



На правах рукописи

*Белова*

**БЕЛОВА Наталья Витальевна**

**СТРУКТУРА И ЭНЕРГЕТИКА  $\beta$ -ДИКЕТОНОВ  
И ИХ СОЕДИНЕНИЙ С МЕТАЛЛАМИ**

02.00.04 – физическая химия

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук**

**2 6 МАЙ 2011**

**Иваново – 2011**

Работа выполнена на кафедре физики Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

**Научный консультант:** доктор химических наук, профессор  
**Гиричев Георгий Васильевич**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор

**Алиханян Андрей Сосович**

доктор химических наук, профессор

**Беляков Александр Васильевич**

доктор физико-математических наук, профессор

**Дементьев Андрей Игоревич**

**Ведущая организация**

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, г. Москва

Защита состоится «20» июня 2011 г. в 10 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000 г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7



С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000 г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10

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

Автореферат разослан «14» июн 2011 г.

Ученый секретарь совета



Е.В. Егорова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Общеизвестно, что физико-химические свойства веществ тесно связаны с особенностями строения молекул. Данное обстоятельство делает структурные исследования неотъемлемой частью современной химической науки. Представления об электронном и геометрическом строении молекул приобретают особую значимость при описании систем, для которых характерны конформационное многообразие, структурная жесткость, наличие низлежащих возбужденных электронных состояний. Структура свободных молекул является исключительно важной характеристикой, поскольку по сравнению со структурой в кристаллической фазе она не искажена коллективным взаимодействием и позволяет наиболее достоверно судить о стерических и электронных эффектах, определяющих молекулярное строение, и наиболее точно поддается моделированию методами теоретической химии. Исследуя свободные молекулы, можно с наибольшей достоверностью установить их индивидуальные свойства, понять и описать тонкие детали их строения и ядерной динамики, определяющих, в конечном итоге, поведение молекулы в различных процессах.

Основная часть исследований, выполненных в рамках данной работы, посвящена комплексам  $\beta$ -дикетонатов металлов, представляющим особый класс координационных соединений. Не снижающийся интерес к  $\beta$ -дикетонатам связан с совокупностью их особых свойств, обуславливающих разнообразное практическое применение этих соединений (например, в качестве катализаторов процессов окисления, присоединения, полимеризации; для разделения смесей редкоземельных элементов, и т. п.). Высокая летучесть и термическая устойчивость  $\beta$ -дикетонатов делают их пригодными для низкотемпературного газофазного транспорта металла с целью получения металлических и оксидных покрытий различного назначения методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Для понимания и регулирования CVD- процессов необходимы сведения о летучести, термической устойчивости исходных соединений, о зависимости состава пара от температуры, а также о молекулярных формах, присутствующих в парах. Электронографические исследования  $\beta$ -дикетонатов металлов, сведения о которых имелись в литературе к началу наших работ, носили фрагментарный характер. Кроме того, полученные различными авторами структурные параметры не укладывались в рамки единых тенденций. Малоизученными оставались процессы, происходящие в парах  $\beta$ -дикетонатов при высоких температурах. Все это делает актуальным дальнейшее систематическое исследование свойств соединений данного класса.

Бета-дикетоны, широко использующиеся как хелатообразующие лиганды, продолжают привлекать интерес с точки зрения структурных исследований в силу возможности проявления кето-енольного таутомеризма, а также существования различных конформеров. Кето-енольный таутомеризм в  $\beta$ -дикетонах является предметом множественных исследований различными методами. Однако до сих пор в литературе не существует единого мнения, что же управляет кето-енольным равновесием.

**Цель работы:** Установление закономерностей в структуре  $\beta$ -дикетонатов и их комплексов с металлами с целью создания общей картины, отражающей влияние природы центрального атома и лигандов на химическую связь и конформационные особенности в рядах  $\beta$ -дикетонатов  $sp$ -,  $d$ - и  $f$ -элементов, на их летучесть и термическую устойчивость, а также влияние природы заместителей на кето-енольное равновесие.

Получение численных структурных характеристик молекул и данных о термической устойчивости и энергетике парообразования исследованных веществ с целью восполнения пробелов в справочной литературе.

Для достижения поставленных целей необходимо решение ряда задач, а именно:

- на основании систематических экспериментальных и теоретических исследований установить таутомерные и конформационные свойства молекул  $\beta$ -дикетонатов;

- на основании квантово-химических расчетов изучить распределение электронной плотности в молекулах  $\beta$ -дикетонатов;

- с помощью масс-спектрометрических исследований изучить состав насыщенных и перегретых паров ряда комплексов  $\beta$ -дикетонатов в широком интервале температур вплоть до диссоционного предела, определить энтальпии парообразования; изучить процессы межлигандного обмена в парах  $\beta$ -дикетонатов;

- на основании систематических экспериментальных и теоретических исследований установить геометрическое строение бис- и трис-комплексов  $\beta$ -дикетонатов и выяснить влияние природы центрального атома и вида заместителей в лигандах на структуру молекул;

- на основании квантово-химических расчетов исследовать распределение электронной плотности в молекулах  $\beta$ -дикетонатов металлов с различными заместителями в лигандах, изучить природу химической связи в хелатном цикле.

**Практическая значимость:** Объекты исследования данной работы рассматриваются в качестве исходных материалов при создании различных молекулярных устройств и в биохимии. Поэтому знание геометрического и электронного строения, а также термодинамики парообразования и реакций с участием исследуемых соединений открывает определенные перспективы для их использования в различных технологиях.

Точные структурные данные нужны для развития теории строения химических соединений, для оценки их реакционной способности и расчета термодинамических функций. Подобная информация необходима для исследователей, работающих в области физической, координационной и неорганической химии.

Найденные в работе структурные параметры молекул включены в международное справочное издание "MOGADOC" (г. Ульм, ФРГ), могут быть применены в качестве иллюстраций теоретических положений в лекционных курсах по физической и неорганической химии, строению молекул.

Настоящая работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (94-03-09099, 98-03-32766а, 01-03-33103а, 04-03-32661, 05-03-04003, 07-03-00656а, 07-03-91561-ННИО а, 09-03-91341-ННИО а), Немецкого научно-исследовательского общества DFG (413 RUS 113/69/0-6 и 413 RUS 113/69/0-7), Международного научного фонда (NNC000, 1994-1995 гг.), Международного научного фонда и Правительства РФ (NNC300, 1995 г.), конкурсного центра фундаментального естествознания (Е02-5.0-303), международного научного общества INTAS (2003 г.), Германской службы академических обменов DAAD (2002 г.), DAAD и Министерства образования и науки РФ в рамках программы «Михаил Ломоносов» (2005, 2007, 2009 гг.)

**Научная новизна.** Основу работы составляют экспериментальные структурные данные для 22 молекул, 19 из которых исследованы впервые, а для трех молекул существенно уточнены структурные параметры и выводы о геометрическом строении. Следует отметить то, что некоторые объекты были исследованы в условиях, нехарактерных для их рутинного исследования методом газовой элек-

тронографии – при высоких температурах, в результате чего были впервые определены параметры этих молекул.

Для 15 молекул  $\beta$ -дикетонатов на основании квантово-химических расчетов изучено кето-енольное равновесие и получены структурные характеристики стабильных форм. На основании анализа распределения электронной плотности сделаны выводы о природе кето-енольного таутомеризма.

Впервые изучены перегретые пары  $\beta$ -дикетонатов некоторых металлов, обнаружены такие молекулярные формы, как радикалы или молекулы с малым координационным числом центрального атома, и определено их строение. Изучены процессы межлигандного обмена, протекающие при смешении паров разных  $\beta$ -дикетонатов. Для некоторых трис-комплексов  $\beta$ -дикетонатов впервые получены или уточнены термодинамические характеристики процессов парообразования.

Для 35 комплексов  $\beta$ -дикетонатов выполнены квантово-химические расчеты, причем для большинства молекул – впервые. Для трех комплексов бис-дипивалонилметанатов (Mn, Fe, Co) выполнено детальное квантово-химическое исследование геометрического и электронного строения.

На основании анализа совокупности экспериментальных и теоретических данных сделаны выводы о влиянии природы центрального атома и заместителей в лиганде на изменение строения комплексов  $\beta$ -дикетонатов. Проанализировано распределение электронной плотности в изученных молекулах, сделаны выводы о природе химических связей в хелатном кольце комплексов.

**Апробация работы:** Основные результаты работы были представлены на II Международной конференции по химии и технологии ВТСП (Москва, 1991), на Всесоюзной конференции по получению, свойствам, анализу и применению соединений с молекулярной кристаллической решеткой для новой техники (Нижний Новгород, 1991), The European Symposium on Gas Electron Diffraction (VI – 1995, UK, Edinburgh; X – 2003, С.-Петербург, IX (2001), XI (2005), XII (2007) – Blaubeuren, Germany), на XIX и XXI Чугаевских совещаниях по химии комплексных соединений (Иваново, 1999, Киев, 2003), XIX Austin Symposium on the Molecular Structure (Austin, Texas, USA, 2002), на IX и XII Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 1995 и 1998), на 5 Всесоюзном и 6 Всероссийском совещаниях по изучению структуры молекул в газовой фазе (Иваново 1990 и 1993), на XIII и XIV Симпозиумах по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (С.-Петербург, 2006, Челябинск, 2008), международных семинарах «Seminar der Stipendiaten des «Michail Lomonosov» (Москва, 2006, 2008, 2010), IX Международной конференции молодых ученых и студентов по химии и химической технологии "МКХТ-95" (Москва, 1995), на 1 и 2 Региональной межвузовской конференции «Актуальные проблемы химии, химической технологии и химического образования "ХИМИЯ-96,99"» (Иваново, 1996, 1999), на региональной межвузовской конференции «Молекулярная физика неравновесных систем» (Иваново, 1998), на II, III, IV школах-семинарах «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2005, 2007, 2009), на научно-методических конференциях преподавателей и сотрудников ИГХТУ (Иваново, ИГХТУ, 1990-2000).

**Публикации:** Основное содержание работы опубликовано в 61 работе, в том числе: статей в отечественных и зарубежных журналах – 42 (из них в журналах, включенных в список ВАК – 35) и 19 тезисов докладов.

**Вклад автора:** В основу диссертации положены результаты исследований, выполненных при непосредственном участии автора с 1990 по 2011 г. Автором

сформулированы основные задачи исследования, выполнена основная часть квантово-химических расчетов, проведена большая часть фотометрического и часть масс-спектрометрического эксперимента, проведена интерпретация основной части экспериментального материала, проведен анализ и обобщение результатов экспериментальных и теоретических исследований.

Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую признательность проф. Гиричеву Г.В. и проф. Гиричевой Н.И. (ИвГУ) за идеи и плодотворное сотрудничество на всех этапах работы.

Автор признателен проф. Х.Оберхаммеру (Тюбинген, Германия), проф. А.Холанду (Осло, Норвегия), проф. Д. Рэнкину и С. Хинчли (Эдинбург, Великобритания), проф.Х.Вильнеру (Вупперталь, Германия) и проф. Н. Митцелю (Билефельд, Германия) за помощь при исследовании  $\beta$ -дикетонатов и некоторых их комплексов с металлами.

Основной объем электронографического и масс-спектрометрического эксперимента выполнен Г.В. Гиричевым. Съемку электронограмм и масс-спектров ряда соединений выполнили также С.А. Шлыков (ИГХТУ), Краснов А.В. (ИГХТУ), Р. Бергер (Билефельд, Германия), рентгеноструктурное исследование  $Al(thd)_3$  проведено Б.Далхусом (Осло, Норвегия).

Часть исследований была выполнена совместно с Т.А. Жуковой (ИГСХА), Т.Н. Стрелалюк, И.Е. Галаниным, Нгуен Хоанг Чанг (ИГХТУ), у которых автор являлся научным руководителем или научным консультантом при выполнении кандидатских и магистерских диссертаций.

Методология квантово-химических расчетов свойств дивалентметанатов  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ , внутримолекулярных перегруппировок в полиэдрах  $MO_6$  трис-комплексов  $\beta$ -дикетонатов, NBO анализа для ряда  $\beta$ -дикетонатов, а также теоретические схемы интерпретации результатов этих расчетов, предложены В.В. Слизовым (ИГХТУ).

Бета-дикетонаты металлов исследованы совместно с Н.П. Кузьминой, А.Р. Каулем, И.Г. Зайцевой и О.Ю. Горбенко (Химический факультет МГУ), а также И.К. Изуменовым (ИНХ СО РАН, Новосибирск), осуществившими синтез препаратов и принявшими плодотворное участие в обсуждении результатов термодинамических, кинетических и структурных исследований.

В исследованиях ряда объектов приняли участие Н.А. Исакова, Е.В. Харланова, Н.В. Твердова, А.В. Захаров, А.А. Петрова (ИГХТУ), Е.В. Антина, М.Б. Березин (ИХР РАН, Иваново).

Соискатель благодарен всем перечисленным выше соавторам, принявшим участие в исследованиях, представленных в данной работе, за их большой вклад в решение поставленных задач.

Автор считает также своим приятным долгом поблагодарить всех сотрудников и студентов группы газовой электронографии ИГХТУ за поддержку при выполнении данной работы.

**Структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, основных результатов и выводов, списка использованных литературных источников. Диссертация изложена на 358 страницах, содержит 113 таблиц, 96 рисунков и библиографию из 293 наименований.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Таутомерные и конформационные свойства молекул  $\beta$ -дикетонатов. Результаты анализа распределения электронной плотности в кетонных и енольных формах  $\beta$ -дикетонатов. Кето-енольное равновесие.

2. Состав насыщенных и перегретых паров ряда комплексов бис- и трис-  $\beta$ -дикетонатов в широком интервале температур вплоть до диссоционного предела. Процессы межлигандного обмена, протекающие при смешении паров  $Y(thd)_3$  и  $Cu(acac)_3$  в широком интервале температур. Энтальпии парообразования некоторых  $\beta$ -дикетонатов.
3. Структура бис-комплексов  $\beta$ -дикетонатов *sp*- и *d*-элементов.
4. Строение трис-комплексов  $\beta$ -дикетонатов металлов IIIA, IIIB подгрупп и некоторых лантанидов. Структура координационного полиэдра  $MO_6$  в зависимости от природы центрального атома.
5. Влияние природы заместителей в лиганде на строение и свойства комплексов  $\beta$ -дикетонатов.
6. Природа химических связей в хелатном кольце комплексов  $\beta$ -дикетонатов.
7. Закономерности изменения структуры комплексов и характеристик связывания металл-лиганд в рядах  $\beta$ -дикетонатов *sp*-, *d*- и *f*-элементов.

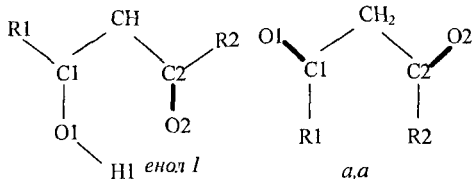
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**Глава 1. Элементы методики проведенных исследований и аппаратура синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента.** Приведена краткая характеристика комплекса аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1, предназначенного для выполнения как автономных электронографических (ЭГ) и масс-спектрометрических (МС) экспериментов, так и синхронной регистрации масс-спектров и электронограмм. Приведены основные условия экспериментов. Кратко описаны элементы методики обработки электронографических данных, использованные в работе. Приведены детали выполненных квантово-химических расчетов.

## Глава 2. Таутомерные и конформационные свойства $\beta$ -дикетонов.

$\beta$ -дикетоны (дикарбонильные соединения вида  $R_1-C(O)-CH(R_3)-C(O)R_2$ ), широко известные как хелатообразующие бидентатные лиганды, продолжают привлекать интерес с точки зрения структурных исследований в силу возможности проявления кето-енольного таутомеризма. Общеизвестно, что преобладание той или иной таутомерной формы обусловлено характером и положением радикалов-заместителей. Экспериментальные исследования



**Рис.1.** Одна из двух возможных енольных форм и один из кетонных конформеров  $\beta$ -дикетонов.

равновесий в этих системах являются нетривиальной задачей и дополнительно осложняются возможностью существования кето-формы в виде различных конформеров, различающихся величиной угла, характеризующего относительное положение групп  $R-C=O$ , а также возможностью существования двух енольных конформеров (*енол1* и *енол2*) в случае несимметрично замещенных  $\beta$ -дикетонов. На рис.1 представлены одна из двух возможных енольных форм (*енол I*) и один из возможных кетонных конформеров  $\beta$ -дикетонов. Для кетонных форм обозна-

чение "s" используется для величин двугранных углов, представляющих положение «synperiplanar, *sp*», ( $\tau(\text{O}=\text{C}-\text{C}) = 0^\circ \pm 30^\circ$ ) или «synclinal, *sc*», ( $\tau(\text{O}=\text{C}-\text{C}) = 60^\circ \pm 30^\circ$ ), обозначение "a" представляет положения «anticlinal, *ac*», ( $\tau(\text{O}=\text{C}-\text{C}) = 120^\circ \pm 30^\circ$ ) или «antiperiplanar, *ap*», ( $\tau(\text{O}=\text{C}-\text{C}) = 180^\circ \pm 30^\circ$ ). Анализ совокупности результатов настоящей работы и литературных данных о таутомерных свойствах свободных молекул симметрично замещенных ( $\text{R}_1=\text{R}_2$ )  $\beta$ -дикетон (см. табл.1) позволяет нам разделить заместители на две группы. Если в  $\beta$ -дикетоне оба заместителя в  $\beta$ -положении принадлежат к группе I ( $\text{R}_1=\text{R}_2= \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{CF}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ), то молекула существует в виде енольного таутомера. В случае присутствия в  $\beta$ -позиции заместителей из группы II ( $\text{R}_1=\text{R}_2= \text{F}, \text{Cl}, \text{NH}_2, \text{OCH}_3$ ) реализуется кетонная форма. Сделанный вывод делает особо интересными исследования несимметрично замещенных  $\beta$ -дикетон, особенно в случае, когда заместители  $\text{R}_1 \neq \text{R}_2$  принадлежат к разным группам.

Таблица 1

R1	R2	Основной таутомер	Методы исследования
H	H	енол	ИКС, МВС
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	енол	<sup>1</sup> H-ЯМР, ИКС, ЭГ
CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	енол	ЭГ
CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	енол	ЭГ
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	енол	ЭГ
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	енол	<sup>1</sup> H-ЯМР, РСА, ЭГ [настоящая работа]
Cl	Cl	кетон	ИКС, <sup>13</sup> C-ЯМР, ЭГ
F	F	кетон	<sup>13</sup> C-ЯМР, ЭГ
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	кетон	<sup>1</sup> H-ЯМР, ИКС, ЭГ [настоящая работа]
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	кетон	<sup>13</sup> C-ЯМР, ИКС, СКР, ЭГ [настоящая работа]
OCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	кетон	ЭГ [настоящая работа]
CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	енол	ЭГ [настоящая работа]
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	енол	ЭГ [настоящая работа]
CH <sub>3</sub>	F	енол	ИКС, ЭГ [настоящая работа]

В рамках данной работы выполнены экспериментальные и теоретические исследования для трех таких молекул: метилацетоацетата, МАА, ( $\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{OCH}_3$ ), ацетоацетамида, ААМ ( $\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{NH}_2$ ) и ацетоацетилфторида, ААФ, ( $\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{F}$ ). В результате квантово-химических расчетов, выполненных для ААМ, установлено существование лишь одного устойчивого кетонного конформера (*sc*, *ac*) и одной из двух возможных енольной формы (*енол*1), в которой енольный протон располагается со стороны

метильной группы ( $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ ). Из табл.2 видно, что величины относительных энергий таутомерных форм ААМ и относительные энергии Гиббса, полученные в результате квантово-химических расчетов, в значительной степени зависят от выбранного приближения. Следует отметить, что геометрические параметры молекулярных форм незначительно изменяются с изменением уровня расчета. Сравнение экспериментальной (полученной при интерпретации электронографических данных) и теоретических функций радиального распределения для ААМ, представленных на рис.2, показывает, что экспериментальная функция  $f(r)$  не может быть описана достаточно хорошо ни одним из таутомеров в отдельности. Кривые  $f(r)$ , рассчитанные для кетонной и енольной формы в отдельности, существенно отличны друг от друга и от экспериментальной  $f(r)$  особенно в области  $2.5\div 3.5\text{\AA}$  и  $4.5\div 5.5\text{\AA}$ . В связи с этим, в структурном анализе ис-

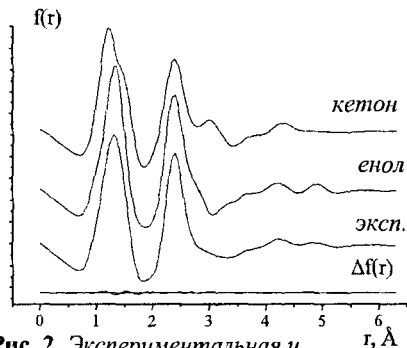


пользовалась модель, содержащая обе таутомерные формы. Наилучшее согласие между теоретической и экспериментальной функциями молекулярной составляющей интенсивности рассеяния  $sM(s)$  получено для таутомерного состава ААМ: 63(7)% енола и 34(7)% кетона при температуре электронографического эксперимента ( $t=75(5)^{\circ}\text{C}$ ).

**Таблица 2.** Относительные энергии таутомеров и относительные энергии Гиббса, полученные в квантово-химических расчетах для ацетоацетамида.

	$\Delta E = E_{\text{keto}} - E_{\text{enol}}$ (ккал/моль)	$\Delta G^0 = G^0_{\text{keto}} - G^0_{\text{enol}}$ (ккал/моль)	% енола
MP2/6-31G(d,p)	-2.02	-3.64	0
MP2/6-311++G(3df,pd)	1.64	-0.44	35
MP2/aug-cc-pVTZ	2.62	0.87	78
B3LYP/6-31G(d,p)	1.83	0.35	62
B3LYP/6-311++G(3df,pd)	2.62	1.28	86
B3LYP/aug-cc-pVTZ	3.14	1.83	93
ЭГ		0.37(15)	63(7)

Полученные в ходе структурного анализа молекулярные параметры енольной и кетонной форм ацетоацетамида достаточно близки к величинам, рассчитанным квантово-химически. Значение относительной энергии Гиббса, соответствующее полученному таутомерному составу, достаточно хорошо воспроизводится в квантово-химических расчетах на уровне B3LYP/6-31G(d,p) (см. табл.2).



**Рис. 2.** Экспериментальная и теоретические функции радиального распределения  $f(r)$  для ацетоацетамида, а также кривая разности  $\Delta f(r)$  (для смеси «кетон-енол»)

В результате чего структурный анализ в этом случае представлял несколько более сложную задачу. В ходе МНК- процедуры уточнялось относительное содержание таутомерных форм в паре, а также структурные параметры енольной формы. Наилучшее согласие между теоретической и экспериментальной функциями молекулярной составляющей интенсивности рассеяния ( $sM(s)$ ) достигнуто для композиционного состава 80(7)% енола и 20(7)% кетона. При этом рассмотрены были три модели, предполагающие наличие в паре енольного таутомера и одной из кетонных форм. В каждом случае был получен одинаковый таутомерный состав смеси. Параметры енольного таутомера во всех трех случаях одинаковы в рамках погрешности эксперимента. Хорошее согласие экспериментальной и теоретиче-

Выполненное квантово-химическое и электронографическое исследование показало, что в случае метилацетоацетата, МАА, как и в случае ацетоацетамида, присутствие в молекуле двух заместителей из разных групп в  $\beta$ -положении приводит к существованию в свободном состоянии смеси таутомерных форм. Для МАА, как и для ААМ квантово-химические расчеты показывают наличие лишь одной енольной формы (енол),  $\text{CH}_3\text{-C(OH)-CH-C(O)-OCH}_3$ . Однако, в отличие от ААМ, для МАА возможно существование трех различных кетонных конформеров: (ac,ac), (ac,sp) и (sc,ac), в результате чего структурный анализ в этом случае представлял несколько более сложную задачу.

ских функций  $sM(s)$  во всех трех случаях ( $R_f=4.1\%, 4.0\%, 4.2\%$ ) не позволяет говорить о преимущественном содержании в смеси того или иного кетонного конформера. Полученный таутомерный состав достаточно хорошо воспроизводится квантово-химическими расчетами (B3LYP/6-31++G(3df,pd)). Можно отметить, что для ацетоацетамида содержание кетонной формы в паре выше, чем в случае метилацетоацетата. Возможно, это связано с дополнительной стабилизацией кетонной формы ацетоацетамида за счет присутствия слабой водородной связи N-H $\cdots$ O.

В результате проведенных исследований было установлено, что доминирующей формой ацетоацетилфторида в газовой фазе является енол (100(3)% согласно данным ЭГ), в отличие от МАА и ААМ, в газовой фазе которых присутствует смесь таутомерных форм. Результаты электронографического исследования находятся в согласии со спектроскопическими (ИК) данными и результатами квантово-химических расчетов. Однако в жидкой фазе доминирует кетонная форма ацетоацетилфторида (93.2% кетона при комнатной температуре согласно данным ЯМР и СКР). Преобладание кето-формы в конденсированной фазе, на наш взгляд, может быть вызвано наличием более выраженных, чем для енола, межмолекулярных связей объясняется, вероятно, более низкая летучесть кето-формы ААФ. В результате рентгеноструктурного анализа изучено строение кристаллического ААФ, полученного путем осаждения вещества из газовой фазы. Установлено, что в кристалле ААФ существует в виде енольной формы, основные геометрические параметры которой находятся в хорошем согласии с электронографическими данными.

**Таблица 3.** Структурные параметры основных таутомеров  $\beta$ -дикетоннов по данным электронографических исследований ( $\Delta$ , град.)

Основной таутомер – енол				
R1, R2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> , F
T <sub>эсп.</sub> , K	380(5)	309(6)	348(3)	298(5)
r(C1-C)	1.381(3)	1.362(4)	1.375(5)	1.369(4)
r(C2-C)	1.441(3)	1.449(4)	1.466(5)	1.436(4)
R(O1-C1)	1.317(5)	1.339(4)	1.326(3)	1.336(8)
R(O2-C2)	1.252(5)	1.248(4)	1.245(3)	1.208(5)
r(O $\cdots$ O)	2.532(17)	2.627(15)	2.530(44)	2.616(10)
$\angle$ C1CC2	120.9 (0.8)	120.0(1.4)	119.9(2.1)	120.5(1.3)
$\angle$ O1C1C	121.0(0.8)	126.7(1.9)	121.6(2.2)	121.6(1.0)
$\angle$ O2C2C	121.0(0.8)	121.6(2.3)	121.6(2.2)	126.2(1.5)
% енола	100(5)	80(7)	63(7)	100(3)
Основной таутомер – кетон				
R1, R2	OCH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> , NH <sub>2</sub>		NH <sub>2</sub> , OCH <sub>3</sub>
T <sub>эсп.</sub> , K	288(5)	435(3)		360(7)
r(C-C)	1.518(4)	1.539(3)	1.523(3)	1.530(4) 1.505(4)
r(O-C)	1.218(3)	1.218(3)	1.224(3)	1.222(3) 1.216(3)
$\angle$ OCC	125.9(1.0)	119.5(0.5)	122.0(0.5)	119.2(1.1) 125.3(1.1)
$\angle$ C1CC2	112.1(1.5)	114.7(1.0)		116.4(1.4)
$\angle$ O1C1CC2	122.8(2.4)	139.5(3.3)		140.3(3.0)
$\angle$ O2C2CC1	122.8(2.4)	49.0(3.3)		31.1(7.2)
% основн. конформера	69(10)	100		100

В табл.3 приведены структурные параметры для основных таутомерных форм изученных  $\beta$ -дикетонов с заместителями в  $\beta$ -положении, полученные при интерпретации ЭГ данных.

Выполненные в настоящей работе исследования, а также анализ литературных данных позволяют заключить, что наличие в  $\beta$ -дикетоне хотя бы одного заместителя из группы I приводит к тому, что енольная форма становится преобладающей. Причем, в случае несимметрично замещенных  $\beta$ -дикетонов, когда заместители  $R1 \neq R2$  относятся к разным группам, можно ожидать существования таутомерной смеси. Возникает вопрос: что же управляет кето-енольным равновесием? В литературе встречались попытки связать влияние заместителей с их донорно-акцепторным характером или даже с их размером. Однако, размер, например, метильной группы, принадлежащей к группе заместителей I, близок к размеру  $NH_2$ , входящей в группу II. А, скажем,  $CF_3$ -группа, известная как электроакселтор, входит в группу заместителей I вместе с  $CH_3$ , известной своим слабодонорным характером. Влияние заместителя на кето-енольный таутомеризм было изучено на основании анализа распределения электронной плотности в кетонных и енольных формах тринадцати  $\beta$ -дикетонов с различными заместителями в бета-положении. С этой целью выполнены квантово-химические расчеты в приближении DFT (B3LYP/aug-cc-pVTZ) для всех возможных конформеров и выполнен анализ NBO.

**Таблица 4.** Заряды на атомах ( $\bar{e}$ ) в различных таутомерах  $\beta$ -дикетонов по данным NBO анализа.

	R1=Cl R2=Cl	R1=CH <sub>3</sub> R2=OCH <sub>3</sub>	R1=CH <sub>3</sub> R2=CH <sub>3</sub>	R1=CH <sub>3</sub> R2=NH <sub>2</sub>	R1=NH <sub>2</sub> R2=NH <sub>2</sub>	R1=CF <sub>3</sub> R2=CF <sub>3</sub>
<i>Енол I</i>						
q(C1)	0.411	0.447	0.466	0.445	0.590	0.363
q(C2)	0.508	0.760	0.532	0.629	0.624	0.444
q(C)	-0.483	-0.468	-0.471	-0.472	-0.542	-0.442
q(O1)	-0.629	-0.663	-0.655	-0.666	-0.674	-0.608
q(O2)	-0.584	-0.669	-0.635	-0.684	-0.702	-0.556
q(R1)	0.059	0.036	0.035	0.032	0.005	0.023
q(R2)	-0.051	-0.178	0.007	0.002	0.015	-0.01
q(H1)	0.516	0.509	0.506	0.508	0.509	0.514
<i>Кетон</i>						
	<i>ac, ac</i>	<i>ac, sc</i>	<i>ac, ac</i>	<i>sc, ac</i>	<i>sc, ac</i>	<i>Ac, ac</i>
q(C1)	0.570	0.600	0.599	0.602	0.668	0.508
q(C2)	0.570	0.801	0.599	0.667	0.667	0.508
q(C)	-0.594	-0.575	-0.579	-0.585	-0.568	-0.598
q(O1)	-0.462	-0.531	-0.543	-0.571	-0.643	-0.448
q(O2)	-0.462	-0.601	-0.543	-0.616	-0.619	-0.448
q(R1)	-0.074	0.003	0.039	0.005	0.007	-0.032
q(R2)	-0.074	-0.176	0.039	0.007	0.011	-0.032
$\Delta E = E_{\text{кетон}} - E_{\text{енол}}$	-2.2	6.8	6.4	3.1	-6.1	9.9

В табл.4 приведены полученные в результате анализа NBO заряды на атомах в таутомерных формах для некоторых исследованных соединений (т.к. данные для различных кето-форм одной молекулы очень похожи, в каждом случае приведены величины лишь для кетонного конформера с более низкой энергией).

Можно отметить, что природа заместителей практически не влияет на распределение зарядов в углерод-кислородном каркасе молекул. Только заряды на атомах C1 и C2 в некоторой степени меняются с изменением типа заместителя. Более того, отметим, что заряды на заместителях R1 и R2 близки к нулю, независимо от их природы и представлений об их электроотрицательности. Следовательно, согласно результатам квантово-химических расчетов, не происходит заметного перераспределения электронной плотности между заместителями и центральным фрагментом молекулы. Таким образом, вряд ли возможно объяснить преобладание того или иного таутомера влиянием электроотрицательности заместителей.

Анализ электронного строения радикалов-заместителей показывает, что в группу I входят заместители, не содержащие неподеленных электронных пар у атома, непосредственно связанного с углерод-кислородным каркасом центрального фрагмента. Заместители, входящие в группу II, наоборот, содержат неподеленные пары у соответствующих атомов. Проведенный нами NBO-анализ показывает, что взаимодействие этих неподеленных пар с разрыхляющей NBO C-O во фрагменте (R-C=O) приводит к сильной стабилизации молекулярной системы. Более того, наблюдаются значительные стабилизирующие эффекты обратного влияния при взаимодействии неподеленной пары кислорода с  $\sigma$ -разрыхляющей NBO C-R. Очевидно, наличие двух таких фрагментов (в случае, когда R1 и R2 принадлежат к группе II) приводит к тому, что кетонная форма оказывается более стабильной, чем енольная. Подобная ситуация в литературе получила название гиперсопряжения. На рис. 3 показано взаимодействие соответствующих NBO на примере молекулы с  $R_1=R_2=Cl$  (а) – гиперсопряжение неподеленной пары Cl с разрыхляющей  $\pi$ -орбиталью C-O, б) - гиперсопряжение неподеленной пары O с разрыхляющей  $\sigma$ -орбиталью C-Cl).

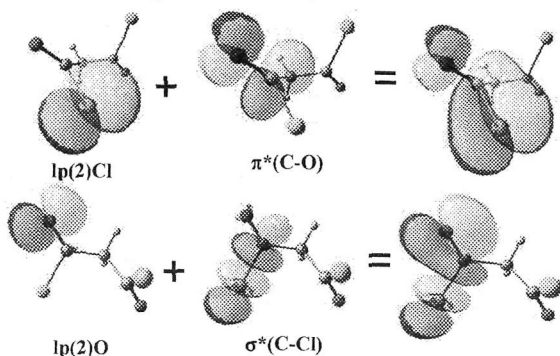


Рис. 3. Гиперсопряжение между неподеленной электронной парой атома Cl и  $\pi^*(C-O)$  (вверху) и между  $\sigma^*(C-Cl)$  и неподеленной электронной парой атома O (внизу) в молекуле малонилдихлорида.

В отсутствие описанных выше взаимодействий происходит стабилизация енольной формы за счет  $\pi$ -сопряжения в центральном фрагменте и образования сильной внутримолекулярной водородной связи  $O2 \cdots H$ .

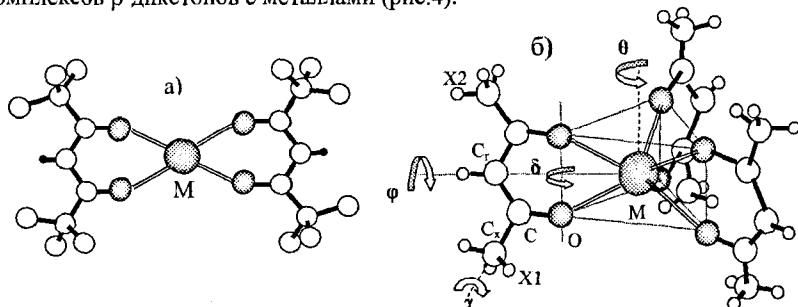
В молекулах с R1, относящихся к I группе заместителей, а R2 – к группе II, из двух возможных енольных форм стабильной является только енол I. В этом случае кетонный таутомер имеет более высокую энергию, вероятно, потому что

фрагмент с гиперсопряжением ( $R2-C2=O2$ ) присутствует как в кетонной, так и в енольной форме.

Вопрос о силе внутримолекулярной водородной связи в енольных формах  $\beta$ -дикетонатов неоднократно поднимался в литературе. Некоторые авторы предпринимали попытки объяснить наличие  $\pi$ -сопряжения в енольном кольце существованием сильной внутримолекулярной водородной связи. Также в литературе очень популярны предположения о влиянии электроотрицательности заместителей на силу водородной связи. Результаты предпринятых в настоящей работе расчетов свидетельствуют о заметной корреляции между величинами, характеризующими водородную связь. Так, удлинение расстояния  $r(O^{\cdots}O)$  сопровождается укорочением  $r(O1-H1)$  и удлинением  $r(O2^{\cdots}H1)$ , а также уменьшением порядка связи  $Q(O2^{\cdots}H1)$ . Вместе с тем энергия гиперсопряжения ( $Ip(2)O2 \rightarrow \sigma^*(O1-H1)$ ) уменьшается, что свидетельствует об ослаблении внутримолекулярной водородной связи в этой последовательности. Увеличение частоты  $\omega(OH)$  в том же ряду также свидетельствует об упрочнении связи  $O1-H1$  и, соответственно, ослаблении  $O2^{\cdots}H1$ . В то же время, величины зарядов на атомах кислорода и енольном водороде не коррелируют с указанными выше величинами. Более того, результаты NBO-анализа показывают, что сила внутримолекулярной водородной связи не зависит от электроотрицательности заместителей  $R1$  и  $R2$ .

В результате электронографического и квантово-химического исследования таутомерных и конформационных свойств одного из  $\alpha$ -замещенных  $\beta$ -дикетонатов:  $\alpha$ -хлорацетилацетона ( $CH_3-C(O)-CHCl-C(O)-CH_3$ ), установлено, что данная молекула в свободном состоянии существует в виде енольной формы (100(2)%) с плоским строением енольного фрагмента и общей симметрией  $C_s$ . Метильные группы расположены так, что лежащие в плоскости енольного кольца связи  $C-H$  «заслоняют» двойные связи  $C=C$  и  $C=O$  соответственно. Таким образом, если наличие заместителя из группы II (в данном случае – атома хлора) в  $\beta$ -положении  $\beta$ -дикетоната приводит к тому, что молекулы существуют в кето-форме, введение атома хлора в  $\alpha$ -положение в ацетилацетоне не приводит к заметному изменению таутомерных свойств молекулы. Очевидно, влияние природы заместителей, расположенных в  $\alpha$ -позиции, определяется другими типами взаимодействий, нежели в случае  $\beta$ -замещенных соединений.

В главах 3-6 представлены результаты исследований свойств бис- и трис-комплексов  $\beta$ -дикетонатов с металлами (рис.4).



**Рис.4.** Модель молекул а) бис-  $\beta$ -дикетонатов,  $ML_2$  ( $D_{2h}$ -симметрии – лиганды в одной плоскости;  $D_{2d}$ - лиганды взаимноперпендикулярны), б) трис-  $\beta$ -дикетонатов,  $ML_3$ ,  $L$ -лиганд. (Продолжение на следующей стр.)

Примечания к рис.4.  $X1=X2=H$  для ацетилацетонатов –  $M(acac)_n$   
 $X1=H, X2=F$  для трифторацетилацетонатов –  $M(tfa)_n$   
 $X1=X2=F$  для гексафторацетилацетонатов –  $M(hfa)_n$   
 $X1=X2=(C_6H_5)$  для дипивалоилметанатов –  $M(thd)_n$   
 $X1=H, X2=(C_6H_5)$  для пивалоилацетонатов –  $M(pac)_n$   
 $X1=F, X2=(C_6H_5)$  для пивалоилтрифторацетонатов –  $M(ptfa)_n$

**Глава 3. Состав паров β-дикетонатов металлов и газофазные процессы с их участием.** Выполненные в настоящей работе масс-спектрометрические исследования газовой фазы дипивалоилметанатов металлов IIIA и IIIB подгрупп, а также ацетилацетоната скандия показали, что насыщенные пары всех исследованных соединений содержат лишь одну молекулярную форму –  $ML_3$ . Масс-спектры паров при незначительной степени перегрева ( $\sim 200^\circ C$ ) фактически одинаковы с масс-спектрами насыщенных паров. При значительном перегреве паров для комплексов  $M(thd)_3$  ( $M=Sc, Y, La, Nd, Er, Yb, Lu$ ), а также для  $Sc(acac)_3$  наблюдалось качественное изменение масс-спектров. Интенсивность тока молекулярного иона  $[ML_3]^+$ , а также  $[ML_3-C(CH_3)_3]^+$  в случае  $M(thd)_3$ , по отношению к интенсивности тока иона со стехиометрией  $[ML_2]^+$  уменьшается примерно на порядок при изменении температуры перегретого пара от  $200^\circ C$  до  $500^\circ C$ . (На рис.5а для примера показаны отношения интенсивностей указанных ионов в масс-спектрах  $Lu(thd)_3$ .) Данный факт трудно объяснить температурной зависимостью масс-спектров, поскольку при аналогичном перегреве паров

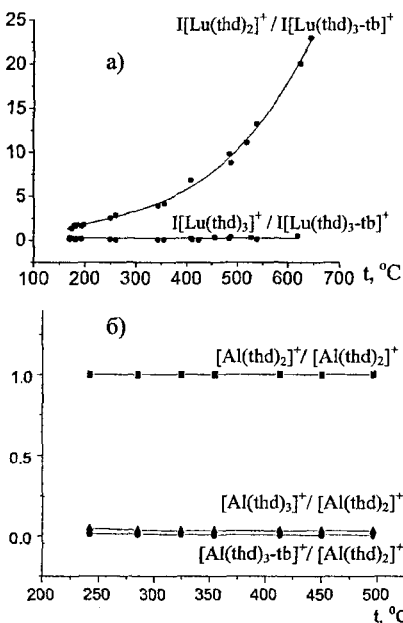


Рис. 5. Зависимость относительных ионных токов от температуры в масс-спектрах перегретых паров  
а) -  $Lu(thd)_3$ , б) -  $Al(thd)_3$ . ( $U_{ион}=50B$ )

сходных соединений  $Al(thd)_3$  и  $Ga(thd)_3$  на той же аппаратуре и по такой же методике заметного изменения относительных интенсивностей металлосодержащих ионов не наблюдалось (рис.5б). Значительное изменение характера масс-спектров перегретых паров  $M(thd)_3$  ( $M=Sc, Y, La, Nd, Er, Yb, Lu$ ), а также  $Sc(acac)_3$ , в зависимости от степени перегрева может свидетельствовать в пользу двухстадийного процесса термодеструкции комплексов  $ML_3$  с образованием радикалов  $ML_2$  на первой стадии. Обнаруженная способность образовывать комплексы  $ML_2$  при перегреве, по-видимому, свойственна β-дикетонатам подгруппы скандия и лантанидов. В случае комплексов  $Al(thd)_3$  и  $Ga(thd)_3$  единственной молекулярной формой, ответственной за транспорт металла через газовую фазу вплоть до предела термической устойчивости, является трис-комплекс. Для  $In(thd)_3$  характер поведения масс-спектров с ростом температуры допускает появление за счет термодеструкции молекулярной формы  $Inthd$ .

Для ряда β-дикетонатов меди

(Cu(acac)<sub>2</sub> – Cu(rac)<sub>2</sub> – Cu(thd)<sub>2</sub>) методом масс-спектрометрии исследованы термическая устойчивость и состав насыщенных и перегретых паров. Выбранный для масс-спектрометрического исследования ряд позволил выявить закономерности в изменении масс-спектров при последовательном замещении метильных групп в Cu(acac)<sub>2</sub> трет-бутильными, а также влияние такого замещения на характер фрагментации и термическую устойчивость соединений меди. Установлено, что соединения Cu(rac)<sub>2</sub> и Cu(thd)<sub>2</sub> являются термически более устойчивыми, нежели Cu(acac)<sub>2</sub>, что можно отнести на счет большей прочности связи Cu–O в Cu(rac)<sub>2</sub> и Cu(thd)<sub>2</sub> по сравнению с Cu(acac)<sub>2</sub>.

При масс-спектрометрическом исследовании Cu(thd)<sub>2</sub> было замечено взаимодействие с материалом эффузионной ячейки, выполненной из стали X18H10T. Использование никелевой аппаратуры при исследовании Cu(rac)<sub>2</sub> показало, что происходит активная пассивация никелевой поверхности медью, что вызывает появление в газовой фазе ионов, относящихся к Ni(rac)<sub>2</sub>, в диапазоне температур 325 – 400 °С. Однако, после пассивации внутренних стенок высокотемпературной ячейки медью присутствия молекул Ni(rac)<sub>2</sub> в газовой фазе не обнаруживается как при высоких температурах, так и при охлаждении. Таким образом, никель представляется более подходящим конструкционным материалом для испарения и перегрева паров β-дикетонатов меди.

С целью проверки предположения о возможности реакций межлигандного обмена изучен процесс, протекающий между газообразными ацетилацетонатом меди(II) и дипivalоилметанатом иттрия(III) в интервале температур 150–630 °С. На рис. 6 представлен масс-спектр паров Cu(acac)<sub>2</sub> и Y(thd)<sub>3</sub> после их смешения в высокотемпературной ячейке.

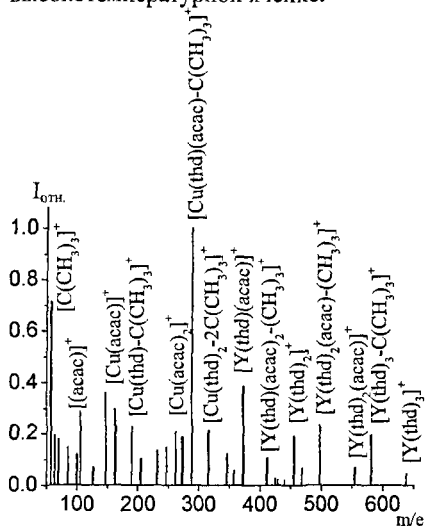


Рис. 6. Масс-спектр паров смеси Y(thd)<sub>3</sub> и Cu(acac)<sub>2</sub>.

$t_{\text{см}} = 196^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{Cu}} = 154^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{Y}} = 130^\circ\text{C}$

исследовании в рамках эффузионного метода Кнудсена с масс-спектральным контролем состава газовой фазы определены величины энтальпий сублимации

Можно отметить, что между компонентами пара происходит интенсивный обмен лигандами с образованием в газовой смеси соединений Cu(thd)(acac), Y(thd)<sub>2</sub>(acac), Cu(thd)<sub>2</sub>. При повышении температуры наряду с реакциями межлигандного обмена разлагается процесс термического разложения β-дикетонатов меди и иттрия, причем наиболее термически устойчивыми являются молекулярные формы с двумя лигандами: Y(thd)<sub>2</sub>, Y(thd)(acac), Cu(thd)<sub>2</sub>, Cu(thd)(acac).

Анализ литературы по изучению процессов парообразования β-дикетонатов показывает, что основным фактором, определяющим летучесть данного класса соединений, является природа самого лиганда, а точнее, вид радикала-заместителя. Однако проведение однозначных корреляций на основании данных, полученных различными методами, не представляется возможным. В настоящем

для четырех комплексов скандия с различными заместителями в лигандах, а также для дипивалоилметанатов алюминия, галлия и индия. Получены следующие величины (ккал/моль): 28.5(5) (Sc(acac)<sub>3</sub>), 25.1(11) (Sc(pac)<sub>3</sub>), 25.2(5) (Sc(ptfa)<sub>3</sub>), 27.1(9) (Sc(hfa)<sub>3</sub>), 26.2(2) (Al(thd)<sub>3</sub>), 28.4(2) (Ga(thd)<sub>3</sub>), 32.3(2) (In(thd)<sub>3</sub>).

На основании полученных данных можно заключить, что в случае комплексов скандия введение в лиганд объемных трет-бутильных и трифторметильных групп повышает летучесть комплекса по сравнению с ацетилацетонатом. Интересно отметить, что сравнение полученной нами величины  $\Delta H_{\text{субл}}^0(\text{Al}(\text{thd})_3)$  с энтальпией сублимации  $\Delta H_{\text{субл}}^0(\text{Al}(\text{acac})_3) = 29.1$  ккал/моль, определенной тоже методом масс-спектрометрии в работе [P. P. Semyannikov, I. K. Igumenov, S. V. Trubin, et.al. // Thermochimica Acta.- 2006.- 451, N1-2.-P. 80.] также приводит к выводу об увеличении летучести при замене метильных групп в лиганде трет-бутильными, хотя в ряде работ авторами утверждается обратное. Летучесть комплексов дипивалоилметанатов уменьшается в ряду  $\text{Al}(\text{thd})_3 - \text{Ga}(\text{thd})_3 - \text{In}(\text{thd})_3$  с увеличением массы центрального атома.

**Глава 4. Особенности структуры бис-комплексов β-дикетонатов.** Методом газовой электронографии с одновременным масс-спектрометрическим контролем состава газовой фазы в рамках данной работы впервые изучена структура свободных молекул бис-дипивалоилметанатов стронция, бария, иттрия и меди, а также выполнено повторное исследование строения молекулы ацетилацетоната цинка.

**Таблица 5. Структурные параметры молекул бис-дипивалоилметанатов стронция, бария, меди, иттрия и ацетилацетоната цинка (Å, град.)**

	Sr(thd) <sub>2</sub> , r <sub>α</sub>	Ba(thd) <sub>2</sub> , r <sub>α</sub>	Cu(thd) <sub>2</sub> , r <sub>α</sub>	Y(thd) <sub>2</sub> , r <sub>α</sub>	Zn(acac) <sub>2</sub> , r <sub>н1</sub>
T <sub>пара</sub> , K	711(5) перегретый пар	765(5) перегретый пар	395(5) насыщенный пар	762(5) перегретый пар	376(5) насыщенный пар
r(M-O)	2.390(6)	2.535(7)	1.877(5)	2.207(8)	1.942(4)
r(C-O)	1.280(6)	1.283(6)	1.269(7)	1.304(14)	1.279(3)
r(C-C <sub>β</sub> )	1.418(4)	1.425(8)	1.377(11)	1.411(25)	1.398(3)
r(C-C <sub>α</sub> )	1.513(3)	1.511(4)	1.492(4)	1.508(8)	1.504(5)
r(C <sub>α</sub> -C <sub>м</sub> )	1.543(10)	1.541(10)	1.522(4)	1.529(7)	
r(C <sub>м</sub> -H)	1.097(6)	1.097(5)	1.084(9)	1.081(11)	1.071(5)
r(C <sub>β</sub> -H)	1.080	1.080	1.009	1.080	1.060(5)
∠OMO	71.0(1.0)	66.1(0.5)	93.3(1.0)	78.4(0.4)	93.2(7)
∠CC <sub>β</sub> C	122.1(1.5)	121.4(1.3)	125.8(1.6)	124.4(1.5)	125.8(1.4)
∠OCC <sub>α</sub>	116.0(1.9)	117.5(0.8)	116.9(1.5)	117.7(1.5)	115.2(9)
∠CC <sub>α</sub> C <sub>м</sub>	109.1(1.8)	111.9(1.0)	111.1(1.0)	109.5	
∠C <sub>α</sub> C <sub>м</sub> H	110.4(1.7)	109.5	109.5	109.5	107.0(2.0) 108.5(2.0)
γ	24.1(3.3)	38.4(3.3)	0.0	0.0	32.7(4.8)
I <sub>эксц</sub> (M-O)	0.095(3)	0.095(4)	0.059(3)	0.088(6)	0.071(2)
Симметрия	D <sub>2d</sub>	D <sub>2d</sub>	D <sub>2h</sub>	D <sub>2h</sub>	D <sub>2d</sub>

Если в случае комплексов Cu(thd)<sub>2</sub> и Zn(acac)<sub>2</sub> изучались насыщенные пары, то для определения строения мономерных молекул Sr(thd)<sub>2</sub> и Ba(thd)<sub>2</sub>, а также Y(thd)<sub>2</sub> выполнено электронографическое исследование перегретых паров. Отметим, что подобные структурные исследования в рамках традиционного электро-



пографического эксперимента представляются трудновыполнимыми, однако становятся возможными при использовании методики синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента, позволяющей контролировать состав пара в момент регистрации дифракционной картины.

При интерпретации ЭГ данных для всех молекул использована одинаковая геометрическая модель, включающая предположение об эквивалентности двух лигандов. Первоначально принятая симметрия хелатного каркаса ( $D_{2h}$  или  $D_{2d}$ ) могла искажаться за счет независимого вращения лигандов вокруг оси второго порядка  $M-C_T$  (изменение угла  $\phi$ ), изгиба циклических фрагментов вдоль линии  $O \cdots O$  (изменение угла  $\delta$ ), а также за счет уменьшения  $\angle C_T-M-C_T$  от значения, равного  $180^\circ$  для структур симметрии  $D_{2d}$ ,  $D_{2h}$  и  $D_2$ , которое приводит к понижению симметрии хелатного каркаса до  $C_{2v}$  или  $C_2$ . Кроме того, предусматривалась возможность вращения  $CX_3$  групп относительно связи  $C-C_X$  (изменение угла  $\gamma$ ).

При исследовании дипивалоилметаната иттрия особое внимание было уделено доказательству того, что изменение относительной интенсивности иттрий-содержащих ионов в масс-спектрах соответствует термодеструкции  $Y(thd)_3$ , а не является отражением лишь температурной зависимости масс-спектра индивидуального  $Y(thd)_3$ . С этой целью при интерпретации ЭГ данных проверялись не только различные модели строения  $Y(thd)_2$  симметрии  $D_{2d}$ ,  $D_{2h}$ ,  $C_{2h}$ ,  $C_{2v}$ , но и различные модели состава перегретого пара. Результаты масс-спектрометрического и электронографического экспериментов согласуются между собой и показывают, что в перегретом паре  $Y(thd)_3$  при температуре  $489^\circ C$  соотношение между иттрий-содержащими молекулярными формами  $Y(thd)_3$  и  $Y(thd)_2$  равно 1:4.

В таблице 5 приведены структурные параметры молекул изученных комплексов.

Интересно отметить, что, несмотря на различие в строении координационного полиэдра  $MO_4$  в комплексах  $sp$ - и  $d$ -элементов, наблюдается общая тенденция уменьшения угла  $\angle OMO$  при увеличении межъядерного расстояния  $r(M-O)$

(рис.7). Причем, геометрическое строение лиганда при этом практически не меняется. Однако, структурные параметры молекулы  $Zn(acac)_2$ , найденные авторами [S. Shibata, M. Ohta // J. Mol. Struct.-1981.- 77.- P. 265.], оказались несколько выпадающими из этой зависимости. Полученные в настоящем исследовании параметры координационного полиэдра  $ZnO_4$  укладываются в рамки линейной корреляции между величинами  $\angle OMO$  и  $r(M-O)$ . Кроме того, величины структурных параметров ацетил-ацетоната цинка, полученные в настоящем исследо-

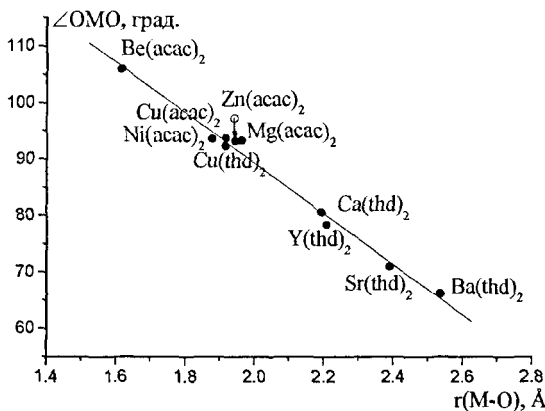


Рис.7. Зависимость величины угла  $OMO$  в хелатном фрагменте от межъядерного расстояния  $r(M-O)$  в молекулах бис- $\beta$ -дикетонатов металлов.

(о - соответствует данным для  $Zn(acac)_2$ , полученных авторами [Shibata, M. Ohta // J. Mol. Struct.- 1981.- 77.- P. 265])

вании с использованием современных методик проведения эксперимента и обработки данных с привлечением результатов выполненных квантово-химических расчетов, лучше согласуются с параметрами других ацетилацетонатов, чем данные, полученные в раннем исследовании.

Для комплексов  $Mn(thd)_2$ ,  $Fe(thd)_2$  и  $Co(thd)_2$  проведено неэмпирическое исследование строения в различных электронных состояниях. Квантово-химические расчеты выполнены с использованием релятивистских эффективных основных псевдопотенциалов и валентно-трехэкспонентных базисов. Методы расчета: DFT/ROB3LYP и CASSCF с последующим учетом динамической корреляции электронов в рамках многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущения второго порядка (MCQDPT2). Результаты расчетов показывают, что низкоспиновые состояния изученных комплексов не могут быть описаны однодетерминантной волновой функцией. Более того, в случае  $Co(thd)_2$  волновая функция высокоспинового состояния  $^4B_{3g}$  с геометрической конфигурацией симметрии  $D_{2h}$  также не может быть описана в рамках однодетерминантного приближения. Таким образом, для описания этих электронных состояний нельзя

применять методы, базирующиеся на однодетерминантной волновой функции. В то же время, волновые функции высокоспиновых состояний  $Mn(thd)_2$  и  $Fe(thd)_2$  содержат только одну составляющую.

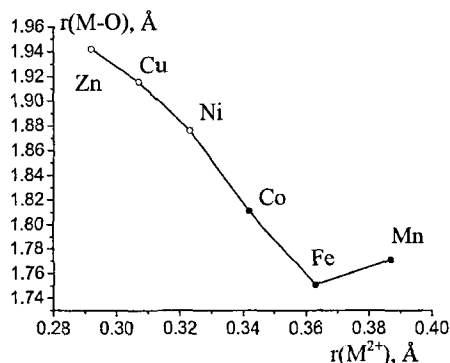
Установлено, что все три комплекса обладают низкоспиновым основным электронным состоянием с плоским строением бициклического фрагмента при симметрии молекулы  $D_{2h}$ . В табл.6 приведены значения структурных параметров хелатного цикла для основных электронных состояний комплексов.

**Таблица 6.** Значения геометрических параметров хелатного цикла по данным MCQDPT2 расчетов для основных электронных состояний молекул  $M(thd)_2$ . ( $\text{\AA}$ , град.)

	$Mn(thd)_2$	$Fe(thd)_2$	$Co(thd)_2$
	$D_{2h} (^2B_{2g})$	$D_{2h} (^1A_g)$	$D_{2h} (^2A_g)$
$r_e(O-C)$	1.284	1.279	1.277
$r_e(C-C_T)$	1.401	1.402	1.402
$r_e(C-C_X)$	1.518	1.519	1.523
$r_e(M-O)$	1.771	1.751	1.811
$r_e(O\cdots O)$	2.523	2.500	2.637
$\angle_e(OCC_T)$	121.7	121.9	123.7
$\angle_e(CCC_C)$	120.6	119.7	121.3
$\angle_e(OCC_X)$	114.3	114.3	113.8

Анализ эффективных заселенностей активных молекулярных орбиталей (МО) в волновых функциях основного и близлежащих электронных состояний изученных комплексов показывает, что эти МО представляют собой, в основном, соответствующие компоненты d-АО атома металла, поляризованные в поле лигандов. Перекрывание между d-АО центрального атома и орбиталями хелатного лиганда отсутствует, и, более того, наблюдается даже взаимное отталкивание электронных плотностей этих орбиталей. В случае геометрической конфигурации симметрии  $D_{2h}$  (молекула располагается в плоскости XOY) электронная плотность на орбиталях  $1a_g$  ( $d_{z^2}$ ),  $b_{3g}$  ( $d_{xz}$ ) и  $b_{2g}$  ( $d_{yz}$ ) локализована вне плоскости хелатных циклов и, очевидно, заселение этих МО является более энергетически выгодным. В основных электронных состояниях комплексов  $Mn(thd)_2$ ,  $Fe(thd)_2$ , и  $Co(thd)_2$  заселенности МО  $1a_g$  и  $b_{3g}$  близки к 2 и происходит постепенное увеличение заселения орбиталей  $b_{2g}$  и  $2a_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ) при переходе от  $Mn(thd)_2$  к  $Co(thd)_2$ . Можно отметить, что перетекание электронной плотности с МО  $b_{3g}$  на МО  $b_{2g}$  и, тем более, на орбиталь  $2a_g$  приводит к возрастанию относительной энергии соответствующих возбужденных электронных состояний. Таким образом, энергетическая предпочтительность того или иного

электронного состояния комплекса, а также той или иной геометрической конфигурации определяется наименьшим отталкиванием электронной плотности на занятых d-АО металла от электронной плотности на орбиталях лиганда. На рис.8 приведена зависимость величин междядерных расстояний  $r(M-O)$  в комплексах  $\beta$ -дикетонатов d-элементов, полученных в электронографических исследованиях и рассчитанных в рамках настоящей работы, от радиусов ионов  $r(M^{2+})$ .



**Рис.8.** Зависимость изменения междядерного расстояния  $r(M-O)$  в  $\beta$ -дикетонатах от ионного радиуса  $r(M^{2+})$ . Для комплексов Zn, Cu, Ni взяты экспериментальные величины  $r(M-O)$ , а для соединений Co, Fe, Mn – рассчитанные в данной работе.

взаимно перпендикулярным расположением хелатных колец. Такое расположение лигандов обеспечивает наименьшее отталкивание атомов кислорода друг от друга. В случае комплексов d-элементов симметрия может меняться до  $D_{2h}$  за счет взаимодействия электронов на d-АО центрального атома с электронной плотностью на орбиталях лигандов. Так, в настоящем исследовании показано, что для бис-дипивалоилметанатов в случае симметрии  $D_{2h}$  реализуется модель сильного поля лигандов, в котором наиболее энергетически выгодным является заселение МО  $1a_g(d_{z^2})$ , затем  $b_{3g}(d_{xz})$ ,  $b_{2g}(d_{yz})$ ,  $2a_g(d_{x^2-y^2})$  и, наконец,  $b_{1g}(d_{xy})$ . Причем, заселение последней приводит к значительному повышению энергии молекулы. Очевидно,  $D_{2h}$  структура комплекса будет оставаться энергетически выгодной в случае недостроенной d-оболочки и наличия вакансии на  $d_{xy}$  орбитали. В случае атома Zn d-оболочка заполнена полностью (в том числе и  $d_{xy}$ -АО), в результате чего конфигурация  $D_{2h}$  оказывается менее энергетически выгодной, чем  $D_{2d}$ .

**Глава 5. Особенности структуры трис-комплексов  $\beta$ -дикетонатов.** Несмотря на то, что  $\beta$ -дикетонаты металлов являются достаточно хорошо изученным классом соединений, к началу наших работ структурные исследования свободных молекул трис-комплексов были немногочисленны и, как и в случае бис-комплексов, носили фрагментарный характер. Причем, если для молекулы  $Al(hfa)_3$  и  $Cr(hfa)_3$  была установлена структура симметрии  $D_3$  с плоским строением хелатных колец и практически октаэдрическим окружением центрального атома атомами кислорода, то для ряда дипивалоилметанатов РЗЭ авторами [S.Shibata, K.Iijima, T.Inuzuka, et.al.// J. Mol. Struct.- 1986.- 144.- P. 351] определено строение

На фоне плавного уменьшения радиусов ионов  $M^{2+}$  при переходе от Mn к Zn наблюдается минимум на зависимости в случае комплекса  $Fe(thd)_2$ . Возрастание расстояния  $r(M-O)$  при переходе от  $Fe(thd)_2$  к  $Co(thd)_2$  можно объяснить заселением в комплексе кобальта орбитали  $2a_g$ , в результате чего возрастает отталкивание электронных плотностей d-АО от орбиталей лиганда.

Таким образом, выполненные в настоящей работе экспериментальные и теоретические исследования, а также имеющиеся на сегодняшний день сведения о структуре свободных молекул бис-комплексов  $\beta$ -дикетонатов с металлами позволяют заключить, что для бис- $\beta$ -дикетонатов sp-элементов характерна структура симметрии  $D_{2d}$  со

с более низкой,  $C_3$ , симметрией. Координационный полиэдр в этом случае имеет строение, близкое к тригональной призме, а хелатные фрагменты «сложены» по оси «O...O», причем угол «складывания» достаточно велик (от  $14.6^0$  до  $28.1^0$ ).

В настоящей работе в рамках ЭГ/МС эксперимента впервые изучено строение молекул  $Sc(hfa)_3$ ,  $Sc(thd)_3$ ,  $La(thd)_3$ ,  $Lu(thd)_3$ ,  $Al(thd)_3$ ,  $Ga(thd)_3$ ,  $In(thd)$ . Повторное исследование строения молекул  $Er(thd)_3$  и  $Sc(acac)_3$  позволило разрешить существовавшие противоречия в вопросе о строении трис-комплексов  $\beta$ -дикетонатов, а также исправить существовавшие в литературе ошибки.

Выбранная модель геометрического строения молекул  $ML_3$  с наивысшей симметрией  $D_{3h}$  предполагала наличие трех эквивалентных лигандов и оси симметрии третьего порядка. Для групп  $CX_3$  во всех случаях принималась симметрия  $C_3$  и предусматривалась возможность их вращения относительно оси C-C<sub>x</sub> (параметр  $\gamma$ ). Первоначально принятая симметрия  $D_{3h}$  могла понижаться до  $D_3$  за счет поворота лигандов (изменение угла  $\phi$  вокруг оси  $C_2$ , проходящей через атомы M-C). Также предусматривалась возможность «складывания» лигандов по оси O...O (изменение угла  $\delta$  между фрагментом  $MO_2$  и плоскостью лиганда) с понижением симметрии до  $C_3$ .

В случае  $Er(thd)_3$  структурный анализ выполнялся параллельно для двух структур – симметрии  $D_3$  и  $C_3$ . Было показано, что между величинами двугранных углов, определяющих строение координационного полиэдра и лигандов, существует сильная корреляция, приводящая к двум альтернативным моделям молекулы, каждая из которых позволяет с достаточной степенью точности описать экспериментальный материал ( $R_f=4.78\%$  и  $4.59\%$  для  $C_3$  и  $D_3$ , соответственно). Отметим, что полученные нами в рамках модели  $C_3$ -симметрии структурные параметры молекулы  $Er(thd)_3$  неплохо согласуются с данными авторов [S. Shibata, K. Iijima, S. Kimura // J. Mol. Struct. - 1985. - 131. - P. 113]. Испытание модели симметрии  $D_3$  с плоскими лигандами привело к несколько лучшему согласованию экспериментальной и теоретической функций  $sM(s)$ . Причем, структурные параметры молекулы в рамках этой модели схожи с параметрами изученных в данной работе свободных молекул дипивалоилметанатов, а также комплексов гексафторацетилацетонатов Al, Cr, и исследованных позднее  $In(hfa)_3$ ,  $Ga(hfa)_3$  и  $Ln(hfa)_3$ . Выполненные в настоящей работе квантово-химические расчеты (B3LYP с использованием релятивистских эффективных остовных псевдопотенциалов с соответствующими валентно-трехэкспонентными базисами на атомах металлов и валентно-двухэкспонентных базисов, дополненных поляризационными функциями для остальных атомов) показали, что конфигурация комплексов  $M(thd)_3$  ( $M=Al, Ga, In, Sc, La, Lu$ ), а также  $Sc(hfa)_3$  и  $Sc(acac)_3$ , симметрии  $D_3$  является равновесной. Оптимизация геометрии молекул  $M(thd)_3$  ( $M=Al, Ga, In$ ) со стартовыми геометрическими параметрами, отвечающими симметрии  $C_3$ , привела к геометрической конфигурации  $D_3$ . Этот результат свидетельствует о том, что структура симметрии  $C_3$  не является стационарной точкой на поверхности потенциальной энергии молекул  $M(thd)_3$ .

Основные структурные параметры исследованных молекул, полученные при интерпретации ЭГ данных, приведены в табл.7.8.

Выполненное рентгенографическое исследование строения дипивалоилметаната алюминия показало, что в кристалле молекулы  $Al(thd)_3$ , как и в свободном состоянии, имеют симметрию  $D_3$ , причем основные геометрические параметры кристаллической структуры и свободной молекулы находятся в хорошем согласии между собой.

Выполненные квантово-химические расчеты были использованы для интерпретации ИК спектров твердых соединений  $M(thd)_3$  ( $M=Al, Ga, In$ ). Во всех трех случаях наблюдаются характерные для  $\beta$ -дикетонатов области поглощения в диапазонах  $\sim 3000\text{ см}^{-1}$  и  $1300 - 1600\text{ см}^{-1}$ . Частоты, связанные с колебаниями координационного полиэдра  $MO_6$ , являются мало интенсивными и проявляются, в основном, в низкочастотной области, не смешиваясь с высокоинтенсивными высокочастотными валентными колебаниями лиганда. Результатом этого является визуальное сходство спектров трех изученных комплексов. Можно отметить общую тенденцию уменьшения частот, связанных с растяжением связи  $M-O$  при переходе от  $Al$  к  $In$ . Кроме того, изменение величин  $\nu(M-O)$  в  $M(thd)_3$  коррелирует с изменением расстояний  $r(M-O)$  в этом же ряду.

Таблица 7. Структурные параметры молекул трис-дипивалоилметанатов  $R3Э$ .<sup>a)</sup>

	$Sc(acac)_3$	$Sc(hfa)_3$	$Sc(thd)_3$	$La(thd)_3$	$Er(thd)_3$	$Lu(thd)_3$
$T_{пара}, K$	428(5)	311(5)	409(5)	480(5)	409(5)	408(5)
$r(M-O)$	2.076(4)	2.084(5)	2.066(5)	2.371(6)	2.218(5)	2.197(6)
$r(C-O)$	1.271(3)	1.268(8)	1.272(3)	1.278(5)	1.279(5)	1.270(4)
$r(C-C_r)$	1.386(4)	1.411(10)	1.385(3)	1.396(7)	1.404(6)	1.390(6)
$r(C-C_x)$	1.485(4)	1.553(5)	1.514(3)	1.515(13)	1.512(3)	1.541(3)
$r(C_x-X)$		1.349(3)	1.534(4)	1.544(6)	1.542(5)	1.549(6)
$r(C_m-H)$	1.072(11)		1.080(3)	1.080(5)	1.084(4)	1.090(4)
$r(C_r-H)$	1.076	1.072	1.078	1.073	1.078	1.070(4)
$r(O \cdots O)$	2.735(10)	2.736(14)	2.732(12)	2.767(29)	2.699(15)	2.753(19)
$\angle OMO$	82.4(13)	82.0(5)	82.4(4)	71.4(2)	75.0(4)	77.6(6)
$\angle CCC$	123.8(15)	123.8(15)	123.2(15)	123.7(13)	122.5(15)	124.1(10)
$\angle OCC_x$	116.2(15)	116.5(12)	116.1(6)	116.8(7)	116.1(8)	115.7(10)
$\angle CC_xX$	107.4(13)	111.9(6)	108.7(4)	109.5(5)	108.6(5)	109.6(7)
$\angle C_xC_mH$			110.2(6)	109.0(4)	109.3(11)	110.6(12)
$b$ <sup>b)</sup>	1.318(19)	1.313(9)	1.317(15)	1.167(15)	1.217(6)	1.253(8)
$\varphi$ <sup>b)</sup>	35.3(10)	33.4(9)	33.4(7)	35.6(13)	29.4(11)	30.5(17)
$\theta$ <sup>c)</sup>	26.8(11)	25.6(8)	25.7(15)	22.7(21)	20.7(08)	22.2(15)
$\theta_{Керперт}$ <sup>d)</sup>	25.3	25.1	25.3	18.3	20.7	22.3
$\gamma$ <sup>e)</sup>	36.4(63)	19.8(15)	28.8(9)	9.1(25)	12.7(11)	22.1(22)
Симметрия	$D_3$	$D_3$	$D_3$	$D_3$	$D_3$	$D_3$

<sup>a)</sup> ( $\text{\AA}$ , град.), <sup>b)</sup>  $b=r(O \cdots O)/r(M-O)$ , <sup>b)</sup>  $\varphi$  - угол поворота лигандов вокруг своей оси  $C_2$  относительно их положения в  $D_{3h}$ -модели. <sup>c)</sup>  $\theta$  - угол поворота верхней и нижней треугольных граней «O-O-O» координационного полиэдра  $MO_6$  от положения в  $D_{3h}$ -модели. <sup>d)</sup>  $\theta_{Керперт}$  - угол поворота верхней и нижней треугольных граней координационного полиэдра  $MO_6$ , рассчитанный для соответствующего значения «нормированного координационного размера»,  $b$ , на основании модели Киперта. <sup>e)</sup>  $\gamma$  - угол поворота группы  $CX_3$  от положения, в котором связь  $C-X$ , лежащая в плоскости хелатного кольца, "заслоняет" связь  $C-C_r$  лиганда.

Таким образом, результаты выполненных в настоящей работе экспериментальных и теоретических исследований, а также анализ имеющихся на сегодняшний день сведений о структуре свободных молекул трис- $\beta$ -дикетонатов металлов позволяют заключить, что для всех комплексов  $ML_3$  с тремя бидентатными лигандами характерна симметрия  $D_3$  с плоским строением хелатных колец. Окружение центрального атома шестью атомами кислорода близко к правильной

антипризме. Интересно отметить, что величины углов поворота верхней и нижней треугольных граней «O-O-O» полиэдра  $MO_6$  от положения в  $D_{3h}$ -модели ( $\theta$ ), в основном, согласуются с величинами, рассчитанными на основании модели Киперта [Д. Киперт Неорганическая стереохимия: Пер. с англ. - М: Мир, 1985; 280 с.]. Т.е., простая стереохимическая модель, учитывающая взаимное отталкивание химических связей вокруг центрального атома, неплохо предсказывает строение полиэдров столь сложных молекул, как трис-  $\beta$ -дикетонаты металлов. Можно отметить, что структура лигандов практически не претерпевает заметных изменений при замене центрального атома металла. Наблюдается лишь тенденция к увеличению межъядерного расстояния  $r(O^{\cdots}O)$  в хелатном фрагменте при увеличении размера центрального атома. Более того, замена радикалов-заместителей в лиганде не приводит к заметным изменениям строения координационного полиэдра  $MO_6$  и величин межъядерных расстояний в хелатном кольце.

**Таблица 8.** Структурные параметры молекул трис-дитиалоцелмметанатов IIIA металлов ( $r_{hi}$ -структура).<sup>a)</sup>

	Al(thd) <sub>3</sub>	Ga(thd) <sub>3</sub>	In(thd) <sub>3</sub>
$T_{парас}, K$	378(5)	381(5)	387(5)
$r(M-O)$	1.891(4)	1.947(4)	2.127(4)
$r(C-O)$	1.270(3)	1.271(3)	1.268(3)
$r(C-C_T)$	1.406(3)	1.409(4)	1.411(3)
$r(C-C_X)$	1.535(3)	1.548(4)	1.543(3)
$r(C_X-X)$	1.543(3)	1.538(4)	1.543(3)
$r(C_m-H)$	1.095(3)	1.091(3)	1.085(3)
$r(C_T-H)$	1.076(3)	1.072(3)	1.066(3)
$r(O^{\cdots}O)$	2.699(5)	2.749(8)	2.884(6)
$\angle OMO$	91.0(7)	89.8(6)	85.4(5)
$\angle C C_C C$	122.2(9)	122.4(8)	124.2(5)
$\angle OCC_X$	114.6(10)	114.5(10)	113.7(19)
$\angle CC_X X$	112.1(12)	112.4(13)	112.2(15)
	107.1(11)	106.8(12)	107.3(17)
$\angle C_X C_m H$	110.5(10)	111.0(10)	110.7(18)
$b$	1.427(9)	1.412(7)	1.356(6)
$\phi$	32.8(14)	32.5(15)	30.2(15)
$\theta$	28.9(13)	28.2(12)	24.9(12)
$\theta_{Киперт}$	30.4	29.9	26.9
$\gamma$	16.8(2.0)	17.0(2.3)	20.1(27)
Симметрия	$D_3$	$D_3$	$D_3$

<sup>a)</sup> см. примечания к табл.7

Отмечено, что для комплексов с большим значением т.н. «нормированного координационного размера»  $b = r(O^{\cdots}O)/r(M-O)$ , таких как, например,  $Al(thd)_3$  и  $Sc(acac)_3$  строение молекулы при переходе из кристаллической в газовую фазу не претерпевает существенных изменений. В случае малых значений  $b$  (например, для  $Er(thd)_3$  и  $Lu(thd)_3$ ) координационный полиэдр  $MO_6$  в кристалле и в свободном состоянии имеет различное строение, что указывает на его большую структурную нежесткость по сравнению с комплексами алюминия и скандия.

Следует признать, что модель молекул  $Ln(thd)_3$  симметрии  $C_3$ , рекомендованная S.Shibata et.al., является артефактом вследствие неоднозначности решения обратной структурной задачи на основании электронографических данных.

**Глава 6. Влияние природы центрального атома и заместителей в лиганде на строение и свойства  $\beta$ -дикетонатов металлов.** В данном разделе вместе с экспериментальными данными электронографических исследований обсуждаются результаты квантово-химических расчетов, выполненных для 32 комплексов бис- и трис- $\beta$ -дикетонатов с различными заместителями в лигандах. Расчеты выполнены методом DFT (вариант B3LYP) с использованием релятивистских эффективных остоновых псевдопотенциалов с соответствующими валентно-

трехэкспонентными базисами на атомах металлов и валентно-двухэкспонентных базисов, дополненных поляризационными функциями для остальных атомов.

Анализ экспериментальных (ЭГ) и рассчитанных с помощью методов квантовой химии величин структурных параметров комплексов меди, кальция, скандия и алюминия с тремя различными лигандами: ацетилацетоном, гексафторацетилацетоном и дипивалоилметаном показывает, что геометрия углерод-кислородного каркаса хелатного кольца в  $\beta$ -дикетонатах мало зависит от природы центрального атома, строения координационного полиэдра и даже количества лигандов в комплексе. Так, исходя из результатов квантово-химических расчетов, наибольшие изменения в величинах межъядерных расстояний во фрагменте (R-C(O)-CH-C(O)-R) при замене центрального атома не превышают 0.005 Å, а в величинах валентных углов – 2.5°. Исключение составляет межъядерное расстояние O...O, согласованно растущее с увеличением размера иона – комплексообразователя. Подобные закономерности отмечены также при анализе геометрических особенностей комплексов бис-ацетилацетонатов Be, Mg, Ni, Zn, бис-дипивалоилметанатов щелочно-земельных металлов, трис-гексафторацетилацетонатов In, Ga, Al, Cr и трис-дипивалоилметанатов металлов IIIA и IIIB подгрупп.

При замене радикала-заместителя (CH<sub>3</sub>) в ацетилацетонатах металлов M(acac)<sub>n</sub> на CF<sub>3</sub> в комплексах M(hfa)<sub>n</sub> наибольшие изменения наблюдаются в расстояниях C-O (укорочение r(C-O) в гексафторацетилацетонатах по сравнению с ацетилацетонатами, согласно квантово-химическим расчетам, достигает 0.02 Å), а также в величинах углов CC<sub>r</sub>C (в гексафторацетилацетонатах  $\angle$ CC<sub>r</sub>C меньше на 3.0-4.0 град.). Замена CH<sub>3</sub> на C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> не приводит к столь существенным изменениям структурных параметров в хелатном кольце. Интересно, что значение r(M-O) не претерпевает существенных изменений при замене заместителя в лиганде. Так, например, если по результатам электронографических исследований и наблюдается некоторое укорочение r(Sc-O) в дипивалоилметанате, Sc(thd)<sub>3</sub>, по сравнению со Sc(acac)<sub>3</sub> и Sc(hfa)<sub>3</sub> (см. табл.7), которое не противоречит представлениям о его большей термической устойчивости, то в рассчитанных квантово-химически величинах r(Sc-O) такой тенденции уже не проявляется. Подобная ситуация наблюдается и для комплексов меди. Длина связи r(Cu-O) в молекулах Cu(acac)<sub>2</sub>, Cu(hfa)<sub>2</sub> и Cu(thd)<sub>2</sub> по данным электронографических исследований одинакова и не значительно отличается согласно результатам квантово-химических расчетов. Очевидно, влияние заместителя в лиганде отражается на прочности связи металл-лиганд, но не приводит к значительным изменениям длины этой связи.

Отметим, что значения межъядерных расстояний r(C-O), r(C-C<sub>r</sub>) во всех случаях являются промежуточными между величинами одинарных и двойных связей, что косвенно свидетельствует о наличии делокализации  $\pi$ -электронного облака в углерод-кислородном каркасе хелатного кольца.

Сравнение результатов электронографических исследований дипивалоилметанатов лантанидов с имеющимися литературными данными о строении Ln(hfa)<sub>3</sub> показывает, что и для этих комплексов проявляются отмеченные выше тенденции: укорочение r(C-O) в Ln(hfa)<sub>3</sub> с одновременным уменьшением величины угла (CC<sub>r</sub>C), по сравнению со значениями этих параметров в Ln(thd)<sub>3</sub>. Расстояние r(Ln-O) в ряду комплексов Ln(thd)<sub>3</sub> и Ln(hfa)<sub>3</sub> монотонно уменьшается с уменьшением размера центрального атома. Причем, как для дипивалоилметанатов, так и для гексафторацетилацетонатов не наблюдается проявления двойной периодичности в изменении r(Ln-O). Величина «лантанидного сжатия» составля-

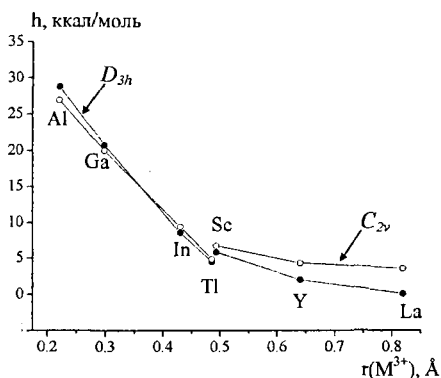
ет  $r(\text{La-O})-r(\text{Lu-O})=0.187(6) \text{ \AA}$  в  $\text{Ln}(\text{thd})_3$ , что соответствует изменению  $r(\text{M}^{3+})$  в ряду – 0.186 Å.

Одним из основных противоречий между экспериментальными структурными параметрами β-дикетонатов и рассчитанными квантово-химически на сегодняшний день является сильное различие углов  $\gamma$ , связанных с торсионным движением заместителей ( $\text{CX}_3$ ) в лигандах. Очевидно, что если полученные из квантово-химических расчетов углы  $\gamma_{\text{расч}}$  относятся к равновесной структуре молекулы, то экспериментально определяемые  $\gamma_{\text{эксп}}$  следует считать не параметрами статической модели, а величинами, в определенной мере несвободными от проявления сложной динамики торсионных колебаний групп  $\text{CX}_3$ . Проведенное квантово-химическое исследование внутреннего вращения радикалов-заместителей  $\text{CX}_3$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{CH}_3$ ) в комплексах бета-дикетонатов скандия и кальция позволило получить аналитические выражения  $V(\gamma)$ , описывающие изменение потенциальной энергии при вращении  $\text{CX}_3$  групп. Показано, что вращение групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CF}_3$  может быть описано простым потенциалом вида  $V=V_0/2+V_3 \cos(3\cdot\gamma)$ , в то время как для описания вращения трет-бутильных групп необходимо использование более сложной функции  $V=V_0/2+V_3 \cos(3\cdot\gamma)+V_6 \cos(6\cdot\gamma)$ . На основании полученных выражений  $V(\gamma)$  вычислены эффективные значения торсионных углов  $\gamma_{\text{эфф}}$  поворота  $\text{CX}_3$  групп для различных температур. Показано, что полученные на основании квантово-химических расчетов  $\gamma_{\text{эфф}}$  близки к величинам, получаемым в электронографических экспериментах. Установлено, что динамика вращения групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$  и  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  в β-дикетонатах практически не зависит от природы центрального атома и количества заместителей в лиганде. Интересно, что, вопреки существовавшим в литературе представлениям о равновесной ориентации групп  $\text{CX}_3$ , независимо от электроотрицательности заместителя «X», наиболее энергетически выгодной является конфигурация, в которой связь  $\text{C-X}$ , лежащая в плоскости хелатного кольца, «заслоняет» связь  $\text{C-C}_t$  лиганда (угол поворота  $\text{CX}_3$  групп,  $\gamma=0^\circ$ ). Полученные в результате расчетов величины барьеров вращения составляют (ккал/моль):  $0.57\div 0.71$  ( $\text{CH}_3$ ),  $0.73\div 1.01$  ( $\text{CF}_3$ ),  $0.74\div 1.01$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). Следует отметить, что во всех случаях величины потенциальных барьеров, полученные для одновременного поворота всех групп заместителей, близки к четырехкратной в комплексах Ca и шестикратной в комплексах Sc величине барьеров вращения одной  $\text{CX}_3$  группы. Кроме того, расчеты, выполненные для комплексов  $\text{CaL}_2$  при синхронном и асинхронном вращении  $\text{CX}_3$  групп, показывают, что потенциальная энергия комплекса меняется независимо от направления вращения групп. Таким образом, можно заключить, что вращение радикалов-заместителей  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  как в бис-, так и в трис- комплексах является практически независимым. Сравнение полученных величин барьеров вращения с величинами RT для температур ЭГ экспериментов для комплексов скандия показывают, что при условиях проведенных электронографических исследований можно считать вращение  $\text{CH}_3$  групп практически свободным, а  $\text{CF}_3$  и  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  групп – слегка заторможенным.

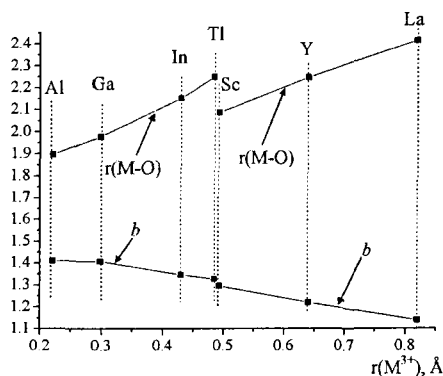
На примере трис-дипivalлоилметанатов металлов IIIA и IIIB подгрупп посредством квантово-химических расчетов исследованы внутримолекулярные перегруппировки координационного полиэдра  $\text{MO}_6$ . Рассмотрены два пути процесса перехода от одной равновесной структуры симметрии  $D_3$  к другой:  $D_3 \rightarrow D_{3h} \rightarrow D_3$  или  $D_3 \rightarrow C_{2v} \rightarrow D_3$ . Конфигурации  $D_{3h}$  и  $C_{2v}$  являются седловыми точками первого порядка на ППЭ. На рис. 9 показано изменение относительных энергий конфигураций симметрии  $D_{3h}$  и  $C_{2v}$  комплексов  $\text{M}(\text{thd})_3$  от радиуса центрального



иона  $r(M^{3+})$ . В комплексах  $Al(thd)_3$  и  $Ga(thd)_3$  более энергетически выгодной является перегруппировка, проходящая через конфигурацию симметрии  $C_{2v}$ , во всех остальных случаях – через структуру симметрии  $D_{3h}$ . Сравнение величин относительных энергий конфигураций в ряду  $M(thd)_3$  показывает, что, в отличие от  $Al(thd)_3$ ,  $Ga(thd)_3$  и  $In(thd)_3$ , обладающих жестким строением координационного полиэдра, структуры  $MO_6$  в комплексах иттрия и лантана достаточно лабильны. Проведенные расчеты подтвердили сделанное ранее предположение о большей структурной жесткости полиэдра  $ScO_6$  по сравнению с  $LnO_6$ . В связи с этим не представляется удивительным, что полиэдры комплексов  $Lu(thd)_3$  и  $Er(thd)_3$  достаточно легко перестраиваются при упаковке в кристалл, в отличие от полиэдра комплекса  $Sc(acac)_3$ , имеющего сходное строение в кристалле и в газовой фазе.



**Рис.9.** Зависимость высоты барьеров внутримолекулярных перегруппировок в координационном полиэдре  $MO_6$  молекулы  $M(thd)_3$  от ионного радиуса катиона  $M^{3+}$ .



**Рис.10.** Зависимость равновесного расстояния  $r(M-O)$  и величины  $b=r(O-O)/r(M-O)$  в комплексах  $M(thd)_3$  от ионного радиуса  $r(M^{3+})$ .

На рис.10 представлены тенденции изменения величины междомерного расстояния  $r(M-O)$  и «нормированного координационного размера»,  $b$ , в комплексах  $M(thd)_3$  в зависимости от радиуса центрального иона  $r(M^{3+})$ . Можно отметить, что зависимости  $r(M-O) = f(r(M^{3+}))$  в рядах  $Ga(thd)_3$ - $In(thd)_3$ - $Tl(thd)_3$  и  $Sc(thd)_3$ - $Y(thd)_3$ - $La(thd)_3$  близки к линейным, как и  $b = f(r(M^{3+}))$ . Отклонение от линейности зависимостей, представленных на рис.10, в случае  $Al(thd)_3$  является результатом некоторого удлинения связи  $Al-O$ , возникающего, по-видимому, из-за сильного отталкивания атомов кислорода друг от друга в координационном полиэдре  $AlO_6$  вокруг небольшого по размеру атома алюминия.

В случае атома бора, имеющего еще меньший эффективный размер, чем  $Al$ , отталкивание атомов кислорода внутри полиэдра  $BO_6$  приводит к тому, что координирование центрального атома тремя бидентатными лигандами оказывается энергетически невыгодным: согласно проведенным квантово-химическим расчетам структура  $B(thd)_3$  симметрии  $D_3$  соответствует седловой точке второго порядка на ППЭ. Наиболее энергетически выгодной оказывается

конфигурация с одним бидентатно координированным лигандом и двумя монодентатными лигандами. Величины углов ОВО близки к тетраэдрическим, кроме того длины связей  $\tau(\text{В-О})$  незначительно отличаются для би- и монодентатных лигандов. Таким образом, строение полиэдра  $\text{VO}_4$  в данной конфигурации близко к тетраэдрическому.

Особое внимание в литературе уделяется вопросу о природе химических связей в хелатном кольце  $\beta$ -дикетонатов, причем, если наличие  $\pi$ -связывания во фрагменте  $\text{O-C-C}_\tau\text{-C-O}$  обычно не вызывает сомнения, то по поводу химической связи металл-лиганд высказывались различные предположения: как о ее ионной природе, так и о ковалентной, причем с присутствием  $\pi$ -составляющей вплоть до образования единой  $\pi$ -системы, охватывающей два хелатных кольца в плоских бис-комплексах. В настоящей работе для определения характера химических связей в  $\beta$ -дикетонатах было исследовано распределение электронной плотности в рамках анализа НБО для 22 бис- и трис-комплексов. В табл. 9 приведены полученные в результате расчетов величины зарядов на атомах и порядки связей для некоторых молекул. Анализ величин, приведенных в табл. 9, показывает, что связи  $\text{C-O}$  и  $\text{C-C}_\tau$  в бидентатных лигандах близки к полуторным, что соответствует представлениям о присутствии  $\pi$ -сопряжения в углерод-кислородном фрагменте хелатного кольца. Об этом же свидетельствуют и величины  $\tau(\text{C-O})$  и  $\tau(\text{C-C}_\tau)$  (см. табл.5-8). Распределение электронной плотности в хелатном фрагменте мало зависит от природы центрального атома, общей симметрии молекулы и даже – от количества лигандов, поскольку различия в величинах  $q$  и  $Q$  для разных молекул невелики. Замена радикала – заместителя в лиганде также не приводит к существенным изменениям характеристик связей в хелатном кольце. Можно лишь отметить некоторое увеличение  $Q(\text{C-O})$  и  $Q(\text{C-C}_\tau)$  при переходе от ацетилацетонатов к гексафторацетилацетонатам. Замена групп  $\text{CH}_3$  трет-бутильными приводит к еще меньшим изменениям величин порядков связей. Интересно, что величины  $Q(\text{M-O})$ ,  $q(\text{M})$  и  $q(\text{O})$  также не претерпевают существенных изменений при замене радикалов – заместителей в лиганде.

**Таблица 9. Порядки связей ( $Q$ ) и заряды на атомах ( $q$ ) для некоторых  $\beta$ -дикетонатов металлов.<sup>a)</sup>**

	$\text{Sc}(\text{acac})_3$	$\text{Sc}(\text{hfa})_3$	$\text{Sc}(\text{thd})_3$	$\text{Al}(\text{thd})_3$	$\text{La}(\text{thd})_3$	$\text{Lu}(\text{thd})_3$	$\text{Sr}(\text{thd})_2$	$\text{Cu}(\text{thd})_2$	$\text{Zn}(\text{acac})_2$
	$D_3$	$D_3$	$D_3$	$D_3$	$D_3$	$D_3$	$D_{2d}$	$D_{2h}$	$D_{2d}$
$q(\text{M})$	1.793	1.810	1.874	1.909	2.139	2.138	1.863	1.354	1.284
$q(\text{O})$	-0.754	-0.710	-0.775	-0.783	-0.817	-0.816	-0.887	-0.789	-0.773
$q(\text{C})$	0.590	0.472	0.585	0.586	0.592	0.587	0.573	0.573	0.586
$q(\text{C}_\tau)$	-0.494	-0.456	-0.488	-0.495	-0.490	-0.492	-0.505	-0.499	-0.504
$q(\text{C}_\chi)$	-0.679	1.170	-0.032	-0.029	-0.035	-0.034	-0.034	-0.031	-0.678
$q(\text{CX}_3)$	0.005	0.033	0.013	0.021	0.007	0.011	-0.005	0.018	0.011
$q(\text{Lig})$ <sup>b)</sup>	-0.608	-0.671	-0.651	-0.678	-0.726	-0.734	-0.922	-0.712	-0.663
$Q(\text{M-O})$	0.338	0.330	0.312	0.296	0.248	0.253	0.066	0.185	0.299
$Q(\text{O-C})$	1.329	1.362	1.318	1.313	1.327	1.321	1.358	1.337	1.341
$Q(\text{C-C}_\tau)$	1.358	1.373	1.358	1.360	1.354	1.359	1.356	1.360	1.360
$Q(\text{C-C}_\chi)$	1.029	0.922	0.961	0.965	0.958	0.961	0.956	0.956	1.025

a)  $q$  в долях элементарного заряда

b)  $q(\text{Lig})$  – заряд фрагмента  $(\text{O-C-C}_\tau(\text{H})\text{-C-O})$

Для всех исследованных комплексов величины порядков связей  $Q(\text{M-O})$  достаточно невелики. Следовательно, можно сделать вывод, что во всех  $\beta$ -

дикетонатах связь металл –кислород сильно полярная и в той или иной степени близка к ионной. Наименьшие значения  $Q(M-O)$  получены для комплексов щелочно-земельных металлов, в которых, по всей вероятности, ионность связи  $M-O$  выражена наиболее ярко. Косвенно ионный характер связи металл – лиганд подтверждают схожие тенденции в изменении расстояний  $r(M-O)$  в  $\beta$ -дикетонатах и  $r(M-Hal)$  в галогенидах для металлов основных IIA и IIIA подгрупп, а также – изменения  $r(M-O)$  в трис-комплексах IIIA и IIIB металлов, а также лантанидов, симбатные изменениям радиусов центральных ионов (см. для примера рис.10).

Рассчитанные заряды на атомах показывают, что в комплексах  $\beta$ -дикетонатов наблюдается перетекание электронной плотности с атома металла на лиганд и избыточная электронная плотность в лиганде локализована вблизи атомов кислорода. Таким образом, молекулы  $ML_n$  можно рассматривать как ион  $M^{n+}$ , координированный отрицательно заряженными лигандами.

### Основные результаты и выводы.

В результате систематических экспериментальных и теоретических исследований установлено строение ряда молекул  $\beta$ -дикетонов и их комплексов с металлами, что позволило значительно расширить представления о структуре и свойствах соединений данных классов и установить ряд закономерностей, представляющих важными для прогнозирования свойств неизученных соединений. Получены надежные значения молекулярных параметров, важные для развития стереохимии органических и неорганических соединений, моделирования равновесий реакций методами статистической термодинамики, и пополнившие известные фундаментальные справочные издания и электронные банки данных по молекулярным постоянным.

В частности:

1. На основании электронографических данных и результатов квантово-химических расчетов исследованы таутомерные и конформационные свойства и получены структурные характеристики для 8 молекул  $\beta$ -дикетонов.

2. На основании анализа экспериментальных данных и квантово-химических расчетов для 15 молекул  $\beta$ -дикетонов изучено кето-енольное равновесие в  $\beta$ -замещенных соединениях. Установлено, что доминирование кетонной или енольной форм  $\beta$ -дикетонов в значительной степени определяется природой заместителей. Превалирование той или иной таутомерной формы определяется особыми видами взаимодействий, связанными с наличием или отсутствием у заместителей неподеленных электронных пар.

3. На основании комплексного исследования таутомерных и конформационных свойств ацетоацетилфторида различными физико-химическими методами (ЭГ, ЯМР, ИКС, СКР, PCA, квантово-химические расчеты) установлено, что доминирующей формой AAF в свободном состоянии является енол, в то время как в жидкой фазе преобладает кетонная форма. Обсуждены возможные причины отличий соотношения таутомерных форм молекулы в паре и конденсированной фазе.

4. С помощью масс-спектрометрических исследований процессов испарения и термоллиза ацетилацетоната, пивалоилацетоната и дипивалоилметаната меди (II) установлено, что термически более устойчивы соединения  $Cu(rac)_2$  и  $Cu(thd)_2$  по сравнению с  $Cu(asac)_2$ .

Масс-спектрометрическое изучение насыщенных и перегретых паров дипивалоилметанатов IIIA, IIIB металлов, комплексов лантанидов и  $Sc(asac)_3$  показало существенное изменение характера масс-спектров перегретых паров  $\beta$ -

дикетонатов IIIВ металлов и лантанидов, которое можно отнести на счет образования в перегретых парах комплексов  $ML_3$  новой молекулярной формы  $ML_2$ , отличающейся повышенной термической устойчивостью. Для  $Al(thd)_3$  и  $Ga(thd)_3$  единственной молекулярной формой, ответственной за транспорт металла через газовую фазу вплоть до предела термической устойчивости является трис-форма  $ML_3$ .

5. Посредством масс-спектрометрического исследования процессов, протекающих между ацетилацетонатом меди и дипивалоилметанатом иттрия в широком интервале температур, установлено, что между компонентами пара происходит интенсивный обмен лигандами. Повышение температуры приводит, кроме того, к термическому разложению  $\beta$ -дикетонатов меди и иттрия, причем наиболее термически устойчивыми являются молекулярные формы с двумя лигандами:  $Y(thd)_2$ ,  $Y(thd)(acac)$ ,  $Cu(thd)_2$ ,  $Cu(thd)(acac)$ .

6. По второму закону термодинамики в рамках эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава газовой фазы определены энтальпии сублимации ряда  $\beta$ -дикетонатов скандия и  $M(thd)_3$  ( $M=Al, Ga, In$ ). Установлено, что введение в лиганд трет-бутильных и трифторметильных групп повышает летучесть комплексов.

7. На основании исследований структуры бис-комплексов дипивалоилметанатов в рамках синхронного ЭГ/МС эксперимента определены геометрические параметры молекул  $Cu(thd)_2$ ,  $Ba(thd)_2$ ,  $Sr(thd)_2$ , а также радикала  $Y(thd)_2$ . Для молекул  $Cu(thd)_2$  и  $Y(thd)_2$  установлена  $D_{2h}$ -симметрия с плоским строением бициклического фрагмента, а для комплексов  $Sr$  и  $Ba$  определена конфигурация симметрии  $D_{2d}$  со взаимноперпендикулярным расположением хелатных колец.

На основании повторного электронографического исследования с привлечением результатов квантово-химических расчетов уточнены структурные параметры комплекса  $Zn(acac)_2$ .

8. На основании квантово-химического исследования геометрического и электронного строения бис-дипивалоилметанатов марганца, железа и кобальта установлено, что все три комплекса обладают низкоспиновым основным электронным состоянием при симметрии молекул  $D_{2h}$ .

Обсуждены основные отличия в структуре рассматриваемых бис- $\beta$ -дикетонатов с  $sp$ - и  $d$ -элементами в качестве центрального атома, а также изменение структурных параметров молекул в соответствующих рядах.

9. В рамках синхронного ЭГ/МС эксперимента, а также посредством квантово-химических расчетов установлено строение трис-комплексов  $\beta$ -дикетонатов:  $Sc(hfa)_3$ ,  $Sc(thd)_3$ ,  $La(thd)_3$ ,  $Lu(thd)_3$ ,  $Al(thd)_3$ ,  $Ga(thd)_3$ ,  $In(thd)_3$ . На основании повторного электронографического исследования исправлены существовавшие в литературе структурные ошибки для молекул  $Sc(acac)_3$  и  $Er(thd)_3$ .

Установлено, что для всех комплексов  $ML_3$  с тремя бидентатными лигандами характерна симметрия  $D_3$  с плоским строением хелатных колец и окружением центрального атома, близким к антипризму.

10. Для комплексов трис-дипивалоилметанатов алюминия, галлия и индия получены и интерпретированы ИК-спектры. Обсуждены тенденции в изменении частот колебаний в ряду  $Al(thd)_3$ - $Ga(thd)_3$ - $In(thd)_3$ .

11. На основании экспериментальных структурных данных, а также принятых квантово-химических расчетов для бис- и трис-  $\beta$ -дикетонатов изучено влияние природы центрального атома и заместителей в лиганде на строение и свойства комплексов.

На основании выполненных квантово-химических расчетов изучено внутреннее вращение радикалов-заместителей в лиганде. Определены барьеры внутреннего вращения групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Получены аналитические выражения, описывающие потенциальную функцию их вращения, с помощью которых рассчитаны эффективные торсионные углы  $\gamma_{\text{эфф}}$ , значения которых оказались близки к величинам, полученным при интерпретации ЭГ данных.

На примере молекул  $\text{M}(\text{thd})_3$  ( $\text{M} = \text{Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La}$ ) исследованы внутримолекулярные перегруппировки координационного полиэдра  $\text{MO}_6$ . Показано, что жесткость полиэдра уменьшается с уменьшением величины «нормированного координационного размера». Установлено, что наиболее лабильными являются структуры  $\text{MO}_6$  в комплексах иттрия и лантана.

С помощью квантово-химических расчетов установлено, что комплекс  $\text{V}(\text{thd})_3$  имеет равновесную конфигурацию с одним бидентатно координированным лигандом и двумя монодентатными лигандами. Окружение центрального атома в полиэдре  $\text{VO}_4$  близко к тетраэдрическому.

12. Исследование природы химических связей в бис- и трис- комплексах  $\beta$ -дикетонатов показало, что распределение электронной плотности в хелатном кольце мало зависит как от природы центрального атома, так и от вида заместителей в лигандах. Связи  $\text{C-O}$  и  $\text{C-C}$  в хелатном фрагменте близки к полуторным, что свидетельствует о наличии  $\pi$ -сопряжения в углерод-кислородном каркасе. Анализ величин эффективных зарядов на атомах, порядков связей, а также наблюдающихся тенденций в изменении  $r(\text{M-O})$  в рядах комплексов в зависимости от зарядов центральных ионов показывает, что во всех изученных  $\beta$ -дикетонатах связь  $\text{M-O}$  является сильно полярной.

#### **Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

1. Гиричева, Н. И. Геометрическое строение, силовое поле и колебательный спектр бис-дипивалоилметаната меди (II) / Н. И. Гиричева, Н. В. Белова, Г. В. Гиричев, С. А. Шлыков, И. К. Игуменов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1992. - т. 35, N 5. - С. 51-68.
2. Гиричева, Н. И. Исследование структуры и энергетики  $\beta$ -дикетонатов. I. Частоты и амплитуды колебаний молекулы бис-дипивалоилметаната меди(II). / Н. И. Гиричева, Н. В. Белова, Г. В. Гиричев // Журн. структурн. химии. - 1992. - т. 33, N 6. - С. 63-75.
3. Гиричева, Н. И. Исследование структуры и энергетики  $\beta$ -дикетонатов. II. Строение молекулы бис-дипивалоилметаната меди (II) по данным газовой электронографии. / Н. И. Гиричева, Н. В. Белова, Г. В. Гиричев, С. А. Шлыков, И. К. Игуменов // Журн. структурн. химии. - 1992. - т. 33, N 6. - С. 76-83.
4. Гиричев, Г. В. Изучение термической устойчивости дипивалоилметаната иттрия методом масс-спектрометрии / Г. В. Гиричев, Н. И. Гиричева, Н. В. Белова, А. Р. Кауль, Н. П. Кузьмина, О. Ю. Горбенко // Журн. неорг. химии. - 1993. - т. 38, N 2. - С. 342-345.
5. Гиричев, Г. В. Масс-спектрометрическое изучение процессов испарения и термолиты ацетилацетоната, пивалоилацетоната и дипивалоилметаната меди (II) / Г. В. Гиричев, Н. И. Гиричева, Н. В. Белова, А. Р. Кауль, Н. П. Кузьмина, О. Ю. Горбенко // Журн. неорг. химии. - 1993. - т. 38, N 4. - С. 647-652.
6. Гиричев, Г. В. Изучение процессов межлигандного обмена между  $\text{Cu}(\text{AA})_2$  и  $\text{Y}(\text{ДПМ})_3$  в газовой фазе / Г. В. Гиричев, Н. И. Гиричева, Н. В. Белова, Н. П. Кузьмина, А. Р. Кауль, О. Ю. Горбенко // Журн. неорг. химии. - 1993. - т. 38, N 8. - С. 1359-1364.

7. Белова, Н. В. Исследование структуры и энергетики  $\beta$ -дикетонатов. III. Изучение конформационных особенностей молекулы дипивалоилметаната меди(II). Определение барьера внутреннего вращения трет-бутильных групп / Н. В. Белова, Н. И. Гиричева, Г. В. Гиричев // Журн. структурн. химии.- 1994.- т. 35, N 4.- С. 135-138.
8. Giricheva, N. I. The molecular structure of bis(dipivaloylmethanato)copper(II) by gas electron diffraction / N. I. Giricheva, N. V. Belova, G. V. Girichev, S. A. Shlykov // J. Mol. Struct.- 1995.- V. 352/353.- P. 167-173.
9. Белова, Н. В. Исследование структуры и энергетики  $\beta$ -дикетонатов. IV. Колебательные характеристики молекулярных форм  $Y(DPM)_3$  и  $Y(DPM)_2$  / Н. В. Белова, Н. И. Гиричева, Г. В. Гиричев, В. И. Соколов, Н. П. Кузьмина // Журн. структурн. химии.- 1997.- т. 38, N 3.- С. 470-479.
10. Белова, Н. В. Исследование структуры и энергетики  $\beta$ -дикетонатов. V. Строение радикала  $Y(DPM)_2$  по данным газовой электронографии / Н. В. Белова, Н. И. Гиричева, Г. В. Гиричев, С. А. Шлыков, Е. В. Харланова, Н. П. Кузьмина, А. Р. Кауль // Журн. структурн. химии.- 1997.- т. 38, N 3.- С. 480-488.
11. Белова, Н. В. Исследование структуры и энергетики  $\beta$ -дикетонатов. VII. Строение молекулы  $Ga(DPM)_3$  по данным газовой электронографии / Н. В. Белова, Г. В. Гиричев, Н. И. Гиричева, Н. П. Кузьмина // Журн. структурн. химии.- 1999.- т. 40, N 3.- С. 477-486.
12. Гиричева, Н. И. Исследование структуры и энергетики  $\beta$ -дикетонатов. VIII. Строение мономерной молекулы  $Ba(DPM)_2$  по данным газовой электронографии. / Н. И. Гиричева, Г. В. Гиричев, Н. В. Белова, Н. А. Исакова, Н. П. Кузьмина, А. Р. Кауль, В. М. Петров // Журн. структурн. химии.- 1999.- т. 40, N 4.- С. 647-653.
13. Гиричева, Н. И. Исследование структуры и энергетики  $\beta$ -дикетонатов. IX. Строение мономерной молекулы  $Sr(DPM)_2$  по данным газовой электронографии / Н. И. Гиричева, Г. В. Гиричев, Н. В. Белова, Н. А. Исакова, Н. П. Кузьмина // Журн. структурн. химии.- 1999.- т. 40, N 6.- С. 1067-1073.
14. Гиричев, Г. В. Структура бис-комплексов дипивалоилметанатов sp- и d-элементов в газовой фазе / Г. В. Гиричев, Н. И. Гиричева, Н. В. Белова, Н. П. Кузьмина // Коорд. химия.- 1999.- т. 25, N 12.- С. 892-899.
15. Giricheva, N. I. Molecular structure of tris(dipivaloylmethanato)lanthanum(III) studied by gas electron diffraction / N. I. Giricheva, N. V. Belova, S. A. Shlykov, G. V. Girichev, N. Vogt, N. V. Tverdova, J. Vogt // J. Mol. Struct.- 2002.- V. 605.- P. 171-176.
16. Гиричев, Г. В. Масс-спектрометрическое исследование перегретых паров алюминия, галлия и индия / Г. В. Гиричев, Н. И. Гиричева, С. А. Шлыков, Н. В. Белова, Н. П. Кузьмина // Журн. неорг. химии.- 2001.- т. 46, N 11.- С. 1880-1883.
17. Белова, Н. В. Исследование структуры и энергетики  $\beta$ -дикетонатов. X. Строение молекулы  $Sc(aa)_3$  по данным газовой электронографии / Н. В. Белова, Н. И. Гиричева, Г. В. Гиричев, С. А. Шлыков, Н. В. Твердова, Н. П. Кузьмина, И. Г. Зайцева // Журн. структурн. химии.- 2002.- т. 43, N 1.- С. 61-68.
18. Белова, Н. В. Исследование структуры и энергетики  $\beta$ -дикетонатов. XI. Строение молекулы  $Sc(thd)_3$  по данным газовой электронографии / Н. В. Белова, Н. И. Гиричева, Г. В. Гиричев, С. А. Шлыков, Н. В. Твердова, Н. П. Кузьмина, И. Г. Зайцева // Журн. структурн. химии.- 2002.- т. 43, N 6.- С. 1001-1007.
19. Гиричев, Г. В. Масс-спектрометрическое исследование перегретых паров  $\beta$ -дикетонатов металлов III В подгруппы / Г. В. Гиричев, Н. В. Белова, С. А.

- Шлыков, Н. И. Гиричева, Н. П. Кузьмина, И. Г. Зайцева, Т. Н. Стреналюк, И. Е. Галанин // Журн. неорг. химии.- 2003.- т. 48, N 4.- С. 639-643.
20. Гиричева, Н. И. Исследование структуры и энергетики β-дикетонатов. XII. Проблема строения трис-дипивалоилметанатов лантанонидов на примере молекулы  $\text{Er}(\text{thd})_3$  / Н. И. Гиричева, Н. В. Белова, Г. В. Гиричев, Н. В. Твердова, С. А. Шлыков, Н. П. Кузьмина, И. Г. Зайцева // Журн. структурн. химии.- 2003.- т. 44, N 5.- С. 843-850.
21. Belova, N. V. Tautomeric and conformational properties of dimethyl malonate,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{OCH}_3$ : electron diffraction and quantum chemical study. / N. V. Belova, H. Oberhammer, G. V. Girichev // J. Mol. Struct.- 2004.- V. 689.- P. 255-260.
22. Belova, N. V. Tautomeric and conformational properties of metyl acetoacetate,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3$ : electron diffraction and quantum chemical study / N. V. Belova, H. Oberhammer, G. V. Girichev // J. Phys. Chem. A.- 2004.- V. 108.- P. 3593-3597.
23. Belova, N. V. Molecular structure of tris(dipivaloylmetanato) lutetium(III) studied by gas electron diffraction and ab initio and DFT calculations / N. V. Belova, G. V. Girichev, S. L. Hinchley, N. P. Kuzmina, D. W. H. Rankin, I. G. Zaitzeva // J. Chem. Soc., Dalton Trans.- 2004.- V.- P. 1715-1718.
24. Belova, N. V. The molecular structure of  $\text{Sc}(\text{hfa})_3$  ( $\text{hfa}=\text{1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionato}$ ) studied by gas electron diffraction and ab initio and DFT calculations / N. V. Belova, G. V. Girichev, S. L. Hinchley, N. P. Kuzmina, D. W. H. Rankin, I. G. Zaitseva // J. Mol. Struct.- 2005.- V. 779.- P. 23-29.
25. Belova, N. V. Tautomeric and conformational properties of acetoacetamide: electron diffraction and quantum chemical study. / N. V. Belova, G. V. Girichev, S. A. Shlykov, H. Oberhammer // J. Org. Chem.- 2006.- V. 71.- P. 5298-5302.
26. Belova, N. V. Tautomeric and conformational properties of malonamide,  $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{NH}_2$ : electron diffraction and quantum chemical study. / N. V. Belova, H. Oberhammer, G. V. Girichev, S. A. Shlykov // J. Phys. Chem. A.- 2007.- V. 111.- P. 2248-2252.
27. Belova, N. V. Tautomeric properties and gas-phase structure of 3-chloro-2,4-pentanedione / N. V. Belova, H. Oberhammer, G. V. Girichev, S. A. Shlykov // J. Phys. Chem. A.- 2008.- V. 112.- P. 3209-3214.
28. Belova, N. V. Tautomeric and conformational properties of malonamic acid methyl ester,  $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{OCH}_3$ : electron diffraction and quantum chemical study / N. V. Belova, H. Oberhammer, S. A. Shlykov // J. Phys. Chem. A.- 2008.- V. 112.- P. 4355-4359.
29. Антина, Е. В. Исследование структуры и энергетики β-дикетонатов. XVI. Молекулярное строение и колебательный спектр ацетилацетоната цинка по данным газовой электронографии и квантово-химических расчетов. / Е. В. Антина, Н. В. Белова, М. Б. Березин, Г. В. Гиричев, Н. И. Гиричева, А. В. Захаров, А. А. Петрова, С. А. Шлыков // Журн. структурн. химии.- 2009.- т. 50, N 6.- С. 1084-1094.
30. Слизнев, В. В. Неэмпирическое исследование электронного и геометрического строения бис-комплексов дипивалоилметана с марганцем, железом и кобальтом / В. В. Слизнев, Н. В. Белова, Г. В. Гиричев // Журн. структурн. химии.- 2010.- т. 51, N 4.- С. 650-663.
31. Belova, N. V. The keto/enol tautomerism in acetoacetyl fluoride: properties, spectroscopy, and gas-phase and crystal structures of the enol form / N. V. Belova, H. Oberhammer, X. Zeng, M. Gerken, H. Willner, R. J. F. Berger, S. A. Hayes, N. W. Mitzel // Phys. Chem. Chem. Phys.- 2010.- V. 12.- P. 11445-11453.

32. Belova, N. V. Tautomeric and conformational properties of beta-diketones. / N. V. Belova, V. V. Sliznev, H. Oberhammer, G. V. Girichev // J. Mol. Struct.- 2010.- V. 978.- P. 282-293.
33. Белова, Н. В. Молекулярное строение трис-дипивалоилметаната галлия по данным газовой электронографии и квантово-химических расчетов. / Н. В. Белова, Г. В. Гиричев, Н. И. Гиричева, Т. А. Жукова, Н. П. Кузьмина // Изв.вузов. Химия и хим. технология.- 2011.- т. 54, N 2.- С. 26-32.
34. Белова, Н. В. Исследование структуры и энергетики бета-дикетонатов. XVII. Внутреннее вращение радикалов-заместителей в молекулах бета-дикетонатов по данным квантово-химических расчетов. / Н. В. Белова, Г. В. Гиричев, Х.Оберхаммер // Журн. Структурн. химии.- 2011.- т.52, N2.- С. 246-258.
35. Жукова, Т. А. Исследование ИК спектров трис-дипивалоилметанатов алюминия, галлия и индия. // Т. А. Жукова, Н. В. Белова, В. В. Слизов, Н. П. Кузьмина, Г. В. Гиричев // Изв.вузов. Химия и хим. технология.- 2011.- т. 54, N 3.- С. 44-49.

Подписано в печать 30.03.2011. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.  
Усл.печ.л. 1,86. Уч.-изд.л. 2,06 Тираж 100 экз. Заказ 2479

ГОУ ВПО Ивановский государственный  
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании  
кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»  
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7