

На правах рукописи

ТВЕРДОВА Наталия Вячеславовна

**Строение комплексов 3d- и 4f-элементов с β -дикетонатными,
азометиновыми и макрогетероциклическими лигандами**

02.00.04 – Физическая химия

02.00.01 – Неорганическая химия

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

Иваново – 2019

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

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Гиричев Георгий Васильевич

Официальные оппоненты: **Алиханян Андрей Сосович**
доктор химических наук, профессор
ФГБУН Институт общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова РАН, лаборатория физических
методов исследования строения и термодинамики не-
органических соединений, заведующий лабораторией

Барташевич Екатерина Владимировна
доктор химических наук, доцент
ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный
университет» (национальный исследовательский
университет), Институт естественных и точных наук,
химический факультет, кафедра «Теоретическая и
прикладная химия», профессор

Тарасов Юрий Игоревич
доктор физико-математических наук
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический
университет», Институт тонких химических техноло-
гий им. М. В. Ломоносова, кафедра физики и техни-
ческой механики, заведующий кафедрой.

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Защита состоится **20 мая 2019 г.** в **10⁰⁰** часов на заседании диссертационного совета
Д 212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом
университете по адресу:

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

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

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

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 10 и на сайте <https://www.isuct.ru> по ссылке
[https://www.isuct.ru/sites/default/files/department/ighu/dissertacionnye-
sovety/files/tverdova_nataliya_vyacheslavovna-17122018/dissertaciya.pdf](https://www.isuct.ru/sites/default/files/department/ighu/dissertacionnye-sovety/files/tverdova_nataliya_vyacheslavovna-17122018/dissertaciya.pdf)

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь совета

Егорова Елена Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Весь комплекс физико-химических свойств вещества определяется его составом и особенностями строения молекул. В этой связи одной из основных задач химии является установление пространственного и электронного строения соединений на молекулярном уровне. В настоящее время надежные сведения о молекулярной структуре можно получить с помощью квантово-химических расчетов, которые все в большей степени заменяют эксперимент. Однако во многих случаях получение полной и достоверной информации о молекулярном строении возможно лишь при совместном использовании теоретических и экспериментальных методов, что и было положено в методологическую основу данной работы.

Объектами исследования в данной работе явились комплексы d- и f- элементов с некоторыми хелатирующими и макроциклическими лигандами. Эти классы соединений характеризуются широкими возможностями управления молекулярной структурой, что позволяет создавать новые, разнообразные по строению и спектру проявляемых свойств соединения с большим потенциалом практического применения. При этом отдельное внимание в научной литературе уделяется соединениям, способным конгруэнтно переходить в газовую фазу, поскольку они могут быть использованы в CVD технологиях для газофазного транспорта металлов при невысоких температурах с целью получения тонких пленок различного состава и назначения. Особое место среди них занимают β -дикетонаты металлов, в связи с чем большая часть исследований, выполненных в рамках данной работы, посвящена этим соединениям, а также близким к ним по ряду характеристик металлокомплексам азометинов.

Наряду с практическим интересом структурная информация по координационным соединениям имеет большое значение для развития теории химического строения, поскольку формулирование качественных и количественных правил, позволяющих прогнозировать строение и свойства соединений в зависимости от природы атома металла и состава лигандной части сопряжено с накоплением структурных данных и глубоким анализом собранного теоретического и экспериментального материала.

Таким образом, фундаментальные и прикладные аспекты химии координационных соединений определили актуальность структурных исследований, основанных на совместном использовании взаимно дополняющих экспериментальных методов – газовой электронографии и масс-спектрометрии, в том числе и в рамках синхронного эксперимента, а также квантово-химических расчетов. Отметим, что метод газовой электронографии относится к экспериментальным физико-химическим методам, позволяющим охарактеризовать геометрическое строение молекул в отсутствие межмолекулярных взаимодействий, искажающих, как

это имеет место, например, в РСА, структуру индивидуальной молекулы и делающих ее зависимой от ближнего окружения.

Степень разработанности проблемы. Из огромного числа синтезированных трис- β -дикетонатов металлов на момент начала наших исследований экспериментально в газовой фазе была изучена молекулярная структура лишь около 15 соединений. Эти исследования носили фрагментарный характер, за исключением работ S.Shibata и соавт., выполненных для $M(dpm)_3$, $M=PЗЭ$. Однако результаты, представленные японскими авторами, внесли некоторую неясность, касающуюся строения свободных молекул этих комплексов, поскольку экспериментально полученная пространственная конфигурация LnO_6 полиэдра противоречила существовавшим теоретическим представлениям. Экспериментальная информация о строении свободных молекул трис- β -дикетонатов элементов первого переходного ряда ограничивается только двумя молекулами $Sc(acac)_3$ и $Cr(hfa)_3$. Данные о молекулярном строении $Ln(hfa)_3$ в газовой фазе к началу наших исследований отсутствовали вовсе. Среди трис-гексафторацетилацетонатов РЗЭ термодинамика парообразования и состав газовой фазы был изучен лишь для соединений $M(hfa)_3$, $M=Y, La, Er, Eu$. Кроме того, в литературе полностью отсутствовали сведения о термической стабильности этих комплексов.

Молекулярная структура комплексов металлов с азометиновыми лигандами (основания Шиффа) была установлена, в основном, для кристаллической фазы. В газовой фазе к началу наших исследований экспериментально было изучено лишь четыре соединения, а именно, $M(acacen)$, $M(salen)$, $M=Ni, Cu$. Информация о составе пара, летучести, термической стабильности комплексов металлов с основаниями Шиффа также не отличалась полнотой.

Работы, посвященные изучению структур свободных молекул порфириноподобных соединений методом газовой электронографии появились около 30-ти лет назад и были представлены в литературе лишь единичными публикациями, что обусловлено сложностью исследования строения молекул этого класса этим методом.

Часть данной работы посвящена изучению строения бис-циклопентадиенила цинка, молекулярное строение которого оставалось неизвестным более 40 лет после его первого синтеза.

Цель и задачи. Целью данной работы является получение структурных и энергетических характеристик комплексов d- и f-элементов с некоторыми хелатирующими и макроциклическими лигандами и создание целостной картины, характеризующей строение и свойства исследованных классов соединений на основе экспериментально и теоретически установленных закономерностей.

Конкретные задачи работы:^{*}

1. Установление особенностей парообразования $M(hfa)_3$, $M=PЗЭ$; $M(acacen)$, $M(salen)$, $M(saloph)$, $M=Ni, Cu, Zn$; $ZnTTDPz$ с помощью масс-спектрометрии.

2. Определение энтальпии сублимации VOpc , Yb(hfa)_3 , Zn(salen) , M(saloph) , M=Ni , Cu , Zn эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара.
3. Определение молекулярной структуры соединений: Ln(dpm)_3 , Ln=La , Er , Yb ; M(hfa)_3 , M=La , Nd , Sm , Gd , Dy , Ho , Er , Yb , Lu , Y ; M(acac)_3 , M=Sc , Cr , Mn , Fe , Co ; M(dpm)_3 , M=Sc , Cr , Co ; Zn(acacen) , Zn(salen) , M(saloph) , M=Ni , Cu , Zn ; MPc , M=Cu , Ni , VOpc ; MEP-II , M=Cu , Zn ; PdTPP ; ZnTTDPz ; Cr_2Zn , $\text{N}_4\text{C}_4\text{S}$ в рамках комбинированного подхода основанного на совместном использовании методов: ЭГ, МС и КХ. Выявление общих закономерностей изменения структурных параметров в изученных соединениях. Установление влияния природы металла и лиганда, а также заместителей в лиганде на пространственную конфигурацию исследованных комплексов.
4. Квантово-химическое моделирование конформационного многообразия молекул MEP-II , M=Cu , Zn и PdTPP . Установление влияния периферийных заместителей в мезо- и β -положении на геометрическое строение порфириноподобных комплексов. Изучение внутреннего вращения CH_3 , C_2H_5 групп в MEP-II , MTEP , M=Cu , Zn и C_6H_5 группы в PdTPP . Тестирование возможностей ЭГ метода в идентификации конформеров MEP-II , M=Cu , Zn и PdTPP .
5. Исследование распределения электронной плотности в комплексах металлов с основаниями Шиффа и установление характера химического связывания.
6. Установление причин неплоских искажений в комплексах металлов с основаниями Шиффа и макроциклическими лигандами.
7. Выявление взаимосвязи состава и строения комплексов на основе β -дикетонов, шиффовых оснований с их летучестью, термической устойчивостью, характером фрагментации.

Научная новизна. Основу работы составляют экспериментальные исследования состава газовой фазы, процессов парообразования и структуры 38 соединений. Методом ЭГ определены молекулярные структуры 34 соединений, при этом для 30 впервые, для молекулы CuPc существенно уточнены структурные параметры, для трех - Sc(acac)_3 , Er(dpm)_3 , NiPc - исправлены ошибки в литературе. КХ расчеты выполнены для 52 соединений, причем для большинства из них впервые.

***Условные обозначения лигандов:** $\text{(acac=C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{)}$ – ацетилацетон; $\text{(dpm=C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{)}$ – дипивалоилметан; $\text{(hfa=C}_5\text{HF}_6\text{O}_2\text{)}$ – гексафторацетилацетон; $\text{(mda=C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{)}$ – малоновый диальдегид; $\text{(acacen=C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{)}$ – $\text{N}_3\text{N}'$ -этилен-бис-(ацетилацетонимин); $\text{(salen=C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{)}$ – $\text{N}_3\text{N}'$ -этилен-бис-(салицилальдимин); $\text{(saloph=C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{)}$ – $\text{N}_3\text{N}'$ -о-фенилен-бис-(салицилиденимин); $\text{(etmsal=C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{)}$ – $\text{N}_3\text{N}'$ -этилен-бис(м-метоксисалицилиденимин); $\text{(phmsal=C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{)}$ – N_3N -о-фенилен-бис(м-метоксисалицилиденимин); $\text{(Pc=C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{)}$ – фталоцианин; $\text{(EP=C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{)}$ – этиопорфирин; $\text{(TPP=C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{)}$ – тетрафенилпорфирин; $\text{(TTDPz=C}_{16}\text{N}_{16}\text{S}_4\text{)}$ – тетракис(тиадиазоло)порфиразин; $\text{(Cr=C}_{10}\text{H}_{10}\text{)}$ – цикlopентадиенил.

Разработана стратегия исследований строения олигомеризующихся трис-гексафторацетилацетонатов РЗЭ, изучено их поведение во всем температурном интервале существования и установлена структура мономерной формы. Впервые методом МС исследован состав насыщенных и перегретых паров $M(acacen)$, $M(salen)$, $M=Ni, Cu, Zn$ в широком температурном интервале. Выявлено влияние металла и лиганда на летучесть и термостабильность исследованных комплексов. Для $M(saloph)$, $M=Ni, Cu, Zn, Zn(salen)$ и $Yb(hfa)_3$ исследована термодинамика процессов парообразования и определены энтальпии сублимации.

Впервые ЭГ методом определена структура свободных молекул $Ln(dpm)_3$, $Ln=La, Yb$; $M(hfa)_3$, $M = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Y$; $M(acac)_3$, $M = Cr, Mn, Fe, Co$; $M(dpm)_3$, $M=Sc, Cr, Co$, $M(saloph)$, $M=Ni, Cu, Zn, Zn(acacen), Zn(salen), VOPc, CuEP-II, ZnEP-II, PdTPP, ZnTTDPz, N_4C_4S$ и Cr_2Zn . Проанализировано влияние природы металла и лиганда на структуру исследованных комплексов. Экспериментально доказано проявление эффекта Яна-Теллера в молекуле $Mn(acac)_3$. Рассмотрена природа связей в комплексах металлов на основе шиффовых оснований. Методами КХ исследовано конформационное многообразие молекул $MEP-II$, $M=Cu, Zn$ и $PdTPP$. Установлены причины неплоских искажений в $MEP-II$, $M=Cu, Zn, PdTPP, Zn(saloph)$. Рассмотрено влияние периферийных заместителей в β - и мезо-положении на геометрическое строение комплексов $MEP-II$, $M=Cu, Zn$ и $PdTPP$.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные теоретические и экспериментальные данные могут оказаться полезными для прогнозирования и моделирования строения и свойств координационных соединений. Информация о строении исследованных комплексов может быть использована при решении теоретических задач химии координационных соединений, а также в качестве иллюстраций теоретических положений в лекционных курсах соответствующих дисциплин. Сведения о термодинамике парообразования и составе газовой фазы хелатных комплексов металлов на основе β -дикетонных и шиффовых оснований могут быть использованы при разработке технологий формирования тонкопленочных материалов, вовлекающих процессы газофазного транспорта. Установленные в данной работе структурные параметры координационных соединений являются фундаментальными характеристиками и частично отражены в базах данных и справочных изданиях (например, базы данных MOGADOC, GEDIS Letters г. Ульм, Германия). Результаты исследований $M(hfa)_3$, $M=РЗЭ$ вошли в монографию А.А. Ищенко, Г.В. Гиричев, Ю.И. Тарасов «Дифракция электронов: структура и динамика свободных молекул и конденсированного состояния вещества». –М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. –616с.

Настоящая работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 07-03-00656-а, 10-03-00884-а, 13-03-00975-а, 16-03-00855-а), гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и их научных руководителей (МК-9574.2006.3), Министерства образования и науки РФ –

Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК-П986, 2010-2012), Министерства образования и науки Российской Федерации (проекты 4.1385.2014/К, 4.3232.2017/4.6).

Методология и методы исследования. В настоящей работе для решения поставленных задач были применены методы газовой электронографии, масс-спектрометрии, в том числе и в синхронном варианте, и квантовой химии. Расчеты выполнены с помощью программ Gamess, Gaussian 98, 03 и 09 с использованием методов и базисов, адекватных поставленным задачам. При выполнении экспериментальной части исследований были использованы: комплекс аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1, масс-спектрометр МИ-1201 (ИГХТУ, г. Иваново), Balzers KDG-2 (ун-т г. Осло, Норвегия). Расшифровка электронографического материала выполнялась с привлечением результатов КХ расчетов структуры и силовых полей молекул по методикам и с использованием компьютерных программ, которые отвечают современным требованиям.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Состав насыщенных и перегретых паров $M(hfa)_3$, $M=PЗЭ$ и энтальпии сублимации димерной и мономерной форм комплекса $Yb(hfa)_3$. Закономерности изменения летучести $Ln(hfa)_3$ и термической устойчивости мономерных, и олигомерных форм этих соединений в ряду лантанидов. Стратегия электронографических исследований $Ln(hfa)_3$.
2. Геометрическое и электронное строение свободных молекул $Ln(dpm)_3$, $Ln=La, Er, Yb$; $M(hfa)_3$, $M=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Y$; $M(acac)_3$, $M=Sc, Cr, Mn, Fe, Co$; $M(dpm)_3$, $M=Sc, Cr, Co$. Закономерности в изменении структурных параметров $M(dik)_3$ в рядах: $La...Lu$, $Sc...Co$, $Sc-Y-La$. Экспериментальные величины лантанидного сжатия на примере комплексов $Ln(dpm)_3$, $Ln(hfa)_3$. Стереохимическая нежесткость комплексов $M(dik)_3$. Развитие представлений о влиянии заместителя в лиганде на структуру координационного полиэдра MO_6 и величины межъядерных расстояний в хелате. Экспериментальное доказательство проявления эффекта Яна-Теллера в молекуле $Mn(acac)_3$. Влияние последовательности заполнения d-орбиталей атома металла на длину связи $M-O$.
3. Состав насыщенных и перегретых паров комплексов $M(acacen)$, $M(salen)$, $M=Ni, Cu, Zn$. Состав насыщенного пара и энтальпия сублимации $M(saloph)$, $M=Ni, Cu, Zn$ и $Zn(salen)$. Характер влияния природы металла и лиганда на фрагментацию комплексов металлов с основаниями Шиффа при ионизации электронами. Термическая устойчивость $M(acacen)$, $M(salen)$, $M(saloph)$, $M=Ni, Cu, Zn$ в зависимости от природы центрального атома металла и состава лиганда.
4. Геометрическое и электронное строение свободных молекул $Zn(acacen)$, $Zn(salen)$, $M(saloph)$, где $M=Ni, Cu, Zn$. Влияние природы металла и лиганда на конфигурацию координационного узла MN_2O_2 , а также на длину связи метал-лиганд. Природа химического связывания в координационном узле MN_2O_2 .

5. Геометрическое и электронное строение свободных молекул CuPc, NiPc, VOPc, CuEP-II, ZnEP-II, PdTPP, ZnTTDPz, N₄C₄S, Cp₂Zn. Состав насыщенных и перегретых паров ZnTTDPz. Состав насыщенного пара и энтальпия сублимации VOPc. Конформационное многообразие MEP-II, где M=Cu, Zn и PdTPP. Природа неплоских искажений в молекулах CuEP-II, ZnEP-II, PdTPP. Влияние заместителей в β- и мезо-положении на геометрическое строение MEP-II, M=Cu, Zn, PdTPP.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных в работе результатов обеспечивалась использованием современного и проходившего периодическое тестирование научного оборудования, применением доказавших свою эффективность методик исследования, детальным анализом полученных данных, а также согласием результатов исследований с литературными данными для сходных соединений. Отметим, что в работе использовался современный подход, объединяющий взаимодополняющие экспериментальные методы - газовая электронография, масс-спектрометрия и квантово-химические расчеты, обеспечивающий высокую надежность полученных данных.

Материалы диссертации были представлены на XIV, XV, XVI Европейских симпозиумах по газовой электронографии (Германия, Блаубойерн, 2011г., Германия, Фрауенинзель 2013г., Германия, Фрауенинзель 2015г.); в материалах XIX, XXI, XXII, XXIII, XXIV, XXV Остинских симпозиумов по строению молекул (США, Остин: 2002, 2006, 2008, 2010, Даллас: 2012, 2014 г.г); на научных конференциях: «Научно-исследовательская деятельность в классическом университете» (Иваново, 2003г.), Научная конференция РАЕН «Социально-экономические и научно-технические проблемы развития современной России» (Иваново, 2010г.), 9 Всероссийская конференция. Химия фтора. (Москва, 2012г.), IV Международная конференция молодых ученых «Органическая химия сегодня» InterCYS-2014. (Санкт-Петербург, 2014г.), VII Национальная кристаллохимическая конференция. (Суздаль, 2013г.); на II, III, IV, V, VII Всероссийских молодежных школах-конференциях «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2005, 2007, 2009, 2011, 2015г.г.); на XIII Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Санкт-Петербург, 2006г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 56 печатных работ, из них 32 статьи в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий, 4 статьи в сборниках и тезисы 20 докладов на научных конференциях.

Вклад автора. Основу диссертации составляют результаты исследований, формулировка задач которых, детальная разработка методологии их решения, получение большинства основных результатов при интерпретации данных электронографических, масс-спектрометрических экспериментов и проведение большей части квантово-химических расчетов, анализ и обобщение полученных результатов, а также написание статей и тезисов докладов выполнено автором.

Исследования были выполнены при участии сотрудников и аспирантов группы газовой электронографии ИГХТУ и сотрудников Университета г. Осло (Норвегия).

Масс-спектрометрические и электронографические эксперименты были выполнены д.х.н. Г.В. Гиричевым, д.х.н. С.А. Шлыковым, к.х.н. А.В. Красновым (ИГХТУ) и Х. Волденом (ун-т г. Осло).

Квантово-химические расчеты молекул CuEP-II, ZnEP-II выполнены к.х.н. А.Е. Погониным; расчеты комплексов $Y(hfa)_3$, $Mn(acac)_3$, $Fe(acac)_3$, CuPc, NiPc, VOPc, PdTPP выполнены с участием к.х.н. В.В. Рыбкина, к.х.н. А.А. Петровой, к.х.н. О.А. Пименова, к.х.н. Д.С. Савельева.

Интерпретация электронографических данных $M(dpm)_3$, $M=Sc, Er$, $Mn(acac)_3$, $Fe(acac)_3$, CuPc, NiPc, CuEP-II, ZnEP-II и ZnTTDPz проведена совместно с д.х.н. Н.В. Беловой, к.х.н. А.А. Петровой, к.х.н. О.А. Пименовым, к.х.н. А.Е. Погониным, к.х.н. Д.С. Савельевым; $La(dpm)_3$, $Sc(acac)_3$, $Y(hfa)_3$, $Zn(acacen)$, PdTPP, выполнена д.х.н. Н.В. Беловой, к.х.н. В.В. Рыбкиным, к.х.н. Е.Д. Пелевиной, к.х.н. Д.С. Савельевым.

Изучение состава газовой фазы и определение термодинамических характеристик процессов парообразования $M(saloph)$, $M=Ni, Cu, Zn, Zn(salen)$, VOPc, $Yb(hfa)_3$ выполнено совместно с к.х.н. Е.Д. Пелевиной, к.х.н. О.А. Пименовым, к.х.н. В.В. Рыбкиным, к.х.н. В.В. Тюниной.

Результаты совместных исследований отражены в содержании кандидатских диссертаций Рыбкина В.В., Пелевиной Е.Д., Погонина А.Е., Пименова О.А., Савельева Д.С., Тюниной В.В., Петровой А.А.

Соискатель благодарен всем соавторам, принявшим участие в исследованиях, за их вклад в решение поставленных задач и плодотворное сотрудничество.

Автор глубоко благодарен проф. Н.И. Гиричевой (ИвГУ) за совместное обсуждение отдельных разделов данной работы, в.н.с. В.В. Слизневу за плодотворные дискуссии при обсуждении результатов теоретических расчетов, проф. Н.П. Кузьминой (МГУ, каф. неорг. химии), проф. Р.Й.Ф. Бергеру (Зальцбургский ун-т им. Париса Лодрона, Австрия), проф. О.И. Койфману, проф. В.Е. Майзлишу и проф. П.А. Стужину, к.х.н. Т.А. Агеевой (ИГХТУ), проф. Х.К.М. Ханеку (ун-т г. Тюбингена, Германия), проф. А.А. Ищенко и ст.н.с. В.Д. Румянцевой (РТУ МИРЭА), проф. Б.В. Локшину, к.х.н. В.А. Ольшевской, к.х.н. А.В. Зайцеву (ИнЭОС им. А.Н. Несмеянова) за предоставленные препараты для исследований, а также сотрудникам и аспирантам кафедры физики ИГХТУ за помощь в работе.

Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую признательность своему научному консультанту проф. Г.В. Гиричеву, а также проф. А. Холанду, проф. С. Самдалу (ун-т г. Осло, Норвегия) за идеи, положенные в основу исследований, и помощь на всех этапах работы.

Структура диссертации. Общий объем диссертации составляет 359 страниц, включая 77 таблиц и 106 рисунков. Список литературы содержит 445 наименований.

Диссертационная работа состоит из введения, 5-и глав, заключения, библиографии и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обосновывается актуальность исследования, сформулированы цели и конкретные задачи работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования, степень разработанности проблемы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Методы исследования и методико-экспериментальная база

Кратко изложены теоретические положения, лежащие в основе метода ЭГ. Приведены основные технико-эксплуатационные характеристики использованной аппаратуры, а также описаны детали квантово-химических расчетов.

В каждой из глав 2-5 представлен аналитический обзор литературы, даны условия проведения экспериментов, описаны детали обработки экспериментальных данных и особенности квантово-химических расчетов, представлены результаты исследования.

Глава 2. Хелатные комплексы 3d- и 4f- элементов на основе β -дикетонатов
МС исследования. По данным МС исследований соединения $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ сублимируются в виде мономеров, несмотря на то, что комплексы легких лантанидов склонны к димеризации в твердой фазе. В масс-спектрах насыщенных паров $\text{Ln}(\text{hfa})_3$, в отличие от $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, обнаружены ионы, содержащие от одного до трех атомов металла. Насыщенный пар над $\text{Y}(\text{hfa})_3$ в существенной степени олигомеризован; в масс-спектрах зарегистрированы ионы, содержащие до трех атомов иттрия. В этом отношении соединение $\text{Y}(\text{hfa})_3$ напоминает $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ и резко отличается от $\text{Sc}(\text{hfa})_3$ [1], который не образует пар сложного состава. Сложный состав пара над $\text{M}(\text{hfa})_3$, $\text{M}=\text{Ln}, \text{Y}$ свидетельствует об олигомеризации твердой фазы этих соединений. В масс-спектрах $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ при сопоставимой степени перегрева паров зарегистрированы преимущественно ионы одинаковой стехиометрии. В этом отношении $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ аналогичны соединениям $\text{Ln}(\text{dpm})_3$. В тоже время были отмечены различия в характере фрагментации комплексов $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ легких и тяжелых лантанидов при электронной ионизации. Интересной особенностью масс-спектров $\text{M}(\text{hfa})_3$, $\text{M}=\text{Ln}, \text{Y}$ является присутствие ионов, свидетельствующих о замещении одного или двух лигандов на атомы F.

По данным работ J.E. Sicre [2] и R. Amano [3] летучесть $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ в ряду лантанидов монотонно увеличивается. Уменьшение давления пара мономеров при переходе к более легким элементам вызвано тем, что сублимации соединений, образованных элементами от La к Dy, предшествует разрушение димерных структур. Как и в случае $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, летучесть $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ последовательно увеличивается от La к Lu. На рис.1,2 показано, что в масс-спектрах насыщенных паров $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ интенсивности ионных токов, относящиеся к формам, содержащим два и три атома

металла, убывают от La к Lu. В данной ситуации есть все основания полагать, что различная степень ассоциации Ln(hfa)_3 молекул в конденсированной фазе, прослеживаемая вдоль ряда лантанидов, по-видимому, определяет различия в летучести данных комплексов.

Вероятность образования в трис- β -дикетонатах РЗЭ мостиковых связей и их прочность будет понижаться по мере уменьшения ионного радиуса РЗЭ и возрастания стерических затруднений, которые зависят от эффективного размера заместителей в лиганде. Это подтверждается, например, тем, что в насыщенном паре La(hfa)_3 наряду с мономерными и димерными формами наблюдается наибольшее для ряда Ln относительное содержание тримеров. Роль стерических затруднений, снижающих способность иона РЗЭ(III) к координации дополнительных лигандов, наглядно иллюстрируют кристаллические структуры Ln(dpm)_3 : $\text{La}_2(\text{dpm})_6$ и $\text{Pr}_2(\text{dpm})_6$ – димеры [4,5], Er(dpm)_3 [6] и Lu(dpm)_3 [7] – мономеры.

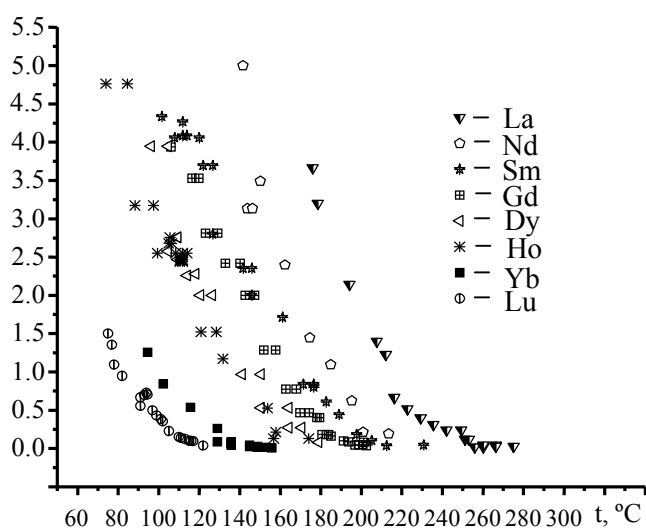


Рисунок 1. Зависимость отношений ионных токов $[\text{Ln}_2\text{L}_5]^+ / [\text{LnL}_2\text{-CF}_2]^+$, $\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb, Lu}$ от температуры. $[\text{Ln}_2\text{L}_5]^+$ и $[\text{LnL}_2\text{-CF}_2]^+$ – ионы с наибольшей интенсивностью в димерной и мономерной группе.

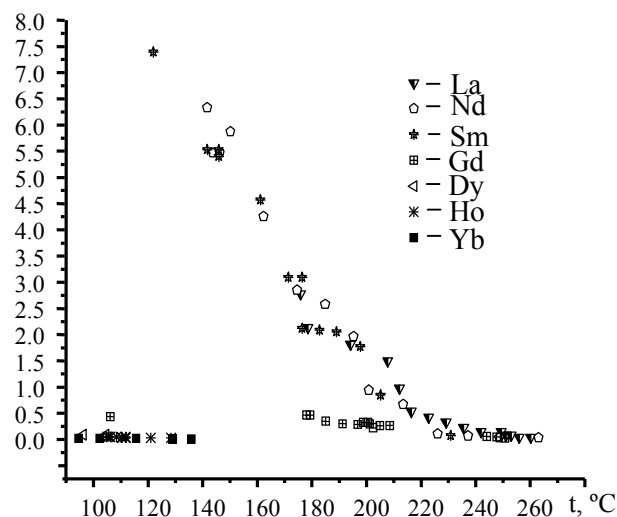


Рисунок 2. Зависимость отношений ионных токов $[\text{Ln}_3\text{L}_7\text{F-4CF}_2]^+ / [\text{LnL}_2\text{-CF}_2]^+$, $\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb}$ от температуры. $[\text{Ln}_3\text{L}_7\text{F-4CF}_2]^+$ и $[\text{LnL}_2\text{-CF}_2]^+$ – ионы с наибольшей интенсивностью в тримерной и мономерной группе.

По II закону термодинамики была определена энтальпия сублимации мономера и димера Yb(hfa)_3 , которые составили $\Delta_s H^\circ(380\text{K})=134\pm7$ и $\Delta_s H^\circ(380\text{K})=138\pm10$ кДж/моль, соответственно. Энтальпии сублимации мономерных и димерных молекул Yb(hfa)_3 близки, что согласуется с данными по аналогичному комплексу эрбия [8].

При перегреве паров M(hfa)_3 , $\text{M}=\text{Ln}$, Y происходит снижение интенсивностей ионных токов, относящихся к формам, содержащим два и три атома металла. Температура, при которой перестают регистрироваться в масс-спектре олигомерные ионы, свидетельствует о низкой термической устойчивости тримерных и димерных форм. Комплексы Ln(hfa)_3 по термостабильности их димерных и тримерных форм, согласно рис. 3, можно расположить в следующий ряд: La...Lu . Термостабильность

мономерных форм $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ ниже, чем $\text{Ln}(\text{dpm})_3$. Установлено, что $\text{Ln}(\text{hfa})_3$, в отличие от $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, не образуют при перегреве паров бис-комплексы в заметном количестве. Причиной, по-видимому, является низкая термическая устойчивость $\text{Ln}(\text{hfa})_3$.

МС эксперименты показали, что насыщенные и перегретые пары $\text{M}(\text{hfa})_3$, $\text{M}=\text{Ln}$, Y в той или иной степени олигомеризованы, а соотношение между различными формами в паре зависит от атома металла и температуры пара. Это обстоятельство существенно затрудняет изучение структуры молекулярных форм в рамках традиционного ЭГ эксперимента. В этой связи исследование данной группы соединений потребовало разработки особой стратегии, в основу которой были положены эксперименты с двойной двухтемпературной эффузионной ячейкой, и большая часть работы была посвящена установлению температурных интервалов существования мономерных форм этих соединений.

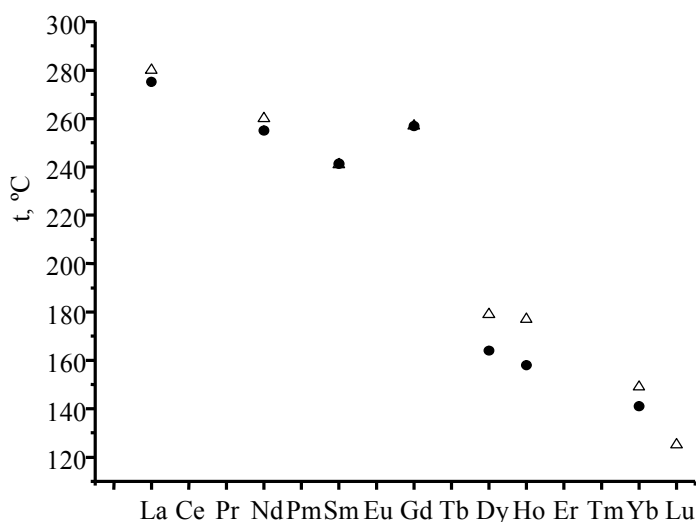


Рисунок 3. Температура, при которой перестают регистрироваться в масс-спектре олигомерные ионы: (круг) – для тримерных ионов, (треугольник) – для димерных ионов.

этой связи при выполнении структурного анализа принимался во внимание его сложный состав пара. Выбор модели для описания геометрии ацетилацетона Насас основывался на имеющихся в литературе данных.

Строение свободных молекул $\text{M}(\text{dik})_3$. Литературные источники, содержащие информацию о строении полиэдра MO_6 трис-комплексов β -дикетонатов металлов в газовой фазе, позволяют поделить эти соединения на две группы. Молекулы первой группы $\text{M}(\text{hfa})_3$, $\text{M}=\text{Al}$, Ga, In, Cr обладают D_3 симметрией, для которой отмечается антипризматическая конфигурация MO_6 и плоское строение лигандов. Молекулы второй группы $\text{M}(\text{dpm})_3$, $\text{M}=\text{Pr}$, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y, Ga обладают более низкой симметрией C_3 , где MO_6 полиэдр имеет строение, близкое к тригональной призме, а хелатные фрагменты сложены по оси $\text{O}\cdots\text{O}$. Данные о строении MO_6 полиэдра, полученные для первой группы, полностью соответствуют представлениям

МС данные, записанные во время съемки электронограмм $\text{M}(\text{асас})_3$, $\text{M}=\text{Sc}$, Cr, Fe, Co и $\text{Sc}(\text{dpm})_3$, указывают на мономерный состав пара и хорошо согласуются с результатами МС исследований, выполненных в конце 60-ых годов. При испарении $\text{Mn}(\text{асас})_3$ из эффузионной ячейки было отмечено его частичное разложение с образованием ацетилацетона Насас и твердой фазы, которая при дальнейшем нагревании генерирует в газовую фазу бис-комплекс $\text{Mn}(\text{асас})_2$. В

анализа трис-комплекса марганца

Киперта [9], тогда как геометрия молекул, рекомендуемая для соединений второй группы, противоречит им.

Анализ ЭГ данных показал, что обе альтернативные модели D_3 и C_3 позволяют с достаточной степенью точности описать экспериментальный материал для $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$. Применение статистического подхода Гамильтона показало, что модель симметрии D_3 является более предпочтительной для данных молекул. Структурный анализ $\text{La}(\text{dpm})_3$, выполненный при C_3 симметрии, показал, что угол складывания лиганда ϕ очень близок к 0° . Это свидетельствует о том, что $\text{La}(\text{dpm})_3$ скорее обладает D_3 симметрией, нежели C_3 . Небольшое отличие угла ϕ от нуля может быть связано с погрешностями в величинах поправок к межъядерным расстояниям, возникающим по причине использования при их расчете оцененного силового поля и приближения малых гармонических колебаний. Это предположение впоследствии было подтверждено DFT расчетами $\text{Ln}(\text{dik})_3$, $\text{dik}=\text{mda}, \text{dpm}, \text{hfa}$, согласно которым модель D_3 с плоским строением лигандов представляет минимум на ППЭ.

Согласно результатам структурного анализа и КХ расчетов, мономерные молекулы $\text{M}(\text{hfa})_3$, $\text{M}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$, а также $\text{M}(\text{acac})_3$, $\text{M}=\text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ и $\text{M}(\text{dpm})_3$, $\text{M}=\text{Sc}, \text{Cr}, \text{Co}$, подобно молекулам $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ имеют D_3 симметрию. Молекула $\text{Mn}(\text{acac})_3$ обладает более низкой симметрией C_2 , при этом, MnO_6 полиэдр имеет форму вытянутого октаэдра. Искажение MnO_6 полиэдра в молекуле $\text{Mn}(\text{acac})_3$ значительно, и этот факт свидетельствует о проявлении сильного эффекта Яна-Теллера, вызванного частичным заполнением d-орбиталей e_2 симметрии. Факторы рассогласования R_f и разностные кривые $\Delta f(r)$, построенные для конфигураций симметрии D_3 и C_2 (рис. 4), показывают предпочтительность модели C_2 перед моделью D_3 . Расщепление расстояний $\text{Mn}-\text{O}$ в модели симметрии C_2 приводит к их распределению по разным пикам на кривой $f(r)$. Из-за отсутствия расщепления однотипных расстояний в D_3 структуре, все шесть термов $\text{Mn}-\text{O}$ попадают в один пик при $\sim 1.93 \text{ \AA}$.

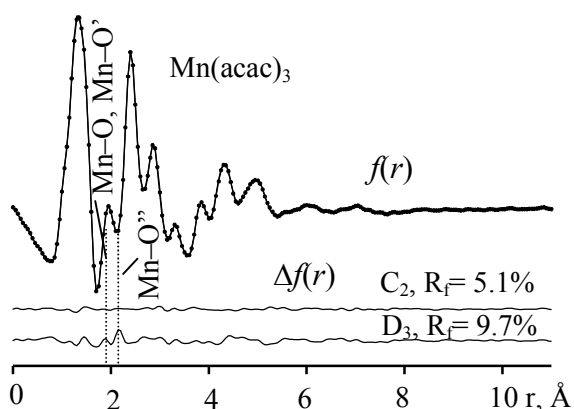


Рисунок 4. Функции радиального распределения молекулы $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (экспериментальные – точки, теоретические – линия) и разностные кривые $\Delta f(r)$ – для моделей симметрии C_2 и D_3 .

Эта геометрическая особенность модели D_3 приводит к появлению структурных расхождений на разностной кривой $\Delta f(r)$ при $r \sim 1.9 \text{ \AA}$ и $2.16 \text{ \AA}$. Отметим, что все известные работы, посвященные изучению эффекта Яна-Теллера в $\text{Mn}(\text{acac})_3$, относятся либо к кристаллической фазе, где эффекты коллективного взаимодействия конкурируют с эффектом Яна-Теллера, либо являются расчетными. Вывод о проявлении эффекта Яна-Теллера в свободных молекулах $\text{Mn}(\text{acac})_3$ экспериментально до нашего исследования подтвержден не был. Соотношение

молекулярных форм $Mn(acac)_3/(Hacac)$, присутствующих в парах при условиях ЭГ эксперимента уточнялось в ходе структурного анализа. Вклад формы $Hacac$ в функцию $sM(s)$ составляет 47(2)%, при 125(5)°C. Экспериментально установленные структуры свободных молекул $M(hfa)_3$, $M=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Y$; $M(acac)_3$, $M=Sc, Cr, Mn, Fe, Co$; $M(dpm)_3$, $M=Sc, Cr, Co$ неплохо согласуется с результатами DFT расчетов.

КХ расчеты. С учетом заключений, сделанных в [10-12], при выполнении КХ расчетов для комплексов $Cr(III)$ и $Co(III)$ только одно спиновое состояние с максимально и минимально возможным числом неспаренных электронов, соответственно, было рассмотрено. Оптимизация геометрических параметров комплексов железа и марганца была выполнена для конфигураций с мультиплетностью $M=2S+1$ (n – число неспаренных электронов): $M=2$ ($n=1$), $M=4$ ($n=3$), $M=6$ ($n=5$) в случае (Fe^{+3} , d^5); и $M=1$ ($n=0$), $M=3$ ($n=2$), $M=5$ ($n=4$) в случае (Mn^{+3} , d^4). В соответствии с заключением [13] о химической инертности f-электронов, КХ расчеты $Ln(dik)_3$, $dik=dpm, hfa, mda$ были выполнены с использованием базисных наборов штутгартской группы, которые рассматривают 5s, 5p, 5d и 6s орбитали, как валентные и относят 4f – орбитали в остов.

Тенденции в изменении расстояния $M-O$ в $M(dik)_3$, $M=3d-, 4f$ -металлы. Для молекул $Ln(dik)_3$, $dik=dpm, hfa$ эксперимент и КХ расчеты показывают монотонное уменьшение $Ln-O$ расстояния в ряду лантанидов. Экспериментально установленная величина лантанидного сжатия $r(La-O) - r(Lu-O)$ для $Ln(dpm)_3$ и $Ln(hfa)_3$ составляет 0.187(6) Å и 0.198 (9) Å и воспроизводится КХ расчетами с точностью до ~0.02 Å и ~0.01Å, соответственно. В пределах экспериментальной погрешности лантанидное сжатие для dpm - и hfa -комплексов можно считать одинаковым. Изменение расстояния $r(M-O)$ в ряду трис-β-дикетонатов 3d-металлов обнаруживает двойную периодичность, которая находится в соответствии с предсказаниями ТКП.

Проверка стереохимических правил Киперта. Работоспособность правил Киперта [9], продемонстрирована на многочисленных данных РСА. Полученные нами

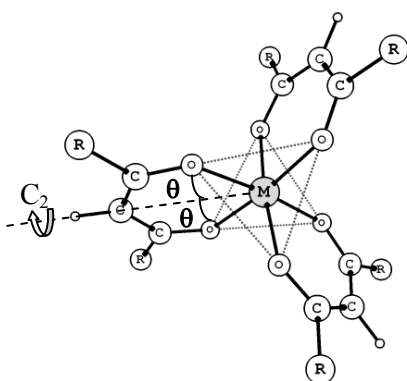


Рисунок 5. Схематическое представление угла поворота θ верхней треугольной грани полиэдра MO_6 относительно нижней треугольной грани

экспериментальные данные в совокупности с литературными позволяют проверить надежность этой теоретической модели на примере свободных молекул β-дикетонатов металлов.

Согласно представлениям Киперта [9], уменьшение размера атома металла должно вызвать более сильное отталкивание атомов кислорода в MO_6 полиэдре и, как следствие, приводить к увеличению угла поворота θ и возрастанию нормированного координационного размера $b=(O\cdots O)/(M-O)$ (рис.5). Для экспериментально исследованных в настоящей работе молекул гексафторацетилацетонатов лантанидов $Ln(hfa)_3$ полученные величины $M-O$, b и θ ,

описывающие строение MO_6 полиэдра, подтверждают работоспособность правила Киперта (табл.1). Подобное заключение можно сделать и в отношении трис-комплексов бета-дикетонатов d-металлов. Однако для dpm-комплексов лантанидов такой отчетливой корреляции не наблюдается.

Влияние заместителей в лиганде на структурные параметры M(dik)_3 . Результаты ЭГ исследований M(dik)_3 , dik=асас, dpm, hfa показывают, что при смене лиганда изменения в расстоянии $r(\text{M}-\text{O})$ и в параметрах, определяющих строение полиэдра MO_6 , находятся в рамках погрешности эксперимента. Тем не менее можно отметить, небольшие изменения, затрагивающие структурные параметры лиганда, такие как OSSr , $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{Cr}$, при замене акцепторного заместителя на донорный, которые можно объяснить в рамках теории отталкивания валентных электронных пар [14].

Таблица 1. Параметры, описывающие строение MO_6 полиэдра ($\text{\AA}$, °) (данные ЭГ метода)

	La(dpm)_3^1	Nd(dpm)_3^2	Er(dpm)_3^1	Tm(dpm)_3^3	Yb(dpm)_3^1	Lu(dpm)_3^4	Y(dpm)_3^5	
M–O	2.379(6)	2.322(5)	2.224 (5)	2.215(5)	2.208(5)	2.192(6)	2.230(5)	
b	1.167(15)	1.175(6)	1.217(6)	1.242(11)	1.222(4)	1.253(8)	1.218	
θ	22.7(2.1)	19.1(0.3)	20.7 (0.8)	16.9(2.0)	20.4(0.2)	22.2(1.5)	11.8	
	Sc(dpm)_3^1	Cr(dpm)_3^1	Co(dpm)_3^1	Sc(acac)_3^1	Cr(acac)_3^1	Mn(acac)_3^1	Fe(acac)_3^1	Co(acac)_3^1
M–O	2.066(5)	1.976(5)	1.891(4)	2.076(4)	1.960(4)	2.012(9)	2.018(4)	1.893(4)
b	1.317(15)	1.415(7)	1.477(4)	1.318(19)	1.449(1)	1.393(10)	1.381(10)	1.477(1)
θ	25.7(1.5)	29.8(1.0)	33.0(0.7)	26.8(1.1)	32.4(0.5)	-	28.4(1.0)	32.5(0.5)
	Sc(hfa)_3^6	Y(hfa)_3^1	La(hfa)_3^1	Nd(hfa)_3^1	Sm(hfa)_3^1	Gd(hfa)_3^1	Dy(hfa)_3^1	Ho(hfa)_3^1
M–O	2.084(5)	2.259(6)	2.402(10)	2.344(11)	2.317(10)	2.291(10)	2.267(10)	2.253(8)
b	1.313(9)	1.221(4)	1.136(8)	1.154(6)	1.171(4)	1.187 (4)	1.198(4)	1.205(3)
θ	25.6(0.8)	14.3(7)	16.2(2.6)	18.3(2.0)	18.6(0.5)	18.7(0.9)	19.2(0.6)	19.4 (0.7)
	Er(hfa)_3^1	Yb(hfa)_3^1	Lu(hfa)_3^1					
M–O	2.239(8)	2.215(7)	2.204(8)					
b	1.214(4)	1.233(3)	1.238(4)					
θ	19.1(0.7)	20.1(0.6)	20.1(0.3)					

¹Наст. работа. ²G.V. Girichev et al. Inorg. Chem. 2006, 45, p.5179. ³O.A. Pimenov et al. J. Mol. Struct. 2017, 1132, p.167. ⁴N.V. Belova et al. Dalton Trans. 2004, p.1715. ⁵S. Shibata et al. J. Mol. Struct. 1986, 144, p.181. ⁶N.V. Belova et al. J. Mol. Sstruct. 2005, 779, p.23.

Структурная нежесткость MO_6 полиэдра. Выполненные нами в 2001 г. КХ расчеты Ln(mda)_3 , $\text{Ln}=\text{La}$, Gd , Lu показали, что в ряду $\text{La}-\text{Gd}-\text{Lu}$ относительная энергия переходной конформации, имеющей D_{3h} симметрию, возрастает от ~1.2 для первого соединения до ~2.4 и ~4.3 ккал/моль для второго и третьего соединений, соответственно, свидетельствуя об увеличении жесткости координационного полиэдра MO_6 в этом ряду. В случае Ln(dpm)_3 относительная энергия структуры D_{3h} ниже, чем в Ln(mda)_3 , но проявляет такую же закономерность (возрастает от ~0.2 ккал/моль в La(dpm)_3 до ~2.4 ккал/моль в Lu(dpm)_3).

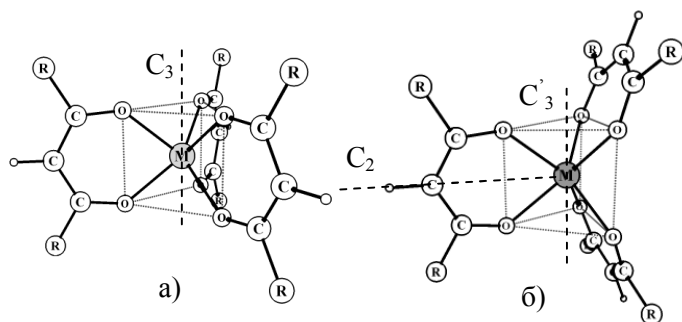


Рисунок 6. Строение координационного полиэдра MO_6 : а) D_{3h} -симметрия, б) C_{2v} -симметрия.

и C_{2v} (рис. 6). Согласно [9], при значениях $b < 1.3$ выполняется соотношение $\Delta E(D_{3h}) < \Delta E(C_{2v})$, при $b > 1.3$ – $\Delta E(D_{3h}) > \Delta E(C_{2v})$, при $b \approx 1.3$ – $\Delta E(D_{3h}) \approx \Delta E(C_{2v})$. Для $Ln(hfa)_3$, подобно $Ln(dpm)_3$, энергетически более выгодной является перегруппировка, проходящая через конфигурацию D_{3h} . Относительная энергия $\Delta E(D_{3h})$ в ряду $La(hfa)_3$ – $Lu(hfa)_3$ возрастает от 0.8 до 2.6 ккал/моль. В $Sc(dik)_3$, $dik=acac, dpm$ энергетически более выгодной является перегруппировка, проходящая через конфигурацию

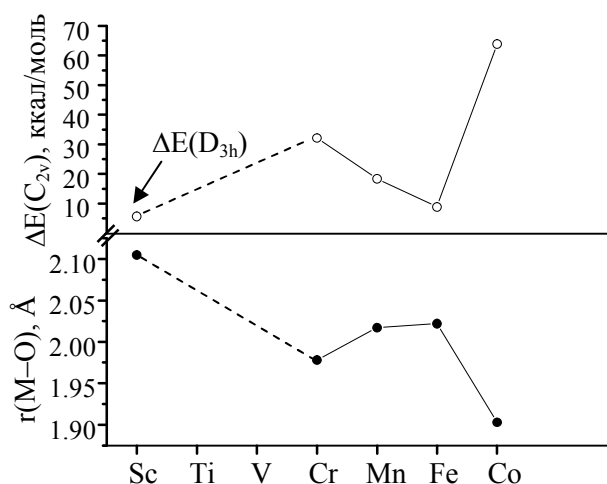


Рисунок 7. Изменение межъядерного расстояния $r(M-O)$ и относительной энергии переходной структуры ΔE в молекулах $M(acac)_3$ в ряду d-металлов по данным расчета B3LYP/cc-pVTZ. В случае $Sc(acac)_3$ разница относительных энергий $\Delta E(C_{2v})$ и $\Delta E(D_{3h})$ составляет 0.15 ккал/моль.

3d-металлов. В этой связи неудивительно, что при переходе в газовую фазу антипризматическая геометрия полиэдра MO_6 в $M(acac)_3$ и $M(dpm)_3$, $M=3d$ -металлы, не меняется, в то время как в $Lu(dpm)_3$ и $Er(dpm)_3$ призма перестраивается в антипризму.

Природа связи в комплексах $M(dik)_3$. По данным NBO-анализа порядки связей $M-O$ в $M(acac)_3$ существенно ниже порядков одинарных ковалентных полярных связей и не

Недавно внутримолекулярные перегруппировки в $Ln(dpm)_3$ КХ были изучены авторами [15]. Результаты [15] подтверждают заключение о стереохимической нежесткости полиэдра LnO_6 , коррелирующей с эффективным размером иона металла, а также предположение Киперта [9] о соотношении относительных энергий переходных структур симметрии D_{3h}

симметрии D_{3h} в $M(acac)_3$, $M=Cr, Mn, Fe, Co$ и $M(dpm)_3$, $M=Cr, Co$ – через структуру C_{2v} , что согласуется с моделью Киперта [9]. Наличие двойной периодичности, проявляющейся на зависимостях $r(M-O)$ и ΔE от числа d-электронов в ряду $Sc...Co$ молекул $M(acac)_3$ (рис.7) коррелирует с тенденцией в изменении расстояния $r(M-F)$ в трифторидах [16], что может служить доказательством преимущественно ионной природы химической связи в этих соединениях.

Барьеры внутримолекулярных перегруппировок в трис-комплексах бета-дикетонатов лантанидов существенно ниже, чем в комплексах

превышают величины 0.4, что свидетельствует о значительной ионной составляющей связи метал–лиганд. В то же время, эффективные заряды на атомах металла в исследованных комплексах оказались заметно меньше формальной величины +3. Это указывает на то, что ковалентный вклад в природу связи М–О также существенен.

В случае комплексов лантанидов $\text{Ln}(\text{dik})_3$, $\text{dik}=\text{dpm}$ [15], hfa величины эффективных зарядов на атомах М и О значительно выше, чем в комплексах 3d-металлов $\text{M}(\text{dik})_3$, что свидетельствует в пользу большей ионности связи $\text{Ln}-\text{O}$. Более низкий эффективный заряд на атоме Lu говорит об увеличении ковалентного вклада в химическую связь $\text{Ln}-\text{O}$ в $\text{Lu}(\text{dik})_3$ по сравнению с $\text{La}(\text{dik})_3$. Рост ковалентного вклада в химическую связь металл–лиганд по мере уменьшения ионного радиуса $\text{Ln}(\text{III})$ можно объяснить с точки зрения теории Фаянса, согласно которой наличие ковалентной составляющей ионной связи рассматривается как результат поляризационного возмущения центральным ионом лигандов. В $\text{M}(\text{acac})_3$, $\text{M}=\text{Sc}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ порядки связей $\text{B}(\text{M}-\text{O})$ и величины зарядов $\text{Q}(\text{M})$ на атомах металла изменяются нерегулярно в зависимости от атомного номера металла. Это свидетельствует о специфике влияния поля лигандов на данные величины. Используя представления, изложенные в [10], наблюдаемое отклонение $\text{Q}(\text{M})$ и $\text{B}(\text{M}-\text{O})$ от монотонной зависимости можно объяснить несимметричным распределением d-электронов в ионах M^{3+} .

Литература к Главе 2: ¹N.V. Belova et al. *J. Mol. Struct.* 2005, 779(1-3), p.23; ²J.E. Sire et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91(13), p.3476. ³R. Amano et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1981, 54(5), p.1368. ⁴V.A. Mode et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969, 31, p.1857; ⁵C.S. Erasmus et al. *Acta Crystallogr.* 1970, B26(11), p.1843; ⁶J.P.R. De Villiers et al. *Acta Crystallogr.* 1971, B27, p.2335; ⁷S. Onuma et al. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1976, 49(3), p.644; ⁸Г.В. Гиричев и др. *ЖФХ*. 2007, 81(4), с.615. ⁹Д. Киперт Неорганическая стереохимия. М.: Мир, 1985, с.117. ¹⁰Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Химия переходных элементов. Современная неорганическая химия ч.3 М.: Мир, 1969. 577с. ¹¹I. Diaz-Acosta et al. *J. Phys. Chem.* 2001, A105(1), p.238. ¹²H.S. Jarret. *J. Chem. Phys.* 1957, 27. p.1298. ¹³L. Maron et al. *J. Phys. Chem.* 2000, A104, p.7140. ¹⁴Р. Гиллеспи, И. Харгиттаи. М.: Мир, 1992, 292с. ¹⁵V.V. Sliznev et al. *Comp. Theor. Chem.* 2015, 1055. p.78. ¹⁶Н.И. Гиричева, дис. докт. хим. наук Иваново, 2000 г.

Глава 3. Металлокомплексы с основаниями Шиффа

Строение комплексов 3d-металлов с основаниями Шиффа. КХ расчеты показали, что молекулы $\text{M}(\text{acacen})$, $\text{M}(\text{salen})$, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$, и $\text{Zn}(\text{etmsal})$ обладают структурой симметрии C_2 . Для $\text{Ni}(\text{acacen})$ и $\text{Ni}(\text{salen})$ низкоспиновое состояние ^1A является основным. Для $\text{Zn}(\text{saloph})$ модель C_s симметрии отвечает минимуму на ППЭ. В зависимости от выбранного уровня расчета молекула $\text{Cu}(\text{saloph})$ может иметь конфигурацию C_{2v} или C_s . Для молекулы $\text{Zn}(\text{phmsal})$ энергетически наиболее

выгодной является модель симметрии C_1 ; для Ni(saloph) – низкоспиновое состояние C_{2v} симметрии (рис. 8). Модели молекул Zn(acacen), Zn(salen), M(saloph), M=Zn, Cu, Ni, относящиеся к точечным группам симметрии C_2 , C_s и C_{2v} , соответственно,

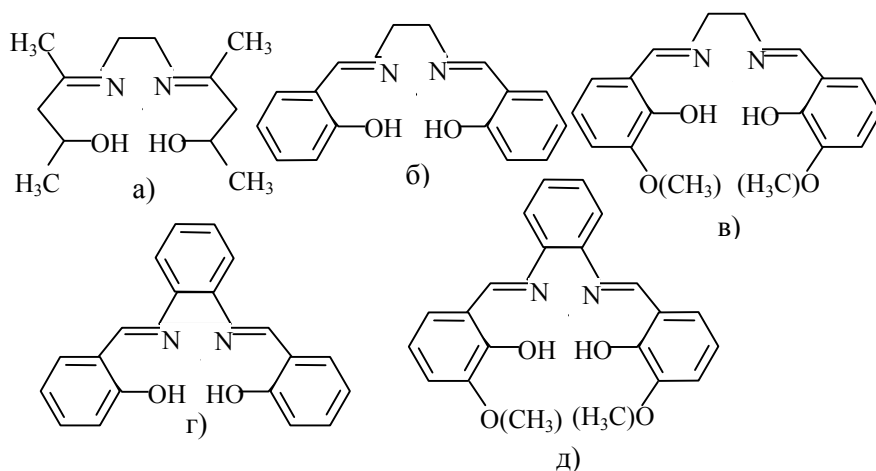


Рисунок 8. Схематическое изображение оснований Шиффа: а) $H_2acacen$; б) H_2salen ; в) $H_2etmsal$; г) $H_2saloph$; д) $H_2phmsal$.

находятся в согласии с
данными ЭГ

эксперимента.

Рассчитанные методом DFT геометрические параметры Zn(acacen), Zn(salen), M(saloph), M = Zn, Cu, Ni, в целом, хорошо согласуются с экспериментальными.

Установлено, что
геометрическое
строение молекул

Ni(acacen), Ni(salen), Ni(saloph), Cu(acacen), Cu(saloph) мало изменяется при переходе «кристалл – газ», тогда как, структура Zn(acacen), Zn(salen), Zn(saloph), Cu(salen) изменяется кардинально, а именно, изменяется координационное число металла и строение координационной сферы (за исключением Zn(acacen)).

Результаты КХ и ЭГ исследований показали, что конфигурация координационного узла MN_2O_2 в комплексах 3d-металлов с основаниями Шиффа определяется конкуренцией свойств металла и лиганда. В комплексах цинка с основаниями: $H_2acacen$, H_2salen , $H_2etmsal$ реализуется искаженно-тетраэдрическое строение узла. Склонность к искаженной тетраэдрической конфигурации узла MN_2O_2 , обусловлена как стерическими особенностями лиганда, так и спецификой строения электронной оболочки атома цинка, благоприятствующей тетраэдрическому окружению лигатирующими атомами.

Плоскому строению узла MN_2O_2 в молекулах Zn(saloph) и Zn(phmsal) способствует фениленовый мостик, соединяющий два хелатирующих фрагмента, не позволяя симметричным половинам лиганда развернуться.

Комплексы никеля и меди склонны к образованию координационного узла плоского строения, в противоположность тенденции лиганда к скручиванию.

Особый интерес в строении Zn(saloph) представляет нарушение ее копланарности за счет изгиба циклов по линии $N \cdots O$ и $N \cdots N$ приводящий к образованию зонтиковой структуры. Изгиб циклов по линии донорных атомов, способствует уменьшению стерических напряжений в молекуле.

В табл. 2 представлены длины связей M–N и M–O. Для всех комплексов наблюдается тенденция их роста в ряду Ni–Cu–Zn. Исключение составляют

Таблица 2. Длины связей М–N, М–O в комплексах никеля, меди и цинка с основаниями Шиффа (Å).

		Ni(acacen) ¹	Cu(acacen) ¹	Zn(acacen) ⁴
M–N	KX ⁸	1.884	1.966	2.027
	ЭГ	1.879(10)	1.947(18)	2.012(16)
M–O	KX ⁸	1.870	1.941	1.964
	ЭГ	1.862(10)	1.923(17)	1.958(13)
		Ni(salen) ²	Cu(salen) ³	Zn(salen) ⁴
M–N	KX ⁸	1.876	1.975	2.073
	ЭГ	1.889(22)	1.927(17)	2.027(7)
M–O	KX ⁸	1.860	1.922	1.928
	ЭГ	1.882(21)	1.921(15)	1.902(7)
		Ni(saloph) ⁴	Cu(saloph) ⁴	Zn(saloph) ⁴
M–N	KX ⁸	1.883	1.976	2.082
	ЭГ	1.876(19)	1.960(20)	2.072(12)
	PCA	1.861(5) ⁵	1.863(6) ⁶	1.855(4) ⁷
M–O	KX ⁸	1.857	1.920	1.937
	ЭГ	1.847(17)	1.913(17)	1.926(7)
	PCA	1.840(5) ⁵	1.846(5) ⁶	1.835(4) ⁷

¹Г.В. Гиричев и др. ЖСХ. 2008, 49(5), с.871. ²G.V. Girichev et al. J. Struct. Chem. 2005, 46, p.813. ³Н.И. Гиричева и др. ЖСХ. 2009, 50(1), с.58. ⁴Наст. работа. ⁵J. Wang et. al. J. Chem. Cryst. 2003, 33(11), p.845. ⁶Y.-M. Yang Acta Cryst. 2005, E61(7), p. m1425. ⁷Y.-Q. Liu et. al. Acta Cryst. 2007, E63, p.m2396. ⁸B3LYP/Stuttgart ECP(M),TZV (O,N,C,H)

между длинами связей М–N и М–O.

Эффективные заряды на атомах, порядки связей, а также величины энергий донорно-акцепторных взаимодействий, рассчитанные в рамках анализа NBO, указывают на то, что ионный характер связей М–N и М–O увеличивается в ряду Ni–Cu–Zn. В комплексах никеля и меди незавершенная оболочка 3d⁸ и 3d⁹ центрального иона способствует выраженному проявлению эффекта донирования (N)→(M) и стабилизации плоской структуры узла MN₂O₂. В комплексах цинка завершенная оболочка 3d¹⁰ центрального атома ограничивает перенос электронной плотности с донорных атомов на металл, что делает Zn–N и Zn–O связи более ионными с одной стороны, и препятствует стабилизации плоской структуры ZnN₂O₂ узла с другой.

МС исследования металлокомплексов с основаниями Шиффа. Для M(acacen), M(salen), M=Ni,Cu,Zn масс-спектрометрическим методом исследованы термическая стабильность и состав насыщенных и перегретых паров. Установлено, что в масс-спектрах паров перечисленных соединений во всем температурном диапазоне их существования отсутствуют ионы, с массой, превышающей массу молекулярного иона. Наиболее интенсивные ионы имеют стехиометрию [M(acacen)]⁺, [M–½(acacen)]⁺, [½(acacen)]⁺; [M(salen)]⁺, [M–½(salen)]⁺ и [½(salen)]⁺. Соотношение интенсивностей этих ионов практически сохраняется во всем температурном диапазоне и зависит от атома металла и энергии ионизирующих электронов. В масс-

Zn(saloph) и Cu(saloph) кристаллическая структура которых определена в работах ([6,7] табл.2). Поскольку, длины М–N и М–O связей в M(saloph), M = Ni, Cu, Zn оказались одинаковыми в пределах погрешности измерений, мы склонны сомневаться в надежности определения этих расстояний авторами работ [6,7]. Увеличение размеров полости в ряду Ni–Cu–Zn происходит в основном за счет увеличения расстояния М–N. Для длин связей М–O изменения менее заметны. Для соединений цинка наблюдается более выраженное различие

спектрах соединений цинка наибольшей интенсивностью обладали ионы, не содержащие атом металла, тогда как для соединений никеля и меди (за исключением Cu(salen)) было отмечено преобладание металлсодержащих ионов. Такое различие в масс-спектрах может являться отражением прочности M–N и M–O связей. Особенностью масс-спектров комплексов M(saloph), M = Ni, Cu, Zn, является высокая, по сравнению с M(acacen) и M(salen), интенсивность молекулярного иона [M(saloph)]⁺. Очевидно, что причиной увеличения интенсивности сигнала молекулярного иона является усиление π-сопряжения за счет участия в нем жесткого фениленового мостика.

Таблица 3. Термическая стабильность комплексов металлов с основаниями Шиффа.

Температура начала термического распада, (°C)	Ni(acacen) 690	Cu(acacen) 610	Zn(acacen) 560
	Ni(salen) 700	Cu(salen) -	Zn(salen) -
Температура, при которой перестают регистрироваться в масс-спектре металлсодержащие ионы, (°C)	Ni(acacen) 760	Cu(acacen) 700	Zn(acacen) 675
	Ni(salen) 770	Cu(salen) 700	Zn(salen) 700

Температуры начала термического распада комплексов металлов с основаниями Шиффа свидетельствуют о высокой термической устойчивости, а также об уменьшении ее в ряду Ni–Cu–Zn. (табл. 3). При температурах около 600 °C отмечено взаимодействие комплексов Cu(salen) и Zn(salen) с материалом конструкции двойной двухтемпературной эффузионной ячейки (сталь X18H10T).

Таблица 4. Энтальпии сублимации комплексов металлов с основаниями Шиффа, кДж/моль.

	$\Delta_s H^\circ (T)$		$\Delta_s H^\circ (T)$		$\Delta_s H^\circ (T)$
Ni(acacen)	128 ± 3^1 129.1 ± 0.9^2	Cu(acacen)	163.9 ± 3.2^2	Zn(acacen)	-
Ni(salen)	150 ± 7^3 163.9 ± 3.2^4	Cu(salen)	175.3 ± 2.7^4	Zn(salen)	170 ± 2^5 175.3 ± 2.7^4
Ni(saloph)	163 ± 1^5	Cu(saloph)	162 ± 1^5	Zn(saloph)	176 ± 5^5

¹N. Kuzmina et al. Eur. J. Inorg. Chem. 2001, 3, p.701. ²M.A.V. Ribeiro da Silva et al. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1997, 7, p.1257. ³A.C. Алиханян и др. ЖНХ. 1999, 44(6), с.969. ⁴M.D.M.C. Ribeiro da Silva et al. J. of Mol. Catalysis A: Chemical. 2004, 224(1-2), p.207. ⁵Наст. работа

По II закону термодинамики нами была определена энтальпия сублимации четырех комплексов: M(saloph), M = Ni, Cu, Zn и Zn(salen). Данные табл. 4 свидетельствует о большей летучести соединений никеля и меди по сравнению с соединениями цинка. В случае M(salen), M = Ni, Cu, Zn прослеживается следующий ряд изменения в летучести: Ni(salen)>Cu(salen)≈Zn(salen). Наблюдаемое уменьшение

летучести комплексов цинка и Cu(salen) мы связываем с их димеризацией в кристалле. Присутствие ароматических групп немного понижает летучесть M(salen) и M(saloph) по сравнению с комплексами M(acacen). Тенденции изменения летучести комплексов с изменением природы металла на примере исследованных соединений не очевидны.

Глава 4. Порфириноподобные соединения

МС исследования CuPc, NiPc, VOPc, CuEP-II, ZnEP-II, PdTPP. Масс-спектрометрические данные, полученные во время съемки электронограмм CuPc, NiPc, VOPc, CuEP-II, ZnEP-II, PdTPP показали, что при сублимации соединения переходят в газовую фазу в виде мономерных молекул. В масс-спектрах паров исследованных соединений обнаружены однозарядные, двухзарядные ионы, а также, ионы, являющиеся результатом диссоциативной ионизации. Во всех случаях молекулярный ион имел наибольшую интенсивность. Регистрация двухзарядных ионов подтверждает устоявшееся в литературе мнение об устойчивости порфириноподобных соединений к диссоциативной ионизации.

По II закону термодинамики для VOPc была определена энтальпия сублимации.

Таблица 5. Энтальпии сублимации VOPc, ккал/моль.

$\Delta_s H^\circ [593-678\text{K}]^1$	$\Delta_s H^\circ ^2$	$\Delta_s H^\circ [578-672\text{K}]^3$
53.3 ± 0.8	44.8 ± 1.2	46.5 ± 0.7

¹Наст. работа. ²Ю.Х. Шаулов и др. ЖФХ. 1975, 49(1), с. 252. ³P.P. Semyannikov et al. Rus. J. of Phys. Chem. 2008, 82(2), p. 159.

Результат, полученный в нашей работе, отличается от данных, представленных в литературе. Причины

наблюдаемого расхождения не ясны, однако следует отметить, что количество

экспериментальных точек в [3] (табл.5) значительно меньше, чем в нашем исследовании.

Комплексы ZnPc, CuPc, NiPc, VOPc. КХ расчеты указывают на то, что структуры симметрии D_{4h} молекул MPc, M = Zn, Cu, Ni и симметрии C_{4v} (2B_1)

Таблица 6. Сравнение размеров координационной полости (Å) (данные ЭГ метода).

	NiPc ¹	CuPc ¹	ZnPc ²	H ₂ Pc ³
$r_{hl}(M-N)$	1.913(5)	1.949(5)	1.982(6)	
$r_{hl}(N \cdots N)$	3.826(10)	3.898(10)	3.964(12)	3.940(35)

¹Наст. работа. ²T.Strenalyuk et al. J. Phys. Chem.A. 2007, 111(47), p.12011. ³T. Strenalyuk et al. J. Phys. Chem.A. 2008, 112(21), p.4853.

молекулы VOPc соответствуют минимумам на ППЭ и имеют действительные значения всех частот колебаний. Результаты ЭГ исследования MPc, M = Zn, Cu, Ni (табл. 6) показывают, что комплексы имеют плоское

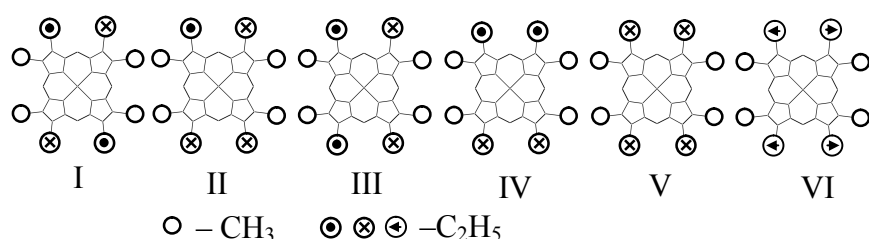
строение, а длина связи M–N увеличивается в ряду Ni–Cu–Zn. Структурные параметры лиганда исследованных комплексов MPc согласуются в пределах погрешности эксперимента, свидетельствуя о том, что стерические напряжения в макрогетероциклическом остове, связанные с изменением эффективных размеров атомов металла недостаточны, чтобы привести к неплоским искажениям остова. Этот вывод согласуется с правилом Хорда [1]. NBO анализ, выполненный для MPc, M =

Zn, Cu, Ni, показал частичный перенос электронной плотности с атомов азота на 3d- и 4s АО металла. Эффект донирования ($M \leftarrow N$) способствует понижению зарядов на атомах MN_4 центра, и как результат, связь $M-N$ в ряду Zn–Cu–Ni становится менее ионной, более прочной и короткой.

Расстояние $r(Ni-N)$ в нашем исследовании комплекса NiPc оказалось длиннее на ~ 0.04 Å по сравнению с найденной в ранней работе [2]. Поскольку на кривой радиального распределения $f(r)$ отчетливо разрешены контуры пика $r \sim 1.91$ Å, относящегося только к одному терму Ni–N, параметры $r(Ni-N)$ и $l(Ni-N)$ определяются надежно.

Согласно результатам ЭГ исследования, координационный центр (O)VN₄ молекулы VOPc имеет форму квадратной пирамиды с пятикоординированным атомом ванадия. Экспериментально найденные параметры центра (O)VN₄: $r_{hl}(V-O)=1.584(11)$, $r_{hl}(V-N)=2.048(7)$, $h=0.576(14)$ Å (h – высота пирамиды VN₄).

Этиопорфиринаты-II меди(II) и цинка(II). Согласно результатам DFT расчетов, молекулы МЕР-II, $M = Cu, Zn$ имеют шесть конформеров, отличающихся взаимной ориентацией C_2H_5 групп относительно плоскости макроцикла (рис. 9). Расчеты



показывают, что конформер I соответствует минимуму на ППЭ. Конформер VI отвечает неглубокому минимуму, локализованному на верху барьера между конформерами I–V. В конформере VI все C_2H_5

Рисунок 9. Геометрические модели молекулы МЕР-II. Вид сверху: точка (к нам), крестик (от нас) и стрелка (в плоскости рисунка) показывают ориентацию C_2H_5 групп относительно плоскости макроцикла.

группы, расположены в плоскости макроцикла и повернуты по направлению к ближайшей CH_3 группе (рис.10). Модель VII, в которой все C_2H_5 группы расположены в плоскости макроцикла но повернуты по направлению к

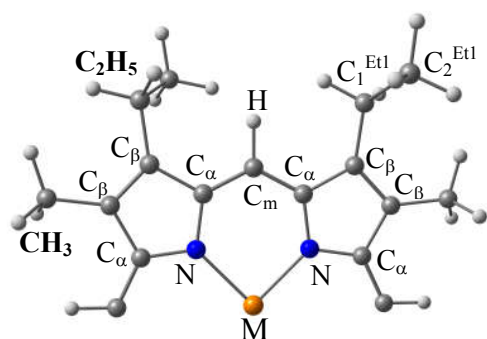


Рисунок 10. Фрагмент молекулы МЕР-II.

ближайшему C_m атому, отвечает седловой точке первого порядка на ППЭ. Разница в полной энергии между конформерами I–V мала и не превышает 0.3 и 0.1 кДж/моль по данным расчетов методами B3LYP и PBE, соответственно. Для молекул МЕР-II, $M = Cu, Zn$ был выполнен расчет потенциальной функции внутреннего вращения групп C_2H_5 и CH_3 . Сечения ППЭ, полученные при вращении этих групп в обоих комплексах, имеют

одинаковый вид (рис.11). Тепловая энергия RT , отвечающая температуре ЭГ эксперимента для МЕР-II, $M = Cu, Zn$, составляет 4.8 кДж/моль, что в ~ 2 раза больше

и ~3 раза меньше высоты барьера вращения CH_3 и C_2H_5 групп, соответственно. Таким образом, вращение CH_3 групп в молекулах МЕР-II можно считать свободным. Надбарьерные переходы между конформерами I–V маловероятны.

МНК анализ показал, что ЭГ метод позволяет надежно определить структурные параметры молекул МЕР-II, а также установить положение C_2H_5 групп относительно порфиринового макроцикла, но не может различить конформеры I–V.

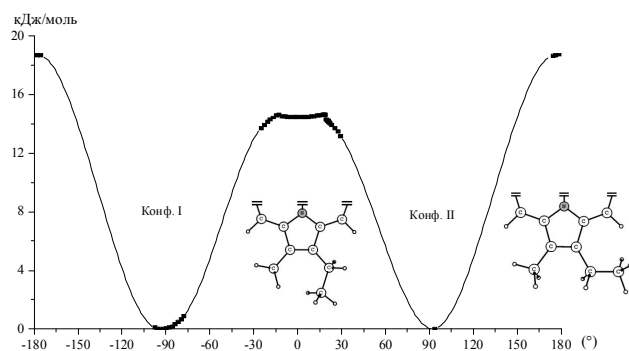


Рисунок 11. Потенциальная функция внутреннего вращения группы C_2H_5 молекулы ZnEP-II (PBE/cc-pVTZ(Zn),pVTZ(H,C,N)).

Причина, ограничивающая ЭГ метод в идентификации конформеров, состоит в том, что распознать их позволяют термы с $r \geq 9 \text{ \AA}$, соответствующие расстояниям между атомами удаленных друг от друга групп: $\text{CH}_3 \cdots \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdots \text{C}_2\text{H}_5$, вклад которых в экспериментальную функцию интенсивности рассеяния весьма мал.

Геометрическое строение макроцикла МЕР-II, $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$

характеризуется небольшим, менее 1° , отклонением от копланарности. Изучение влияния периферийных заместителей на структуру макроцикла показало, что введение в β -положение таких заместителей как CH_3 , C_2H_5 и F не приводит к сильным стерическим напряжениям внутри молекулы, а, следовательно, и к нарушению копланарности рассматриваемых систем. Искажение макроцикла в МЕР-II, $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$ происходит из-за пространственных взаимодействий CH_3 и объемной C_2H_5 групп.

Тетрафенилпорфирилат палладия (PdTPP). Для молекулы PdTPP были рассмотрены шесть моделей, отличающихся положением C_6H_5 групп как относительно друг друга, так и относительно макроцикла (рис. 12).

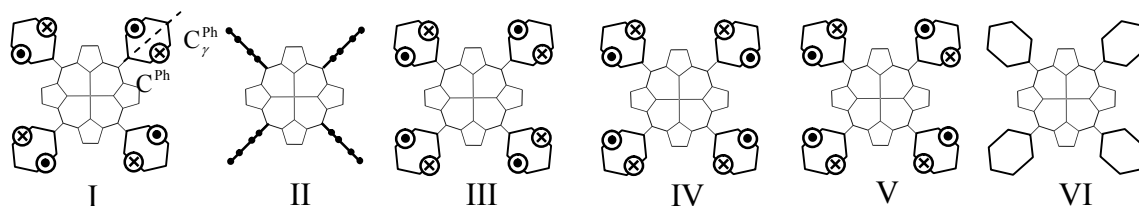


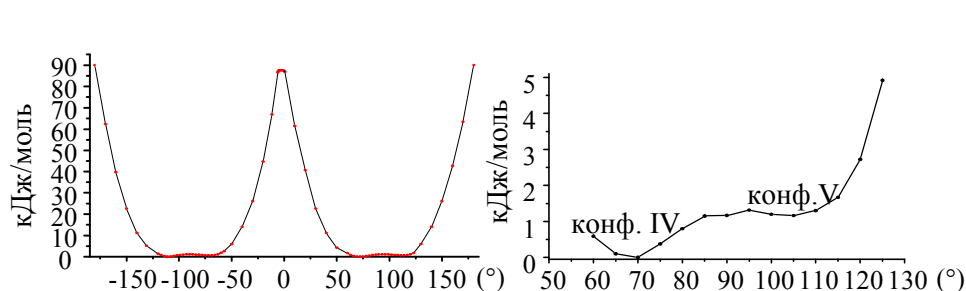
Рисунок 12. Геометрические модели молекулы PdTPP. Вид сверху: точка и крестик показывают направление вращения C_6H_5 кольца вокруг прямой проходящей через атомы C^{Ph} , $\text{C}_\gamma^{\text{Ph}}$.

Энергия модели VI, характеризующаяся расположением C_6H_5 групп в плоскости макроцикла, превышает энергию других моделей на ~800 кДж/моль (расчет в приближении B3LYP/SDD(Pd),6-31G*(C,H,N)). По результатам расчетов B97D/cc-pVTZ(C,N,H), aug-cc-pVTZ-PP(Pd) и B3LYP/6-31G*(C,N,H),SDD(Pd), модели I, III, IV и V соответствуют минимумам на ППЭ и имеют действительные значения всех

частот колебаний. Модель II является седловой точкой 4-го порядка. Разница в полной энергии между моделями I, III–V не превышает 2.2 кДж/моль.

Для молекулы PdTPP был выполнен анализ внутреннего вращения C_6H_5 группы (рис.13). Из потенциальной функции внутреннего вращения группы C_6H_5 следует, что надбарьерный переход между моделями I–V может свободно преодолеваться благодаря торсионным колебаниям C_6H_5 группы.

Результаты КХ расчетов показали, что в моделях I, III–V наблюдается слабое искажение макроцикла, форма которого зависит от взаимной ориентации групп C_6H_5 .



Наиболее энергетически стабильная модель IV имеет седловидную форму макроцикла, в то время как модели III и I принимают неплоскую конформацию,

Рисунок 13. Потенциальная функция внутреннего вращения C_6H_5 группы (B3LYP/6-31G*(C,N,H),SDD(Pd)).

близкую к волнообразной и пропеллерной, соответственно. Установлено, что степень искажения макроцикла возрастает с уменьшением угла между макроциклом и плоскостью группы C_6H_5 . В двухзарядном ионе лиганда $[TPP]^{2-}$ данный угол, существенно меньше (44°), чем в PdTPP (64°).

Анализ факторов влияющих на пространственное строение PdTPP показал, что наблюдается конкуренция между стремлением палладия реализовать наиболее выгодную плоскую структуру, с одной стороны, и неплоским строением свободного лиганда TPP^{2-} с другой. Объемные C_6H_5 группы стремятся расположиться в порфириновой плоскости, но наличие стерического отталкивания приводит к искажению плоскостности макроцикла тетрафенилпорфиринового лиганда.

Сравнение структурных параметров PdP и PdTPP показало, что индуктивный эффект со стороны C_6H_5 группы очень мал и в данном случае носит слабый донорный характер.

В ходе структурного анализа для PdTPP установлено, что модели I, III, IV одинаково описывают электронографические данные. Причина, ограничивающая ЭГ метод в распознавании конформаций, аналогична той, что имела место случае МЕР-II, $M=Cu, Zn$, а именно, малый вклад термов, определяющих взаимное положение фенильных фрагментов. В то же время, несостоятельность ЭГ метода в распознавании взаимной ориентации C_6H_5 групп не помешала определить с высокой надежностью структурные параметры макроцикла и угол поворота групп C_6H_5 .

В кристалле PdTPP имеет рифленую структуру, в то время как для энергетически стабильной модели IV в газовой фазе седловидную. Наблюдаемая в

кристалле рифленая форма искажения PdTPP не связана с несоответствием размеров палладия размерам координационной полости N_4 , а вызвана взаимодействием соседних молекул.

Тетракис(тиадиазоло)порфиразин цинка (ZnTTDPz). Установлено, что соединение ZnTTDPz переходит в газовую фазу при температуре выше 500°C . Газовая фаза над ZnTTDPz наряду с мономерными молекулами содержит 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбонитрил, являющийся результатом частичного разложения исходного соединения. Относительные концентрации молекулярных форм ZnTTDPz и C_4N_4S , присутствующих в парах при условиях ЭГ эксперимента, являлись варьируемым в ходе МНК-анализа параметром. Соотношение вклада в функцию $sM(s)$ молекулярных форм ZnTTDPz/ C_4N_4S составило 0.1/0.9. Определены структурные параметры молекул ZnTTDPz и C_4N_4S . ЭГ исследование и КХ расчеты показали, что, в отличие от кристалла, в газовой фазе молекула ZnTTDPz имеет плоское строение симметрии D_{4h} . Высокие величины эффективных зарядов (NBO, B3LYP/cc-pVTZ(C,N,S),cc-pVTZ-PP(Zn)) на атомах N_γ и Zn указывают на то, что $Zn\cdots N_\gamma$ взаимодействие, обеспечивающее полимерное строение ZnTTDPz в кристалле, по-видимому, имеет электростатическую природу.

Литература к Главе 4: ¹J.L. Hoard Ann. N. Y. Acad. Sci. 1973, 206, p.18. ²V. Mastryukov et al. J. Mol. Struct. 2000, 556, p.225.

Глава 5. Строение молекулы бис-циклопентадиенила цинка Cr_2Zn

В рамках совместного ЭГ/МС эксперимента, дополненного квантово-химическими расчетами B3LYP/LanL2DZ, установлено, что молекула Cr_2Zn имеет геометрическую конфигурацию симметрии C_s и характеризуется η^5, η^1 типом координации. η^5, η^1 – тип координации молекул Cr_2Zn можно объяснить правилом 18 электронов, согласно которому в устойчивых комплексах переходных металлов общее число электронов на связях металл–лиганд равно 18. Поскольку, в валентной оболочке молекулы Cr_2Zn содержится 22 электрона, больше чем в 18 – электронной оболочке ферроцена, можно предположить, что молекула Cr_2Zn принимает η^5, η^1 – структуру вследствие дестабилизации D_{5d} модели четырьмя избыточными электронами.

Заключение

В рамках комплексного подхода, опирающегося на методы газовой электронографии, масс-спектрометрии и на квантово-химические расчеты, охарактеризованы процессы парообразования, определена молекулярная структура и установлены закономерности в физико-химических свойствах ряда координационных соединений d- и f- элементов, позволивших создать целостную картину их строения. Получены следующие основные результаты:

1. Установлено различие в составе насыщенных и перегретых паров $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ и $\text{Ln}(\text{hfa})_3$. В связи с олигомеризацией насыщенных паров $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ была разработана стратегия электронографических исследований этих соединений. Масс-спектрометрически с использованием техники перегрева пара установлены температурные интервалы существования мономерной и олигомерных форм $\text{M}(\text{hfa})_3$, $\text{M}=\text{PЗЭ}$. Установлено, что термическая устойчивость олигомерных форм $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ падает в ряду $\text{La} \dots \text{Lu}$ из-за возрастания пространственных затруднений вследствие уменьшения ионного радиуса металла. Термическая устойчивость мономерных форм $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ ниже, чем $\text{Ln}(\text{dpm})_3$. По II закону термодинамики рассчитаны энтальпии сублимации димерной и мономерной ($\Delta_s H^\circ(380\text{K})=134 \pm 7$ и $\Delta_s H^\circ(380\text{K})=138 \pm 10$ кДж/моль) форм комплекса $\text{Yb}(\text{hfa})_3$. Установлено, что летучесть $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ увеличивается с увеличением атомного номера металла.
2. Впервые экспериментально (ЭГ с привлечением КХ расчетов) определена структура молекул $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, $\text{Ln}=\text{La}, \text{Yb}$; $\text{Ln}(\text{hfa})_3$, $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$; $\text{M}(\text{acac})_3$, $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{M}(\text{dpm})_3$, $\text{M}=\text{Sc}, \text{Cr}, \text{Co}$. На основе нового ЭГ эксперимента исправлены ошибки в литературе для $\text{Sc}(\text{acac})_3$ и $\text{Er}(\text{dpm})_3$. Установлено, что в исследованных комплексах (за исключением $\text{Mn}(\text{acac})_3$) координационный полиэдр MO_6 имеет конфигурацию симметрии D_3 , близкую к правильной антипризме. Для комплекса $\text{Mn}(\text{acac})_3$ обнаружен статический эффект Яна-Теллера.
3. Выявлены закономерности в изменении структурных параметров $\text{M}(\text{dik})_3$ в рядах: $\text{La} \dots \text{Lu}$, $\text{Sc} \dots \text{Co}$, $\text{Sc}-\text{Y}-\text{La}$. Обнаружено проявление двойной периодичности в изменении $\text{M}-\text{O}$ расстояний, а также в относительной энергии переходной структуры в ряду $\text{Sc}(\text{acac})_3 \dots \text{Co}(\text{acac})_3$. Для газообразных $\text{M}(\text{dik})_3$ продемонстрирована работоспособность структурных правил Киперта. Установлено, что в пределах экспериментальной погрешности лантанидное сжатие для $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ и $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ одинаково. В $\text{Ln}(\text{dik})_3$, $\text{dik}=\text{mda}, \text{dpm}, \text{hfa}$ жесткость полиэдра LnO_6 возрастает с уменьшением ионного радиуса Ln . Барьеры внутримолекулярных перегруппировок в $\text{Ln}(\text{dik})_3$ существенно ниже, чем в комплексах 3d-металлов. Показано, что при смене лиганда изменения в параметрах, определяющих строение MO_6 полиэдра, находятся в пределах погрешности эксперимента. Изменения, затрагивающие структурные параметры лиганда при замене акцепторного заместителя на донорный, можно объяснить в рамках теории отталкивания валентных электронных пар.
4. Масс-спектрометрическим методом определен состав насыщенных и перегретых вплоть до диссоционного предела паров $\text{M}(\text{acacen})$, $\text{M}(\text{salen})$, $\text{M}(\text{saloph})$, где $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$. Установлено различие в характере фрагментации $\text{Zn}(\text{sb})$ с одной стороны и $\text{M}(\text{sb})$, где $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$, $\text{sb}=\text{acacen}, \text{salen}, \text{saloph}$, с другой. Установлена высокая термическая устойчивость $\text{M}(\text{acacen})$ и $\text{M}(\text{salen})$, $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$, уменьшающаяся в ряду $\text{Ni}-\text{Cu}-\text{Zn}$. По II закону термодинамики рассчитаны энтальпии сублимации $\text{M}(\text{saloph})$, $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ и $\text{Zn}(\text{salen})$: 163 ± 1 , 162 ± 1 , 176 ± 4 и 169 ± 2 кДж/моль.

5. Впервые в рамках комплексного подхода, опирающегося на методы КХ и ЭГ, определена молекулярная структура $M(\text{saloph})$, $M=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ и $\text{Zn}(\text{acacen})$, $\text{Zn}(\text{salen})$. Установлено, что комплексы $\text{Zn}(\text{acacen})$, $\text{Zn}(\text{salen})$ имеют строение симметрии C_2 , $\text{Ni}(\text{saloph})$ и $\text{Cu}(\text{saloph}) - C_{2v}$, $\text{Zn}(\text{saloph}) - C_s$. При анализе межъядерных расстояний $M-N$, $M-O$ в ряду $\text{Ni}-\text{Cu}-\text{Zn}$ свободных молекул $M(\text{saloph})$ обнаружено несоответствие в длинах координационных связей в кристаллических и газообразных $\text{Zn}(\text{saloph})$ и $\text{Cu}(\text{saloph})$. Показано, что конфигурация MN_2O_2 узла в изученных соединениях с основаниями Шиффа определяется природой металла и лиганда. Установлено, что в ряду $\text{Zn}-\text{Cu}-\text{Ni}$ происходит увеличение ковалентной составляющей $M-N$ и $M-O$ связей вследствие частичного переноса электронной плотности с донорных атомов на незавершенную $3d$ -оболочку (Cu , $3d^9$), (Ni , $3d^8$) металла.

6. Масс-спектрометрическим методом определен состав насыщенного пара над твердыми VOPc , MPc ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$), MEP-II ($M = \text{Cu}, \text{Zn}$), PdTPP и ZnTTDPz . Установлена конгруэнтная сублимация исследованных комплексов в виде мономеров, за исключением ZnTTDPz , для которого, вследствие частичного разложения в паре преобладают две молекулярные формы – ZnTTDPz и $\text{C}_4\text{N}_4\text{S}$ ($1/4$ лиганда). По II закону термодинамики рассчитана энтальпия сублимации VOPc : $\Delta_s H^\circ[593-678\text{K}] = 53.3 \pm 0.8$ ккал/моль.

7. Впервые электронографическим методом, с привлечением квантово-химических расчетов установлено строение свободных молекул VOPc , MEP-II , $M=\text{Cu}, \text{Zn}$, PdTPP , ZnTTDPz , $\text{C}_4\text{N}_4\text{S}$ и получен полный набор структурных параметров. На основе повторного эксперимента уточнены геометрические параметры молекулы CuPc , а также исправлены ошибки в литературе для NiPc . Установлено, что молекулы CuPc и NiPc имеют геометрическую конфигурацию симметрии D_{4h} , $\text{VOPc} - C_{4v}$, $\text{ZnTTDPz} - D_{4h}$, $\text{C}_4\text{N}_4\text{S} - C_{2v}$. Квантово-химически изучено конформационное многообразие молекул MEP-II , $M=\text{Cu}, \text{Zn}$ и PdTPP . Установлено, что искажение макроцикла в CuEP-II , ZnEP-II происходит из-за стерических взаимодействий CH_3 и C_2H_5 групп. Установлено, что индуктивный эффект со стороны заместителей в мезо- и β -положении мал и не приводит к сильным стерическим напряжениям внутри молекул CuEP-II , ZnEP-II и PdTPP .

8. Впервые экспериментально (ЭГ с привлечением КХ расчетов) определена структура свободной молекулы Cr_2Zn . Установлено, что циклопентадиенильные кольца координируют атом цинка по типу $\eta^5\eta^1$.

Рекомендации по использованию результатов исследования. Полученная информация представляет интерес для исследователей, работающих в области физической, координационной и органической химии. Полученные структурные и термодинамические данные могут быть использованы для пополнения специализированных баз данных. Сведения о составе насыщенных и перегретых паров могут быть использованы при разработке МО CVD технологий получения тонких пленок с заданными характеристиками. Данные по молекулярной структуре

бета-дикетонатных комплексов, комплексов с основаниями Шиффа, макрогетероциклических комплексов d- и f-металлов и природе химической связи в координационном центре могут быть использованы при чтении лекций по неорганической и координационной химии.

Перспективы дальнейшей разработки темы. В продолжение развития темы представляется интересным:

1. Изучение пространственного и электронного строения разнолигандных соединений на основе координационно-ненасыщенных β-дикетонатов РЗЭ. Роль этих комплексов в координационной химии велика, поскольку объединение в составе одной молекулы комплекса $\text{Ln}(\text{dik})_3$ и донорных лигандов Q, где Q – органические нейтральные молекулы или комплексы 3d-металлов с основаниями Шиффа, позволяет модифицировать их функциональные свойства в широких пределах. Систематического исследования требуют и соединения, на основе которых построены разнолигандные комплексы.
2. Дальнейшее исследование стереохимии комплексов металлов с лигандами хелатного типа с целью установления количественных правил, позволяющих прогнозировать строение и свойства этих соединений в зависимости от природы атома металла и состава лигандной части.
3. Изучение процессов парообразования и структуры новой группы порфиразиновых соединений – тетракис(халькогенодиазоло)порфиразинов и его комплексов с металлами.

Публикации по теме диссертации

1. **Белова, Н.В.** Исследование структуры и энергетики β-дикетонатов. X. Строение молекулы $\text{Sc}(\text{aa})_3$ 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. структ. химии. –2002. –43(1). – С.61-68.
2. **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. –605. –P.171-176.
3. **Белова, Н.В.** Исследование структуры и энергетики β-дикетонатов. XI. Строение молекулы $\text{Sc}(\text{thd})_3$ 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. структ. химии. –2002. –43(6). –С.1001-1007.
4. **Гиричева, Н.И.** Исследование структуры и энергетики бета-дикетонатов. XII. Проблема строения трис-дипивалоилметанатов лантаноидов 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. структ. химии. –2003 –44(5). –С.843-850.
5. **Girichev, G.V.** The molecular structures of tris(dipivaloylmethanato) complexes of the lanthanide metals, $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, studied by gas electron diffraction and density functional theory calculations: A comparison of the Ln-O bond distances and enthalpies in $\text{Ln}(\text{dpm})_3$

complexes and the cubic sesquioxides, Ln_2O_3 / G.V. Girichev, N.I. Giricheva, A. Haaland, N.P. Kuzmina, S. Samdal, T.N. Strenalyk, N.V. Tverdova, I.G. Zaitseva // *Inorg. Chem.* – 2006. –45. –P.5179-5186.

6. **Гиричев, Г.В.** Исследование структуры и энергетики бета-дикетонатов. XIII. Строение молекулы трис-гексафторацетилацетоната гадолиния $\text{Gd}(\text{C}_5\text{O}_2\text{HF}_6)_3$ / Г.В. Гиричев, Н.В. Твердова, С.А. Шлыков, В.В. Рыбкин, Н.П. Кузьмина, А.Ю. Рогачев // *Журн. структ. химии.* –2006. –47(6). –С.1082-1088.

7. **Гиричев, Г.В.** Состав насыщенных и перегретых паров и строение молекулы $\text{Lu}(\text{C}_5\text{O}_2\text{HF}_6)_3$ / Г.В. Гиричев, Н.В. Твердова, Н.И. Гиричева С.А. Шлыков, Н.П. Кузьмина, А.Ю. Рогачев. // *Журн. физ. химии.* –2007. –81(4). –С.672-679.

8. **Гиричев, Г.В.** Исследование структуры и энергетики бета-дикетонатов. XIV. Состав перегретых паров и строение мономерной молекулы трис-гексафторацетилацетоната иттрия, $\text{Y}(\text{C}_5\text{O}_2\text{HF}_6)_3$ / Г.В. Гиричев, В.В. Рыбкин, Н.В. Твердова, С.А. Шлыков, Н.П. Кузьмина, И.Г. Зайцева // *Журн. структ. химии.* –2007. –48(5). –С.871-879.

9. **Гиричев, Г.В.** Масс-спектрометрическое исследование перегретых паров трис-гексафторацетилацетонатов лантанидов / Г.В. Гиричев, Н.В. Твердова, Н.П. Кузьмина, И.Г. Зайцева, В.В. Рыбкин // *Журн. неорг. химии.* –2008. –53(1). –С.129-134.

10. **Твердова, Н.В.** Исследование структуры и энергетики бета-дикетонатов. XV. Состав перегретых паров и строение мономерных молекул трис-гексафторацетилацетонатов диспрозия, гольмия, эрбия и иттербия / Н.В. Твердова, Г.В. Гиричев, В.В. Рыбкин, С.А. Шлыков, Н.П. Кузьмина, И.Г.Зайцева // *Журн. структ. химии.* –2008. –49(6). –С.1041-1051.

11. **Гиричев, Г.В.** Состав перегретых паров и термодинамика сублимации трис-гексафторацетилацетоната иттербия, $\text{Yb}(\text{C}_5\text{O}_2\text{HF}_6)_3$ / Г.В. Гиричев, В.В. Рыбкин, В.В. Тюнина, А.В. Краснов, Н.В. Твердова, Н.П. Кузьмина, И.Г. Зайцева // *Журн. неорг. химии.* –2011. –56(1). –С.103-107.

12. **Rybkin, V.V.** Composition of overheated vapors and molecular structure of monomeric tris-hexafluoroacetylacetonates of lanthanum, neodymium and samarium / V.V. Rybkin, N.V. Tverdova, G.V. Girichev, S.A. Shlykov, N.P. Kuzmina, I.G. Zaitseva // *J. Mol. Struct.* –2011. –1006. –P.173-179.

13. **Твердова, Н.В.** Исследование структуры и энергетики β -дикетонатов. XVIII. Молекулярное строение трис-ацетилацетонатов хрома и кобальта по данным квантово-химических расчетов и метода газовой электронографии / Н.В. Твердова, Г.В. Гиричев, С.А. Шлыков, Н.П. Кузьмина, А.А. Петрова, И.Г. Зайцева // *Журн. структ. химии.* –2013. –54(5). –С.835-847.

14. **Tverdova, N.V.** The molecular structures of tris(dipivaloylmethanato)chromium and tris(dipivaloylmethanato)cobalt determined by gas electron diffraction and density functional theory calculations / N.V. Tverdova, G.V. Girichev, S. Samdal // *Struct. Chem.* – 2013. –24. –P.891-900.

15. **Бергер, Р.Ф.** Молекулярная структура трис-ацетилацетоната марганца в разных спиновых состояниях / Р.Ф. Бергер, Г.В. Гиричев, А.А. Петрова, В.В. Слизов, Н.В. Твердова, Н.И. Гиричева // Изв. вузов. Химия и хим. технология. –2017. –60(4). –С. 47-53
16. **Петрова, А.А.** Молекулярная структура трис-ацетилацетоната железа по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов / А.А. Петрова, Н.В. Твердова, Н.И. Гиричева, Г.В. Гиричев // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2017. –60(3). –С. 97-99.
17. **Berger, J.-R. J.F.** The structure of $\text{Mn}(\text{acac})_3$ – Experimental Evidence of a Static Jahn-Teller Effect in the Gas Phase / J.-R. J.F. Berger, G.V. Girichev, N.I. Giricheva, A.A. Petrova, N.V. Tverdova // Angew. Chem., Int. Ed. –2017. –56(49). –P. 15751-15754.
18. **Гиричев, Г.В.** Масс-спектрометрическое исследование перегретых паров комплексов $\text{N,N}'$ -этилен-бис(ацетилацетониминатов) Ni(II) , Cu(II) и Zn(II) / Г.В. Гиричев, Н.В. Твердова, Н.П. Кузьмина, А.О. Симаков, О.В. Котова // Журн. неорг. химии. –2009. –54(12). –С.2057–2062.
19. **Гиричев, Г.В.** Строение молекулы $\text{N,N}'$ -этилен-бис(ацетилацетонимината) цинка (II), $\text{ZnO}_2\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{18}$, по данным метода газовой электронографии и квантово-химических расчетов / Г.В. Гиричев, Н.И. Гиричева, Е.Д. Пелевина, Н.В. Твердова, Н.П. Кузьмина, О.В. Котова // Журн. структ. химии. –2010. –51(1). –С.29–37.
20. **Гиричев, Г.В.** Геометрическое и электронное строение молекулы $\text{N,N}'$ -этилен-бис(салицилальдимината)цинка(II), $\text{ZnO}_2\text{N}_2\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ / Г.В. Гиричев, Н.И. Гиричева, Н.В. Твердова, А.О. Симаков, Н.П. Кузьмина, О.В. Котова // Журн. структ. химии. –2010. – 51(2). –С.38–46.
21. **Girichev, G.V.** Molecular structure of $\text{N,N}'$ -o-phenylene-bis(salicylideneaminato)zinc(II), $\text{Zn}(\text{saloph})$, according to gas-phase electron diffraction data and quantum-chemical calculations / G.V. Girichev, N.I. Giricheva, N.V. Tverdova, E.D. Pelevina, N.P. Kuzmina, O.V. Kotova // J. Mol. Struct. –2010. –978. –P.178–186.
22. **Твердова, Н.В.** Масс-спектрометрическое исследование перегретых паров $\text{N,N}'$ -этиленбис(салицилальдиминатов) никеля(II), меди(II) и цинка(II) / Н.В. Твердова, Г.В. Гиричев, С.А. Шлыков, В.В. Рыбкин, О.В. Котова, Н.П. Кузьмина // Журн. неорг. химии. –2010. –55(3). –С.468–475.
23. **Tverdova, N.V.** Molecular structure of $\text{N,N}'$ -o-phenylene-bis(salicylideneaminato)copper(II) studied by gas-phase electron diffraction and quantum-chemical calculations / N.V. Tverdova, E.D. Pelevina, N.I. Giricheva, G.V. Girichev, N.P. Kuzmina, O.V. Kotova // Struct. Chem. –2011. –22. –P.441–448.
24. **Твердова, Н.В.** Масс-спектрометрическое исследование процесса парообразования $\text{N,N}'$ -о-фенилен-бис(салицилиденимината) никеля(II), меди(II), цинка(II) и $\text{N,N}'$ -этилен-бис(салицилальдимината) цинка(II) / Н.В. Твердова, Е.Д. Пелевина, А.В. Краснов, Ю.А. Жабанов, Г.В. Гиричев, Н.П. Кузьмина, О.В. Котова // Журн. физ. химии. –2012. –86(5). –P.911–920.

25. **Tverdova, N.V.** Molecular structures of 3d metal complexes with various Schiff bases studied by gas-phase electron diffraction and quantum-chemical calculations / N.V. Tverdova, E.D. Pelevina, N.I. Giricheva, G.V. Girichev, N.P. Kuzmina, O.V. Kotova // J. Mol. Struct. –2012. –1012. –P.151–161.
26. **Tverdova, N.V.** Accurate molecular structure of copper phthalocyanine ($\text{CuN}_8\text{C}_{32}\text{H}_{16}$) determined by gas-phase electron diffraction and quantum-chemical calculations / N.V. Tverdova, G.V. Girichev, N.I. Giricheva, O.A. Pimenov // Struct. Chem. –2011. –22. –P.319–325.
27. **Tverdova, N.V.** Accurate molecular structure of nickel phthalocyanine ($\text{NiN}_8\text{C}_{32}\text{H}_{16}$): Gas-phase electron diffraction and quantum-chemical calculations / N.V. Tverdova, O.A. Pimenov, G.V. Girichev, S.A. Shlykov, N.I. Giricheva, V.E. Mayzlish, O.I. Koifman // J. Mol. Struct. –2012. –1023. –C.227–233.
28. **Tverdova, N.V.** The molecular structure, bonding and energetics of oxovanadium phthalocyanine: an experimental and computational study / N.V. Tverdova, G. V. Girichev, A.V. Krasnov, O.A. Pimenov, O.I. Koifman // Struct. Chem. –2013. –24. –P.883–890.
29. **Tverdova, N.V.** Combined gas-phase electron diffraction/mass spectrometry and DFT study of the molecular structure of zinc(II) etioporphyrin-II / N.V. Tverdova, A.E. Pogonin, A.A. Ischenko, V.D. Rummyantseva, O.I. Koifman, N.I. Giricheva, G.V. Girichev // Struct. Chem. –2015. –26. –P.1521–1530.
30. **Pogonin, A.E.** Conformation analysis of copper(II) etioporphyrin-II by combined gas electron diffraction/mass-spectrometry methods and DFT calculations / A.E. Pogonin, N.V. Tverdova, A.A. Ischenko, V.D. Rummyantseva, O.I. Koifman, N.I. Giricheva, G.V. Girichev // J. Mol. Struct. –2015. –1085. –P.276–285.
31. **Твердова, Н.В.** Молекулярная структура тетраакис(1,2,5-тиадиазоло)порфиразината цинка(II) в газовой фазе / Н.В. Твердова, Н.И. Гиричева, Д.С. Савельев, М.С. Михайлов, Н. Фогт, О.И. Койфман, П.А. Стужин, Г.В. Гиричев // Макрогетероциклы. –2017. –10(1). –С. 27-30.
32. **Haaland, A.** The molecular structure of dicyclopentadienylzinc (zincocene) determined by gas electron diffraction and density functional theory calculation: $-\eta^5, -\eta^5, -\eta^3, -\eta^3$ or $-\eta^5, -\eta^1$ coordination of the ligand rings? / A.Haaland, S.Samdal, N.V.Tverdova, G.V.Girichev, N.I.Giricheva, S.A.Shlykov, O.G.Garkusha, B.V.Lokshin // J. Organomet. Chem. –2003. –684. –P.351-358.
33. **Savelyev, D.S.** Molecular structure of palladium tetraphenylporphyrin (PdTPP) by gas-phase electron diffraction and quantum chemical calculations / D.S. Savelyev, N.V. Tverdova, G.V. Girichev // 16 European Symposium on Gas Electron Diffraction. Frauenchiemsee. Germany. –2015. –P.42.
34. **Гиричев, Г.В.** Термическая устойчивость и строение молекул $\text{Nd}(\text{thd})_3$ и $\text{Yb}(\text{thd})_3$ в газовой фазе / Г.В. Гиричев, Н.И. Гиричева, Н.В. Твердова, Т.Н. Стреналюк, С.А. Шлыков // Тезисы докладов научной конференции. Научно-исследовательская деятельность в классическом университете. Иваново. –2003. –С.34-35.

35. **Girichev, G.V.** Difficult-to-access molecules. Structure of monomeric lanthanide tris(hexafluoroacetylacetonate) molecules by synchronous gas-phase electron diffraction and mass spectrometric experiment / G.V. Girichev, N.P. Kuzmina, A.Yu. Rogachev. S.A. Shlykov, N.V. Tverdova. // XXI Austin symposium on molecular structure. Austin. U.S.A. –2006. –P. 84.
36. **Girichev, G.V.** Molecular Structure of monomeric lanthanide tris(hexafluoroacetylacetonate) molecules studied by synchronous gas-phase electron diffraction and mass spectrometric experiment and density functional theory calculations / G.V. Girichev, N.V. Tverdova, V.V.Rybkin, N.P. Kuzmina, S.A. Shlykov, I.G. Zaitseva // XXII Austin Symposium on molecular structure Austin. U.S.A. –2008. –P. 76.
37. **Tverdova, N.V.** Molecular structure of tris(acetylacetonato) chromium (III) and cobalt (III) studied by gas electron diffraction and DFT calculations / N.V. Tverdova, S.A. Shlykov, N.P. Kuz'mina, I.G. Zaitseva, A.A. Petrova, G.V. Girichev // XXIV Austin Symposium on Molecular Structure Dallas. USA. –2012. –P.164.