрах Cu(acacCl)₂ и Cu(acacMe)₂. Разложение спектров данных соединений на составляющие полосы, подтверждают нашу интерпретацию спектров бис-хелатов меди (рис. 4.5).

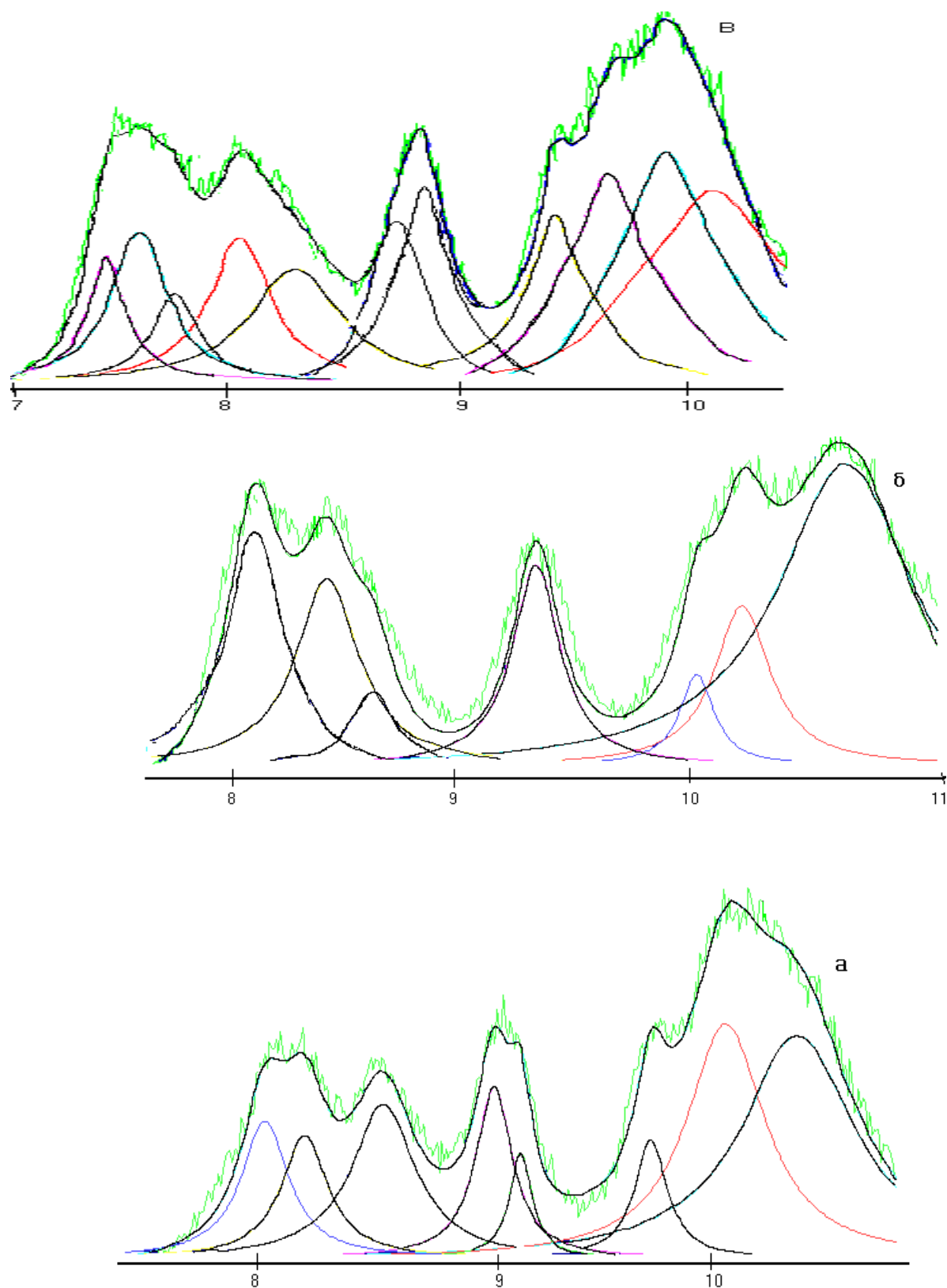


Рис. 4.5. Разложение ФЭ спектров бис-хелатов Cu(II): Cu(асас)₂- а); Cu(асасCl)₂- б); Cu(асасMe)₂-в).

Основные результаты исследования $\text{Ni}(\text{acac})_2$ и $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и их γ -замещенных аналогов

1. Измерены газофазные He(I)-фотоэлектронные спектры бис-хелатов цинка, определены их вертикальные энергии ионизации.
2. Согласно результатам расчета (ab initio, 3-21G) электронная структура бис-хелатов Cu(II) (последовательность канонических МО - $\pi_3(b_{3g})$, $\pi_3(b_{2u})$, $n-(b_{2g})$, $n-(b_{3u})$, $n+(a_g)$, $n+(b_{1u})$, $\pi_2(b_{1g})$, $\pi_2(a_u)$) отличается от электронной структуры Ni(II) (последовательность - $\pi_3(b_{3g})$, $\pi_3(b_{2u})$, $n-(b_{3u})$, $n-(b_{2g})$, $n+(b_{1u})$, $n+(a_g)$, $\pi_2(a_u)$, $\pi_2(b_{1g})$) инверсией МО n -, n +, π_2 , что объясняется наличием занятой $d(b_{2g})$ орбитали.
- ВЗМО $\text{Ni}(\text{acac})_2$ и $\text{Cu}(\text{acac})_2$ характеризуются заметным вкладом d-АО металла. Для π_3 орбиталей вклад d-АО составляет 10-15%, для n орбиталей - до 20%. В бис-хелатах Ni(II) верхняя $d(a_g)$ -АО Ni(II) лежит в области n - и n +-МО, а в бис-хелатах Cu(II) все орбитали с преимущественным вкладом d – АО Cu(II) лежат ниже π_3 , n -, n +, π_2 - МО.
3. Установлена природа основных и ионизованных электронных состояний бис-хелатов Ni(II). Электронные состояния ионизованных комплексов бис-хелатов характеризуются волновыми функциями с вкладами нескольких конфигураций, с преимущественным вкладом (до 96%) одной однопредельной волновой функции, а рассчитанные вертикальные энергии ионизации характеризуются той же последовательностью, что и экспериментальные.
4. Оценена энергия релаксации канонических МО и 3d-АО металла бис- β -дикетонатов Ni. Для верхней $d(a_g)$ -АО никеля в комплексе $\text{Ni}(\text{acac})_2$ $E_{\text{рел}} \approx 2.6$ эВ, в комплексе $\text{Ni}(\text{acacCl})_2$ $E_{\text{рел}} \approx 3.04$ эВ. Для остальных d уровней бис-хелатов Ni(II) $E_{\text{рел}} \approx 6.4 \div 6.93$ эВ.
5. Предложена интерпретация ФЭ спектров исследованных бис-хелатов Ni(II) и Cu(II).

Основные результаты и выводы

1. Впервые получены и интерпретированы газофазные He(I)-фотоэлектронные спектры 13 бис-хелатных комплексов Zn(II), Ni(II), Cu(II).
2. Исследованы особенности электронной структуры широкого ряда бис- β -дикетонатов Zn, Ni, Cu, установлены закономерности влияния на электронную структуру и фотоэлектронные спектры тио-, дитио-, β - и γ -замещения.
3. Для комплексов бис-хелатов Zn(II) на основании экспериментальных и теоретических данных показано, что:
 - в области ЭИ 8.1 - 9.8 эВ структура спектров фенилзамещенных комплексов ацетилацетоната цинка в значительной мере определяется ионизацией фенильных орбиталей;
 - наблюдаемая в ряду соединений $\text{Zn}(\text{acac})_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{Sacac})_2$ значительная дестабилизация n - и π_2 -МО связана с их преимущественной локализацией в последнем соединении на атоме серы, а неизменность энергии n_+ -МО – локализацией на кислороде. В дитиозамещенных, как и кислородных аналогах n - и n_+ -орбитали делокализованы.
 - ковалентное связывание M-L в значительной мере обусловлено взаимодействием лигандных n_+ -МО и орбиталей комплексообразователя. Для $\text{Zn}(\text{acac})_2$ $E_{\text{ков}} \approx 1.05$ эВ. При тиозамещении орбитальная природа ковалентной связи изменяется незначительно.
 - изменения энергий МО при варьировании заместителей в β -положениях лигандного кольца ($R_\beta = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5\text{OPh}, (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Ph}$) обусловлены наложением индуктивного и мезомерного эффектов (сопряжением π систем хелатного кольца и заместителей), а уменьшение энергий всех уровней на 1 эВ при замещении группы $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CF}_3$ группой - в основном «эффектом поля»;
 - нижние ионизованные состояния комплексов цинка характеризуются волновыми функциями с практически 100% вкладом соответствующих одно-

детерминантных волновых функций.

4. Электронная структура бис-хелатов Cu(II) (последовательность канонических МО - $\pi_3(b_{3g})$, $\pi_3(b_{2u})$, $n-(b_{2g})$, $n-(b_{3u})$, $n+(a_g)$, $n+(b_{1u})$, $\pi_2(b_{1g})$, $\pi_2(a_u)$) отличается от электронной структуры Ni(II) (последовательность - $\pi_3(b_{3g})$, $\pi_3(b_{2u})$, $n-(b_{3u})$, $n-(b_{2g})$, $n+(b_{1u})$, $n+(a_g)$, $\pi_2(a_u)$, $\pi_2(b_{1g})$) инверсией МО $n-$, $n+$, π_2 , что объясняется наличием занятой $d(b_{2g})$ орбитали.

5. Согласно результатам расчета (*ab initio*, 3-21G) ВЗМО Ni(acac)₂ и Cu(acac)₂ характеризуются заметным вкладом d-АО металла. Для π_3 орбиталей вклад d-АО составляет 10-15%, для n орбиталей - до 20%. В бис-хелатах Ni(II) верхняя $d(a_g)$ -АО Ni(II) лежит в области $n-$ и $n+$ -МО, а в бис-хелатах Cu(II) все орбитали с преимущественным вкладом d – АО Cu(II) лежат ниже π_3 , $n-$, $n+$, π_2 - МО.

6. На основании экспериментальных и теоретических данных установлены закономерности изменений электронной структуры и ФЭ спектров ацетилацетонатов Ni(II) и Cu(II) при замене γ -H на Cl или CH₃. Показано, что наблюдаемые изменения энергий орбиталей $n-$ и $n+$ обусловлены индуктивным влиянием заместителей, а изменение энергии π_3 -МО – суперпозицией индуктивного и мезомерного эффектов.

7. Установлена природа основных и ионизованных электронных состояний бис-хелатов Ni(II). Электронные состояния ионизованных комплексов бис-хелатов характеризуются волновыми функциями с вкладами нескольких конфигураций, с преимущественным вкладом (до 96%) одной ододетерминантной волновой функции, а рассчитанные вертикальные энергии ионизации характеризуются той же последовательностью, что и экспериментальные.

8. Оценена энергия релаксации канонических МО и 3d-АО металла бис- β -дикетонатов Ni. Для верхней $d(a_g)$ -АО никеля в комплексе Ni(acac)₂ $E_{\text{рел}} \approx 2.6$ эВ, в комплексе Ni(acacCl)₂ $E_{\text{рел}} \approx 3.04$ эВ. Для остальных d уровней бис-хелатов Ni(II) $E_{\text{рел}} \approx 6.4 \div 6.93$ эВ.

Литература

1. Осаждение из газовой фазы /Под ред. К. Пауэла, Дж. Оксии, Дж. Блогера, мл. - М.: Атомиздат, 1970. - 151 с.
2. Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А. Соломатин Б. А. Металлорганические соединения в электронике. - М.: Наука, 1972. - 479 с.
3. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракция металлов ацетилпиразолонами. - М.: Наука, 1977. - 272 с.
4. Фомин В. В. Химия экстракционных процессов. - М.: Атомиздат, 1960. - 160 с.
5. Золотов Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений. - М.: Наука, 1968. - 313 с.
6. Золотов Ю. А., Иофа З. Б., Чучалин А. К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. - М.: Наука, 1973. - 378 с.
7. Стары И. Экстракция хелатов. - М.: Мир, 1966. - 392 с.
8. Пашкевич К. И., Филякова В. И., Постовский И. Я. и др. А. с. 763346 (СССР). БИ. 1980. № 34.
9. Пашкевич К. И., Пашкевич Т. К., Салоутин В. И. и др./В кн.: Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. - М.: Наука, 1982. - 264 с.
10. Харвуд Дж. Промышленное применение металлоорганических соединений. - Л.: Химия, 1970. - 318 с.
11. Спирин Ю. Л., Гетманчук Ю. П., Дрягилева Р. И., Дорощенко Н. П. Катализ полимеризации замещенных окисей этилена комплексами металлов./В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. - Киев: Наукова думка, 1972. - Вып. 10. - С. 24-27.
12. Низельский Ю. Н. Комплексообразование и механизм катализа реакции образования уретанов β -дикетонатов меди (II). Дисс. канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1971.
13. Фурукава Дж., Саегуса М. Полимеризация альдегидов и окисей. - М.: Мир, 1965. - 127 с.

14. Карпинчик В. А., Кокшарова Т. В. Координационные соединения как ускорители и модификаторы в процессах вулканизации.//Коорд. химия. - 1997. - Т. 23, № 2.- С.149-158.
15. Низельский Ю. Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов. - Киев: Наукова думка, 1983. - 127 с.
16. Липатова Т. Э., Бакало Л. А., Рачева М. С. и др. Исследование процесса образования полиуретанов при участии 3-этилацетилацетоната меди./В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. - Киев: Наукова думка, 1974. - Вып. 13. - С. 50-56.
17. Maeda S., Kobayashi H., Ueno K. // Bull Chem. Soc. Japan. - 1973. - V. 46, № 10. - P. 3128-3133.
18. Yoshida J., Kobayashi H., Ueno K. // Bull Chem. Soc. Japan. - 1976. - V. 49, № 7. - P. 1874-1878.
19. Patents 3314887, 3412028 (USA), 1469264, 1469266 (France).
20. Backer N. R., Kagarise R. E., Orear J. G., Sniegowski P. J. // J. Chem. and Eng. Data. - 1966. - V. 11, № 1. - P. 110-115.
21. Marks T. J. Coordination chemistry routes to films for superconducting electronics.//Pure Appl. Chem. - 1995. - V. 67, № 2. - P. 313-318.
22. Gupta A., Jagannathan R., Cooper E. e. a. Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors.//Appl. Phys. Lett. - 1988. - V. 82, № 24. - P. 2077 – 2079.
23. Михайлов О. В., Половняк В. К. Хелаты 3d-элементов в качестве возможных носителей несеребрянных фотографических изображений. // Коорд. хим. - 1989. - Т. 15, № 2. - С. 147 – 160.
24. β -дикетонаты металлов./Под ред. Л. И. Мартыненко. - Владивосток: Изд-во Дальневосточного госуниверситета, 1990. - Т. 1. - 220 с.
25. β -дикетонаты металлов./Под ред. В. И. Спицына. - М.: Наука, 1978.-121 с.
26. Проблемы химии и применение β -дикетонатов металлов./Под ред. В. И. Спицына. - М.: Наука, 1982. - 264 с.

27. Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов./Под ред. В. И. Спицына. - М.: Наука, 1978. - 203 с.
28. Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов./Под ред. В. И. Спицына, Л. И. Мартыненко. - М.: Наука, 1985. - 272 с.
29. β -дикетонаты металлов./Под ред. Л. И. Мартыненко. - Владивосток: Изд-во Дальневосточного госуниверситета, 1991. - Т. 2. - 224 с.
30. Laing M. Effective atomic number and valence-shell electron-pair repulsion 60 years later. // ACS Symp. Ser. - 1994. 565 (Coordination Chemistry). - P. 193 – 198.
31. Вовна В. И. Фотоэлектронные спектры и электронное строение трис- β -дикетонатов металлов.//Коорд. хим. - 1995. - Т. 21, № 6. - С. 415-430.
32. Вилесов Ф. И., Курбатов Б. Л., Теренин А. Н. Распределение электронов по энергиям при фотоионизации ароматических аминов в газовой фазе.//ДАН СССР. - 1961. - Т. 138, № 6. - С. 1329-1332.
33. Bauschlicher C. W., Langhoff S. R., Partridge H. Ab initio calculations applied to problems in metal ion chemistry.//Understanding Chem. React. - 1996. - V. 15. - P. 47-87.
34. Evans S., Hamnett A., Orchard A. E., Lloyd D. R. Study of the Metal-Oxygen Bond in Simple Tris-Chelate Complexes by He(I) Photoelectron Spectroscopy. // Disc. Faraday Soc. - 1972. - V. 54. - P. 227-250.
35. Nishijima C., Nakayama H. Photoelectron spectrum of malonaldehyde.//Chem. Lett. - 1975. - № 1. - P. 5-8.
36. Schweig A., Vermeer H., Weidner U. A Photoelectron Spectroscopic study of keto-enol tautomerism in acetylacetonates - a new application of photoelectron spectroscopy.//Chem. Phys. Lett. - 1974. - V. 26, № 2. - P. 229-233.
37. Cauletti C., Furlani C., Storto C. Coordinative bond and d-shell ionization in the UV photoelectron spectra of bis(β -дикетонато) cobalt (II) and copper (II) complexes, and their thioanalogues.//J. Elect. Spectr. and Rel. Phen. - 1980. - V. 18, № 4. - P. 329-339.

38. Борисенко А. В., Вовна В. И., Горчаков В. В., Коротких О. А. Фотоэлектронные спектры и электронное строение некоторых β -дикетонатов бора.//Ж. структур. хим. - 1987. - Т. 28, № 1. - С. 147-149.
39. Губен И., Вейль Т. Методы органической химии. Методы анализа. М.: Химия, 1967. С.1030.
40. Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. β - дикетоны. М.: Наука,1986. 200с.
41. Meyer K.H. – Berichte, 1914, Bd.47, P. 826-832.
42. Пашкевич К.И., Салоутин В.И., Постовский И.Я. Фторсодержащие β -дикетоны.// Успехи химии, 1981. Т. 1. вып. 2. Стр.325-354.
43. Zhanpeisov N.U., Zhidomirov G.M. Application of MINDO/3-HB method to evaluation of activation energy of intramolecular proton transfer in malonaldehyde.// React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 38. N. 2. P. 395-397.
44. Semmingen D. The crystal structure of benzoylacetone.// Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. P. 143-154.
45. Lowrey A.H., George C., D'Antonio P., Karle J. Structure of acetylacetone by electron diffraction.// J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. N. 24. P. 6399-6403.
46. Frish M.J., Scheiner A.C., Schaefer H.F. The malonaldehyde equilibrium geometry: A major structural shift due to the effects of electron correlation.//J. Chem. Phys. 1985. V. 82. N. 9. P. 4194-4197.
47. Львов И.Б., Иванов Ю.В., Вовна В.И. Неэмпирическое исследование электронного строения производных малонового диальдегида.// Ж. Струк. Хим., 1997. Т. 38. № 6. С. 1061-1066.
48. Iijima K., Ohnogi A., Shibata S. The molecular structure of acetylacetone as studied by gas-phase electron diffraction.//J.Mol.Struct. 1987.V.156.P.111-118
49. Andreassen A.L., Bauer S.H. The structure of acetylacetone, trifluoroacetylacetone and trifluoroacetone.// J. Mol. Struct. 1972. V. 12. P. 381-393.
50. Camerman A., Mastropaolo D., Camerman N. Molecular structure of acetylacetone. A crystallographic determination.// J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1584-1586.

51. Andreassen A.I., Zebelman D., Bauer S.H. Hexafluoroacetylacetone and hexafluoroacetic anhydride.// J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. N. 5. P. 1148-1152.
52. . Jones R.D.G. The crystal and molecular structure of the enol form of 1-phenyl-1,3-butanedione (benzoylacetone) by neutron diffraction.// Acta Cryst. 1976. V. B32. P. 2133-2136.
53. Williams D.E. Crystal structure of dibenzoylmethane.// Acta Cryst. 1966. V. 21. P. 340-349.
54. Jones R.D.G. The crystal structure of the enol tautomer of 1,3-diphenyl-1,3-propanedione (dibenzoylmethane) by neutron diffraction.// Acta Cryst. 1976. V. B32. P. 1807-1811.
55. Chaston S.H.H., Livingstone S.E., Thio derivatives of β - diketones and their metal chelates. VII. The visible- ultraviolet spectra of some monothio- β -diketones and their metal chelates.// Aust. J. Chem. 1967. № 20. P. 1079-1085.
56. Millefiori S., Millefiori A. Tautomerism and intramolecular hydrogen bonding in β - thioxoketones.// J.Chem. Soc., Faraday Trans.2, 1989. V.85 № 9. P.1465-1475.
57. Jorgensen F.S., Carlsen L., Duus F. The electronic structure of β - thioxoketones. A photoelectron spectroscopic study of the enol- enetiол tautomerism of thioacetylacetone and related compounds.// J.Amer. Chem.Soc. 1981. № 103. P. 1350-1353.
58. Ключев Н.А., Курапов П.Б., Бусыгин И.Г. Фазовые переходы и таутомерия полифторированных асимметричных моно-тио--дикетонов. //Синтез и реакционная способность органических соединений серы: 17 Всес. Конф. Тбилиси, 3-7 апр. 1989. Тез. Докл. Тбилиси, 1989. Ж.6. № 21. Стр. 140.
59. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. М.: Наука, 1987. - 384 с.
60. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Изд-во "Мир". 1972. 590 с.

61. Morita H., Nakanishi H. Electron structures and spectra of enol form of some β - diketones.// Bull. Chem. Soc. Of Japan. 1981. V.54 №2. P. 378-386.
62. Волков С.В., Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А. Исследование геометрического и электронного строения пентадиона-2,4, 1,1,1-трифторпентадиона-2,4, 1,1,1,5,5,5-гексафторпентадиона-2,4 и литий-пентадиона-2,4 методом CNDO.// Коорд. химия. 1980. Т. 21. N. 2. С. 168-171.
63. Schweig A., Vermeer H., Weidner H. A photoelectron spectroscopic study of keto- enol tautomerism in acetylacetones - a new application of photoelectron spectroscopy.// Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26. №2. P. 229-233.
64. Вовна В.И., Горчаков В.В., Чередниченко А.И. Фотоэлектронная спектроскопия β - дикетонатных комплексов.// Строение вещества и свойства молекул. Межвузовский сборник. Владивосток. Изд-во ДВГУ.1987. стр. 93-123.
65. Вовна В.И., Андреев В.А., Чередниченко А.И. Фотоэлектронные спектры и электронная структура β - дикетонатов р- и d- элементов.// β - дикетонаты металлов. Сборник научных трудов. Влад-к, Изд-во ДВГУ.1990. Т.1. Стр. 7-31.
66. Stewart J.M., Morosin B. The crystal and molecular structure of bis- (2,4- pentadionato) beryllium.// Acta Cryst. 1975. B.31, p. 1164-1168.
67. Shibata S., Ohta M., Iijima K. Molecular structure of bis(acetylacetonato) beryllium in the gaz phase as determined from electron diffraction data.// J. Mol. Struct. 1980. V. 67. P. 245-250.
68. Cotton F.A., Wise J.J. The crystal and molecular structure of bis(2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionato)nickel(II).// Inorg. Chem. 1966. V. 5. N. 7. P. 1200-1207.
69. Corain B., Del Pra A., Filira F., Zanotti G. Metal-promoted of cyanogen toward compounds containing active hydrogens on carbon. 1. Reaction of cyanogen with bis(2,4-pentanedionato) nickel(II).// Inorg. Chem. 1979. V. 18. N. 12. P. 3523-3528.

70. Hon P.-H., Pfluger C.E., Linn Belford R. The molecular and crystal structure of bis(1-phenyl-1,3-butanedionato)copper.// *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. N. 4. P. 516-521.
71. Старикова З.А., Шугам Е.А. Кристаллохимические данные о внутрикомплексных соединениях β -дикетонатов. V. Уточнение структуры ацетилацетоната меди.// *Ж. Структ. Хим.* 1969. Т. 10. N. 2. С. 290-293.
72. Байдина И.А., Стабников П.А., Игуменов И.К., Борисов С.В. Кристаллическая и молекулярная структура ацетилацетонатогексафторацетилацетоната меди(II).// *Коорд. Хим.* 1984. Т. 10. Вып. 12. С. 1699-1705.
73. Pradilla-Sorzano J., Fackler J.P. Adducts of β -ketoenolates. V. Crystal and molecular structures of bis(1,1,1,6,6,6-hexafluoro-2,4-pentanedionato) bis (pyridine) zinc(II) and -copper(II). // *Inorg. Chem.* 1973. V. 12. № 5. P. 1174-1182.
74. Evans S., Hammet A., Orhard A.F. Relative orbital energies of metal and ligand electrons in some tris (hexafluoroacetylacetonato) transition metal.//*J. Coord. Chem.* 1972. V.2. № 1. P.57-59.
75. Shibata S., Ohta M. Molecular structure of bis (acetylacetonato) zinc(II) in the gas phase as determined from electron diffraction data.// *J. Mol. Struct.* 1981 V. 77. P. 265 - 270.
76. F. Hirota, S. Shibata, Ab initio study of the geometries of four-coordinated zinc, copper and nickel acetylacetonate complexes.// *J.Molec.Struct.* 1986 V.137. P.373-379.
77. Furlani C., Cauletti C. He(I) Photoelectron Spectra of d-metal Compounds. // *Structure and Bonding.* - 1975. - V. 35. - P. 119-169.
78. Kitagawa S., Motishima I., Yoshikawa K. UV photoelectron spectra of some transition metal (II) acetylacetonates. // *Polyhedron.* 1983. V. 2, № 1. P. 43-46.
79. Brittain H. G., Disch R. L. The He(I) photoelectron spectra of some bivalent transition metal β -diketonate complexes.// *J. Electron Spectr. And Rel. Phen.* 1975. V. 7. № 6. P. 475-483.

80. Cauletti C., Furlani C. He(I) Photoelectron Spectra of Bis (β -diketonate) Nickel (II) Complexes and their mono- and di-thio analogues.// J. Electron Spectr. and Rel. Phen. 1975. V. 6. № 6. P. 165-471.
81. Cauletti C., Furlani C., Storto C. Coordinative bond and d-shell ionization in the UV photoelectron spectra of bis(β -diketonato) cobalt (II) and copper (II) complexes, and their thioanalogues.// J. Elect. Spectr. and Rel. Phen. 1980. V. 18. № 4. P. 329-339.
82. Fragala I., Costanzo L. L., Ciliberto E., Condorelli G., D'Arrigo C. He(I) and He(II) excited photoelectron spectra of tetracoordinated complexes of transition metal ions with β -diketonate ligands.// Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 40. P. 15-24.
83. Пилипенко А.Т., Савранский Л.И., Зубенко А.И. Потенциалы ионизации бис- хелатов Ni(II) и Cu(II) серусодержащими лигандами.// Ж. Физ. Хим. 1981. стр. 635-637.
84. Johnson P.R., Thornton D.A. Electronic spectra of copper (II) β ketoenolates: intraligand and charge transfer transitions.//J.Mol.Struc. 1975.V.29.P.376-379.
85. Устинов А.Ю., Короченцев В.В, Львов И.Б., Вовна В.И. Фотоэлектронные спектры γ -замещенных бис-ацетилацетонатов никеля (II) и меди(II).//Коорд. Химия, 1997. № 5. Стр. 376-379.
86. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. М.: Наука, 1989. - 199 с.
87. Вилесов Ф.И., Курбатов Б.Л., Теренин А.Н. Распределение электронов по энергиям при фотоионизации ароматических аминов в газовой фазе.//ДАН СССР. 1961. Т. 138. № 6. С.1329-1332.
88. Turner D.W., Al-Joboury M.I. Determination of Ionization Potential by Photoelectron Energy Measurement.//J.Chem.Phys. 1962. V.37. № 6. P.3007-3008.
89. Курбатов Б.Л., Вилесов Ф.И., Теренин А.Н. Распределение электронов по кинетическим энергиям при фотоионизации метилпроизводных бензола.//ДАН СССР. 1961. Т. 140. № 4. С. 797-800.

90. Aarons L.J., Guest M.F., Hall M.B., Hiller I.H. Use of Koopmans' theorem to interpret core electron ionization potentials.// J. Chem. Soc. Faraday 2, 1973. V.69. P. 563-568.
91. Берсукер И.Б., Димогло А.А., Левин А.А. Электронное строение координационных соединений.// Современные проблемы квантовой химии: строение и свойства молекул. Л., 1986. С. 78-122.
92. Вовна В.И., Вилесов Ф.И. Фотоэлектронная спектроскопия свободных молекул. Структура и взаимодействие молекулярных орбиталей./ Успехи фотоники. Сборник №5. Л.: Изд-во ЛГУ. С. 3-150.
93. Turner D.W., Baker C., Baker A., Brundle C.R. Molecular photoelectron spectroscopy. N.Y.: Willey, 1970. 386 p.
94. Siegbahn K., Nordling C., Johansson C. et al. ESCA applied to free molecules. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1969. 210 p.
95. Berkowitz J. Photoelectron spectroscopy of molecular beams.// Chem. Spectroscopy and Photochem. Vacuum. Ultra violet. 1974. P.93-111.
96. Berkowitz J. Photoionization mass spectrometry and photoelectron spectroscopy of high temperature vapors. N.Y. - London: Adv. High Temp. Chem. V.3.1971. P.123-176.
97. Кондратенко А.В., Нейман К.М. Квантовая химия и спектроскопия высоковозбужденных состояний. Координационные соединения переходных металлов. - Новосибирск: Наука. 1990. 245 с.
98. Ионова Г.В., Першина В.Г., Спицын В.И. Электронное строение этилена. М.: Наука, 1986. 232 с.
99. Клементи Э. Электронная структура ароматических соединений.// Ж. структур. хим. 1969. Т. 10. С. 354-399.
100. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground States of Molecules. 38. The MNDO Method. Approximation and Parameters.// J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99, № 15. P. 4899-4906.

101. Sinanoglu C., Pamuk H. O. A semi-empirical MO-electron correlation method for molecules and the correlation energies of π -system.// Theoret. Chim. Acta. 1972. V. 27. P. 289-302.
102. Pamuk H. O. Semi-empirical effective pair correlation parameters and correlation energies of BH, CH, NH, ON, HF, and CH₄.// Theoret. Chim. Acta. 1972. V. 28. P. 85-98.
103. Griffith M. G., Goodman L. Sigma and pi electron reorganization in acetylene.// J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 4494-4504.
104. Coutiere M.-M., Demuyck J., Veillard A. Ionization potentials of ferrocene and Koopman's theorem.// Theoret. Chim. Acta. 1972. V. 27. P. 281-287.
105. Rohmer M.-M., Veillard A. PE spectrum of bis-(π -allyl) nickel. // J. C. S. Chem. Comm. 1973. № 7. P. 250 – 251.
106. Cederbaum L. E., Hohlneicher G., Neissen W. On the breakdown of the Koopman's theorem for nitrogen.// Chem. Phys. Letters. 1973. V. 18. P. 503-508.
107. Кондратенко А.В., Нейман К.М., Гуцев Г.Л., Жидомиров Г.М., Рузанкин С.Ф. Квантовая химия и спектроскопия высоковозбужденных состояний координационных соединений.// Ж. Структ. химии. 1988. Т.29. № 6. С. 90-103.
108. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. М.: Высш. шк., 1987. 367 с.
109. Щембелов Г.А., Устынюк Ю.А., Мамаев В.М. и др. Квантовохимические методы расчета молекул. М.: Химия. 1980. 256 с.
110. Pariser R., Parr R.G., J. Chem. Phys. V.21. P. 466, 767.
111. Pople J.A. Trans. Far. Soc. 1953. V.49. P. 1375.
112. Salem L. The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems. Benjamin W.A., N.Y. 1963.
113. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир. 1990. 383с.

114. Roothaan C. C. J. Self-consistent field theory for open shells of electronic systems.// Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32. № 2. P. 179-185.
115. Katsumata S., Iwai T., Kimura K. PES and sum rule consideration. Higher alkyl amides and alcohols.// Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. V. 46. P. 3391 - 3395.
116. Щека О.Л., Устинов А.Ю., Юматов В.Д. Влияние γ -замещения в ацетилацетонате железа (III) на электронную структуру хелатных колец по данным рентгеновской эмиссионной спектроскопии и фотоэлектронной спектроскопии.// Ж. Коорд. Химии, 1993. Т. 19. № 8. С. 619-621.
117. Вовна В.И. Фотоэлектронные спектры и электронная структура трис- β -дикетонатов металлов.// Ж. Коорд. Химии, 1995. Т. 21. № 6. С. 435-450.
118. Устинов А.Ю., Вовна В.И. Фотоэлектронные спектры и электронная структура некоторых γ -замещенных трис-ацетилацетонатов 3d-металлов.// Ж. Коорд. Химии, 1996. Т. 22 № 3. С. 177-180.
119. Слабженников С.Н., Вовна В.И., Устинов А.Ю. Теоретическое исследование влияния природы металла и геометрии комплексов $M(AsAc)_2$ ($M = Al, Ga, In$) на расщепление полос в фотоэлектронных спектрах.// Ж. Коорд. Химии, 1995. Т. 21. № 6. С. 451-455.
120. Устинов А.Ю., Акопян М.Е., Свистунов Г.М. Фотоэлектронные спектры и электронное строение трис-ацетилацетонатов металлов с конфигурацией ионов d^5 и d^6 .// Ж. Коорд. Химии, 1993. Т.67. № 6. С. 1189-1193.
121. Устинов А.Ю., Акопян М.Е. Фотоэлектронные спектры и электронная структура трис- β -дикетонатов алюминия, хрома и железа.// Ж. Физич. Химии, 1991. Т. 65. № 7. С. 1811-1818.
122. Акопян М.Е., Вовна В.И., Клейменов В.И., Лопатин С.Н., Устинов А.Ю. Фотоэлектронная спектроскопия трис- β -дикетонатов алюминия, хрома и железа.//Ж. Оптика и спектроскопия, 1990. Т. 69. Вып. 1. С. 88-92.
123. Устинов А.Ю., Акопян М.Е., Вовна В.И. Фотоэлектронная спектроскопия β -дикетонатов щелочных металлов.//Ж. Коорд. Химия, 1991. Т. 17. Вып. 10. С. 1323-1325.

124. Щека О.Л., Устинов А.Ю., Юматов В.Д. Электронное строение ацетилацетоната кобальта (III) и его γ - галогензамещенных по данным рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии.// Ж. Физич. Химии, 1993. Т. 67. № 7. С. 1409-1412.
125. Вовна В.И., Устинов А.Ю., Устинова О.М. Электронная структура трис- ацетилацетонатов алюминия, галлия и индия.// Ж. Неорган. Химии, 1995. Т. 40. № 2. С. 290-293.
126. Устинов А.Ю. Фотоэлектронные спектры трис-формилацетонатов железа и кобальта.// Ж. Физич. Химии, 1995. Т. 69. № 10. С. 1894-1895.
127. Устинов А.Ю. Фотоэлектронные спектры и электронное строение трис-ацетилацетонатов 3d-металлов.// Ж. Физич. Химии, 1995. Т. 69. № 7. С.1268-1273.
128. Вовна В.И., Иванов Ю.В., Короченцев В.В. и др. Электронная спектроскопия β - дикетонатов металлов.// Межд. Симпозиум "Химия и химическое образование, АТР XXI век", Сб. науч. трудов, Владивосток. Изд- во ДВГУ, 1997. С. 80-81.
129. Ustinov A.Yu., Korochencev V.V., Vovna V.I. Electronic structure of some bis- β - diketones of zinc and thier thio- analogs.// 7th Intern. Conf. on Electr. Spectroscopy. Abstracts. Chiba. 1997. September 8-12. P. 65.
130. Ustinov A.Yu., Korochencev V.V., Vovna V.I., Haworth D.T., Das M. Photoelectron spectra and electronic structure of some zinc monothio- β -diketonates.// 2nd German- Russian Symposium, Abstracts. Berlin. 1997. P. 17.
131. Устинов А.Ю., Короченцев В.В., Вовна В.И. Фотоэлектронные спектры и электронное строение бис-ацетилацетонатов Ni и Cu.// XVI международная школа-семинар, Рентгеновские и электронные спектры химических соединений, Тезисы докладов, Воронеж, ВГУ, 1996. С. 32.
132. Пономарева О.В., Устинова О.М., Короченцев В.В., Устинов А.Ю. Электронная спектроскопия и электронная структура некоторых бис-хелатов цинка.// XXXVIII Всероссийская межвузовская научно-

- техническая конференция, Сб. докладов, Владивосток. Изд-во ТОВВМУ, 1995. Т. 1. Ч. 2. С. 128-130.
133. Устинов А.Ю., Короченцев В.В., Вовна В.И. Фотоэлектронные спектры и электронная структура некоторых бис-хелатов никеля и цинка.// XVII Чугаевское совещание по химии координационных соединений. Тезисы докладов. М.: Наука, 1996. С. 125-126.
134. Короченцев В.В., Устинов А.Ю., Вовна В.И. Электронное строение некоторых бис-хелатов цинка.// XXXX Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция "Фундаментальные и прикладные вопросы физики и математики", Сб. докладов, Владивосток, 1997. Т.1. Ч.2. С.110-112.
135. Короченцев В.В. Электронная структура бис-хелатов Ni(II), Cu(II) и Zn(II).// Региональная естественнонаучная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. Тезисы докладов. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 1997. С. 136.
136. Короченцев В.В. Электронная структура бис-β-дикетонатов Zn(II), Ni(II), Cu(II).// Региональная естественнонаучная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике. Тезисы докладов. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 1998. С. 99.
137. Вовна В.И. Электронная структура органических соединений по данным фотоэлектронной спектроскопии. М.: Наука, 1991, 247с.
138. Chaston S.H.H., Livingstone S.E., Lockyer T.N., Shannon J.S. Determination by bisbenzoylacetoneethylenediimine and its metal chelates.//Austral. J. Chem. 1965, V.18. N10. P. 1539 - 1548.
139. Нефедов В.И. Валентные электронные уровни химических соединений./Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь. Т.3. 1975. М.: ВИНТИ. С.149.
140. Вовна В.И., Стрельцов А.И. Фотоэлектронная спектроскопия комплексов переходных металлов. Влияние электронной релаксации на информативность спектров.//Ж. Структ. Химии.1998. Т.39. №6.С.1019-1025.

141. Brown R.S. The intramolecular hydrogen bond in malonaldehyde as determined by X-ray photoelectron spectroscopy.// J.Amer. Chem. Soc.1977. V.99. N.16.P.5497-5498.
142. Hush N.S., Livett M.K., Peel J.B., Willet G.D.// Aust. J. Chem. 1987. Vol. 4. N.3. P 599 – 609.
143. C. Cauletti, M. de Simone and e.t. Gas-phase photoelectron spectra of Ni(II) acetylacetonate with synchrotron radiation.// J. Electron Spectr. and Rel. Phen. 1995. N. 76. P. 277-281.
144. Львов И.Б. Электронное строение и фотоэлектронная спектроскопия β -дикетонатных комплексов никеля и меди. Дис. канд. хим.наук. Владивосток 1998 г.
145. Debies T.p., Rabalais J.W. Pes of substituted benzenes.// J. Electron. Spectrosc. 1973.V.1.P.355-527.
146. Короченцев В.В., Устинов А.Ю. Анализ эффектов релаксации ионизованных состояний бис-хелатов Ni(II) и Cu(II).// Региональная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике. Тезисы докладов. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 1999. С. 78.
147. Юдин Д.В., Петраченко Н.Е., Вовна В.И. Диалоговый подход к решению обратных задач обработки и интерпретации фотоэлектронных спектров.// Строение вещества и свойства молекул. Межвуз. сборник. ДВГУ. - Владивосток. Изд-во ДВГУ, 1987. С. 160-177.
148. Юдин Д.В., Петраченко Н.Е., Гринцевич П.П., Вовна В.И. Обработка и анализ фотоэлектронных спектров, полученных с использованием дублетных источников ультрафиолетового излучения.// Ж. прикладная спектроскопия.1988. Т.49. №5. С.856-858.
149. Короченцев В.В., Устинов А.Ю. Неэмпирические исследования электронной структуры бис-хелатов некоторых переходных металлов.// Региональная естественнонаучная конференция студентов, аспирантов и моло-

дых ученых по физике. Тезисы докладов. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 1999. С. 80.

150. Короченцев В.В., Устинов А.Ю. Анализ эффектов релаксации ионизованных состояний бис-хелатов Ni(II) и Cu(II).// Региональная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике. Тезисы докладов. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 1999. С. 78.
151. Короченцев В.В., Устинов А.Ю. Неэмпирические исследования электронной структуры бис-хелатов некоторых переходных металлов.// Региональная естественнонаучная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике. Тезисы докладов. Владивосток: Изд-во ДВГУ. 1999. С. 80.