

УДК 541.49

**НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ
СТРУКТУР КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ,
ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ТЕМПЛАТНОМ СИНТЕЗЕ В СИСТЕМАХ
ИОН М(II)—ГИДРАЗИНОМЕТАНТИОГИДРАЗИД—АЦЕТОН (M = Co, Ni, Cu)**

© 2009 Д.В. Чачков, О.В. Михайлов*, М.Н. Астафьев

ГОУ ВПО "Казанский государственный технологический университет"

Статья поступила 5 мая 2008 г.

С доработки — 13 октября 2008 г.

С использованием гибридного метода функционала плотности B3LYP с базисным набором 6-31G(d) и программы Gaussian-98 осуществлен расчет геометрических параметров макроциклических комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с NNSS-координацией донорных центров хелатного лиганда, образующихся в результате темплатных процессов в системах M(II)—гидразинометантиогидразид—ацетон. Приведены координаты атомов, отдельные длины связей, углы между связями и двугранные углы в комплексах с металлохелатным узлом MN₂S₂. Отмечено, что для всех рассматриваемых ионов M(II) образующийся в результате темплатной "сшивки" дополнительный шестичленный металлоцикл развернут по отношению к двум пятичленным циклам на значительный угол, и сам этот цикл также не является плоским.

Ключевые слова: темплатный синтез, макроциклический комплекс, B3LYP.

Ранее [1—3] описан экспериментально обнаруженный факт темплатного синтеза в системах M(II)—гидразинометантиогидразид [H₂N—HN—C(=S)—NH—NH₂]—ацетон (M = Co, Ni, Cu), протекающего в водно-этанольных растворах и (или) металлгексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матричных имплантатах (MHF-GIM), а также установлены отдельные детали относительно координации образующегося в ходе такого синтеза лиганда (хеланта) к соответствующему иону металла. Однако проблема пространственного строения образующихся в этих тройных системах металлокомплексов до сих пор не решена, поскольку при существующих методах их изоляции из реакционной среды не удается вырастить кристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа. В связи с указанным обстоятельством представляется весьма целесообразным проведение неэмпирического квантово-химического расчета образующихся в данных системах координационных соединений, что позволило бы получить объективные (и притом независимые) сведения об их структурно-геометрических параметрах.

МЕТОД РАСЧЕТА

Для проведения расчетов мы использовали широко применяемый в настоящее время DFT-метод B3LYP с базисом 6-31G(d), основанный на сочетании метода Хартри-Фока и теории функционала плотности [4]. Расчеты осуществляли с использованием программы Gaussian-98 [5]. Соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывали расчетом вторых производных энергии по координатам атомов. Все равновесные структуры, соответствовавшие точкам минимума на поверхностях потенциальной энергии, имели лишь вещественные значения частот.

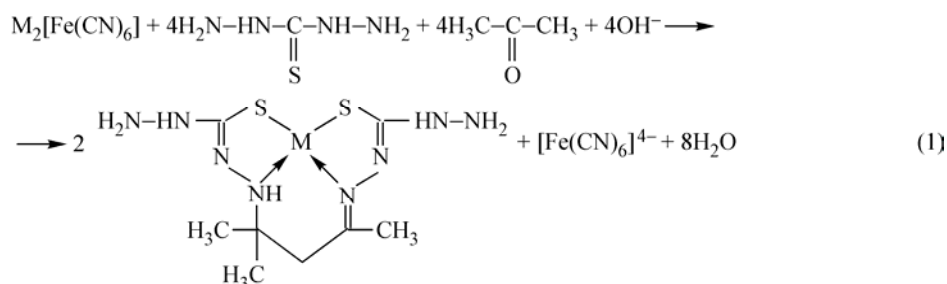
* E-mail: ovm@kstu.ru

Квантово-химические расчеты были проведены в Суперкомпьютерном центре коллективного пользования Казанского научного центра РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

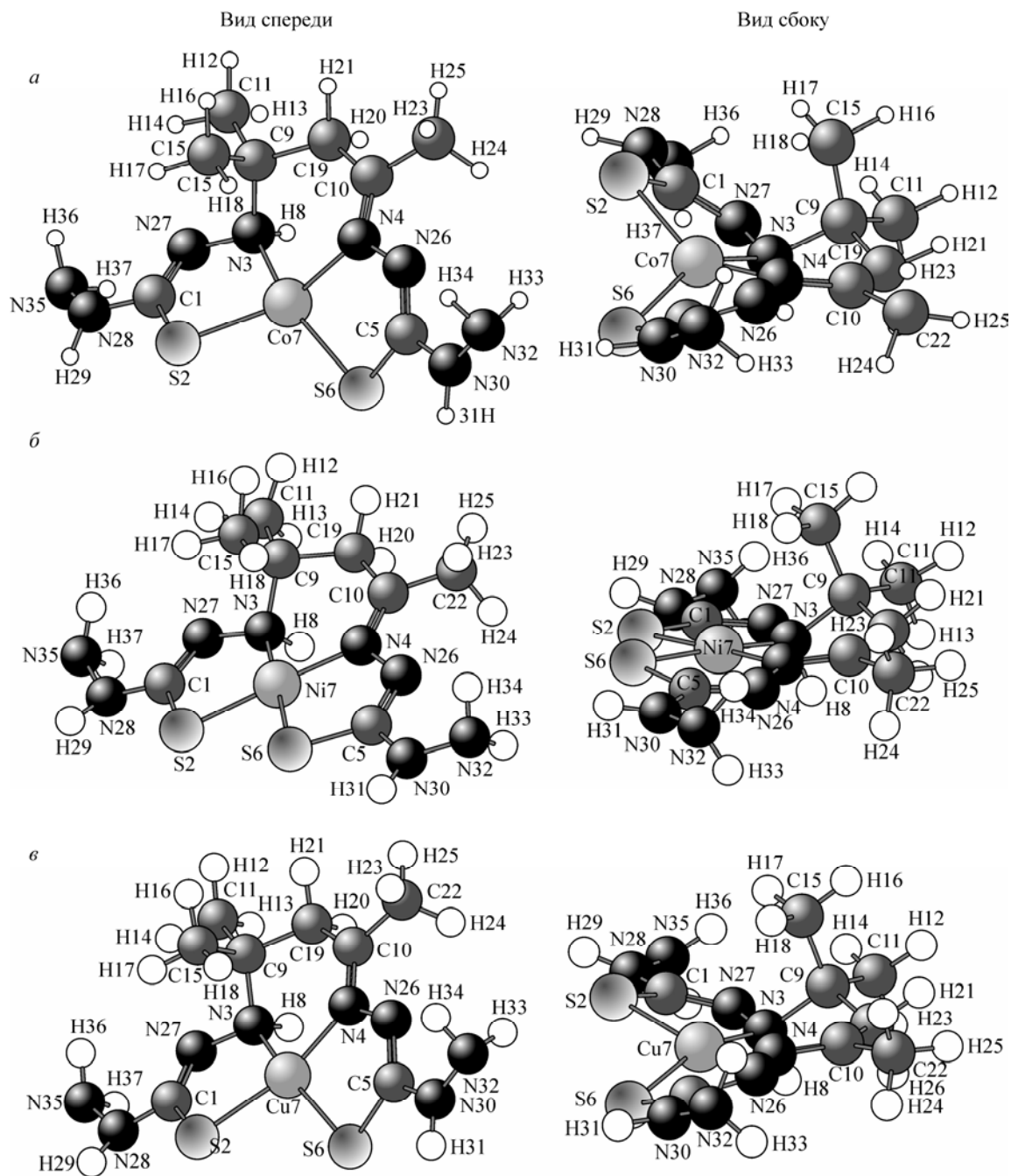
Согласно данным [1—3], в комплексах, образующихся в ходе темплатного синтеза в тройных системах $M(II)$ —гидразинометантиогидазид—ацетон, имеет место (N,N,S,S) -координация донорных центров "темплатного" лиганда к соответствующему иону металла $M(II)$.

Темплатные процессы, протекающие в этих тройных системах, могут быть описаны обобщенным брутто-уравнением ($M = Co, Ni, Cu$):



(N,N,S,S) -координация образующегося в ходе комплексообразования хеланта 1,9-дигидразино-4,6,6-триметил-2,3,7,8-тетраазанонатриен-1,6,8-дитиола-1,9 к $Co(II)$, $Ni(II)$ и $Cu(II)$ в целом вполне соответствует положению данных комплексообразователей в иерархии жестких и мягких кислот и оснований Пирсона [6, 7]. Полученные в результате данных расчетов структуры комплексов с подобной координацией представлены на рисунке, декартовы координаты всех атомов — в таблице. В связи с этим можно отметить следующие характерные моменты, касающиеся структур именно комплексов $Co(II)$, $Ni(II)$ и $Cu(II)$ с указанным лигандом.

Как легко заметить из рисунка, для комплексов кобальта(II) и меди(II) с вышеуказанным хелантом имеет место квазитетраэдрическая ориентация его донорных центров относительно соответствующего комплексообразователя, тогда как для комплекса никеля(II) — плоскостная ромбическая. Специально проведенные нами расчеты показали, что в полном соответствии с теоретическими ожиданиями для комплекса $Co(II)$ наиболее энергетически выгодным оказывается спиновый кватреть, для комплекса $Cu(II)$ — дублет и для комплекса $Ni(II)$ — синглет. При этом, согласно данным наших расчетов, различие в энергиях структур со спиновой мультиплетностью, отличной от мультиплетности основного состояния (дублетной в $Co(II)$, триплетной в $Ni(II)$ и кватретьной в $Cu(II)$), составляет 14,9, 11,3 и 198,3 кДж/моль соответственно. Средние длины связей $M-N$ и $M-S$ в комплексе $Ni(II)$ с практически плоским хелатным узлом N_2S_2 составляют 192,2 и 218,6 пм, в комплексах же $Co(II)$ и $Cu(II)$ с тетраэдрическим хелатным узлом N_2S_2 эти связи несколько длиннее, чем в комплексе никеля(II) (205,8 и 229,3 пм, 200,3 и 226,4 пм соответственно). Характерно, что по отдельности они заметно различаются; так, длина связей $Cu-N$ составляет 199,04 и 201,56 пм, длины же связей $Cu-S$ — 225,61 и 227,11 пм. Как можно видеть на рисунке справа, образующийся в результате темплатной "сшивки" дополнительный шестичленный цикл не находится в одной плоскости с металлохелатным узлом MN_2S_2 , а весьма существенно отклонен от нее (например, в случае Ni — на 47°). Этот дополнительный цикл также не является плоским — это следует уже хотя бы из того, что $\angle C(9)N(3)Co(7)N(4)$ составляет $46,9^\circ$, а $\angle C(10)N(4)Co(7)N(3)$ — лишь $12,8^\circ$. Кроме того, наиболее удаленный от центрального атома M атом углерода в этом цикле также весьма заметно отклонен от плоскости $N-CH_2-CH_2-N$ ($\angle N(3)C(9)C(19)C(10)$ равен $61,0$, $53,5$ и $60,7^\circ$, $\angle N(4)C(10)C(19)C(9)$ — $23,0$, $17,9$ и $28,1^\circ$ соответственно для Co , Ni и Cu). Что же касается собственно группировки донорных центров хеланта N_2S_2 , то она оказывается практически плоской лишь в случае комплекса $Ni(II)$; в комплексах $Co(II)$ и $Cu(II)$ в одной плоскости располагаются лишь по три донорных атома из четырех.



Пространственная структура "темplatных" комплексов Co(II) (*a*), Ni(II) (*б*) и Cu(II) (*в*) с 1,9-дигидразино-4,6,6-триметил-2,3,7,8-тетраазанонатриен-1,6,8-дитиолом-1,9

Резюмируя все сказанное выше, можно констатировать, что рассчитанные с использованием метода B3LYP/6-31G(*d*) структуры комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II), образующихся в ходе темplatного синтеза в тройных системах М(II)—гидразинометантиогидразид—ацетон, в целом вполне соответствуют тем, которые могли бы прогнозироваться для этих соединений исходя из общехимических соображений качественного порядка и из статистических данных о координационных многогранниках указанных комплексообразователей. В то же время результаты нашего расчета недвусмысленно свидетельствуют о том, что симметрия данных комплексов оказывается более низкой по сравнению с той, что можно было бы ожидать, основываясь на их структурных формулах. Свидетельством этого может служить хотя бы достаточ-

*Рассчитанные декартовы координаты (пм) атомов в комплексах Co(II), Ni(II) и Cu(II)
с 1,9-дигидразино-4,6,6-триметил-2,3,7,8-тетраазанонатриен-1,6,8-дитиолом-1,9*

Номер атома	Хим. элемент	Комплекс Co(II)			Комплекс Ni(II)			Комплекс Cu(II)		
		x	y	z	x	y	z	x	y	z
1	C	-280,5722	-104,4421	16,8172	-275,7675	-112,5426	-25,2824	-277,7091	-112,7961	-7,1990
2	S	-145,9722	-197,8306	84,1928	-137,0484	-214,4545	9,4417	-142,9593	-208,8219	53,3935
3	N	-144,7492	65,3416	-62,3712	-135,0713	66,3207	-50,9355	-140,7685	64,2331	-63,2104
4	N	150,7507	80,6122	2,4939	144,8738	80,3350	-14,2679	148,8053	83,9700	-3,8464
5	C	302,7372	-84,3587	-24,2011	296,1225	-85,8664	3,6296	301,6995	-82,9505	-3,0968
6	S	184,2184	-196,9134	-90,9493	167,9274	-199,6209	36,9377	183,0189	-205,0695	-44,7606
7	Co, Ni, Cu	10,5121	-65,4779	-16,4657	9,4371	-53,6939	-4,2763	11,2279	-59,3649	-15,8060
8	H	-140,3246	92,6450	-160,8848	-119,9272	92,8258	-148,9100	-128,2830	87,6341	-162,2011
9	C	-134,0078	195,6965	15,0026	-130,2656	195,7747	27,0075	-135,5655	196,0846	10,4154
10	C	132,5767	208,3805	-8,8943	128,8199	209,1547	-21,0762	129,4136	212,0226	-9,3356
11	C	-252,7859	287,0855	-20,6817	-253,8928	282,5917	-2,6060	-255,6827	284,1335	-28,9202
12	H	-244,6459	382,3680	32,7640	-241,1746	380,9590	44,0202	-248,6163	381,4233	20,9611
13	H	-255,2479	308,6800	-128,2415	-267,3925	297,4776	-110,3762	-258,2927	301,5955	-137,1911
14	H	-346,9955	239,2086	6,2387	-344,5982	236,5193	36,4180	-349,4043	236,3705	-0,3624
15	C	-134,2915	166,9408	165,7525	-123,7668	163,1964	176,7297	-137,5537	169,1637	161,3927
16	H	-133,7812	261,6012	220,8974	-131,8945	255,1933	235,6526	-141,0944	263,9143	216,2277
17	H	-224,0594	111,5089	194,1259	-206,8391	97,5325	204,1502	-225,9806	110,7270	188,0925
18	H	-47,0685	109,0138	197,1571	-30,3377	113,0429	203,1565	-49,0585	113,8845	194,0549
19	C	-4,8137	268,6846	-28,0077	-6,9078	273,8159	-21,3191	-7,6393	270,8278	-32,8540
20	H	-12,8702	295,3496	-134,8446	-26,0625	310,1643	-123,8572	-15,3009	294,5191	-140,4466
21	H	-5,1744	365,3541	23,9027	0,0555	365,1260	39,1450	-10,1464	368,5127	16,8291
22	C	248,9186	303,9325	-12,9427	246,5978	301,9409	-34,4929	244,5547	308,6660	-0,5079
23	H	300,1578	305,2377	84,0411	311,2298	295,0912	53,8115	291,5437	302,9790	98,4501
24	H	323,1221	270,7642	-86,2023	308,7590	273,4054	-119,9530	322,4852	282,0433	-72,6087
25	H	216,2471	405,4709	-36,9608	213,5254	405,5066	-46,4053	211,6342	411,4019	-18,2388
26	N	282,7357	39,9939	14,2238	278,4811	42,2011	-18,1002	280,4832	46,0740	12,9549
27	N	-277,5286	8,4638	-48,9150	-271,2116	14,9821	-50,2973	-273,9606	7,9981	-56,9434
28	N	-404,1726	-159,7316	38,5282	-397,5444	-174,9170	-29,2035	-399,8989	-173,8248	-1,8130
29	H	-406,5312	-258,2697	60,6767	-405,3727	-264,4375	16,8695	-408,8177	-257,9872	53,1040
30	N	430,0897	-131,6161	-15,0552	423,5451	-133,5782	1,0649	430,0897	-125,8616	11,0738
31	H	445,3232	-230,6302	-27,4081	440,7664	-226,9513	35,2972	447,1065	-225,1448	17,2721
32	N	533,6744	-62,6883	50,7646	536,9253	-50,3022	-4,1300	534,8440	-43,9832	57,2674
33	H	556,9338	18,5980	-6,4702	539,9656	-9,3515	-97,5919	554,4334	24,2508	-16,1267
34	H	495,0944	-24,2959	137,3276	520,3593	28,2879	59,1625	498,6675	10,7820	135,6665
35	N	-519,8133	-113,0109	-27,6393	-518,4998	-102,6947	-35,7500	-520,7207	-106,2382	-27,4333
36	H	-546,9409	-25,7482	17,7772	-508,9634	-20,0078	23,7100	-515,7496	-14,9558	18,4316
37	H	-492,4799	-86,1190	-122,4945	-526,5259	-66,5658	-130,8384	-522,9088	-85,5882	-127,3823

но заметное различие длин связей M—N и M—S даже в плоскостном ромбическом комплексе Ni(II) с 1,9-дигидразино-4,6,6-триметил-2,3,7,8-тетраазанонатриен-1,6,8-дитиолом-1,9, которое в квазитетраэдрических комплексах Co(II) и Cu(II) с этим же лигандом выражено в еще большей степени.

Авторы выражают глубокую признательность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку данного исследования (грант № 06-03-32003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mikhailov O.V., Kazymova M.A., Shumilova T.A., Solovieva S.E.* // *Trans. Metal Chem.* – 2003. – **28**, N 6. – P. 665 – 667.
2. *Mikhailov O.V., Kazymova M.A., Shumilova T.A. et al.* // *Ibid.* – 2005. – **30**, N 3. – P. 299 – 304.
3. *Мухайлов О.В.* Желатин-иммобилизованные металлокомплексы. Гл. 5. – М.: Научный Мир (Scientific World), 2004.
4. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**, N 7. – P. 1372.
5. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann Jr. R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng M.A., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe C., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* Gaussian-98. Gaussian Inc., Pittsburgh, 1998.
6. *Кукучкин Ю.Н.* Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1985. – С. 131.
7. *Pearson R.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1963. – **85**, N 22. – P. 3533.