

УДК 547.979.733:541.1

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА БИС(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНАТОВ) *d*-МЕТАЛЛОВ
ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ МЕТОДОМ РМ6****А.А. Ксенофонов², Г.Б. Гусева¹, Е.В. Антипа¹, А.И. Вьюгин¹**¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

E-mail: gbg@isc-ras.ru

²Ивановский государственный химико-технологический университет

Статья поступила 12 апреля 2013 г.

С доработки — 26 июня 2013 г.

С использованием метода РМ6 в программном пакете Gaussian 09W проведены квантово-химические расчеты молекулярной структуры бис(дипирролилметенатов) кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II), кадмия(II) и ртути(II) состава $[M_2L_2]$. Оптимизированы длины координационных связей M—N, величины двугранных углов, образованных связями N—M—N, расстояния $l_{M\cdots M}$ между атомами M \cdots M. Отмечено, что закономерности, полученные из анализа результатов квантово-химических расчетов молекулярной структуры геликатов $[M_2L_2]$, достоверно отражают основные тенденции изменения их физико-химических свойств в зависимости от природы комплексообразователя и особенностей строения лиганда.

Ключевые слова: бис(дипирролилметенаты), геликаты, квантово-химические расчеты, метод РМ6, молекулярная структура, реакционная способность.

ВВЕДЕНИЕ

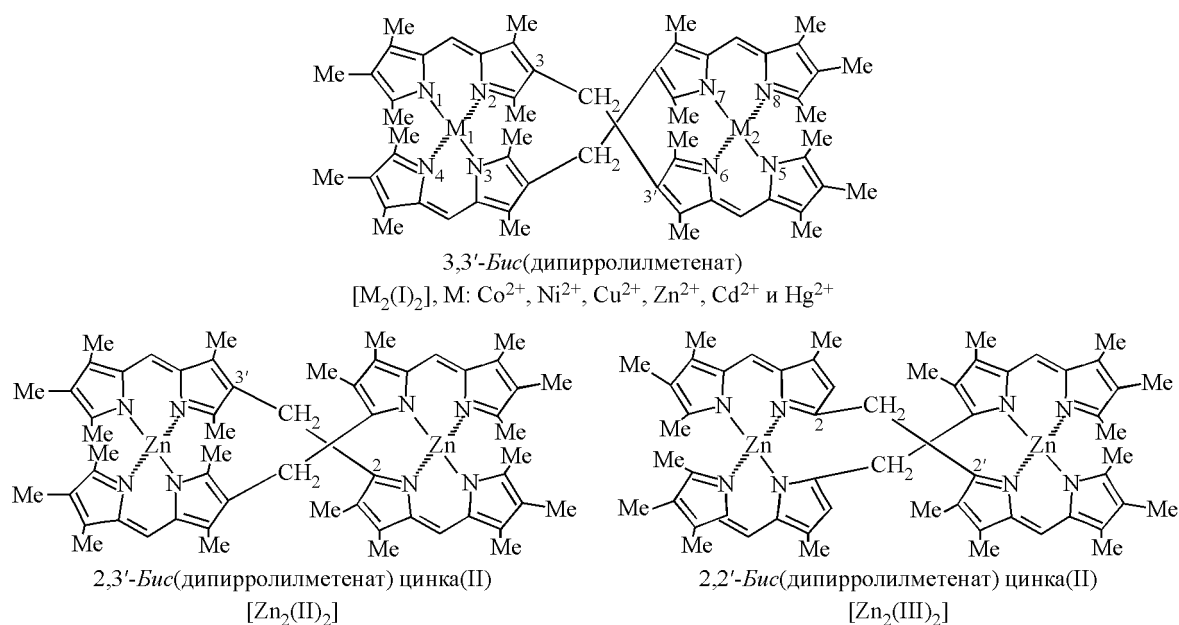
В настоящее время широкое развитие получило направление координационной химии бис(дипирролилметенов) — ациклических тетрапиррольных тетраденатных лигандов (H_2L), построенных из двух дипирролилметеновых доменов. Биядерные гомолептические геликаты бис(дипирролилметенов) состава $[M_2L_2]$ со структурой двойной спирали обладают интенсивными хромофорными и, в ряде случаев, люминесцентными свойствами [1, 2], высокой кинетической [3] и термической стабильностью [1], что придает соединениям данного класса большой теоретический и практический потенциал. Для синтеза геликатов с требуемыми для конкретной задачи практически полезными свойствами, в первую очередь, необходимы представления о взаимосвязи между молекулярным строением и свойствами, полученные на примере большой серии структурно-родственных соединений. К сожалению, синтез и скрининг бис(дипирролилметенатов), как и их аналогов — металлопорфиринов, весьма длительная и трудоемкая задача. Поэтому одной из актуальных задач является поиск методов квантово-химических расчетов, которые бы достоверно описывали структурные параметры бис(дипирролилметенатов), давали хорошее совпадение с экспериментальными данными и при этом соответствовали комплексному критерию "время расчета — затраты ресурсов — качество расчета". В связи с этим цель работы заключалась в выборе квантово-химического метода расчета, удовлетворительно описывающего структурные параметры бис(дипирролилметенатов), и проведении анализа различий в молекулярном строении геликатов $[M_2L_2]$ и влияния их на физико-химические свойства соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного пакета Gaussian 09W [4] методом PM6 на PC Athlon под управлением ОС Windows 7 и программы GaussView 5 [4], для анализа результатов и визуализации данных использована программа Chemcraft 1.6 [5]. Описание метода приведено в [6], погрешность и параметризация — в [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объектов моделирования выбраны геликаты Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Hg(II) с декаметилзамещенными бис(дипирролилметенами), различающимися позициями 3,3'-, 2,3'- и 2,2'- присоединения центрального спейсера к проксимальным пиррольным ядрам:



Выбор квантово-химического метода расчета, адекватно описывающего структурные параметры исследуемых комплексов, проведен путем сравнения величин общей относительной погрешности и статистической проверки полученных результатов расчета с данными эксперимента на основе регрессивного анализа. Оптимизация геометрии изолированных молекул исследуемых комплексов [Co₂L₂], [Ni₂L₂], [Zn₂L₂], [Cu₂L₂], [Cd₂L₂], [Hg₂L₂] осуществлена методами AM1, PM3, PM6, RHF/6-31G(*p,f*), MP2/6-31G(*p,f*), DFT/B3LYP/6-31G(*d,p*) (табл. 1) в программе Gaussian 09W [4]. Определяли оптимизированные по энергии структуры комплексов, вычисляли их электронные характеристики и распределение эффективных зарядов. Характер найденных стационарных точек был установлен на основе анализа собственных чисел соответствующих гессианов. Полученные результаты геометрической оптимизации геликата [Zn₂(I)₂] сравнивали с известными результатами PCA [8] (см. табл. 1). Рассчитанные величины свидетельствуют, что наименьшей погрешностью между рассчитанными данными и данными PCA обладает метод DFT/B3LYP/6-31G(*d,p*), а наибольшей — AM1. Проведенная оценка расхождения расчетных и экспериментальных данных показывает, что адекватно описывают данные эксперимента методы DFT/B3LYP/6-31G(*p,f*), MP2/6-31G(*p,f*), PM6 и RHF/6-31G(*p,f*). В связи с тем, что метод PM6 соответствует критерию "время расчета — затраты ресурсов — качество расчета", он был выбран для анализа особенностей молекулярной структуры бис(дипирролилметенатов).

К настоящему времени данные PCA получены для небольшого числа биядерных гомолигандных геликатов тетраденатных лигандов бис(дипирролилметенов) (H₂L) с двухзарядными ионами металлов [8—13]. Для координационных полиэдров бис(дипирролилметенатов) харак-

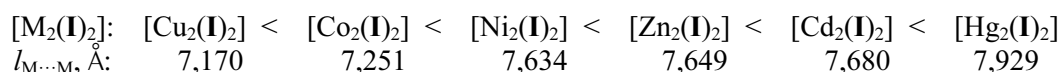
Т а б л и ц а 1

Структурные параметры (длины координационных связей l_{Zn-N} , межъядерные расстояния $l_{Zn...Zn}$, Å и валентные углы \angle_{N-Zn-N} , град.) для $[Zn_2(I)_2]$, полученные с применением методов РСА [8] и квантово-химических расчетов

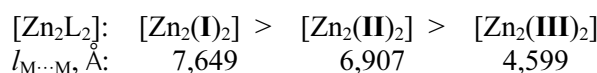
Структурный параметр	РСА [8]	V3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**	RHF/6-31G**	PM6	PM3	AM1
	l_{Zn-N}						
Zn(1)—N(1)	1,981(2)	1,984	1,986	1,959	1,902	2,003	2,052
Zn(1)—N(3)	1,992(2)	1,993	1,995	1,970	1,903	2,013	2,071
Zn(1)—N(2)	1,994(2)	1,995	1,997	1,971	1,903	2,013	2,071
Zn(1)—N(4)	1,973(2)	1,975	1,978	1,952	1,902	2,003	2,052
	\angle_{N-Zn-N}						
N(4)—Zn(1)—N(1)	121,91(9)	121,41	121,39	116,39	116,75	118,38	120,23
N(4)—Zn(1)—N(3)	96,39(9)	96,35	95,87	92,87	101,01	99,08	95,22
N(1)—Zn(1)—N(3)	117,28(10)	116,99	116,75	114,75	111,29	116,13	119,57
N(4)—Zn(1)—N(2)	118,07(9)	117,96	117,55	117,55	116,74	116,13	119,57
N(1)—Zn(1)—N(2)	96,43(9)	96,40	95,91	92,91	101,01	99,08	95,22
N(3)—Zn(1)—N(2)	107,22(9)	107,01	106,77	103,7	110,77	108,53	108,13
$l_{Zn...Zn}$, Å	7,649	7,652	7,641	7,701	7,703	8,067	8,159
Средняя погрешность, %		0,13	0,34	2,14	3,75	5,74	9,14
Время расчета, ч		≈ 20	≈ 30	≈ 10	≈ 1	≈ 1	≈ 1

терна геометрия искаженного тетраэдра, при этом каждый атом металла координирован четырьмя атомами азота. Отмечено, что на молекулярные характеристики *бис*(дипирролилметенатов) основное влияние оказывают природа комплексообразователя, геометрическая предорганизация лиганда, определяемая в основном позициями присоединения центрального спейсера, а также эффекты стерического отталкивания периферийных заместителей или даже атомов водорода при S_α -позициях. По данным РСА, межъядерные расстояния $M...M$ в ряду 2,2'-, 2,3'- и 3,3'-*бис*(дипирролилметенатов) существенно возрастают, составляя в среднем 4,61, 6,23 и 8,03 Å соответственно. Положение спейсера в меньшей степени влияет на величины длин связей $M-N$ (1,937—2,005 Å), в отличие от диэдральных углов, образованных пересечением плоскостей дипирролилметеновых доменов каждого лиганда (82,5—108°) и отражающих степень их спирализации, и углов, образованных координационными связями $N-M-N$ (92,49—133,15°).

Основные результаты расчетов молекулярной структуры геликатов $[M_2(I)_2]$, $[Zn_2(II)_2]$ и $[Zn_2(III)_2]$ (оптимизированные длины связей $M-N$, величины двугранных углов, образованных связями $N-M-N$, расстояния $l_{M...M}$ между атомами $M...M$), проведенных нами с использованием метода PM6 в программном пакете Gaussian 09W [4], представлены в табл. 2. Квантово-химические расчеты подтверждают двухспиральную 3D геометрию молекул геликатов $[M_2L_2]$ и с учетом различий в фазовом состоянии находятся в удовлетворительном согласии с известными данными РСА [8—13]. В молекулах $[M_2(I)_2]$ расстояние между атомами $M...M$ в зависимости от природы комплексообразователя увеличивается в ряду комплексов:



Более сильное влияние на межъядерное расстояние в молекулах $[Zn_2L_2]$ оказывает расположение центрального спейсера в геликандах: величина $l_{M...M}$ уменьшается почти в два раза при замене 3,3'- или 2,3'- на 2,2'-*бис*(дипирролилметен):



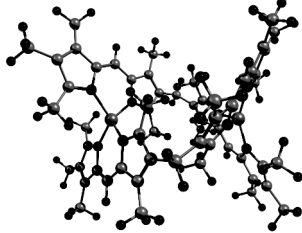
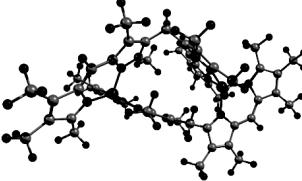
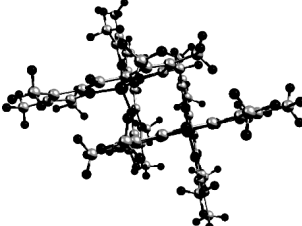
Как отмечено выше, об аналогичных различиях в величинах $l_{M...M}$ свидетельствуют и данные РСА кристаллов комплексов цинка(II) с декаметилзамещенным 3,3'-бис(дипирролилметеном), алкилзамещенным биладиеном-*a,c* и с 1-(дипиррин-2-ил)-1'-(дипиррин-3-ил)метаном [8, 14, 15].

Т а б л и ц а 2

Структурные параметры молекул $[M_2(I)_2]$, $[Zn_2(II)_2]$ и $[Zn_2(III)_2]$
(расчет PM6, программный пакет Gaussian 09W)

Соединение	Длина связи M—N, Å	Углы N—M—N, град.
1	2	3
[Co ₂ (I) ₂]	Co(1)—N(1) 1,875	N(1)—Co(1)—N(2) 89,4
	Co(1)—N(2) 1,930	N(2)—Co(1)—N(3) 101,4
	Co(1)—N(3) 1,875	N(3)—Co(1)—N(4) 89,4
	Co(1)—N(4) 1,930	N(4)—Co(1)—N(1) 101,4
		N(1)—Co(1)—N(3) 136,0
[Zn ₂ (I) ₂]	Zn(1)—N(1) 1,903	N(1)—Zn(1)—N(2) 101,0
	Zn(1)—N(2) 1,909	N(2)—Zn(1)—N(3) 111,1
	Zn(1)—N(3) 1,909	N(3)—Zn(1)—N(4) 101,0
	Zn(1)—N(4) 1,903	N(4)—Zn(1)—N(1) 113,3
		N(1)—Zn(1)—N(3) 115,5
[Ni ₂ (I) ₂]	Ni(1)—N(1) 1,893	N(1)—Ni(1)—N(2) 95,1
	Ni(1)—N(2) 1,905	N(2)—Ni(1)—N(3) 134,4
	Ni(1)—N(3) 1,906	N(3)—Ni(1)—N(4) 95,1
	Ni(1)—N(4) 1,893	N(4)—Ni(1)—N(1) 145,2
		N(1)—Ni(1)—N(3) 98,2
		N(2)—Ni(1)—N(4) 98,2
	Ni(2)—N(5) 1,904	N(5)—Ni(2)—N(6) 95,2
	Ni(2)—N(6) 1,910	N(6)—Ni(2)—N(7) 98,2
	Ni(2)—N(3) 1,910	N(7)—Ni(2)—N(8) 95,2
	Ni(2)—N(4) 1,904	N(8)—Ni(2)—N(5) 95,4
[Cd ₂ (I) ₂]		N(5)—Ni(2)—N(7) 142,3
		N(8)—Ni(2)—N(6) 142,3
	Cd(1)—N(1) 2,009	N(1)—Cd(1)—N(2) 93,4
	Cd(1)—N(2) 2,011	N(2)—Cd(1)—N(3) 114,3
	Cd(1)—N(3) 2,011	N(3)—Cd(1)—N(4) 93,8
[Hg ₂ (I) ₂]	Cd(1)—N(4) 2,009	N(4)—Cd(1)—N(1) 117,1
		N(1)—Cd(1)—N(3) 120,0
		N(2)—Cd(1)—N(4) 119,9
	Hg(1)—N(1) 2,070	N(1)—Hg(1)—N(2) 98,2
	Hg(1)—N(2) 2,069	N(2)—Hg(1)—N(3) 110,0
	N(3)—Hg(1)—N(4) 98,2	
	N(4)—Hg(1)—N(1) 113,5	
	N(1)—Hg(1)—N(3) 119,1	
	N(2)—Hg(1)—N(4) 119,0	

О к о н ч а н и е т а б л . 2

	1	2		3	
[Cu ₂ (I) ₂]		Cu(1)—N(1)	1,796	N(1)—Cu(1)—N(2)	97,2
		Cu(1)—N(2)	1,854	N(2)—Cu(1)—N(3)	125,8
		Cu(1)—N(3)	1,871	N(3)—Cu(1)—N(4)	97,4
		Cu(1)—N(4)	1,792	N(4)—Cu(1)—N(1)	149,7
				N(1)—Cu(1)—N(3)	96,5
				N(2)—Cu(1)—N(4)	96,2
		Cu(2)—N(5)	2,025	N(5)—Cu(2)—N(6)	93,3
		Cu(2)—N(6)	2,026	N(6)—Cu(2)—N(7)	124,0
		Cu(2)—N(7)	2,027	N(7)—Cu(2)—N(8)	93,2
		Cu(2)—N(8)	2,026	N(8)—Cu(2)—N(5)	123,4
[Zn ₂ (II) ₂]		Zn(1)—N(1)	1,915	N(1)—Zn(1)—N(2)	101,2
		Zn(1)—N(2)	1,903	N(2)—Zn(1)—N(3)	119,4
		Zn(1)—N(3)	1,910	N(3)—Zn(1)—N(4)	100,7
		Zn(1)—N(4)	1,913	N(4)—Zn(1)—N(1)	109,8
				N(1)—Zn(1)—N(3)	111,3
				N(2)—Zn(1)—N(4)	114,6
[Zn ₂ (III) ₂]		Zn(1)—N(1)	1,977	N(1)—Zn(1)—N(2)	95,7
		Zn(1)—N(2)	1,941	N(2)—Zn(1)—N(3)	138,7
		Zn(1)—N(3)	1,977	N(3)—Zn(1)—N(4)	95,7
		Zn(1)—N(4)	1,941	N(4)—Zn(1)—N(1)	99,3
				N(1)—Zn(1)—N(3)	110,9
				N(2)—Zn(1)—N(4)	110,9
		N(5)—Zn(2)	1,902	N(5)—Zn(2)—N(6)	116,9
		N(6)—Zn(2)	1,899	N(6)—Zn(2)—N(7)	112,2
		Zn(2)—N(7)	1,902	N(7)—Zn(2)—N(8)	116,9
		Zn(2)—N(8)	1,899	N(8)—Zn(2)—N(5)	108,5
		N(5)—Zn(2)—N(7)	101,4		
		N(6)—Zn(2)—N(8)	101,4		

Пр и м е ч а н и е. Для комплексов [M₂(I)₂], M²⁺ = Zn, Co, Cd и Hg и [Zn₂(II)₂] длины связей M—N (Å) и углы N—M—N (град.) одинаковы для обоих MN₄-координационных узлов.

Средние значения длин координационных связей l_{M-N} в молекулах [M₂(I)₂], рассчитанные из приведенных в табл. 2 данных, увеличиваются на 0,008 Å в следующем ряду геликатов:

$$l_{M-N}, \text{Å}: \quad [\text{Co}_2(\text{I})_2] < [\text{Ni}_2(\text{I})_2] < [\text{Zn}_2(\text{I})_2] < [\text{Cu}_2(\text{I})_2] < [\text{Cd}_2(\text{I})_2] < [\text{Hg}_2(\text{I})_2]$$

$$1,902 \quad 1,903 \quad 1,906 \quad 1,927 \quad 2,009 \quad 2,010$$

Анализ длин связей и величины углов, образованных координационными связями, показал, что в молекулах [Ni₂(I)₂] и особенно [Cu₂(I)₂] (вследствие проявления эффекта Яна—Теллера) наблюдается более существенное искажение тетраэдрической геометрии координационных узлов по сравнению с другими комплексами. Так, если в молекуле комплекса [Zn₂(II)₂] валентные углы, образованные координационными связями, близки по величине ($\angle \text{N}_1\text{—Zn—N}_2 = 101,0$ и $\angle \text{N}_2\text{—Zn—N}_3 = 111,1^\circ$), то для координационных центров комплексов [Ni₂(I)₂] и [Cu₂(I)₂] они существенно различаются: $\angle \text{N}_1\text{—Ni—N}_2 = 95,1$, $\angle \text{N}_2\text{—Ni—N}_3 = 134,4^\circ$; $\angle \text{N}_1\text{—Cu—N}_2 = 97,2$, $\angle \text{N}_2\text{—Cu—N}_3 = 125,8^\circ$.

Таким образом, можно выделить две группы комплексов. Первую группу образуют комплексы $[\text{Co}_2(\text{I})_2]$, $[\text{Ni}_2(\text{I})_2]$ и $[\text{Zn}_2(\text{I})_2]$ с более короткими связями М—N, вторую — геликаты $[\text{Cd}_2(\text{I})_2]$ и $[\text{Hg}_2(\text{I})_2]$ с большими значениями длины координационных связей и геликат $[\text{Cu}_2(\text{I})_2]$ с большими различиями в величинах длин координационных связей и углов в отдельных ядрах, т.е. с большим искажением тетраэдрической геометрии координационных узлов. Уместно упомянуть, что термодинамические константы реакций образования геликатов Ni(II), Co(II) и Zn(II) ($\lg K^\circ$: 11,6, 12,58 и 13,73 соответственно) почти на 5 порядков выше, чем комплексов Cu(II), Cd(II) и Hg(II) ($\lg K^\circ$: 8,56, 9,60 и 10,78 соответственно), причем ряд уменьшения термодинамической устойчивости [16] практически повторяет ряд увеличения средних значений длин связей в молекулах геликатов. Наряду с этим экспериментально доказано, что именно комплексы второй группы — $[\text{Cu}_2(\text{I})_2]$, $[\text{Cd}_2(\text{I})_2]$ и $[\text{Hg}_2(\text{I})_2]$ — характеризуются более низкой кинетической стабильностью в растворах [3] и термостабильностью [1]. Так, в последовательности $[\text{Cd}_2(\text{I})_2] < [\text{Hg}_2(\text{I})_2] < [\text{Cu}_2(\text{I})_2] < [\text{Ni}_2(\text{I})_2] < [\text{Zn}_2(\text{I})_2] < [\text{Co}_2(\text{I})_2]$, отражающей рост кинетической устойчивости, значения истинных констант процесса диссоциации геликатов в протонодонорной среде понижаются на 3 порядка при переходе от комплекса меди(II) к геликату кобальта(II) [3].

При замене 3,3'-геликанда на 2,3'- или 2,2'-*бис*(дипирролилметен) средние значения длин связей $l_{\text{M-N}}$ в геликатах $[\text{Zn}_2(\text{I})_2]$, $[\text{Zn}_2(\text{II})_2]$ и $[\text{Zn}_2(\text{III})_2]$ увеличиваются в последовательности 1,906, 1,910 и 1,930 Å, наряду с этим возрастают различия в величинах валентных углов, образованных координационными связями как в отдельных узлах, так и между ними, т.е. растет искажение их тетраэдрической геометрии (см. табл. 2). Такие различия объясняют экспериментально выявленные закономерности [1, 3] уменьшения кинетической и термической стабильности геликатов в последовательности $[\text{Zn}_2(\text{I})_2]$, $[\text{Zn}_2(\text{II})_2]$, $[\text{Zn}_2(\text{III})_2]$.

Таким образом, закономерности, полученные из анализа результатов квантово-химических расчетов молекулярной структуры геликатов $[\text{M}_2\text{L}_2]$ методом РМб с использованием программного пакета Gaussian 09W [4], достаточно достоверно отражают основные тенденции изменения их физико-химических свойств в зависимости от природы комплексообразователя и особенностей строения геликанда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97510-р_центр_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антина Л.А., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И. и др. // Координац. химия. – 2012. – **38**, № 6. – С. 529 – 536.
2. Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Тельминов Е.Н. и др. // Опт. и спектроскоп. – 2012. – **112**, № 5. – С. 811 – 819.
3. Антина Л.А., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И. и др. // Журн. общ. химии. – 2012. – **82**, № 7. – С. 1195 – 1200.
4. Frisch M.J. et al. Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2009.
5. Журко Г.А. ChemCraft. / Г.А. Журко. <http://www.chemcraftprog.com/progs.html>.
6. Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В. Полуэмпирические расчетные методы в квантовой химии // Учеб. пособие. Изд. 2-е. – Самара: Универс-групп, 2005.
7. Цирельсон В.Г. Квантовая химия: молекулы, молекулярные системы и твердые тела. // Учеб. для вузов. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010.
8. Berezin M.B., Antina E.V., Dudina N.A. et. al. // Mendeleev Commun. – 2011. – **21**, N 3. – P. 168 – 170.
9. Wood E., Thompson A. // Chem. Rev. – 2007. – **107**, N 5. – P. 1831 – 1861.
10. Sheldrick W.S., Engel J. // J. Chem. Soc., Chem. Comm. – 1980. – N 1. – P. 5 – 6.
11. Thompson A., Rettig S.J., Dolphin D. // Chem. Commun. – 1999. – N 7. – P. 631 – 632.
12. Zhang Z., Dolphin D. // Inorg. Chem. – 2010. – **49**, N 24. – P. 11550 – 11555.
13. Thompson A., Dolphin D. // J. Org. Chem. – 2000. – **65**, N 23. – P. 1870 – 1877.
14. Tappa H.D., Cavaleiro J.A.S., Jeyakumar D. et. al. // J. Org. Chem. – 1989. – **54**. – P. 1943 – 1948.
15. Yang L., Zhang Y., Chen Q., Ma J.S. // Monatshefte fur Chemie. – 2004. – **135**. – P. 223 – 229.
16. Антина Е.В., Гусева Г.Б., Дудина Н.А. и др. // Журн. общ. химии. – 2009. – **79**, № 11. – С. 1903 – 1912.