

УДК 541.572.54

## ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСОВ $Ni^{2+}$ : ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

А.В. Яценко, И.К. Кудрявцев, М.А. Захаров, Л.А. Асланов

(кафедра общей химии; e-mail: aslanov@struct.chem.msu.ru)

Методом функционала плотности исследовано влияние внутримолекулярных стерических затруднений на *цис-транс*-изомерию квадратных хелатных комплексов  $Ni^{2+}$ , содержащих координационные узлы [2S,2N]. Незатрудненные комплексы существуют в виде *транс*-изомеров, а с ростом объема заместителя при атоме N происходит переход сначала к *цис*-форме, а затем к тетраэдрическому комплексу. Статистический анализ кристаллических структур из Кембриджской базы структурных данных согласуется с результатами расчетов.

В ходе исследования строения квадратных хелатных комплексов палладия и никеля с бидентатными лигандами, содержащих координационные узлы [2S,2N] и [2S,2O], был сделан эмпирический вывод о преимущественном *цис*-строении этих соединений в отличие от комплексов с координационным узлом [2O,2N], обычно имеющих *транс*-строение [1]. Для объяснения этой закономерности была предложена гипотеза электронной стабилизации серосодержащих *цис*-комплексов вследствие специфического *транс*-влияния серы, связанного с ее повышенной по сравнению с кислородом и азотом  $\pi$ -акцепторной способностью [2]. В качестве другой возможной причины устойчивости *цис*-изомеров называлось взаимодействие S...S, так как расстояние между атомами серы в этих комплексах на 0,5–0,6 Å короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов.

В предыдущей работе [3] мы подтвердили вывод о преимущественном *цис*-строении бис-монотиодикетонатов двухвалентных никеля и палладия расчетами методом функционала плотности (МФП): вычисленная энергия *цис*-изомера оказалась соответственно на 8,7 и 15,2 кДж/моль меньше энергии *транс*-изомера.

Закономерности образования *цис*- и *транс*-комплексов важны для прогнозирования их реакционной способности, в частности, для поиска путей темплатного синтеза полидентатных лигандов [4, 5]. С целью установления условий образования различных координационных изомеров (*цис*, *транс* и тетраэдрического строения) нами были выполнены расчеты МФП комплексов с координационными узлами [2S,2N] и [2O,2N], результаты которых приводятся в настоящей работе. Так как для корректного расчета комплексов палладия необходимо учитывать релятивистские эффекты, что значительно замедляет вычисления, в данной работе мы ограничились расчетами

комплексов никеля, содержащих 5- и 6-членные металлоциклы.

### Методика расчетов

Расчеты методом МФП проводили с использованием программы *ADF*, версия 2003.1 [6–8]. Базисные наборы состояли из трижды расщепленных функций слейтеровского типа, дополненных двукратными наборами поляризованных функций. Для ускорения сходимости ССП замораживали орбитали атомных остовов (*1s* для элементов II периода, *2p* для S и Ni). Оптимизацию геометрии проводили квази-Ньютоновским методом вплоть до достижения градиента  $5 \cdot 10^{-5}$  Хартри/Å при заданной мультиплетности комплексной молекулы (как известно, квадратные комплексы  $Ni^{2+}$  имеют синглетную электронную конфигурацию, тогда как тетраэдрические – триплетную).

В расчетах использовали негибридный функционал *BLYP* (обменная часть в форме Бекке [9], корреляционная – в форме Ли, Янга и Парра [10]). Влияние растворителя на энергию молекул моделировали с помощью метода *COSMO* [11, 12], при этом использовали оптимизированную геометрию изолированной молекулы.

### Результаты

Как видно из табл. 1, среди [2S,2N] комплексов никеля и палладия *цис*-изомеры действительно встречаются намного чаще, чем *транс*-изомеры, тогда как для [2O,2N]-комплексов никеля типична *транс*-геометрия. Выясним, какие детали молекулярной структуры [2S,2N]-комплексов Ni сопутствуют образованию *цис*-, *транс*- и тетраэдрических изомеров. Во всех 14 комплексах Ni, содержащих 6-членные металлоциклы, строение металлхелатов соответствует структурной формуле I (рис. 1, Y = C, N), причем связи  $Y^1-C^2$  и  $C^2-C^3$  могут входить также в состав

Т а б л и ц а 1

Статистика структур изомеров хелатных комплексов  $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$  и  $Pt^{2+}$ , содержащихся в Кембриджской базе рентгеноструктурных данных

Тип комплекса	<i>Цис</i>	<i>Транс</i>	Тетраэдр
[2S,2N] Ni, 6-членный металлоцикл	5	2	7
[2O,2N] Ni, 6-членный металлоцикл	1	51	8
[2S,2N] Ni, 5-членный металлоцикл	15	4	2
[2S,2N] Pd, 6-членный металлоцикл	2	1	0
[2S,2N] Pd, 5-членный металлоцикл	6	3	0
[2S,2N] Pt, 5-членный металлоцикл	0	5	0

5- и 6-членных карбо- и гетероциклов, обозначенных на рисунке как  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$ .

Из табл. 2 видно, что существует довольно четкая корреляция между типом заместителя R при атоме азота и геометрией комплекса: *транс*-геометрия реализуется в случае единственного стерически незатрудненного комплекса ( $R=H$ ) и для одного из N-арилзамещенных производных, тетраэдрическое строение имеют все комплексы, в которых R – алкильная группа, а также две N-арилзамещенные структуры, в которых связь  $C^2-C^3$  входит одновременно и в состав 5-членного цикла. Остальные арилсодержащие комплексы, а также комплекс с  $R=OCH_3$  имеют *цис*-строение.

Эти данные позволяют заключить, что переход в ряду *транс* → *цис* → тетраэдр происходит вместе с

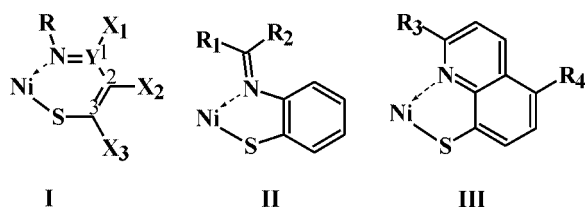


Рис. 1. Структурные формулы металлоциклов в комплексах  $Ni^{2+}$

Т а б л и ц а 2

Состав и строение [2S,2N]-комплексов  $Ni^{2+}$ , содержащих 6-членные металлоциклы

Структура	R	Строение	Цикл с участием $Y^1-C^2$ или $C^2-C^3$
<i>JUBZIP</i> [13]	H	<i>транс</i>	5-членный
<i>YUDNUG</i> [14]	2,6-диметилфенил	<i>транс</i>	5-членный
<i>JUVVOL</i> [15]	$OCH_3$	<i>цис</i>	6-членный
<i>MCAZNI</i> [16]	<i>o</i> -метоксифенил	<i>цис</i>	6-членный
<i>PAZFAX</i> [17]	Ph	<i>цис</i>	–
<i>SOXFU</i> [18]	$\alpha$ -пиридил	<i>цис</i>	6-членный
<i>SUMJAL</i> [19]	Ph	<i>цис</i>	–
<i>KIZMAH</i> [20]	Ph	тетраэдр	5-членный
<i>SAWMAE</i> [21]	$Ph...Cr(CO)_3$	тетраэдр	5-членный
<i>BEVKIW</i> [22]	циклогексил	тетраэдр	5-членный
<i>GEXZIS</i> [23]	циклогексил	тетраэдр	5-членный
<i>KIZLUA</i> [20]	$CH_3$	тетраэдр	5-членный
<i>KIZMEL</i> [20]	<i>t</i> -Bu	тетраэдр	5-членный
<i>VUTSUY</i> [24]	<i>i</i> -Pr	тетраэдр	5-членный

увеличением размеров заместителя R: единственная арилзамещенная *транс*-структура *YUDNUG* стерически затруднена, расстояния  $S...C$  (ипсо) равны 2,85 и 2,89 Å, что на 0,7 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов, поэтому большинство N-арилзамещенных комплексов образуют *цис*-структуры, в которых лиганды частично перекрываются. Деформация координационного квадрата в *цис*-комплексах (углы между плоскостями N–Ni–S в металлоциклах составляют около 30°) приводит к уменьшению межлигандного отталкивания, так что межлигандные расстояния  $N...C$  и  $C...C$  превышают соответственно 2,96 и 3,23 Å. Другим следствием *цис*-геометрии является сближение атомов серы: кратчайшее расстояние  $S...S$ , равное 2,86 Å, наблюдается в струк-

туре *SOXFIU*. Если же R – алкильная группа, то стерическое напряжение в комплексе снимается только при его тетраэдрическом строении. Вхождение связи Y<sup>1</sup>-C<sup>2</sup> или C<sup>2</sup>-C<sup>3</sup> в состав пятичленного цикла приводит к увеличению эндоциклических углов в металлоцикле и к увеличению расстояния S...N, что также делает тетраэдрическую конфигурацию более вероятной: если в квадратных комплексах величина угла N-Ni-S находится в пределах от 91 до 96°, то в тетраэдрических увеличивается до 100–102°. Так как среди N-арилзамещенных комплексов встречаются все три типа структур, можно полагать, что для этих соединений разность энергий изомеров невелика.

Комплексы, содержащие 5-членные металлоциклы, делятся на две группы. Одна из них отвечает формуле II (R<sub>1</sub> = арил, R<sub>2</sub> = H или R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>), причем все 14 комплексов этой группы имеют *цис*-строение. Другая группа состоит из комплексов, образованных производными 8-меркаптохинолина (III) и перечисленных в табл. 3, среди которых присутствуют все три возможных изомера. Как и в случае 6-членных циклов, переход в ряду *транс* → *цис* → тетраэдр происходит вместе с ростом стерических затруднений (увеличение размера заместителя R<sub>3</sub>).

Таким образом, статистический анализ структур комплексов никеля, содержащихся в Кембриджской базе структурных данных, позволяет сформулировать альтернативную гипотезу о преимущественном образовании *цис*-комплексов из-за дестабилизации *транс*-

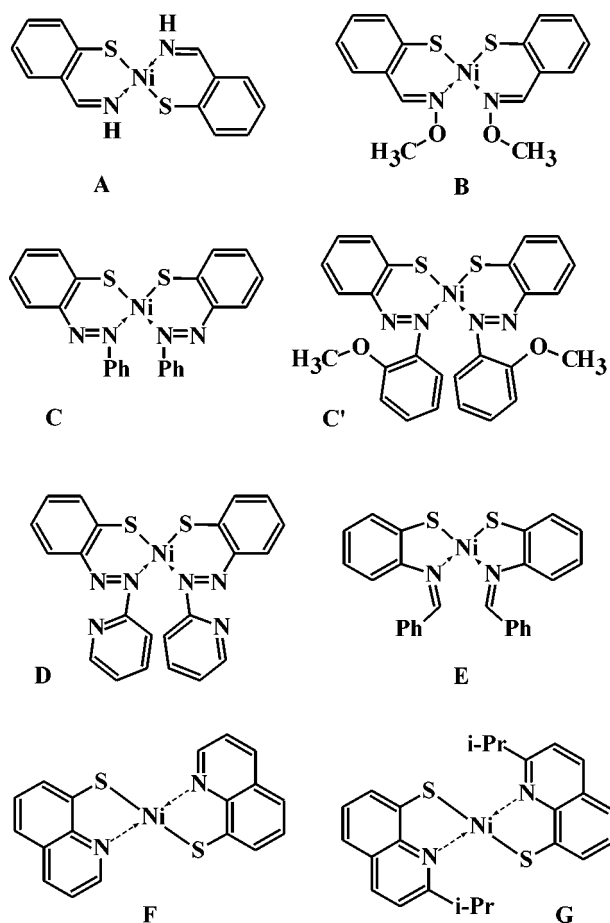


Рис. 2. Структурные формулы комплексов А–G, рассчитанных методом DFT

Таблица 3

Состав и строение [2S,2N]-комплексов Ni<sup>2+</sup>, образованных производными 8-меркаптохинолина и содержащих 5-членные металлоциклы

Структура	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Строение
HAGTEO [25]	H	SCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>транс</i>
PMQONI [26]	H	SPr	<i>транс</i>
ROSFUA [27]	H	H	<i>транс</i>
ZZAXD [28]	H	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	<i>транс</i>
FAFNAB [29]	Ph	H	<i>цис</i>
MERQUI [30]	CH <sub>3</sub>	H	тетраэдр
ZZAYJ [31]	<i>i</i> -Pr	H	тетраэдр

изомера вследствие стерических затруднений в координационной сфере: коротких контактов S...R в комплексах с 6-членными металлоциклами и S...R<sub>3</sub> в комплексах с 5-членными хелатами. Если же стерические затруднения отсутствуют, то во всех случаях образуются *транс*-комплексы. Так как ван-дер-ваальсов радиус атома кислорода значительно меньше, чем атома серы, стерические затруднения в комплексах с координационным узлом [2O,2N] выражены слабее и *транс*-структуры встречаются намного чаще.

Расчеты МФП с полной оптимизацией геометрии были выполнены для *цис*-, *транс*- и тетраэдрических изомеров семи комплексов, структурные формулы которых изображены на рис. 2. Кристаллические структуры пяти из них (B, D–G) определены методом рентгеноструктурного анализа, а для комплекса C известна родственная структура, содержащая метокси-заместители в *орто*-положениях фенильных групп (C'). По рентгеноструктурным данным комплексы B–E имеют *цис*-строение, F–*транс*-строение, а

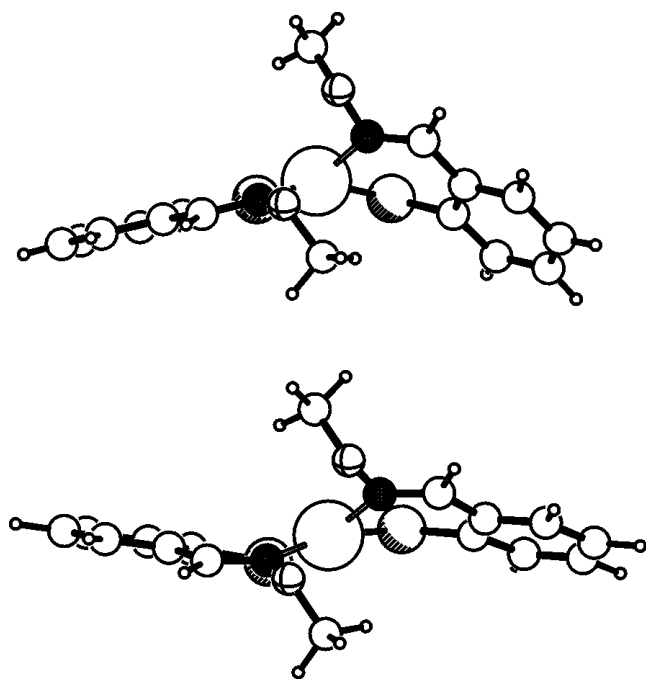


Рис. 3. Конформация металлоциклов в комплексе **B** в кристалле (вверху) и по данным расчетов с оптимизацией геометрии (внизу)

в структуре **G** атом никеля находится в тетраэдрическом координационном окружении.

В табл. 4 сопоставлены длины связей и углы в координационном окружении атомов Ni в структурах **B–G**, полученные в результате оптимизации геометрии соответствующих изомеров в расчетах МФП с величинами, определенными методом рентгеноструктурного анализа. Вычисленные длины связей Ni–N и Ni–S систематически немного превышают экспериментальные величины (соответственно на 0,044 и 0,059 Å), также довольно хорошо согласуются и величины валентных углов. Однако вычисленные и экспериментальные конформации металлоциклов в некоторых случаях различаются. Например, в кристалле комплекса **B** один из металлоциклов практически плоский, а другой имеет конформацию конверта, в котором атом Ni выходит из плоскости, образованной остальными пятью атомами, тогда как согласно данным расчетов оба металлоцикла имеют конформацию конверта (рис. 3). Кроме того, в оптимизированных молекулах *транс*-изомеров металлоциклы искажены сильнее, чем в затрудненной *транс*-структуре *YUDNUG* (рис. 4), и расстояния S–C (ипсо) увеличены в них до 3,14–3,26 Å.

Предположение о том, что причиной образования *цис*-комплексов является стерическая затрудненность

*транс*-изомера, подтверждается расчетными данными для комплексов **A–G**, приводимыми в табл. 5. Для незатрудненных комплексов **A** и **F** расчеты предсказывают меньшую энергию *транс*-изомера, а при наличии стерических затруднений (**B–E**) предпочтительнее становится *цис*-изомер, тогда как для тетраэдрической геометрии комплексов **A–F** расчеты дают существенно более высокую энергию, чем для квадратной. Таким образом, для комплексов **B–F** расчетный прогноз геометрии полностью подтверждается рентгеноструктурными данными. Расчет, проведенный для комплекса **G**, показывает, что наиболее стабильным является *транс*-изомер, хотя в кристалле эта молекула имеет тетраэдрическую геометрию. Повидимому, расчеты переоценивают энергию триплетных состояний комплексов, и в действительности переход квадрат → тетраэдр требует меньших затрат энергии.

Влияние растворителя и электростатические межмолекулярные взаимодействия в кристаллах также стабилизируют *цис*-геометрию. Например, расчет комплекса **C** методом *COSMO* ( $\epsilon = 80$ ) предсказывает дополнительную стабилизацию *цис*-изомера на 14 кДж/моль по сравнению с *транс*-формой.

В отличие от серосодержащих комплексов **B–E** и **G**, для всех их аналогов с координационным узлом [2O,2N] расчеты предсказывают наивысшую стабильность квадратных *транс*-изомеров, что согласуется с

Т а б л и ц а 4

Длины связей и углы в координационном окружении атома Ni в комплексах **B–G** по данным рентгеноструктурных экспериментов (I строка) и расчетов методом функционала плотности (II строка)

Комплекс	Ni–N, Å	Ni–S, Å	N–Ni–S, (в хелате)	S–Ni–S, (в <i>цис</i> -комплексах)
<b>B</b> [15]	1,895 1,927	2,155 2,232	93,7 91,2	87,1 84,6
<b>C</b> <b>C'</b> [16]	1,950 1,957	2,148 2,220	90,9 90,2	89,4 86,3
<b>D</b> [18]	1,931 1,979	2,155 2,220	92,8 92,5	83,3 85,0
<b>E</b> [32]	1,916 1,978	2,175 2,220	86,2 87,0	94,7 89,5
<b>F</b> [27]	1,914 1,953	2,175 2,249	87,2 87,2	
<b>G</b> [31]	2,030 2,105	2,221 2,244	89,2 87,5	

Т а б л и ц а 5

Вычисленные методом функционала плотности относительные энергии *цис*, *транс* и тетраэдрических изомеров комплексов А–G, кДж/моль

Комплекс	Экспериментальная геометрия	<i>Цис</i>	<i>Транс</i>	Тетраэдр
A		19,3	0,0	70,4
B	<i>цис</i>	0,0	0,0	20,4
C	<i>цис</i>	0,0	13,5	42,0
D	<i>цис</i>	0,0	15,1	14,5
E	<i>цис</i>	0,0	7,8	39,0
F	<i>транс</i>	7,2	0,0	38,9
G	тетраэдр	5,5	0,0	2,1

Т а б л и ц а 6

Вычисленные методом функционала плотности относительные энергии *цис*, *транс* и тетраэдрических изомеров кислородсодержащих аналогов комплексов В–G, кДж/моль

Комплекс	<i>Цис</i>	<i>Транс</i>	Тетраэдр
B	12,2	0,0	26,6
C	8,5	0,0	34,2
D	16,3	0,0	14,2
E	12,6	0,0	26,0
F	47,0	0,0	61,9
G	52,8	0,0	28,2

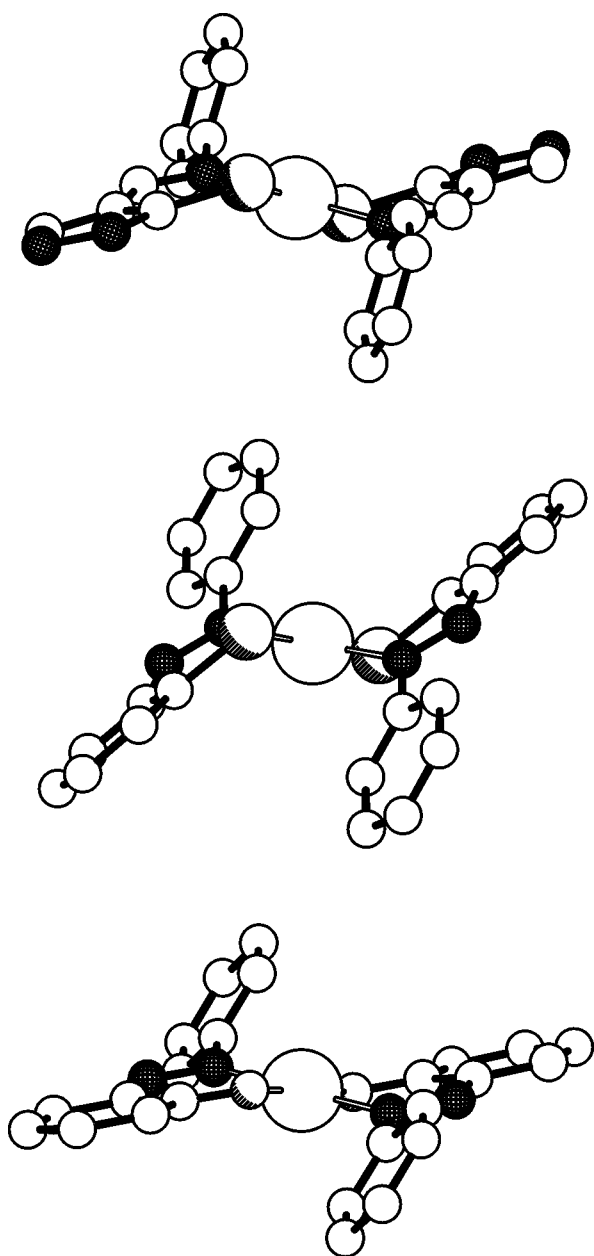


Рис. 4. Искажение геометрии *транс*-комплексов Ni под действием межлигандного отталкивания: в структуре YUDNUG (вверху; не изображены атомы водорода, метильные группы и заместители в пиразольном цикле) и по результатам расчетов с оптимизацией геометрии в *транс*-изомере комплекса C (в середине) и в его кислородсодержащем аналоге (внизу)

уменьшением стерических затруднений. Например, изображенная на рис. 4 оптимизированная структура O-содержащего аналога комплекса C, полученного

замещением атома серы на кислород, меньше искажена по сравнению с серосодержащим комплексом, а расстояния O–C(ипсо) составляют в ней 2,80 Å.

Полученные данные, говорящие о значительном влиянии внутримолекулярных стерических затруднений на *цис-транс*-изомерию [2S,2N]-комплексов Ni, не отвергают, тем не менее, гипотезу о роли специфического *транс*-влияния серы, так как комплексы с координационным узлом [2S,2O] существуют в виде *цис*-изомеров и при отсутствии стерических затруднений. Однако результаты расчетов МФП опровергают предположение о стабилизации *цис*-изомеров в результате прямого взаимодействия S...S, так как в *цис*-комплексе с координационным узлом [2S,2O] вычисленные малликовские порядки связей S...S и O...O равны –0,014 и –0,020 соответственно, т.е. оба типа взаимодействий имеют репульсивный характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 02-03-33079). Авторы выражают благодарность РФФИ за оплату лицензии на пользование Кембриджской базой структурных данных (проект 02-07-90322).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган В.А., Харабаев Н.Н., Осипов О.А., Кочин С.Г. // Коорд. хим. 1976. **2**. С. 827.
2. Коган В.А., Харабаев Н.Н., Осипов О.А., Кочин С.Г. // Ж. структ. хим. 1981. **22**. № 1. С. 126.
3. Яценко А.В., Кудрявцев И.К., Захаров М.А., Асланов Л.А. // Коорд. хим. 2004. **30**. С. 3.
4. Kawamoto T., Kuma H., Kushi Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997. **70**. P. 1599.
5. Kawamoto T., Kushi Y. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. P. 3022.
6. Baerends E.J., Ellis D.E., Ros P. // Chem. Phys. 1973. **2**. P. 41.
7. Fonseca Guerra C., Snijders J.G., te Velde G., Baerends E.J. // Theor. Chem. Acc. 1998. **99**. P. 391.
8. te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Ziegler T. // J. Comput. Chem. 2001. **22**. P. 931.
9. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. **38**. P. 3098.
10. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. **37**. P. 785.
11. Klant A., Schüürmann G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1993. P. 799.
12. Pye C.C., Ziegler T. // Theor. Chem. Acc. 1999. **101**. P. 396.
13. Martin E.M., Bereman R.D., Reibenspies J. // Inorg. Chim. Acta. 1992. **191**. P. 171.
14. Toftlund H., Nivorozhkin A.L., La Cour A., Adhikhari B., Murray K.S., Fallon G.D., Nivorozhkin L.E. // Inorg. Chim. Acta. 1995. **228**. P. 237.
15. Васильченко И.С., Мистрюков А.Е., Кочин С.Г., Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А., Гарновский А.Д. // ЖНХ. 1992. **37**. С. 1047.
16. Алдошин С.М., Дьяченко О.А., Атовмян Л.О. // Коорд. хим. 1980. **6**. С. 776.
17. Kraudelt H., Schilde U., Uhlemann E. // Z. Kristallogr., New Cryst. Struct. 1998. **213**. P. 175.
18. Mistryukov A.E., Vasil'chenko I.S., Sergienko V.S. et al. // Mendeleev Comm. 1992. P. 30.
19. Seidelmann O., Beyer L., Richter R., Herr T. // Inorg. Chim. Acta. 1998. **271**. P. 40.
20. Nivorozhkin A.L., Nivorozhkin L.E., Minkin V.I. et al. // Polyhedron. 1991. **10**. P. 179.
21. Uraev A.I., Nivorozhkin A.L., Frenkel' A.S. et al. // J. Organomet. Chem. 1989. **368**. P. 303.
22. Школьникова Л.М., Заводник В.Е., Ильинский А.Л. и др. // Хим. гетероцикл. соед. 1981. С. 1484.
23. Тахиров Т.Г., Дьяченко О.А., Тагиев Д.В. и др. // Коорд. хим. 1988. **14**. С. 237.
24. La Cour A., Adhikhari B., Toftlund H., Hazell A. // Inorg. Chim. Acta. 1992. **202**. P. 145.
25. Pech L., Bankovsky Yu., Sobolev A. et al. // Latv. J. Chem. 1992. P. 540.
26. Матюшкина О.Г., Соболев А.Н., Лееис Я.Е., Банковский Ю.А. // Изв. АН Латв. ССР, сер. хим. 1984. С. 25.
27. Miyake T., Ishida T., Hashizume D. et al. // Polyhedron. 2001. **20**. P. 1551.
28. Озола А.Д., Озол Я.К., Ашаке Я.В. // Изв. АН Латв. ССР, сер. хим. 1980. С. 415.
29. Озола А.Д., Озол Я.К., Кемме А.А. и др. // Изв. АН Латв. ССР, сер. хим. 1986. С. 295.
30. Печ Л.Я., Озол Я.К., Кемме А.А., Блейделис Я.Я., Стурис А.П. // Изв. АН Латв. ССР, сер. хим. 1980. С. 549.
31. Печ Л.Я., Озол Я.К., Фундаменский В.С., Стурис А.П. // Ж. структ. хим. 1982. **23**. № 5. С. 114.
32. Ercan F., Ülkü D., Ancin N., Oztas S.G., Tüzün M. // Acta Cryst., Sect. C. 1996. **C52**. P. 1141.

Поступила в редакцию 25.12.03

## THE DFT STUDY OF ISOMERISM OF Ni<sup>2+</sup> COMPLEXES

A.V. Yatsenko, I.K. Kudryavtsev, M.A. Zakharov, L.A. Aslanov

(Division of General Chemistry)

The impact of intramolecular steric hindrance on the cis-trans isomerism of the square Ni<sup>2+</sup> complexes with the [2S,2N] coordination centers was modeled at the level of density functional theory (DFT). The non-hindered complexes exist as trans isomers; with the grow of the substituents at the N atoms the complex molecule transforms to the cis isomer and further to the tetrahedral geometry. Statistical analysis of the crystal structures from Cambridge structural database confirms this conclusion.