ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2013, том 58, № 8, с. 1043–1050

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.792

СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С 3-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-5-(АРИЛИДЕНИМИНОФЕНИЛ)-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ В РАЗЛИЧНЫХ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМАХ: DFT И QTAIM ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2013 г. Г. В. Барышников*, Б. Ф. Минаев*, А. А. Короп*, В. А. Минаева*, А. Н. Гусев**

*Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, Украина

E-mail: glebchem@rambler.ru, bfmin@rambler.ru

**Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина

E-mail: galex0330@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.12.2012 г.

На основании данных РСА молекулярных кристаллов комплексов цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(арилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолами проведен квантово-химический анализ функции распределения электронной плотности в данных комплексах по методу Бейдера “Атомы в молекулах”. Дана интерпретация топологических параметров электронной плотности в критических точках координационных и невалентных связей, а также проведена оценка энергии данных связей по формуле Эспинозы. Для сольватированного комплекса $Zn[(\mathbf{L3})(OAc)_2] \cdot i\text{-PrOH}$ (**L3** = 3-(пиридин-2-ил)-5-(бензилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазол) предсказано переменное КЧ иона Zn^{2+} вследствие динамического разрушения/образования нестабильной координационной связи Zn–O. Для биядерного комплекса $[Zn_2(\mathbf{L2})_2]$ (**L2** = 3-(пиридин-2-ил)-5-(салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазол) дана орбитальная интерпретация снижения квантового выхода флуоресценции в тетрагидрофуране и диметилсульфоксиде по сравнению со свободным лигандом **L2**.

DOI: 10.7868/S0044457X13080035

Новосинтезированые комплексы цинка с производными 1,2,4-триазолов представляют интерес с практической и теоретической точки зрения, поскольку наряду со способностью данных комплексов к фото- и электролюминесценции [1–6] в них реализуется необычное стереостроение. Особая структура этих комплексов объясняется разнообразием координационной химии цинка. Этот элемент в своих соединениях может проявлять КЧ от 2 до 8, однако наиболее распространены тетракоординированные комплексы тетраэдрического строения (рис. 1а) [7]. Намного реже встречаются пента- и гексакоординированные комплексы цинка. Для пентакоординированного иона цинка координационная сфера наиболее часто принимает форму тригональной бипирамиды или квадратной пирамиды (рис. 1б, 1в), в то время как для шестикоординированного иона цинка преимущественно реализуется октаэдрическое строение (рис. 1г) и крайне редко – окружение в форме тригональной призмы (рис. 1д) [7]. Такое многообразие стереоструктурных форм обусловлено обобществлением, основанным на том, что в комплексах цинка отсутствует стабилизация кристаллическим полем; поэтому строение комплексов определяется в основном донорной способностью лигандов, стерическими факторами и поляризуемостью иона цинка [8].

Полифункциональные производные 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазола формируют новый класс органических лигандов, образующих с ионами Zn^{2+}, Cd^{2+} и Ag^{+} разнообразные координационные формы с уникальными магнитными, оптическими и биологическими свойствами [1–6]. В частности, синтезированы и идентифицированы методами РСА, ИК- и ЯМР ^{1}H спектроскопии новые комплексы цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(арилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолом (рис. 2), которые обладают высокой фото- и электролюминесцентной способностью [1, 4], а так-

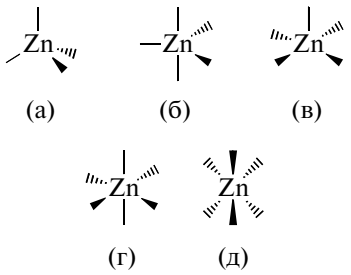
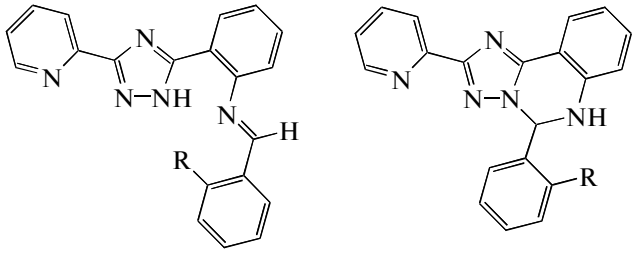


Рис. 1. Возможные координационные формы тетра- (а), пента- (б, в) и гексакоординированных (г, д) комплексов цинка.



R = H (**L1**) R = H (**L3**)
R = OH (**L2**) R = OH (**L4**)

Рис. 2. Структурные формулы 3-(пиридин-2-ил)-5-(арилидениминофенил)-1H-1,2,4-триазолов в азометиновой (**L1**, **L2**) и циклической (**L3**, **L4**) формах.

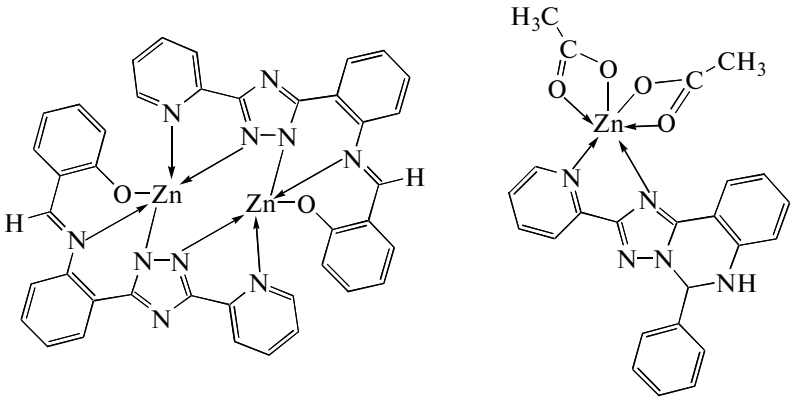
же значительной устойчивостью к окислению и высоким температурам.

Интересно, что лиганды ряда 3-(пиридин-2-ил)-5-(арилидениминофенил)-1H-1,2,4-триазолов могут существовать в двух таутомерных формах – азометиновой (**L1**, **L2**) и циклической (**L3**, **L4**) (рис. 2), каждая из которых обладает различной способностью к комплексообразованию. В настоящей работе предлагается квантово-химический подход к описанию структурных свойств комплексов цинка с лигандами (**L2**) и (**L3**) на основании данных РСА исследуемых комплексов.

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет орбиталей Кона–Шема проведен методом теории функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP [9, 10] и полноэлектронного базиса атомных орбиталей DGDZVP [11, 12]. Основной особенностью проведенных квантово-химических расчетов является использование экспериментальной геометрии комплексов, полученной из РСА [1], для расчета орбиталей Кона–Шема с дальнейшим анализом функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ по методу Бейдера "Атомы в молекулах" (QTAIM) [13]. Такое приближение позволяет достоверно установить существование и параметры невалентных взаимодействий в молекулах комплексов, а также надежно описать электронные параметры координационных связей. Кроме того, как показывают наши предыдущие расчеты [14], полная оптимизация геометрии комплекса $[Zn_2(\mathbf{L2})_2]$ в вакуумном приближении (рис. 3а) дает структуру, приближенную к симметрии точечной группы C_2, а соответствующие геометрические параметры окружения каждого иона цинка попарно идентичны. Однако эксперимент [1, 4] показывает существенные различия между парными геометрическими параметрами, в частности между аналогичными связями Zn–N. Следовательно, использование геометрии, оптимизированной в вакуумном приближении, не позволяет в полной мере отражать "тонкие" особенности электронного строения исследуемых комплексов, определяемые конкретными условиями синтеза, влиянием сольватации и кристаллической упаковки. Преимуществом использования экспериментальной геометрии является также возможность расчета параметров межмолекулярных взаимодействий в сольватах, в частности в изучаемом нами комплексе $Zn[(\mathbf{L3})(OAc)_2] \cdot i\text{-PrOH}$ (рис. 3б, молекула *i*-PrOH на рисунке не показана). Полная оптимизация такой системы очень трудоемка и практически не осуществима с использованием современных подходов квантово-химического моделирования.

Анализ функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в рамках метода QTAIM проведен на основании рассчитанных орбиталей Кона–Шема с использованием программного комплекса AIMAll [15]. Энергия координационных и невалентных внутримолекулярных связей оценена по формуле Эспинозы [16, 17]:



(а) (б)

Рис. 3. Строение комплексов $[Zn_2(\mathbf{L2})_2]$ (а) и $Zn[(\mathbf{L3})(OAc)_2]$ (б).

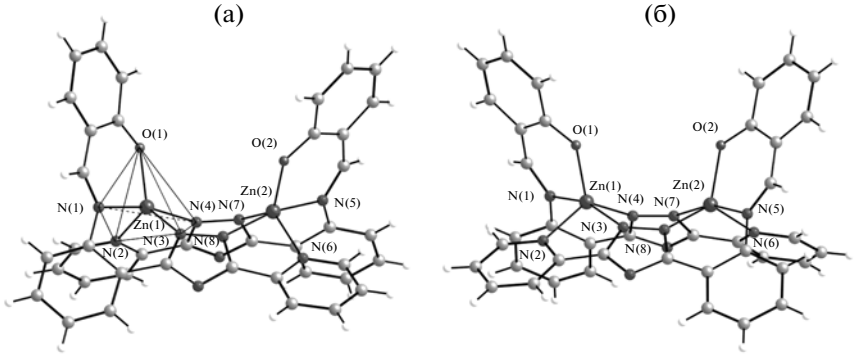


Рис. 4. Стереостроение полиморфных модификаций (**P1**) (а) и (**P2**) (б) комплекса $[Zn_2(\mathbf{L2})_2]$.

$$E = \frac{1}{2}\nu(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где $\nu(\mathbf{r})$ – плотность потенциальной энергии в критической точке связи. Для проведения расчетов на уровне DFT использовали программный пакет GAUSSIAN 03 [18]. Расчеты проведены на суперкомпьютере PDC в Высшей королевской технической школе в Стокгольме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение и внутримолекулярная стабилизация комплексов

Согласно данным РСА, комплекс $[Zn_2(\mathbf{L2})_2]$ имеет биядерную структуру, а каждый катион цинка координируется двумя связями от одного лиганда и тремя связями от второго лиганда. Данные РСА свидетельствуют о том, что комплекс $[Zn_2(\mathbf{L2})_2]$ существует в двух полиморфных модификациях, различающихся стереостроением и именуемых далее (**P1**) и (**P2**). Пространственное строение этих комплексов показано на рис. 4. Как можно видеть из рис. 4, данные комплексы являются стереоизомерами, а именно зеркальными изомерами (на рис. 4 плоскость зеркального отражения можно условно провести между двумя молекулами комплексов).

Лиганды в составе обоих комплексов существуют в азометиновой форме **L2**, причем при комплексообразовании происходит депротонирование гидроксогруппы, о чем свидетельствует отсутствие полосы ν(OH) в ИК-спектре комплекса. Интересно, что изначально в реакцию комплексообразования вводился лиганд в циклической форме **L4**, т.е. в результате реакции образования комплекса происходит таутомерное превращение лиганда. В том случае, если в реакцию комплексообразования вводить лиганд **L3**, который не содержит гидроксогруппу, то образуется комплекс $Zn[(\mathbf{L3})(OAc)_2]$, в котором каждый ион цинка координирован одним триазольным лигандом через атом азота пиридинового цикла и атом азота триазольного цикла в 4-м положении. Как видим, строение комплекса $Zn[(\mathbf{L3})(OAc)_2]$ и способ координации лиганда существенно отличаются от таковых для комплекса $[Zn_2(\mathbf{L2})_2]$, а лиганд **L3** не претерпевает таутомерного превращения, что, по-видимому, связано с отсутствием в нем гидроксогруппы. Мы предполагаем, что таутомерное превращение устойчивой циклической формы лиганда **L4** в азометиновую форму **L2** индуцируется депротонированием гидроксогруппы при комплексообразовании, т.е. координация по OH-группе является движущей силой обсуждаемой таутомеризации **L4** в **L2**. Заметим, что на эффективность таутомерного превращения значительное влияние оказывает природа иона-комплексообразователя. В [2] показано, что образование биядерного комплекса $[Cd_2(\mathbf{L4})_2(OAc)_4]$ не сопровождается таутомерным превращением **L4** в **L2**. По-видимому, это связано с меньшей поляризующей способностью иона Cd^{2+} по сравнению с ионом Zn^{2+} в силу большего ионного радиуса иона кадмия.

При исследовании строения комплексов $Zn[(\mathbf{L3})(OAc)_2] \cdot i\text{-PrOH}$ и $[Zn_2(\mathbf{L2})_2]$ в двух полиморфных формах (**P1**) и (**P2**) мы использовали нумерацию атомов, которая показана на рис. 4, 5.

По результатам топологического анализа распределения электронной плотности, химическое связывание между атомами Zn(1) и Zn(2) в комплексах (**P1**) и (**P2**) отсутствует. Внутримолекулярные стабилизирующие контакты в данных комплексах также не наблюдаются в отличие от сольватного комплекса $Zn[(\mathbf{L3})(OAc)_2] \cdot i\text{-PrOH}$, в котором молекула кристаллизационного изопропанола связана с комплексом $Zn[(\mathbf{L3})(OAc)_2]$. Для данной системы нами найдено девять невалентных контактов разных типов, причем восемь из них соответствуют связыванию изопропанола с комплексом (рис. 5). Наиболее прочными являются два контакта O(4)–H(6), O(5)–H(7) с энергией связей –3.83 и –0.97 ккал/моль соответственно (оценка энергии проведена по формуле (1)). По всем признакам дан-

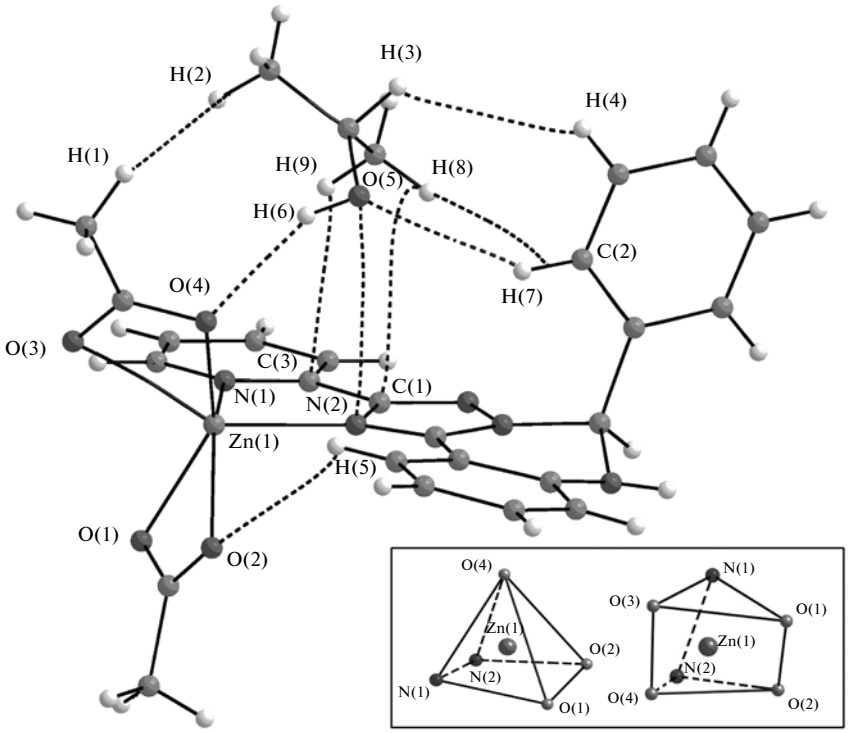


Рис. 5. Стереостроение сольватного комплекса Zn[(**L3**)(OAc)$_2$] · *i*-PrOH и форма координационных полиэдров иона Zn^{2+} (пунктиром показаны межмолекулярные взаимодействия со свойственной им кривизной).

ные контакты относятся к слабым водородным связям: значения ρ(**r**) в критической точке (**КТ**) (3; –1) (табл. 2) находятся в диапазоне значений Коха–Попелье (0.002–0.035 $e \cdot a_0^{-3}$) для водородных связей [19]. Величины лапласиана электронной плотности также находятся в согласии с нижним пределом диапазона Коха–Попелье для водородных связей [19]. По критерию знака лапласиана ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$) и плотности электронной энергии ($h_e(\mathbf{r}) > 0$) связи O(4)–H(6) и O(5)–H(7) принадлежат к взаимодействиям замкнутых оболочек, т.е. электронная плотность сильно разрежена в межатомном пространстве, что характерно для слабых водородных связей. О разрежении электронной плотности свидетельствуют также низкие значения соотношения $\frac{\lambda_1}{\lambda_3}$, которые существенно меньше единицы [13].

Межмолекулярные связи C–H, H–H и O–N типов также способствуют связыванию молекулы изопропанола с комплексом Zn[(**L3**)(OAc)$_2$]. Однако по топологическим характеристикам данные контакты являются предельно слабыми (табл. 2) и динамически неустойчивыми, о чем свидетельствуют низкие величины ν(**r**) и высокие значения эллиптичности (ε). Суммарная энергия данных связей соизмерима с энергией связи O(4)–H(6) и составляет –2.87 ккал/моль. Таким образом, суммарная энергия связывания молекулы изопропанола, оцененная по формуле (1), составляет всего –7.67 ккал/моль, поэтому десольватация комплекса происходит уже при 100°C и сопровождается незначительным эндотермическим тепловым эффектом [1]. При дальнейшем нагревании происходит термоокислительное разложение органической части комплекса, сопровождающееся мощным экзотермическим эффектом.

Координационные особенности комплексов

Как уже упоминалось, комплекс [Zn$_2$(**L2**)$_2$] существует в двух полиморфных модификациях (**P1**) и (**P2**), которые отличаются стереостроением (рис. 4). Ввиду этого два координационных центра комплекса (**P2**) являются идентичными по структурным параметрам в отличие от комплекса (**P1**), для которого две координационные сферы различаются по структурным параметрам, в частности длинами связей Zn–O и Zn–N (рис. 4).

Как показывают наши расчеты, наиболее прочными являются координационные связи Zn–O. Их энергия составляет порядка –60 ккал/моль. Данные связи характеризуются высокими значениями ρ(**r**) и положительными величинами $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$; плотность потенциальной энергии ν(**r**) существенно

Таблица 1. Длины координационных связей (d), их энергии (E) и топологические характеристики распределения электронной плотности в КТ (3, –1) комплекса $[Zn_2(\mathbf{L2})_2]$*

Связь	d, Å	$\rho(\mathbf{r})$, $e \cdot a_0^{-3}$	$\nu(\mathbf{r})$, а.е.	$g(\mathbf{r})$, а.е.	$h_e(\mathbf{r})$, а.е.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, $e \cdot a_0^{-5}$	E, ккал/моль	$\left\|\frac{\lambda_1}{\lambda_3}\right\|$	ε	DI
					(P1)					
Zn(1)–O(1)	1.923	0.0934	–0.1888	0.1521	–0.0366	0.4621	–59.24	0.190	0.03	0.442
Zn(2)–O(2)	1.922	0.0937	–0.1899	0.1529	–0.0369	0.4641	–58.58	0.190	0.03	0.439
Zn(1)–N(1)	2.113	0.0682	–0.1055	0.0896	–0.0159	0.2949	–33.10	0.191	0.05	0.326
Zn(2)–N(5)	2.101	0.0699	–0.1096	0.0925	–0.0171	0.3018	–34.39	0.192	0.05	0.336
Zn(1)–N(2)	2.146	0.0631	–0.0940	0.0817	–0.0124	0.2772	–29.49	0.188	0.05	0.327
Zn(2)–N(6)	2.171	0.0594	–0.0856	0.0758	–0.0098	0.2641	–26.86	0.185	0.05	0.306
Zn(1)–N(3)	2.052	0.0769	–0.1274	0.1049	–0.0224	0.3301	–39.97	0.198	0.06	0.367
Zn(2)–N(7)	2.043	0.0783	–0.1306	0.1070	–0.0236	0.3335	–40.98	0.200	0.07	0.379
Zn(1)–N(4)	2.072	0.0731	–0.1184	0.0991	–0.0193	0.3190	–37.15	0.196	0.07	0.334
Zn(2)–N(8)	2.094	0.0697	–0.1096	0.0929	–0.0167	0.3050	–34.39	0.194	0.07	0.325
					(P2)					
Zn(1)–O(1) Zn(2)–O(2)	1.932	0.0919	–0.1840	0.1486	–0.0354	0.4529	–57.73	0.190	0.03	0.439
Zn(1)–N(1) Zn(2)–N(5)	2.099	0.0703	–0.1110	0.0936	–0.0174	0.3046	–34.83	0.192	0.05	0.334
Zn(1)–N(2) Zn(2)–N(6)	2.164	0.0606	–0.0882	0.0775	–0.0106	0.2676	–27.67	0.187	0.05	0.313
Zn(1)–N(3) Zn(2)–N(7)	2.108	0.0673	–0.1042	0.0892	–0.0149	0.2972	–32.69	0.191	0.07	0.319
Zn(1)–N(4) Zn(2)–N(8)	2.031	0.0809	–0.1377	0.1119	–0.0258	0.3443	–43.20	0.201	0.07	0.386

* Здесь и в табл. 2: a_0 – боровский радиус; $h_e(\mathbf{r}) = \nu(\mathbf{r}) + g(\mathbf{r})$.

Таблица 2. Длины координационных и внутримолекулярных связей (d), их энергии (E) и топологические характеристики распределения электронной плотности в КТ (3, –1) комплекса $Zn[(\mathbf{L3})(OAc)_2] \cdot i$-PrOH

Связь	d, Å	$\rho(\mathbf{r})$, $e \cdot a_0^{-3}$	$\nu(\mathbf{r})$, а.е.	$g(\mathbf{r})$, а.е.	$h_e(\mathbf{r})$, а.е.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, $e \cdot a_0^{-5}$	E, ккал/моль	$\left\|\frac{\lambda_1}{\lambda_3}\right\|$	ε	DI
Zn(1)–O(1)	2.118	0.0604	–0.0952	0.0862	–0.0090	0.3085	–29.87	0.171	0.02	0.300
Zn(1)–O(2)	2.204	0.0488	–0.0684	0.0668	–0.0016	0.2608	–21.46	0.160	0.08	0.249
Zn(1)–O(3)	**2.449**	**0.0284**	**–0.0269**	**0.0314**	**0.0045**	**0.1435**	**–8.44**	**0.154**	**1.41**	**0.147**
Zn(1)–O(4)	2.013	0.0772	–0.1402	0.1177	–0.0225	0.3811	–43.99	0.185	0.02	0.374
Zn(1)–N(1)	2.137	0.0637	–0.0961	0.0835	–0.0126	0.2836	–30.15	0.190	0.06	0.313
Zn(1)–N(2)	2.106	0.0659	–0.1021	0.0883	–0.0138	0.2981	–32.03	0.188	0.05	0.321
O(2)–H(5)	2.721	0.0049	–0.0028	0.0043	0.0015	0.0236	–0.89	0.123	0.36	0.018
O(4)–H(6)	2.150	0.0162	–0.0122	0.0146	0.0024	0.0681	–3.83	0.186	0.03	0.042
O(5)–H(7)	2.704	0.0055	–0.0031	0.0043	0.0012	0.0220	–0.97	0.155	0.05	–
O(5)–N(2)	3.717	0.0026	–0.0013	0.0016	0.0003	0.0074	–0.82	0.143	0.60	–
C(1)–H(8)	3.229	0.0030	–0.0012	0.0020	0.0008	0.0114	–0.38	0.128	6.10	–
C(2)–H(8)	2.878	0.0047	–0.0021	0.0034	0.0013	0.0190	–0.66	0.146	0.48	–
C(3)–H(9)	3.079	0.0033	–0.0013	0.0022	0.0009	0.0122	–0.41	0.123	0.40	0.009
H(1)–H(2)	2.629	0.0034	–0.0013	0.0024	0.0011	0.0142	–0.41	0.142	0.83	0.007
H(3)–H(4)	2.838	0.0017	–0.0006	0.0012	0.0006	0.0071	–0.19	0.133	0.51	0.005

преобладает над плотностью кинетической энергии $g(\mathbf{r})$, а плотность электронной энергии $h_e(\mathbf{r})$ характеризуется отрицательным знаком. Таким образом, по всем признакам связи Zn–O соответствуют промежуточному типу взаимодействия согласно формализму Бейдера. Для данных связей свойственна высокая мера ковалентности, о чем свидетельствуют высокие значения индекса делокализации (DI) электронной плотности в межатомном пространстве (табл. 1). Координационную сферу иона Zn^{2+} в комплексах (**P1**) и (**P2**) дополняют четыре связи Zn–N. В силу гибридизации данные связи характеризуются приблизительно одинаковыми топологическими характеристиками и, соответственно, прочностью (табл. 1).

Связи Zn–N, подобно связям Zn–O, соответствуют промежуточному типу взаимодействий и обладают предельно высокой динамической устойчивостью (эллиптичность данных связей очень мала и не превышает 0.007). Энергия связей Zn–N существенно ниже, чем для связи Zn–O, что прослеживается в более низких величинах $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ и DI. В целом суммарная энергия связывания ионов Zn^{2+} в комплексах (**P1**) и (**P2**) составляет огромную величину – порядка –400 ккал/моль (по –200 ккал/моль на каждый ион Zn^{2+}, табл. 1), поэтому полное термическое разложение комплекса $[Zn_2(\mathbf{L2})_2]$, сопровождающееся гигантским экзотермическим эффектом, и осуществляется лишь при высоких температурах (900–1000°C) [1, 6]. В гомоядерном комплексе $Zn[(\mathbf{L3})(OAc)_2] \cdot i$-PrOH энергия связывании иона Zn^{2+} составляет порядка –170 ккал/моль (табл. 2), а полное разложение наблюдается при температуре 480°C – почти вдвое ниже, чем для комплекса $[Zn_2(\mathbf{L2})_2]$ [1].

В комплексе $Zn[(\mathbf{L3})(OAc)_2] \cdot i$-PrOH наблюдается необычная форма координационной сферы иона Zn^{2+}. Для данного комплекса, как и для и координационных соединений цинка в целом, стабилизация кристаллическим полем отсутствует. Поэтому координационные особенности комплексов цинка обусловлены исключительно стерическими эффектами в ходе комплексообразования, донорной способностью и поляризуемостью лигандов, а также поляризующей способностью иона Zn^{2+}.

Результаты анализа функции распределения электронной плотности по методу QTAIM для комплекса $Zn[(\mathbf{L3})(OAc)_2] \cdot i$-PrOH указывают на существование в нем динамически переменной координации, т.е. для иона цинка реализуется переменное КЧ. В данном комплексе наблюдается двоякая форма координационного полиэдра иона цинка, представляющая нечто среднее между тетрагональной пирамидой и тригональной призмой (вставка на рис. 5), причем связь Zn(1)–O(3) является непрочной и сильно отличается от остальных координационных связей (табл. 2). Хотя данная связь по всем признакам соответствует взаимодействию замкнутых оболочек, она обладает достаточной степенью ковалентности (DI = 0.147) и нахо-

дится в ближнем окружении иона Zn^{2+}, поэтому может быть формально классифицирована как координационная связь. Оцененная энергия связи Zn(1)–O(3) составляет всего –8.44 ккал/моль при длине связи 2.449 Å; эллиптичность данной связи необычно высокая и составляет 1.41, что говорит о ее динамической нестабильности. Кроме того, критическая точка связи Zn^1–O^3 и КТ (3, +1) соответствующего цикла находится предельно близко. Следовательно, связь Zn(1)–O(3) является динамически нестабильной и может легко разрушаться/образовываться под действием внешних факторов с раскрытием/образованием цикла (рис. 5). Механизм разрушения цикла, описанный Бейдером на примере трехчленных циклических структур [13], представляет собой последовательность стадий сближения, слияния и исчезновения (вырождения) критических точек связи (3; –1) и цикла (3; +1).

Стадия сближения может быть вызвана факторами внешнего влияния, такими как повышение температуры системы или влияние окружения в молекулярном кристалле. Вероятен также вклад колебательного движения ядер.

Стадия слияния критических точек сопровождается совмещением КТ (3; +1) и КТ (3; –1). При этом одна из компонент кривизны электронной плотности исчезает и образуется динамически нестабильная вырожденная критическая точка. Даная стадия носит также название бифуркационной катастрофы, в результате которой вырожденная критическая точка исчезает вследствие дальнейших малых смещений атомов, что влечет за собой раскрытие циклической структуры. Образование цикла после его раскрытия характеризуется обратным принципом при неизменных условиях.

Таким образом, предполагается возможность одновременного существования пента- и гексакоординированых форм комплекса Zn[(**L3**)(OAc)$_2$] · *i*-PrOH, а наблюдаемое по данным РСА строение координационной сферы является промежуточным между правильной пирамидой и тригональной призмой. На вставке рис. 5 можно видеть обе эти формы: деформированную пирамиду типа (1в) и деформированную призму типа (1д).

*Спектрально-люминесцентные свойства комплекса [Zn_2(**L2**)$_2$]*

Практический интерес к комплексам цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(арилидениминофенил)-1H-1,2,4-триазолами обусловлен в первую очередь, их перспективными спектрально-люминесцентными свойствами, и в частности способностью к интенсивной электролюминесценции при относительно малых пороговых напряжениях (6 В) [5]. Как показано в [1], комплекс [Zn_2(**L2**)$_2$] дает вдвое более интенсивную фотолюминесценцию с максимумом при 496 нм, чем комплекс Zn[(**L3**)(OAc)$_2$] · *i*-PrOH с максимумом при 450 нм. Таким образом, комплекс [Zn_2(**L2**)$_2$] являтся более выгодным электролюминесцентным допантом для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) [20], чем комплекс Zn[(**L3**)(OAc)$_2$] · *i*-PrOH, с точки зрения интенсивности излучения и термоокислительной устойчивости.

В работах [21, 22] показано, что 3-(пиридин-2-ил)-5-(арилидениминофенил)-1H-1,2,4-триазолы в свободном состоянии существуют в циклической форме (**L3**) и (**L4**). Лиганд (**L4**) в растворе ТГФ и ДМСО имеет максимум поглощения при 337 и 348 нм соответственно [4, 5]. Длинноволновая полоса поглощения комплекса [Zn_2(**L2**)$_2$] смещена в красную область на 70 и 51 нм по отношению к основной полосе лиганда в ТГФ и ДМСО соответственно. Расчеты показывают [14], что наряду с собственными интенсивными электронными переходами лиганда в спектре комплекса [Zn_2(**L2**)$_2$] проявляются более слабые переходы самого комплекса с переносом заряда между лигандами, которые соответствуют возбуждению комплекса в низшие S_1^* и S_2^* состояния. Электронные переходы S_0–S_1^* и S_0–S_2^*, по данным расчетов [14, 23], являются квазивырожденными и в спектре поглощения проявляются в виде уширения справа на основной полосе лиганда. Таким образом, люминесценция комплекса из "темновых" состояний S_1^* и S_2^* должна быть более слабой, чем люминесценция лиганда, что и наблюдается на опыте в растворе ТГФ: квантовый выход флуоресценции комплекса и лиганда составляет 0.035 и 0.11 соответственно [5]. В конденсированном состоянии комплекс обладает значительно лучшей светимостью, чем лиганд [4], что, по-видимому, связано с намного большей структурной жесткостью комплекса. Как результат, эффективность безызлучательного тушения флуоресценции за счет колебаний комплекса существенно падает по сравнению с раствором, в котором фактор тушения за счет растворителя доминирует над флуоресценцией.

Таким образом, комплексы с 3-(пиридин-2-ил)-5-(арилидениминофенил)-1H-1,2,4-триазолами представляют фундаментальный интерес с точки зрения их стереостроения и люминесцентных свойств. На основании анализа функции распределения электронной плотности по методу QTAIM мы предполагаем существование переменного КЧ иона Zn^{2+} в комплексе Zn[(**L3**)(OAc)$_2$] · *i*-PrOH. Координационное окружение иона цинка может динамически меняться при разрыве/образовании слабой связи Zn–O, обладающей необычно высокой эллиптичностью и другими признаками неста-

бильности. Данный пример ярко иллюстрирует прикладные возможности метода QTAIM в исследовании тонких эффектов электронного строения химических соединений.

Рассчитанные энергии внутримолекулярных и координационных связей хорошо иллюстрируют результаты термогравиметрического анализа исследуемых комплексов. Для биядерного комплекса $[Zn_2(\mathbf{L2})_2]$ предсказано снижение квантового выхода флуоресценции в растворе по сравнению с органическим лигандом **(L2)** за счет собственных низколежащих темновых состояний S_1^* и S_2^* π-типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gusev A.N., Shul'gin V.F., Konnic O.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 376. № 1. P. 376.
2. *Gusev A.N., Shul'gin V.F., Kiskin M.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37. № 2. P. 117.
3. *Gusev A.N., Shul'gin V.F., Kiskin M.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37. № 8. P. 589.
4. *Gusev A.N., Shul'gin V.F., Meshkova S.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 1. P. 32.
5. *Eremina N.S., Degtyarenko K.M., Gadirov R.M. et al.* // Russ. Phys. J. 2010. V. 53. № 5. P. 533.
6. *Gusev A.N., Topilova Z.M., Meshkova S.B.* // Ukr. Chem. J. V. 77. № 9. P. 7.
7. *Patel K., Kumar A., Durani S.* // Biochim. Biophys. Acta. Proteins Proteomics. 2007. V. 1774. № 10. P. 1247.
8. *Замилацков И.А.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва: МИТХТ, 2007. 27 с.
9. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
10. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785.
11. *Godbout N., Salahub D.R., Andzelm J. et al.* // Can. J. Chem. 1992. V. 70. № 2. P. 560.
12. *Sosa C., Andzelm J., Elkin B.C. et al.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 16. P. 6630.
13. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules. A Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press, 1990. 458 p.
14. *Minaeva V.A., Minaev B.F., Baryshnikov G.V. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. № 11. P. 2332.
15. *Keith T.A.* AIMAll (Version 10.07.25), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA. www.aim.tkgristmill.com, 2010.
16. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. № 3–4. P. 170.
17. *Espinosa E., Alkorta I., Rozas I.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 336. № 5–6. P. 457.
18. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* GAUSSIAN03, revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
19. *Koch U., Popelier P.L.A.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 24. P. 9747.
20. *Minaev B., Li X., Ning Z. et al.* // Organic light emitting diode – material, process and devices. Croatia: InTech, 2011. P. 61.
21. *Gusev A.N., Shul'gin V.F., Topilova Z.M. et al.* // Russ. Chem Bull., Int.Ed. 2012. V. 61. № 1. P. 95.
22. *Gusev A.N., Shul'gin V.F., Meshkova S.B. et al.* // Polyhedron. 2012. V. 47. № 1. P. 37.
23. *Minaev B.F., Baryshnikov G.V., Korop A.A. et al.* // Opt. Spectrosc. 2012. V. 113. № 3. P. 298.