

УДК 541.54

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНС- И ЦИС-ИЗОМЕРОВ БИС-ХЕЛАТНЫХ АЗОМЕТИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II), Pd(II), Pt(II) С КООРДИНАЦИОННЫМ УЗЛОМ MN_2Y_2 (Y = O, S, Se)**Н.Н. Харабаев¹, А.Г. Стариков^{1,2}, В.И. Минкин^{1,2}**¹НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: kharabayev@aaanet.ru²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

Статья поступила 21 мая 2015 г.

В рамках метода теории функционала плотности проведено моделирование экспериментально наблюдаемых стереоэффектов лигандного окружения в низкоспиновых бис-хелатах Ni(II), Pd(II), Pt(II) с ароматическими азометинами. Показано, что для комплексов с координационным узлом MN_2O_2 характерна *транс*-конфигурация, а в комплексах с узлом MN_2S_2 или MN_2Se_2 происходит стабилизация *цис*-конфигурации. Установлена связь между составом металлоциклов и их конформацией (величиной перегиба по линии донорных атомов), степенью стерических ограничений для *цис*-конфигурации за счет межлигандного взаимодействия заместителей R у атомов азота азометиновой группы и относительной устойчивостью *цис*- и *транс*-изомеров комплексов.

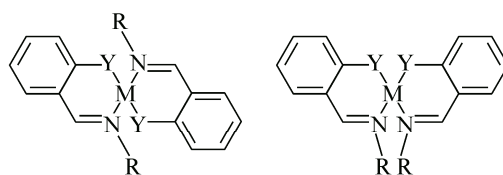
DOI: 10.15372/JSC20160302

Ключевые слова: квантовая химия, молекулярная структура, хелатные комплексы металлов, ароматические азометины.**ВВЕДЕНИЕ**

Изучению молекулярного строения и физико-химических свойств хелатных комплексов тетракоординированных переходных металлов с Шиффовыми основаниями (координационные узлы MN_2Y_2 (Y = O, S, Se)) посвящено большое число исследований (см. обзоры [1–5]), на основании которых установлено, что планарные комплексы d^8 -металлов (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) в зависимости от состава лигатирующих донорных атомов могут стабилизироваться в *транс*- или *цис*-конфигурациях. Рентгеноструктурные исследования последних лет [6–13], как и более ранние [1, 14–16], показали, что в отличие от O-содержащих азометиновых комплексов с координационным узлом NiN_2O_2 [1, 6, 7, 14], PdN_2O_2 [1, 7, 8] и PtN_2O_2 [9], для которых характерна *транс*-конфигурация, S- и Se-содержащим комплексам с координационными узлами NiN_2S_2 [1, 10, 15], NiN_2Se_2 [11], PdN_2S_2 [10, 16], PdN_2Se_2 [12], PtN_2S_2 [13], PtN_2Se_2 [12] свойственна *цис*-конфигурация. Накопленная обширная экспериментальная информация о факторах, определяющих молекулярное строение бис-хелатов d^8 -металлов (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) с координационными узлами MN_2Y_2 (Y = O, S, Se) пока не имеет достаточной теоретической интерпретации. Наиболее подробно методами квантовой химии эффекты лигандного окружения изучены в бис-хелатах Ni(II) с координационным узлом MN_2Y_2 (Y = O, S) [17].

Целью настоящей работы является теоретическое (с помощью квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности (DFT [18])) исследование влияния состава лигатирующих (донорных) атомов на относительную устойчивость *транс*- или *цис*-изомеров бис-

хелатов d^8 -металлов (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) на основе ароматических азометинов (**1**, координационные узлы MN_2Y_2 ($Y = O, S, Se$)).

**1a** (*транс*-изомер)**1b** (*цис*-изомер)

1 ($M = Ni(II), Pd(II), Pt(II)$; $Y = O, S, Se$; $R = H, Ph$).

Квантово-химические расчеты выполнены с помощью программы Gaussian03 [19] методом теории функционала плотности [18] с использованием гибридного функционала B3LYP [20, 21] в сочетании с базисом 6-311++G(d,p) для комплексов Ni(II) и базисом SDD для комплексов Pd(II) и Pt(II). Выбор расчетной схемы основан на результатах методических работ по применимости методов DFT при исследовании молекулярного строения [22–24], включая координационные соединения [24]. Изучение конфигурационных *транс*- и *цис*-изомеров бис-хелатов Ni(II), Pd(II), Pt(II) проведено путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур и с учетом того, что для плоской конфигурации основным является синглетное электронное состояние. Графические изображения молекулярных структур построены при помощи программы ChemCraft [25].

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ (РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ)

При исследовании зависимости относительной устойчивости *транс*- и *цис*-планарных изомеров азометиновых бис-хелатов **1** ($M = Ni(II), Pd(II), Pt(II)$; $Y = O, S, Se$) от состава координационного узла MN_2Y_2 были изучены комплексы, включающие при атоме азота фенильную группу ($R = Ph$) или атом водорода ($R = H$) по аналогии с проведенным ранее исследованием бис-хелатов Ni(II) с координационным узлом NiN_2Y_2 ($Y = O, S$) [17].

Как следует из приведенных в табл. 1 результатов расчетов относительных энергий изомеров азометиновых комплексов **1** с $R = H$, наиболее предпочтительными являются *транс*-изомеры, характеризующиеся плоским строением металлоциклов.

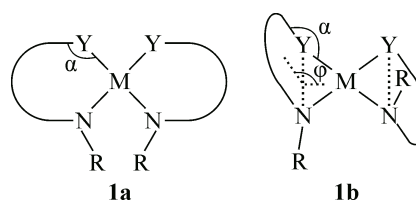
Т а б л и ц а 1

Расчитанные DFT-методом относительные энергии (ΔE , ккал/моль) и относительные энергии с учетом нулевых колебаний (ΔE_{ZPE} , ккал/моль) *транс*- и *цис*-изомеров комплексов **1** ($M = Ni(II), Pd(II), Pt(II)$)

O-содержащие комплексы 1 ($M = Ni(II), Pd(II), Pt(II)$)								S-содержащие комплексы 1 ($M = Ni(II), Pd(II), Pt(II)$)							
R	Изомер	Координационный узел						R	Изомер	Координационный узел					
		NiN ₂ O ₂		PdN ₂ O ₂		PtN ₂ O ₂				NiN ₂ S ₂		PdN ₂ S ₂		PtN ₂ S ₂	
		ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}			ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}
R = H	<i>Транс</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	R = H	<i>Транс</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	<i>Цис</i>	8,7	8,5	8,7	8,5	8,0	7,8		<i>Цис</i>	5,9	5,4	6,9	6,4	7,1	6,6
R = Ph	<i>Транс</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	R = Ph	<i>Транс</i>	0,7	0,7	0,1	0,2	0,0	0,0
	<i>Цис</i>	8,2	8,2	8,1	8,0	7,9	8,0		<i>Цис</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	0,9

Se-содержащие комплексы 1 ($M = Ni(II), Pd(II), Pt(II)$)															
R	Изомер	Координационный узел						R	Изомер	Координационный узел					
		NiN ₂ Se ₂		PdN ₂ Se ₂		PtN ₂ Se ₂				NiN ₂ Se ₂		PdN ₂ Se ₂		PtN ₂ Se ₂	
		ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}			ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}
R = H	<i>Транс</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	R = Ph	<i>Транс</i>	1,5	1,5	2,1	2,2	0,3	0,4
	<i>Цис</i>	3,4	2,9	4,2	3,7	4,9	4,3		<i>Цис</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Рис. 1. Взаимное расположение заместителей R у атомов азота азометиновой группы в *цис*-изомерах бис-хелатов **1** для плоских (а) и "сломанных" по линии атомов N—Y (б) металлоциклов



Замена атома водорода ($R = H$) на фенильную группу ($R = Ph$) у азометинового атома азота приводит к тому, что относительная устойчивость *транс*- и *цис*-конфигурационных изомеров становится зависимой от состава координационного узла MN_2Y_2 ($Y = O, S, Se$) бис-хелатов **1** (см. табл. 1). Так, согласно расчетам, для комплексов Ni(II), Pd(II), Pt(II) с координационным узлом MN_2O_2 *транс* энергетически заметно предпочтительнее *цис*-конфигурации, для комплексов с координационным узлом MN_2S_2 энергетическое различие между *транс*- и *цис*-конфигурациями существенно меньше, а в комплексах с координационным узлом MN_2Se_2 более устойчивой формой является *цис*-конфигурация (см. табл. 1).

Установленная зависимость относительной устойчивости *транс*- и *цис*-плоских изомеров комплексов d^8 -металлов (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) от состава координационного узла MN_2Y_2 ($Y = O, S, Se$) может быть интерпретирована, исходя из особенностей конформации O-, S- и Se-содержащих шестичленных металлоциклов, различающихся степенью перегиба (величиной угла φ) по линии донорных атомов N—Y (рис. 1, табл. 2), по аналогии с проведенным ранее исследованием азометиновых комплексов Ni(II) [17].

Уплотненные O-содержащие металлоциклы (см. табл. 2) обуславливают существенные стерические ограничения для *цис*-конфигурации координационного узла MN_2O_2 за счет межлигандного взаимодействия заместителей R у азометиновых атомов азота (см. рис. 1, а), что делает эту конфигурацию невыгодной и предопределяет полученное в DFT-расчетах энергетическое предпочтение *транс*-изомеров комплексов Ni(II), Pd(II), Pt(II) с узлом MN_2O_2 (см. табл. 1). Для S- и Se-содержащих металлоциклов (с арильным заместителем ($R = Ph$) у азометинового

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные DFT-методом геометрические параметры координационного узла MN_2Y_2 (длина связей M—N, M—Y и величина внутрициклического угла N—M—Y), величины валентного угла α у атома Y и угла φ перегиба металлоцикла по линии атомов N—Y в *транс*- и *цис*-изомерах комплексов **1** (M = Ni(II), Pd(II), Pt(II); Y = O, S, Se; R = Ph)

Y	Узел MN_2Y_2	Конфигурация	M—N, Å	M—Y, Å	N—M—Y, град.	$\alpha(Y)$, град.	$\varphi(N—Y)$, град.
Y = O	NiN ₂ O ₂	<i>Транс</i>	1,940	1,850	92,8	130,6	7,0
		<i>Цис</i>	1,934	1,868	92,0	127,1	22,0
	PdN ₂ O ₂	<i>Транс</i>	2,054	2,006	91,6	127,9	7,0
		<i>Цис</i>	2,057	2,015	89,9	124,9	24,0
	PtN ₂ O ₂	<i>Транс</i>	2,048	2,023	92,1	127,1	5,0
		<i>Цис</i>	2,050	2,031	90,2	124,9	22,0
Y = S	NiN ₂ S ₂	<i>Транс</i>	1,932	2,247	91,6	105,5	39,0
		<i>Цис</i>	1,969	2,205	92,3	105,4	38,0
	PdN ₂ S ₂	<i>Транс</i>	2,063	2,405	89,7	104,3	38,0
		<i>Цис</i>	2,107	2,360	90,0	103,5	39,0
	PtN ₂ S ₂	<i>Транс</i>	2,059	2,422	90,1	104,8	36,0
		<i>Цис</i>	2,094	2,381	90,3	103,8	38,0
Y = Se	NiN ₂ Se ₂	<i>Транс</i>	1,926	2,372	90,6	99,1	44,5
		<i>Цис</i>	1,979	2,317	91,8	100,4	41,0
	PdN ₂ Se ₂	<i>Транс</i>	2,061	2,506	89,2	99,2	42,5
		<i>Цис</i>	2,124	2,448	89,9	99,4	42,0
	PtN ₂ Se ₂	<i>Транс</i>	2,060	2,520	89,5	99,8	41,0
		<i>Цис</i>	2,111	2,467	90,2	99,7	41,0

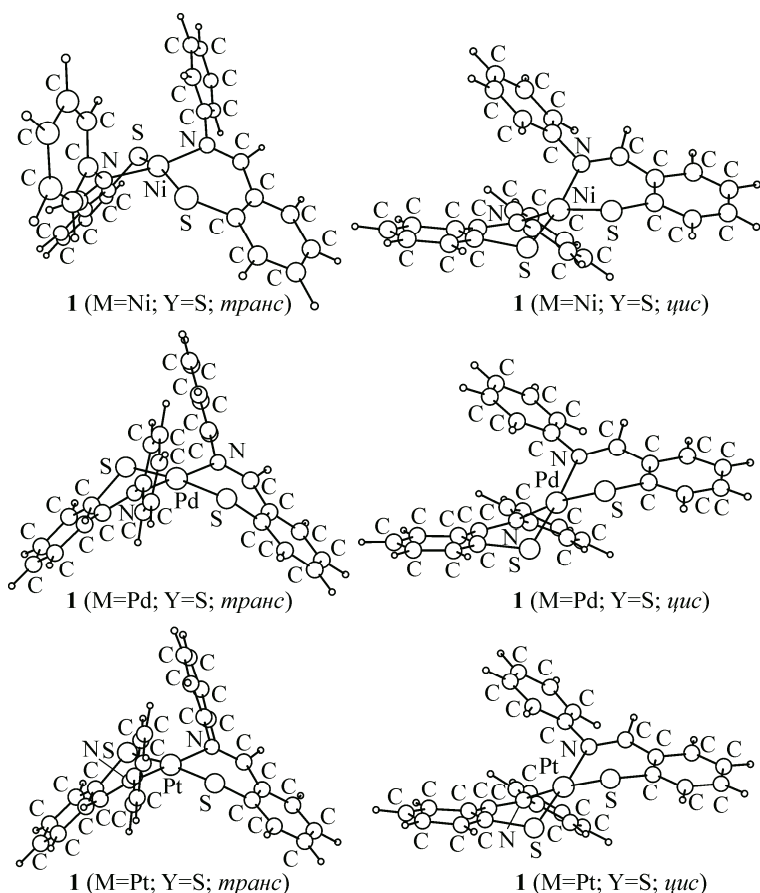


Рис. 2. Рассчитанные молекулярные структуры *транс*- и *цис*-изомеров комплексов **1** (M = Ni(II), Pd(II), Pt(II); Y = S; R = Ph)

атома азота) характерен значительный перегиб по линии донорных атомов N—S или N—Se, величина угла которого φ составляет около 40° (см. рис. 1, б, табл. 2). Такое искажение S- и Se-содержащих металлоциклов существенно разводит в пространстве заместители R в *цис*-конфигурации координационного узла MN_2Y_2 (Y = S, Se) (см. рис. 1, б), нивелируя энергетические различия между *цис*- и *транс*-изомерами комплексов, что проявляется в малых величинах ΔE ($\Delta E = |E(\text{транс}) - E(\text{цис})|$) относительных энергий (см. табл. 1).

На рис. 2 изображены рассчитанные молекулярные структуры *транс*- и *цис*-изомеров бис-хелатных комплексов Ni(II), Pd(II) и Pt(II) с ароматическими

азометинами (координационный узел MN_2S_2), на которых видны отмеченные выше существенные перегибы S-содержащих металлоциклов по линии атомов N—S. Комплексы с координационным узлом MN_2Se_2 имеют аналогичную геометрию, причем для *транс*-изомеров предпочтительна конформация *зонтик*, а для *цис*-изомеров — конформация *ступенька* (см. рис. 2). Числовые данные геометрических параметров координационных узлов MN_2Y_2 (Y = O, S, Se) для комплексов Ni(II), Pd(II), Pt(II) приведены в табл. 2.

Следует отметить, что в рассмотренных S- и Se-содержащих комплексах Ni(II), Pd(II) и Pt(II) на основе ароматических азометинных (R = Ph) величины угла перегиба металлоциклов по линии донорных атомов N—S или N—Se в *транс*- и *цис*-изомерах практически совпадают (см. табл. 2). Это свидетельствует о том, что природа такого перегиба S- и Se-содержащих шестизвенных металлоциклов не определяется стерическими межлигандными взаимодействиями (они существенно различаются для *транс*- и *цис*-изомеров при плоском строении металлоциклов), а связана, прежде всего, с составом металлоциклов. Наличие в составе металлоциклов донорных атомов серы или селена предопределяет малые по величине (около 105° для атома серы и 100° для атома селена, см. табл. 2) внутрициклические валентные углы $\alpha(S)$ и $\alpha(Se)$, реализация которых в планарных бис-хелатах Ni(II), Pd(II) и Pt(II) с шестизвенными металлоциклами требует, как отмечалось ранее [5], значительного перегиба этих циклов по линии донорных атомов N—S или N—Se (см. рис. 1, табл. 2). В O-содержащих металлоциклах величины внутрициклических валентных углов $\alpha(O)$ гораздо больше (около 130°), а величина угла перегиба φ по линии атомов N—O, соответственно, меньше (см. табл. 2), что обуславливает для *цис*-конфигурации существенные стерические ограничения за счет межлигандного взаимодействия заместителей R у атомов азота азометиновой группы (см. рис. 1, а) и делает эту конфигурацию невыгодной по сравнению с *транс*-конфигурацией комплексов Ni(II), Pd(II), Pt(II) с координационным узлом MN_2O_2 (см. табл. 1).

Полученная на основании DFT-расчетов зависимость относительной устойчивости *транс*- и *цис*-изомеров азометиновых бис-хелатов Ni(II), Pd(II), Pt(II) от состава координационного узла MN_2Y_2 ($Y = O, S, Se$) согласуется с данными рентгеноструктурного анализа комплексов, указывающими на *транс*-конфигурацию координационного узла MN_2O_2 [1, 6—9, 14] и *цис*-конфигурацию узлов MN_2S_2 [1, 10, 13, 15, 16] и MN_2Se_2 [11, 12]. Расчеты корректно воспроизводят экспериментально установленную конформацию *ступенька* для *цис*-изомеров S- и Se-содержащих комплексов Ni(II), Pd(II), Pt(II) со значительными перегибами металлоциклов по линии донорных атомов N—S или N—Se.

ВЫВОДЫ

Таким образом, на основании теоретического DFT-моделирования стереоэффектов лигандного окружения в планарных бис-хелатах d^8 -металлов (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) с ароматическими азометинами показано, что для комплексов с координационным узлом MN_2O_2 характерна *транс*-конфигурация, а замена атомов кислорода на атомы серы или селена (координационные узлы MN_2S_2 или MN_2Se_2) сопровождается стабилизацией *цис*-конфигурации. Этот результат находится в согласии с экспериментальными данными и показывает существование связи между составом координационного узла, составом и конформацией шестизвенных металлоциклов (величиной перегиба по линии донорных атомов), степенью стерических ограничений для *цис*-конфигурации за счет межлигандного взаимодействия заместителей R у атомов азота азометиновой группы и относительной устойчивостью *транс*- и *цис*-изомеров бис-хелатных комплексов Ni(II), Pd(II), Pt(II).

Работа выполнена в рамках базовой части внутреннего гранта ЮФУ, тема № 213.01-2014/005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I. // Coord. Chem. Rev. – 1993. – **126**, N 1-2. – P. 1 – 69.
2. Bourget-Merle L., Lappert M.F., Severn J.R. // Chem. Rev. – 2002. – **102**, N 9. – P. 3031 – 3066.
3. Коган В.А., Харабаев Н.Н., Осипов О.А., Кочин С.Г. // Журн. структур. химии. – 1981. – **22**, № 1. – С. 126 – 148.
4. Гарновский А.Д., Бурлов А.С., Васильченко И.С. и др. // Координац. химия. – 2010. – **36**, № 2. – С. 83 – 98.
5. Харабаев Н.Н. // Координац. химия. – 1991. – **17**, № 5. – С. 579 – 596.
6. Song X., Wang Z., Zhao J., Hor T.S.A. // Chem. Commun. – 2013. – **49**. – P. 4992 – 4994.
7. Chen L., Zhong Z., Chen C., He X., Chen Y. // J. Organomet. Chem. – 2014. – **752**. – P. 100 – 108.
8. Jevtic V.V., Pesic M., Radic S.P. et al. // J. Mol. Struct. – 2013. – **1040**. – P. 216 – 220.
9. Peterson A.E., Miller J.J., Miles B.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2014. – **415**. – P. 88 – 94.
10. Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. et al. // Polyhedron. – 2012. – **38**. – P. 15 – 25.
11. Bredenkamp A., Zeng X., Mohr F. // Polyhedron. – 2012. – **33**. – P. 107 – 113.
12. Dutta P.K., Panda S., Zade S.S. // Inorg. Chim. Acta. – 2014. – **411**. – P. 83 – 89.
13. Al-Jibori S.A., Dayaaf N.A., Mohammed M.Y. et al. // J. Chem. Cryst. – 2013. – **43**. – P. 365 – 372.
14. Lacroix P.G., Averseng F., Malfant I., Nakatani K. // Inorg. Chim. Acta. – 2004. – **357**. – P. 3825 – 3835.
15. Mistryukov A.E., Vasil'chenko I.S., Sergienko V.S. et al. // Mendeleev Commun. – 1992. – **2**, N 1. – P. 30 – 32.
16. Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. // Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online. – 2009. – **65**. – P. m1059.
17. Харабаев Н.Н., Стариков А.Г., Минкин В.И. // Докл. АН. – 2014. – **458**, № 5. – С. 555 – 558.
18. Parr R., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. – New York: Oxford University Press, 1989.
19. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 03, Revision E.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
20. Becke A.D. // Phys. Rev. – 1988. – **A38**. – P. 3098 – 3102.
21. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. – 1988. – **B37**. – P. 785 – 790.
22. Sousa S.F., Fernandes P.A., Ramos M.J. // J. Phys. Chem. A. – 2007. – **111**, N 42. – P. 10439 – 10452.
23. Burke K., Wagner L.O. // Int. J. Quantum Chem. – 2013. – **113**, N 2. – P. 96 – 101.
24. Tsipis A.C. // Coord. Chem. Rev. – 2014. – **272**. – P. 1 – 29.
25. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft. Version 1.6. URL: <http://www.chemcraftprog.com>