

УДК 541.40+541.621.3+547.556.3

Теоретические предпосылки изомерии металлохелатов MX_2Y_2 с азогруппой

В. А. Коган, И. Н. Щербаков

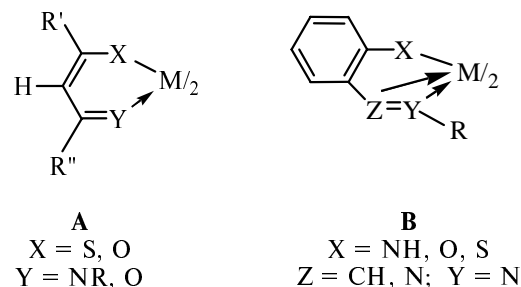
ВИКТОР АЛЕКСАНДРОВИЧ КОГАН — доктор химических наук, профессор Ростовского государственного университета (РГУ), заслуженный деятель науки РФ, лауреат Государственной премии СССР, премии им. Л. А. Чугаева РАН. Область научных интересов: химия неорганических и координационных соединений, взаимосвязь строения и физико-химических свойств.

ИГОРЬ НИКОЛАЕВИЧ ЩЕРБАКОВ — старший преподаватель РГУ. Область научных интересов: квантовая химия координационных соединений.

344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7, химический факультет РГУ, тел. (8632)-223-967, E-mail kogan@chimfak.rsu.ru

Изомерия металлохелатов с азо- и азометиновыми лигандами

В настоящее время оживился интерес к комплексным соединениям, способным к изомерным превращениям [1, 2]. Изомерия металлохелатов с азо- и азометиновыми лигандами типа А и В практически не изучалась до 70-х гг. Традиционно считалось, что комплексы с простыми бидентатными лигандами имеют плоское *транс*- или тетраэдрическое строение, в зависимости от заместителей в лигандах и природы металла [3]. Исключение составляли лишь металлохелаты, у которых структура лигандов определяет плоское *цис*-строение, например бис(салицилаль)этилендиаминаты металлов. Плоское *транс*-строение считалась наиболее стерически выгодной формой, что подтверждалось данными РСА как для азо- (тип В) ($Z = Y = \text{N}$, $X = \text{O}$, $M = \text{Ni}$, $R = \text{Ph}$) [4], так и для азометиновых (тип А и В) ($X = \text{O}$, $Y = \text{N}$, $Z = \text{CH}$) [3] металлохелатов.



Существование плоских *цис*-форм представлялось невозможным по стерическим соображениям. Возможно, по этой причине для хелатных комплексов MX_2Y_2 *цис-транс*-изомерия практически не изучалась, в то время как для нехелатов с тем же координационным узлом MX_2Y_2 она была исследована достаточно подробно. Даже поверхностный взгляд указывает на то, что для таких хелатов (рис. 1,а) *цис*-

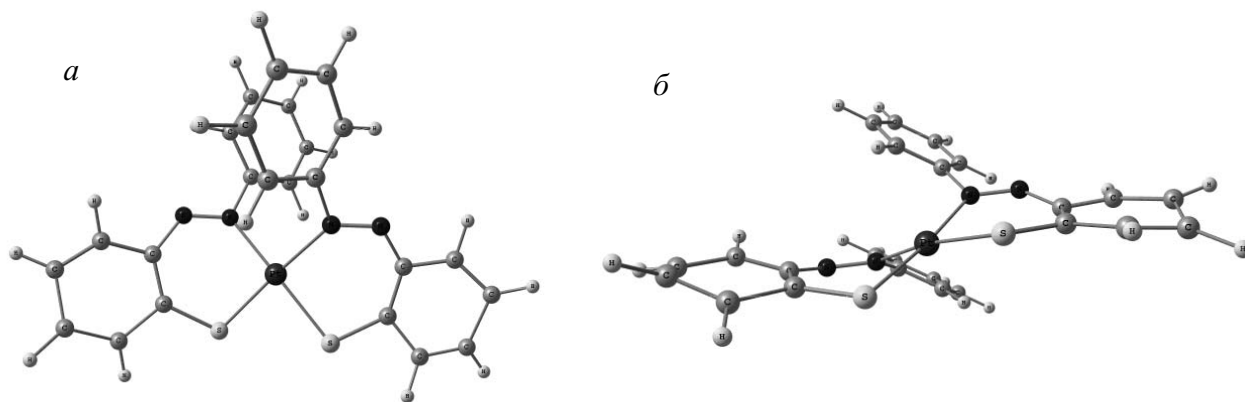


Рис. 1. *цис*-Структура хелата Ni^{II} с 2-меркаптоазобензолом, тип В ($X = \text{S}$, $Z = Y = \text{N}$, $M = \text{Ni}$, $R = \text{Ph}$)

а — вид сверху, впечатление полного наложения фенильных колец; б — вид сбоку, видна «ступенька» (перегиб по линии S—N), приводящая к ослаблению взаимодействия фенильных колец

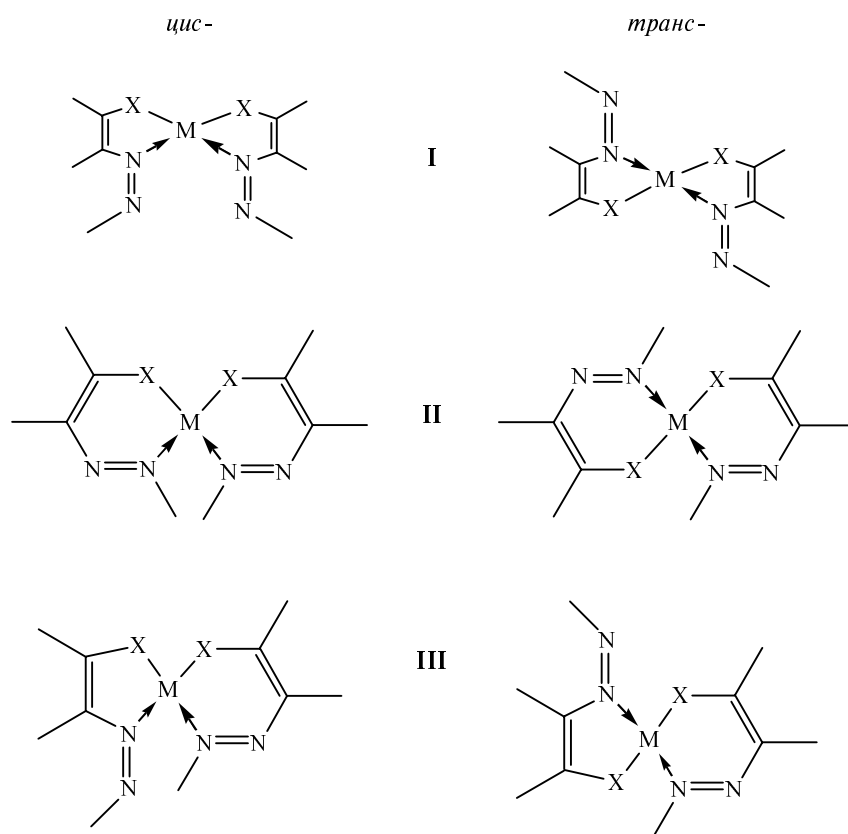
структуры будут жестко детерминироваться природой и стерическими факторами лигандного фрагмента, который соединяет донорные атомы X и Y, входящие в координационный узел.

Ситуация резко изменилась к концу 60-х и к началу 70-х гг., когда одна за другой появились работы [см. 5, 6], в которых были обнаружены плоские *цис*-структуры комплексов с координационными узлами MS_2O_2 (A) и MS_2N_2 (A и B) для различных типов металлохелатов. Для комплексов с азо- и азометиновыми лигандами эти разрозненные данные нашли общее объяснение лишь после того, как было проведено непосредственное прямое экспериментальное сопоставление одинаковых металлохелатов в систематических рядах с одним и тем же металлом с азолигандами типа B ($Z = Y = N$, $M = Ni$, $R = Ph$, $X = O, S, NH$), отличающихся лишь ближайшим окружением: NiN_2O_2 , NiN_2S_2 , NiN_4 [5, 6]. Стало очевидно, что именно введение серы в координационный узел металла привело к образованию, на первый взгляд, стерически невыгодной, напряженной *цис*-структуры, в отличие от *транс*-структур O- и N-содержащих комплексов. Существование такой структуры объяснялось электронной стабилизацией ее вследствие π -акцепторного *транс*-влияния серы через металл и образованием замкнутой системы сопряжения в виде «восьмерки» [5–7] или следствием так называемого S–S-взаимодействия [8]. В последнее время появились и другие объяснения существования *цис*-структур металлохелатов типа B [9, 10].

Экспериментально обнаружили, что стерическая напряженность в *цис*-структурах снимается двумя путями: 1) образованием «ступеньки» — перелома хелатного цикла по линии X–Y (при сохранении плоского координационного узла (рис. 1, б), уменьшающим взаимодействие между фенильными ядрами лигандов, и 2) увеличением радиуса металла-комплексообразователя. При этом у азохелатов может происходить перекоординация с одного азота на другой с образованием, наряду с шестичленными, и пятичленными хелатными циклами, а также пятичленных и шестичленных одновременно в одной молекуле, что было установлено методом РСА [6, 8, 11]. Такого типа *цис*-изомеры характерны только для металлохелатов с азогруппой типа B ($Z = Y = N$). Это связано с амбидентным характером азогруппы, поскольку донорные способности обоих азотов, как показано в работе [12], близки. Вследствие этого у данного типа металлохелатов B ($Z = Y = N$) возможна реализация наибольшего числа изомеров.

Результаты этих работ оказались весьма продуктивными для прогнозирования и объяснения образования плоского *цис*-, *транс*- или тетраэдрического строения металлохелатов MX_2Y_2 [13]. Дальнейшие

развития работ привели к неожиданному результату: оказалось, что *цис*-структуры могут образовываться не только у сера- или селенсодержащих, но и у кислородсодержащих металлохелатов — тип B ($Z = Y = N$, $X = O$, $R = Ph$, $M = Pt$) [14, 15]. Эти результаты послужили импульсом для поиска *цис*-*транс*-изомерии в ряду металлохелатов MX_2Y_2 .



Вместе с тем вопрос о *цис*-*транс*-изомерии хелатов типа A и B, сам факт такой изомерии, зависимость ее от природы металла и лиганда и до настоящего времени не имеют своего объяснения.

Особый интерес представляют изомерные превращения металлохелатов с азолигандами, так как у этих соединений наряду с многообразием изомерных форм осуществляется новый тип изомерии, так называемая *аллоциклогональная* изомерия [15], при которой изменение диэдрального угла должно приводить к изменению звенности хелатного цикла. Впервые предположение о наличии такого типа изомерии было выдвинуто в [6] при обсуждении строения псевдотетраэдрического комплекса никеля.

В связи с этим было предпринято теоретическое исследование электронного строения и относительной устойчивости различных изомеров азохелатов. При этих расчетах подбор моделей позволяет свести к минимуму стерическое взаимодействие двух лигандов в одной молекуле и оценить электронные эффекты, сопровождающие образование того или иного изомера, в чистом виде.

Теоретическое исследование различных изомерных форм металлохелатов с азолигандами

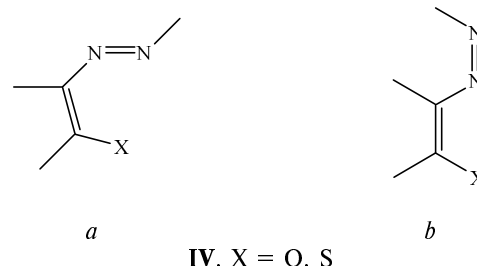
Для осмысления накопленного экспериментального материала и предложенных разнообразных толкований причин устойчивости того или иного изомера, в зависимости от природы центрального иона и особенностей строения лигандных остатков, требуется проведение детальных высокоточных квантовохимических расчетов электронной и пространственной структуры модельных комплексов. Отсутствие надежных полуэмпирических квантовохимических методов для расчета электронной структуры соединений переходных элементов, а также требуемая высокая надежность полученных результатов обуславливают необходимость использования *ab initio* (неэмпирических) расчетных методов.

Квантовохимические расчеты электронного строения модельных комплексов переходных металлов проводились с использованием пакета программ GAMESS [16]. Версия этой программы для операционной системы Microsoft Windows была создана и свободно распространяется для некоммерческого использования А.А. Грановским (МГУ).

Расчет электронного строения проводился в приближении ОХФ ССП МО ЛКАО. Рассчитанные структуры предварительно оптимизировали по всем естественным координатам. Использовался базис атомных орбиталей, предложенный Стивенсом, Бешем и Краусом [17].

Несмотря на современный бурный прогресс вычислительных аппаратных и программных средств, неэмпирические методы расчета за разумное время позволяют получать результаты для молекулярных систем лишь малого или среднего размера. Поэтому в качестве лигандов в данной работе для ускорения вычислительной части проводимых исследований ис-

пользовали «усеченные» модельные хелатирующие соединения, сохраняющие основные функциональные признаки ароматических производных азосоединений (IV, *a* — для шестичленного, *b* — для пятичленного циклов).



Усеченный характер данных лигандов способствует снятию стерических напряжений в *цис*-структуре комплексного соединения, вызываемых объемными заместителями при азоте азогруппы, чем достигается нивелирование этого рода взаимодействий при оценке относительной устойчивости пространственных изомеров, и можно рассматривать лишь электронный эффект в реализации *цис*- или *транс*-структур, 5- или 6-членных хелатных циклов указанного типа.

Образование хелатного цикла происходит при донировании электронной плотности с верхней занятой МО (ВЗМО) лиганда на нижнюю свободную (НСМО) центрального атома металла. Для этого необходимы два условия: наличие соответствующих вакантных АО у атома металла, отрицательный заряд и пучность волновой функции на соответствующих донорных атомах у аниона лиганда. Рассчитанное зарядовое распределение и форма граничных орбиталей лигандов в двух конформациях, соответствующих структуре лиганда в 5- или 6-звенно координированной форме приведены на рис. 2.

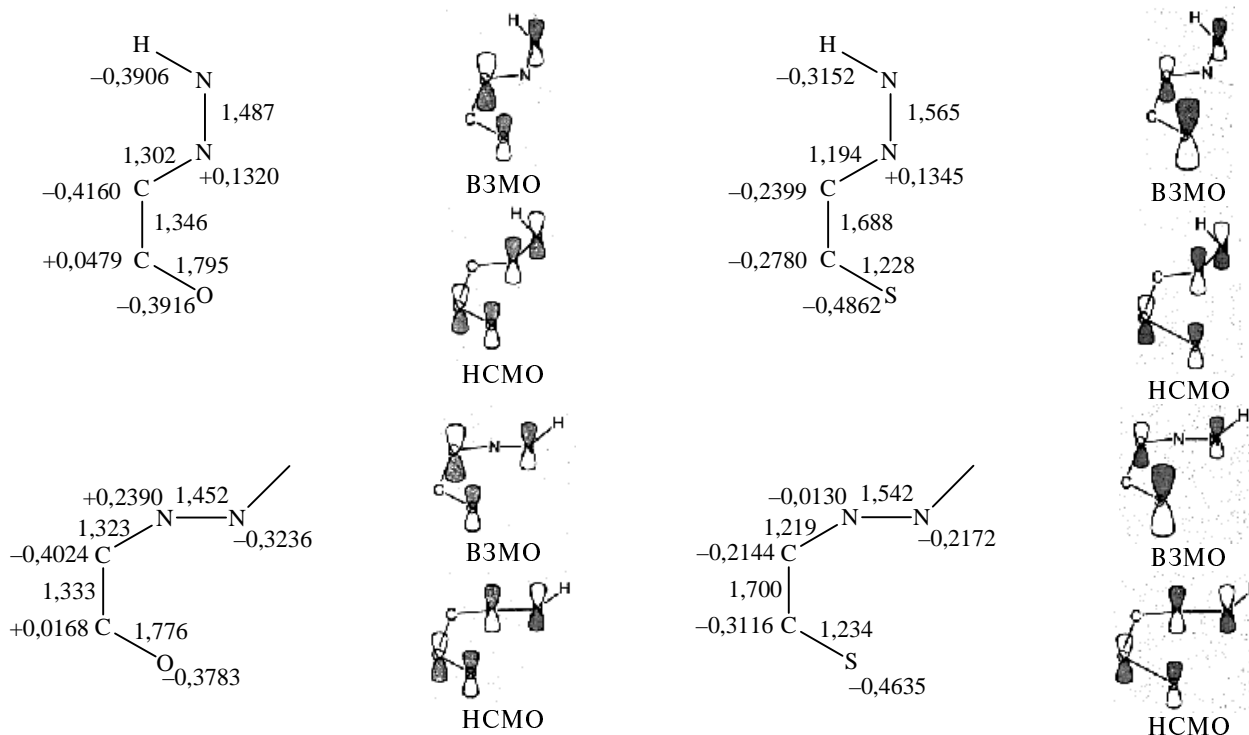


Рис. 2. Форма граничных орбиталей и распределение электронной плотности в депротонированных формах лигандов. Над связями приведены их порядки по Малликену, рядом с атомами — заряды

Граничные орбитали анионов относятся к π -типу и включают p -орбитали атомов хелатного цикла, перпендикулярные плоскости комплекса. Ненулевой вклад в ВЗМО анионов вносят атомы X, связанный с ним атом углерода, концевой атом азота азогруппы; вклад другого атома азота в данную орбиталь равен нулю при любой конформации аниона, независимо от природы X. Замена $X = O$ на $X = S$ приводит к возрастанию вклада p_z -орбитали атома X, не изменяя принципиально форму орбитали. Заряд на неконцевом атоме азота азогруппы остается положительным независимо от варьирования X и конформации лиганда, что, очевидно, должно приводить к снижению относительной устойчивости хелатов с 5-членным циклом.

Однако в соответствии с теорией кристаллического поля низшей свободной орбиталью (НСМО) двухзарядного катиона металла с электронной конфигурацией d^8 в плоско-квадратном лигандном окружении должна являться $d_{x^2-y^2}$ -атомная орбиталь, лежащая в плоскости координационного узла. Таким образом, перенос электронной плотности от аниона к иону металла происходит не с ВЗМО, а с другой орбитали, которая должна относиться к σ -типу (лежать в плоскости координационного цикла), расположенной ниже по энергии. Анализ формы других занятых МО анионов показал, что такая орбиталь является во всех четырех случаях предвнешней (рис. 3).

Как видно, в конформации, соответствующей образованию пятичленного хелатного цикла, для серосодержащего лиганда отсутствует вклад АО атома азота азогруппы, но велик вклад АО атома серы, а для кислородсодержащего лиганда — невелик вклад АО кислорода, зато вклад АО атома азота довольно существен.

В конформации анионов, соответствующей шестичленной координации лиганда, в случае $X = O$ вклады АО донорного атома азота и кислорода примерно равны, в случае же $X = S$ вклад АО серы превалирует, но и заметен вклад АО донорного азота.

Произведенные расчеты позволяют сформулировать следующие предположения.

1. При образовании пятичленного хелатного цикла следует ожидать ослабления связи $M-N$ (при прочной связи $M-S$) в случае серосодержащего лиганда и ослабленной связи $M-O$ (при прочной связи $M-N$) в случае $X = O$.

2. Предпочтительней будет координация в шестичленной форме, так как в образовании связи будут одновременно участвовать оба донорных атома (N и X). Электронное распределение в шестичленных хелатных циклах будет более равномерным, делокализованным.

3. Разница в устойчивости комплексов с 5- и 6-членными хелатными циклами будет больше при $X = O$, поскольку более кардинально изменяется

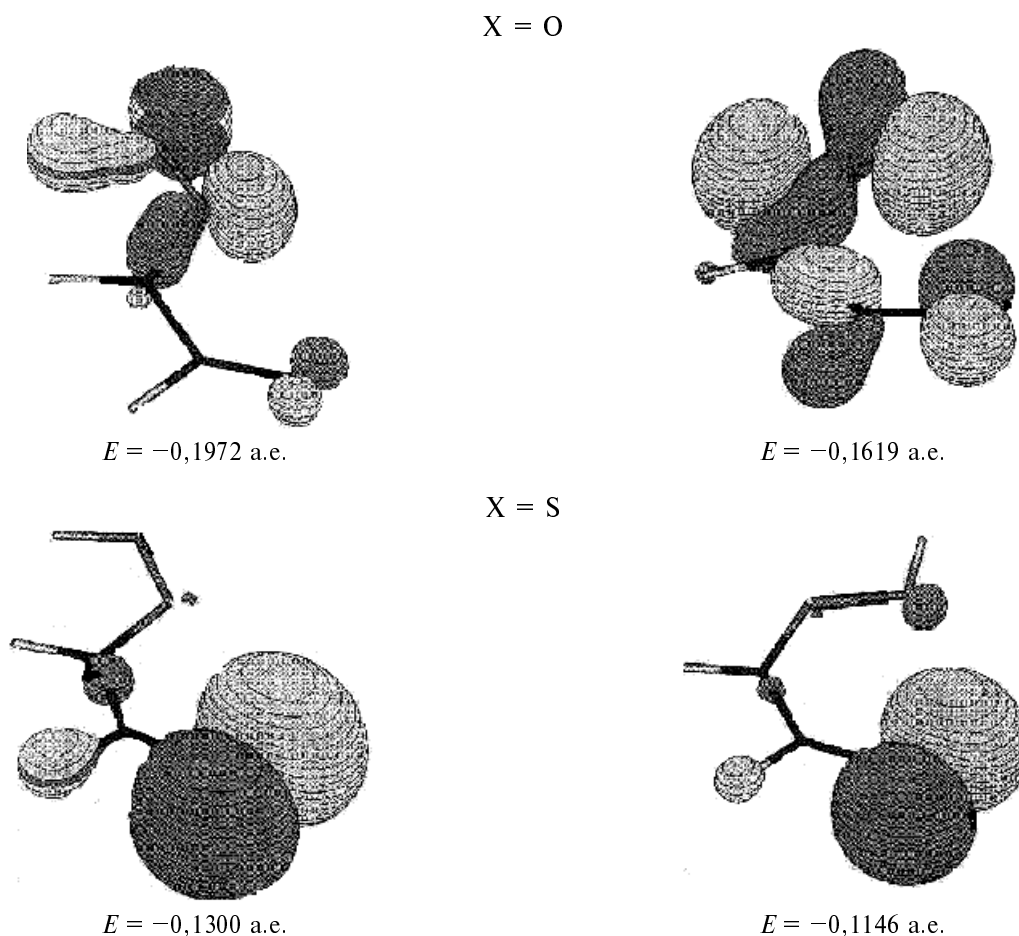
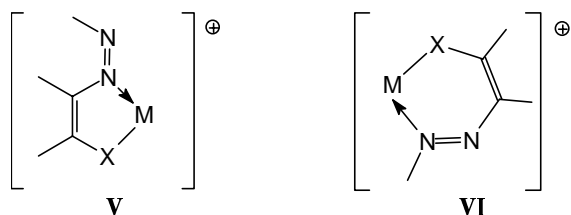


Рис. 3. Форма и энергия предвнешних σ -орбиталей, участвующих в образовании комплекса

структура участвующей в образовании связи σ -МО, чем при $X = S$.

Для проверки данных предположений был произведен расчет электронного строения катионов монохелатов состава ML^+ (V, VI).



Параметры электронного и пространственного строения приведены в табл. 1, а энергии в табл. 2.

Независимо от природы металла и донорного атома X предпочтительнее образование шестичленного хелатного узла. Сравнение длин и порядков связи металла с ближайшими донорными атомами (см. табл. 1) выявляет существенное упрочнение связи M—N и некоторое разрыхление связи M—X при переходе от 5-к 6-членным хелатам, что прямо подтверждает сделанные на основе результатов расчетов лиганд-анионов выводы. Важно заметить, что при переходе от хелатов с пятичленными циклами к хелатам с шестичленными происходит выравнивание порядков связи в хелатном цикле. Причиной такого усреднения связей M—X и M—N является увеличение делокализации электронной плотности в шестичленных кольцах, что приводит к большей стабильности и прочности шестичленных колец и металлохелатов с шестичленными циклами в целом (см. табл. 1).

Интересной особенностью зарядового распределения в серосодержащем лиганде является положительный заряд на атоме серы и пониженный (по сравнению с $X = O$) заряд на атоме металла. Очевидно, это связано с большей поляризуемостью атома серы и, как следствие, с образованием более ковалентной связи металл—S (порядок связи M—S более единицы для всех комплексов).

Сравнение относительных энергий пяти- и шестичленных металлохелатов в зависимости от природы металла-комплексобразователя и атома X показывает, что дестабилизация пятичленных циклов закономерно убывает при переходе от Ni к Pd и Pt и при переходе от кислород- к серосодержащему лиганду. Более выраженные изменения наблюдаются при варьировании природы атома X в лиганде.

Следующим шагом в выяснении факторов, определяющих структуру металлохелатов Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} с азолигандами стал квантовохимический расчет электронного строения *цис*-, *транс*- изомеров 5-ти (I), 6-ти (II) и смешанных 5,6-членных (III) бисхелатов этих металлов. Параметры электронного распределения и пространственного строения указанных металлохелатов приведены в табл. 3–5, а расчетные полные энергии и их соотношения для различных изомеров — в табл. 6, 7.

Все комплексы представляют собой плоские молекулы, независимо от природы металла. Попытка оптимизации геометрии комплексов никеля в тетраэдрической форме показала, что данные структуры не отвечают минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ): результатом оптимизации был один из вариантов плоской структуры (*цис*- или *транс*-).

Таблица 1

Характеристики электронного и пространственного строения монохелатов типа V, VI с пяти- и шестичленными хелатными циклами

Структура	X	M	Заряды на атомах по Малликену			Порядок (P) и длина (r) связи, Å			
			M	X	N _{коорд}	P(M—X)	r(M—X)	P(M—N)	r(M—N)
V	O	Ni	+1,0359	-0,5061	-0,2493	0,926	1,747	0,444	1,973
VI	O	Ni	+1,1070	-0,4848	-0,4528	0,644	1,776	0,698	1,849
V	S	Ni	+0,5803	+0,3030	-0,2714	1,229	2,228	0,413	1,943
VI	S	Ni	+0,6448	+0,3000	-0,4680	1,137	2,240	0,619	1,844
V	O	Pd	+0,9662	-0,4564	-0,2410	0,895	1,879	0,402	2,105
VI	O	Pd	+1,0058	-0,4246	-0,4283	0,498	1,985	0,722	1,930
V	S	Pd	+0,4744	+0,3702	-0,2441	1,030	2,297	0,332	2,096
VI	S	Pd	+0,5130	+0,3454	-0,3994	1,037	2,305	0,517	1,978
V	O	Pt	+0,8535	-0,4207	-0,2083	0,881	1,951	0,712	1,995
VI	O	Pt	+0,8770	-0,4045	-0,3801	0,690	1,957	0,810	1,961
V	S	Pt	+0,4512	+0,3565	-0,2170	1,078	2,329	0,648	1,991
VI	S	Pt	+0,4198	+0,3684	-0,3590	1,085	2,306	0,722	1,963

Таблица 2

Полная энергия (а. е.) пяти- и шестичленных монохелатов типа V, VI и разность $\Delta E = E_{VI} - E_V$ (ккал/моль)

M	X = O			X = S		
	V	VI	ΔE	V	VI	ΔE
Ni	-215,733861	-215,775001	-25,79	-209,983127	-210,008112	-15,67
Pd	-173,745797	-173,779194	-20,94	-168,021915	-168,036498	-9,14
Pt	-166,138938	-166,164981	-16,33	-160,421549	-160,431804	-6,43

Таблица 3

Характеристики электронного и пространственного строения бисхелатов типа MX_2Y_2 с пятичленными циклами (I)

Изомер	X	M	Заряды на атомах по Малликену			Порядок (P) и длина (r) связи, Å			
			M	X	N _{коорд}	P(M-X)	r(M-X)	P(M-N)	r(M-N)
цис	O	Ni	+0,7534	-0,4376	-0,2112	0,623	1,8898	0,289	2,0391
транс	O	Ni	+0,7347	-0,4400	-0,2160	0,643	1,8820	0,272	2,0218
цис	S	Ni	+0,3301	+0,0679	-0,2188	0,953	2,3473	0,186	2,0835
транс	S	Ni	+0,2911	+0,0549	-0,1953	0,950	2,3586	0,227	2,0317
цис	O	Pd	+0,7855	-0,4623	-0,2197	0,508	2,0284	0,270	2,1154
транс	O	Pd	+0,7852	-0,4742	-0,2243	0,549	2,0295	0,288	2,1040
цис	S	Pd	+0,1656	+0,1486	-0,2111	0,964	2,3968	0,116	2,1699
транс	S	Pd	+0,2371	+0,0818	-0,2180	0,872	2,4393	0,225	2,0999
цис	O	Pt	+0,3959	-0,4572	-0,2098	0,643	2,0406	0,455	2,0824
транс	O	Pt	+0,3819	-0,4608	-0,2050	0,621	2,0467	0,484	2,0718
цис	S	Pt	-0,1587	+0,2043	-0,2117	1,048	2,3869	0,270	2,1385
транс	S	Pt	-0,1508	+0,1480	-0,1844	0,924	2,4276	0,422	2,0744

Таблица 4

Характеристики электронного и пространственного строения бисхелатов типа MX_2Y_2 с шестичленными циклами (II)

Изомер	X	M	Заряды на атомах по Малликену			Порядок (P) и длина (r) связи, Å			
			M	X	N _{коорд}	P(M-X)	r(M-X)	P(M-N)	r(M-N)
цис	O	Ni	+0,8479	-0,4218	-0,4760	0,397	1,8979	0,495	1,9397
транс	O	Ni	+0,7826	-0,4639	-0,4490	0,467	1,8855	0,474	1,9335
цис	S	Ni	+0,3163	+0,1034	-0,4405	0,876	2,3459	0,347	1,9650
транс	S	Ni	+0,3028	+0,0104	-0,4108	0,847	2,3440	0,397	1,9596
цис	O	Pd	+0,8202	-0,4501	-0,4292	0,345	2,0473	0,489	2,0341
транс	O	Pd	+0,899	-0,4785	-0,4366	0,407	2,0273	0,447	2,0392
цис	S	Pd	+0,523	+0,1777	-0,4100	0,908	2,4020	0,265	2,0746
транс	S	Pd	+0,943	+0,0553	-0,3937	0,820	2,4178	0,357	2,0535
цис	O	Pt	+0,703	-0,4070	-0,3905	0,468	2,0520	0,633	2,0235
транс	O	Pt	+0,112	-0,4583	-0,3637	0,529	2,0294	0,612	2,0313
цис	S	Pt	-0,499	+0,2233	-0,3459	0,992	2,3883	0,435	2,0602
транс	S	Pt	-0,401	+0,1169	-0,3101	0,889	2,4018	0,543	2,0427

Таблица 5

Характеристики электронного и пространственного строения бисхелатов типа MX_2Y_2 смешанного типа (III).

Для каждого комплекса приведены характеристики лигандов, координированных с образованием пяти- и шестичленного циклов

Изомер	X	M	Звеп- ность цикла	Заряды по Малликену			Порядок (P) и длина (r) связи, Å			
				M	X	N _{коорд}	P(M-X)	r(M-X)	P(M-N)	r(M-N)
цис	O	Ni	5	+0,7682	-0,4358	-0,1701	0,409	1,9141	0,538	2,0184
			6		-0,4294	-0,4639	0,471	1,8791	0,305	1,9193
транс	O	Ni	5	+0,7571	-0,4659	-0,2126	0,481	1,8957	0,516	2,0304
			6		-0,4327	-0,4472	0,625	1,8697	0,241	1,9198
цис	S	Ni	5	+0,2923	+0,0652	-0,1662	0,926	2,3632	0,388	2,0711
			6		+0,1117	-0,4432	0,911	2,3216	0,183	1,9409
транс	S	Ni	5	+0,3041	-0,0301	-0,2007	0,918	2,3726	0,418	2,0440
			6		+0,0958	-0,4153	0,877	2,4308	0,208	1,9455
цис	O	Pd	5	+0,7803	-0,4601	-0,1808	0,409	2,0704	0,510	2,0867
			6		-0,4399	-0,4346	0,471	2,0267	0,324	2,0151
транс	O	Pd	5	+0,7956	-0,5020	-0,2260	0,401	2,0332	0,507	2,1236
			6		-0,4426	-0,4322	0,547	2,0249	0,232	2,0173
цис	S	Pd	5	+0,1393	+0,1309	-0,1669	0,958	2,4276	0,294	2,1401
			6		+0,1827	-0,4030	0,907	2,3761	0,150	2,0561
транс	S	Pd	5	+0,2244	+0,0186	-0,2245	0,858	2,4485	0,391	2,1181
			6		+0,1230	-0,3929	0,838	2,4159	0,181	2,0351
цис	O	Pt	5	+0,4209	-0,4435	-0,1706	0,525	2,0784	0,643	2,0531
			6		-0,4280	-0,3793	0,561	2,0285	0,512	2,0130
транс	O	Pt	5	+0,4177	-0,4850	-0,1975	0,510	2,0425	0,639	2,0891
			6		-0,4245	-0,3760	0,629	2,0310	0,442	2,0137
цис	S	Pt	5	-0,1748	+0,1837	-0,1632	1,042	2,4147	0,462	2,1106
			6		+0,2334	-0,3419	0,991	2,3620	0,315	2,0471
транс	S	Pt	5	-0,1372	+0,0906	-0,1782	0,926	2,4327	0,555	2,0923
			6		+0,1809	-0,3167	0,903	2,3998	0,403	2,0263

Таблица 6

Разность полных энергий *цис*- и *транс*-изомеров комплексов типа I-III

M	X	$\Delta E = E_{\text{цис}} - E_{\text{транс}}, \text{ ккал/моль}$		
		I (пятичленный цикл)	II (шестичленный цикл)	III (смешанные циклы)
Ni	O	4,10	5,83	0,15
	S	8,13	5,55	-1,11
Pd	O	1,71	3,73	-0,84
	S	2,25	4,91	-2,42
Pt	O	1,27	3,89	-1,45
	S	4,33	5,55	-1,82

Таблица 7

Относительная дестабилизация изомерных структур, образованных одинаковыми металлом и лигандом, по отношению к самому устойчивому металлохелату данной группы

M	X	Соединение	Изомер	$E, \text{ ккал/моль}$	$\Delta E, \text{ ккал/моль}$	$\mu, \text{ Д}$
Ni	O	I	<i>цис</i>	-263,645496	43,68	3,00
Ni	O	I	<i>транс</i>	-263,652035	39,58	0
Ni	O	II	<i>цис</i>	-263,705815	5,83	0,11
Ni	O	II	<i>транс</i>	-263,715103	0	0
Ni	O	III	<i>цис</i>	-263,684790	19,02	2,84
Ni	O	III	<i>транс</i>	-263,685026	18,87	2,72
Pd	O	I	<i>цис</i>	-221,6337341	37,29	3,18
Pd	O	I	<i>транс</i>	-221,636462	35,59	0
Pd	O	II	<i>цис</i>	-221,687243	3,73	0,38
Pd	O	II	<i>транс</i>	-221,693171	0	0
Pd	O	III	<i>цис</i>	-221,667748	15,95	2,85
Pd	O	III	<i>транс</i>	-221,666412	16,79	2,44
Pt	O	I	<i>цис</i>	-214,045996	37,32	3,43
Pt	O	I	<i>транс</i>	-214,048022	36,05	0
Pt	O	II	<i>цис</i>	-214,099267	3,89	0,67
Pt	O	II	<i>транс</i>	-214,105472	0	0
Pt	O	III	<i>цис</i>	-214,080566	15,63	3,09
Pt	O	III	<i>транс</i>	-214,078250	17,08	2,55
Ni	S	I	<i>цис</i>	-252,132126	29,47	7,01
Ni	S	I	<i>транс</i>	-252,145088	21,34	0
Ni	S	II	<i>цис</i>	-252,170242	5,55	3,04
Ni	S	II	<i>транс</i>	-252,179092	0	0
Ni	S	III	<i>цис</i>	-252,163959	9,50	5,58
Ni	S	III	<i>транс</i>	-252,162185	10,61	3,13
Pd	S	I	<i>цис</i>	-210,155636	21,51	6,08
Pd	S	I	<i>транс</i>	-210,159223	19,26	0
Pd	S	II	<i>цис</i>	-210,182091	4,91	3,23
Pd	S	II	<i>транс</i>	-210,189917	0	0
Pd	S	III	<i>цис</i>	-210,178910	6,91	5,39
Pd	S	III	<i>транс</i>	-210,175060	9,32	2,83
Pt	S	I	<i>цис</i>	-202,571808	24,11	6,14
Pt	S	I	<i>транс</i>	-202,578703	19,78	0
Pt	S	II	<i>цис</i>	-202,601384	5,55	3,14
Pt	S	II	<i>транс</i>	-202,610223	0	0
Pt	S	III	<i>цис</i>	-202,597924	7,72	5,33
Pt	S	III	<i>транс</i>	-202,595030	9,53	2,91

Тетраэдрические формы являются, таким образом, переходными состояниями процесса перекоординации лиганда.

В бисхелатах в основном сохраняются закономерности электронного распределения, отмеченные для соответствующих монохелатов. Из появившихся после координации второго лиганда особенностей следует отметить прежде всего следующие.

1. Длина связи M—S уменьшается при переходе от *транс*- к *цис*-изомеру (как при пяти, так и при шестичленном цикле), соответственно порядок данной связи возрастает. У кислородсодержащего лиганда наблюдается обратная зависимость. Это косвенно свидетельствует о *цис*-ориентирующей способности донорного атома серы.

2. Анализ формы орбиталей в зависимости от природы атома X показывает, что в граничную лигандную σ -орбиталь, главным образом участвующую в образовании координационной связи, преимущественный вклад вносит менее электроотрицательный атом из пары донорных атомов лиганда — X и N азогруппы. Из рис. 3 видно, что для X = O это донорный атом азота, для серосодержащего лиганда — атом серы. Это упрочняет связь «металл—менее электроотрицательный атом» в *цис*-изомерах комплексных соединений и разрыхляет ее в *транс*-структурах.

3. В *цис*-комплексах отсутствует какое бы то ни было взаимодействие между атомами серы лигандов; порядок связи между атомами серы является очень маленьким отрицательным числом, что указывает на очень малое разрыхляющее взаимодействие.

Сопоставление значений полной энергии модельных металлохелатов доказывает, что в отсутствие стерических препятствий предпочтительнее *транс*-структура и шестичленный координационный узел (табл. 7), независимо от природы металла и лиганда. Но различие полных энергий *цис*- и *транс*-изомеров с заданным способом координации лиганда (см. табл. 6) не является радикально большим, не выходя для большинства комплексов за пределы менее 6 ккал/моль. Данная разница в условиях проведения реальной химической реакции вполне может компенсироваться внешними факторами, в частности, влиянием растворителя. Таким образом можно ожидать, что в реакционной смеси должны присутствовать одновременно несколько изомеров и путем варьирования условий синтеза (например, замена растворителя), возможность выделения этих изомеров вполне вероятна.

В связи с этим интересно проследить закономерности изменения дипольных моментов изомерных комплексов (рассчитанные дипольные моменты μ модельных хелатов приведены в табл. 7).

Из этих данных можно сделать следующие выводы.

1. Полярность *цис*- и *транс*-структур существенно различаются. *транс*-Структуры из-за близкого к центрально-симметричному строению хелатного узла имеют практически нулевой дипольный момент (векторы поляризации металл—лиганд направлены практически противоположно и равны между собой). В *цис*-комплексах векторы поляризации складываются,

приводя к довольно существенному дипольному моменту последних.

2. При прочих одинаковых условиях (ион металла, способ координации) введение в качестве донорного атома серы резко увеличивает дипольный момент.

3. Дипольный момент комплексов с пятичленными хелатными циклами существенно выше, чем с шестичленными.

4. Как *цис*-, так и *транс*-формы комплексов со смешанной координацией лигандов имеют ненулевой и довольно большой дипольный момент. Таким образом, используемая многими авторами аргументация о переходе из *транс*- в *цис*-форму на основании уменьшения дипольного момента может оказаться неверной, поскольку такое же уменьшение возможно и за счет изомерии хелатного цикла.

В случае смешанно-координированных лигандов преобладание *цис*- структур реализуется для всех сочетаний лигандов и металлов, кроме никелевого с X = O; наибольшая стабилизация характерна для Pd-комплекса (кстати, один из известных *цис*-комплексов палладия с тиопроизводными азосоединений, как показано PCA, существует в виде комплекса с различной координацией лигандов [6]).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 04-03-32978а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ichimura K. Chem. Rev., 2000, v. 100, p. 1897—1873.
2. Kawata S., Kawata Y. Ibid., 2000, v. 100, p. 1777—1788.
3. Holm R.H., O'Connor M.J. Progr. Inorg. Chem., 1971, v. 14, p. 214.
4. Alcock N.W., Spencer R.C. e. a. J. Chem. Soc. A, 1968, p. 2383.
5. Коган В.А. Дис. ...докт. хим. наук., 1975 г.
6. Коган В.А., Харабаев Н.Н., Осипов О.А., Кочин С.Г. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, № 1, с. 126—148.
7. Коган В.А., Харабаев Н.Н., Осипов О.А., Кочин С.Г. Коорд. химия, 1976, т. 2, с. 827.
8. Алдошин С.М., Дьяченко О.А., Атовмян Л.О. Там же, 1980, т. 6, № 6, с. 954.
9. Kawamoto T., Kuma H., Kushi Y. Bull. Soc. Chem. Jap., 1997, v. 70, № 7, p. 1599—1606.
10. Kawamoto T., Kushi Y.J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2000, p. 3022—3026.
11. Kogan V.A., Kochin S.G., Antsyshkina A.S. e. a. Mendeleev Commun., 1997, p. 239—241.
12. Коган В.А., Харабаев Н.Н., Осипов О.А., Юрченко Э.Н. Ж. общей химии, 1975, т. 45, с. 362.
13. Харабаев Н.Н., Коган В.А. Докл. АН СССР, 1985, т. 282, № 2, с. 396.
14. Kogan V.A., Kochin S.G., Antsyshkina A.S. e. a. Mendeleev Commun., 1999, p. 82—83.
15. Коган В.А. Тез. докл. XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии, 2001, Ростов: Изд. РГУ, с. 101.
16. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. e. a. J. Comput. Chem., 1993, v. 14, p. 1347—1363.
17. Stevens W.J., Bash H., Krauss M. J. Chem. Phys., 1984, v. 81, p. 6026—6033.