

УДК 541.54

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕКСА-, ПЕНТА- И ТЕТРАКООРДИНАЦИИ В СТЕРЕОИЗОМЕРАХ БИСЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Co(II) И Ni(II) НА ОСНОВЕ (N,O,S(Se))-ТРИДЕНТАТНЫХ АЗОМЕТИНОВ

© 2019 г. Н. Н. Харабаев*

НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: kharabayev@ipoc.sfedu.ru

Поступила в редакцию 12.12.2018 г.

После доработки 06.03.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2019 г.

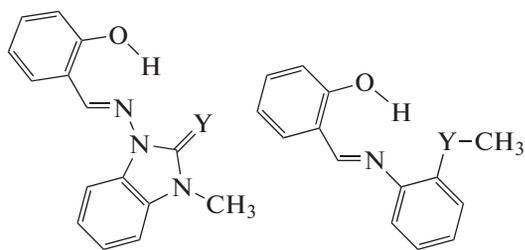
Методом теории функционала плотности рассчитаны молекулярные структуры и относительные энергии гекса-, пента- и тетракоординированных стереоизомеров бислигандных комплексов Co(II) и Ni(II) на основе (N,O,Y)-тридентатных азометинов с фенилтио(селено)эфирным заместителем у азометинового атома азота (координационные узлы конкурирующих стереоизомеров $MN_2O_2Y_2$, MN_2O_2Y или MN_2O_2 ($Y = S, Se$)). Установлено, что в комплексах Co(II) и Ni(II) предпочтительной является гексакоординация (в комплексах Co(II) в сочетании с тетракоординацией), в отличие от доминирования пентакоординации в аналогичных комплексах Co(II) и Ni(II) на основе азометинов с тιο(селено)бензимидазольными фрагментами (с атомами Y в тионной форме). Проведено квантово-химическое моделирование возможных реакций стереоизомеризации в комплексах CoL_2 , что позволило учесть роль межконфигурационных переходов в конкуренции гекса-, пента- и тетракоординированных стереоизомеров.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, координационные соединения, стереоизомеризация, тридентатные азометины

DOI: 10.1134/S0132344X1908005X

Молекулярное строение, спектральные, магнитные и другие физические свойства бисхелатных комплексов 3d-переходных металлов с азометиновыми лигандами подробно изучены ранее [1–3] и было установлено, что их свойства определяются, главным образом, составом и конфигурацией координационного узла MN_2X_2 ($X = O, S, Se$). С другой стороны, конфигурация (*транс*-, *цис*-планарная или псевдотетраэдрическая) координационного узла MN_2X_2 зависит от типа центрального иона, природы лигирующих атомов и структурных особенностей лигандов. Эта зависимость наиболее ярко проявилась в экспериментальных исследованиях азометиновых комплексов Ni(II) [1–3] и была теоретически интерпретирована ранее [4–6] на основе квантово-химического моделирования стереоэффектов в рядах тетракоординированных металлокомплексов с ароматическими и гетероциклическими производными азометинов в качестве лигандов

(N,O)-, (N,S)- и (N,Se)-хелатного типа [4–6]. Более сложный случай представлен металлокомплексами с азометинами, включающими координационно-активные Y-донорные центры в заместителях у азометинового атома азота (I, II), что переводит бидентатные азометиновые лиганды хелатного типа в потенциально тридентатные лиганды за счет возможности образования дополнительных координационных связей $Y \rightarrow M$. Для бислигандных комплексов ML_2 на основе (N,O,Y)-тридентатных азометинов (I, II) с учетом возможных межконфигурационных переходов с разрывом связей $Y \rightarrow M$ возникает поливариантность как по составу координационного узла ($MN_2O_2Y_2$, MN_2O_2Y или MN_2O_2), так и, соответственно, по конфигурации комплексов. Это делает первоочередной задачей установления наиболее вероятного состава и конфигурации координационного узла.



I: LH (Y = S, Se)

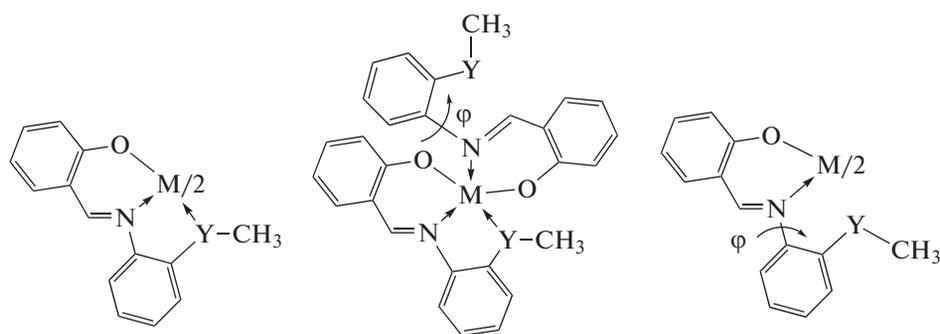
II: LH (Y = S, Se)

Следует отметить, что, согласно экспериментальным исследованиям (результатам PCA) для кобальтовых [7–13] и никелевых [13–19] комплексов на основе полидентатных азометинов свойственно расширение состава координационного узла (от тетра- до гексакоординации центрального атома металла).

Теоретическое исследование (в рамках квантово-химического моделирования) закономерностей формирования и конкуренции гекса-, пента- и тетракоординированных стереоизомеров бислигандных комплексов Co(II) и Ni(II) на основе тридентатных азометинов I с тιο(селено)бензимидазольными координационно-актив-

ными фрагментами (с атомом Y в тионной форме) проведено нами ранее [20–22]. В настоящей работе это исследование продолжено для бислигандных комплексов Co(II) и Ni(II) на основе тридентатных азометинов II с фенилтио(селено)эфирным заместителем у азометинового атома азота при участии в образовании координационных связей Y→M атома серы (селена) в тиольной форме.

По аналогии с проведенным ранее [21, 22] исследованием бислигандных комплексов Co(II) и Ni(II) с тридентатными азометинами I, конкуренция между гекса-, пента- и тетракоординированными изомерами комплексов Co(II) и Ni(II) с тридентатными азометинами II (т.е. конкуренция между изомерами **IIa** (КЧ 6), **IIb** (КЧ 5), **IIc** (КЧ 4)) рассмотрена в настоящей работе на основе сочетания квантово-химических расчетов относительных энергий стереоизомеров комплексов, а также моделирования возможных межконфигурационных переходов между ними с оценкой барьеров и, соответственно, возможности таких переходов.

IIa: ML₂ (КЧ 6)IIb: ML₂ (КЧ 5)
M = Co(II), Ni(II); Y = S, SeIIc: ML₂ (КЧ 4)

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проведены методом теории функционала плотности [23] по программе Gaussian09 [24]. В соответствии с известной зависимостью результатов DFT-расчетов от типа использованного функционала [25–27] расчеты проведены для трех вариантов гибридных функционалов: B3LYP [28, 29], PBE0 [30] и TPSSh [31] в сочетании с базисом 6-311++G(d,p). В расчетах стереоизомеров комплексов Co(II) и Ni(II) учтена возможность как низкоспиновой, так и высокоспиновой состояний в качестве основного. Локализация и анализ стационарных точек на поверхности потенциальной энергии проведены путем полной оптимизации геомет-

рии молекул стереоизомеров комплексов Co(II) и Ni(II) в сопровождении с расчетом колебательных спектров для основных состояний стереоизомеров и переходных состояний между ними. Графические изображения молекулярных структур построены по программе ChemCraft [32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Квантово-химическое моделирование гекса-, пента-, тетракоординированных стереоизомеров и возможных переходов между ними для бислигандных комплексов Co(II) и Ni(II) на основе (N,O,Y)-тридентатных азометинов I, проведенное ранее [21, 22], позволило установить предпо-

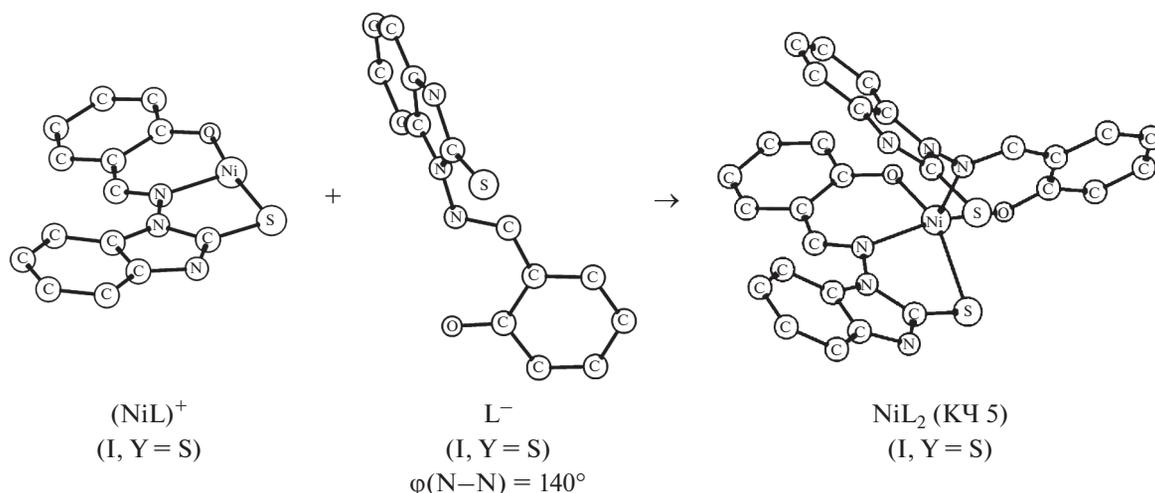


Рис. 1. Циклические фрагменты рассчитанных (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) структур катиона $(\text{NiL})^+$, аниона L^- и пентакоординированного стереоизомера комплекса NiL_2 на основе тридентатных азометинов I (Y = S).

чительность пентакоординации центрального атома металла. В частности, было показано, что именно пентакоординированный стереоизомер комплексов ML_2 (M = Co(II), Ni(II); Y = S, Se) на основе азометинов I является исходным для возможных последующих межконфигурационных переходов в рамках постадийной модели реакции образования комплексов ML_2 ($\text{M}^{++} + (\text{L})^- \rightarrow (\text{ML})^+$, $(\text{ML})^+ + (\text{L})^- \rightarrow \text{ML}_2$ [21, 22]). Как показали расчеты [21, 22], барьеры для межконфигурационных переходов в комплексах Co(II) и Ni(II) на основе азометинов I оказались достаточно большими, что обусловило предпочтительность пентакоординированных стереоизомеров и в тех случаях, когда эти изомеры не являлись наиболее выгодными по полной энергии. Природа полученного результата (предпочтение пентакоординации при формировании стереоизомеров бислигандных комплексов CoL_2 и NiL_2 на основе азометинов I) была отнесена прежде всего к особенности строения аниона L^- , а именно к его акопланарности с диэдральным углом φ поворота бензимидазольного фрагмента вокруг связи N–N на 140° (рис. 1). В результате такого поворота донорный атом Y (Y = S, Se) выведен из реакционного пространства аниона L^- , строение которого приобретает четко выраженный (N,O)-хелатный вид, что обуславливает проявление бидентатности второго лиганда и формирование, соответственно, пентакоординированного стереоизомера комплексов CoL_2 [21] и NiL_2 [22]. Отметим, что именно о пентакоординации в бислигандных комплексах Co(II) на основе тридентатных азометинов I сделан вывод на основании экспериментальных исследований физико-химических свойств этих соединений [33–35]. В качестве примера на рис. 1 дана схема формирования исходного (в рамках

постадийной модели образования бислигандных металлокомплексов [22]) пентакоординированного стереоизомера комплекса NiL_2 на основе азометинов I (Y = S).

По сравнению со строением аниона L^- азометинов I ($\varphi(\text{N}-\text{N}) = 140^\circ$, рис. 1), строение аниона L^- азометинов II существенно плоское ($\varphi(\text{C}-\text{N}) = 37^\circ$ (рис. 2, 3)). В этом случае донорный атом Y (Y = S, Se) находится вместе с атомами N и O в реакционном пространстве аниона L^- , донорный центр которого приобретает (N,O,Y)-тридентатный вид (рис. 2, 3). Такое строение аниона L^- азометинов II обуславливает возможность проявления не только би- (как в случае азометинов I), но и тридентатности анионом L^- при формировании, соответственно, пента- или гексакоординированного стереоизомера (в качестве исходного для последующих межконфигурационных переходов). Как следует из квантово-химической модели связывания катионом $(\text{ML})^+$ аниона L^- для азометинов II при стартовом расстоянии (равном 5 \AA) между атомами никеля или кобальта катионов $(\text{ML})^+$ и донорным атомом азота аниона L^- , действительно реализуются оба варианта проявления дентатности вторым лигандом при формировании, с одной стороны, гексакоординированного изомера комплексов NiL_2 (рис. 2), с другой – пентакоординированного изомера комплексов CoL_2 (рис. 3) как исходных изомеров для возможных последующих межконфигурационных переходов.

Отметим, что предпочтение тридентатности первого лиганда (II) при образовании катиона $(\text{ML})^+$ для M = Ni, Co; Y = S, Se следует из квантово-химических расчетов двух моделей. Первая – представление изомера катиона $(\text{ML})^+$ с КЧ 2 (без обра-

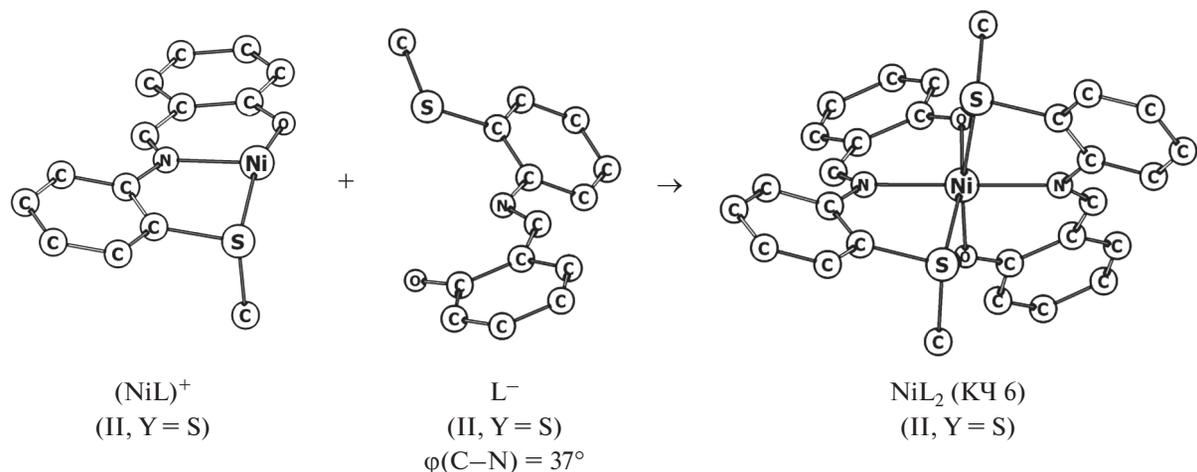


Рис. 2. Циклические фрагменты рассчитанных (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) структур катиона $(NiL)^+$, аниона L^- и гексакоординированного стереоизомера IIa комплекса NiL_2 (Y = S).

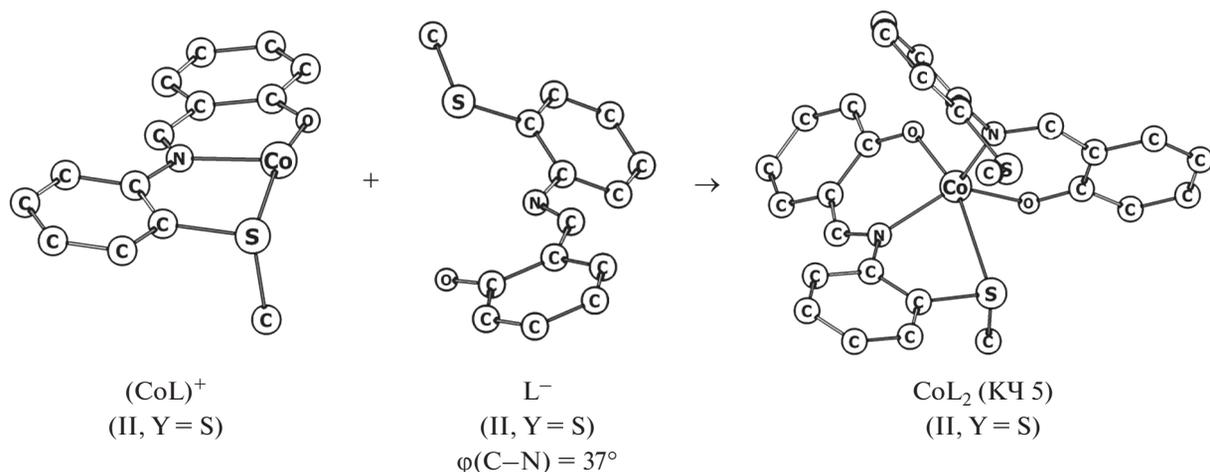
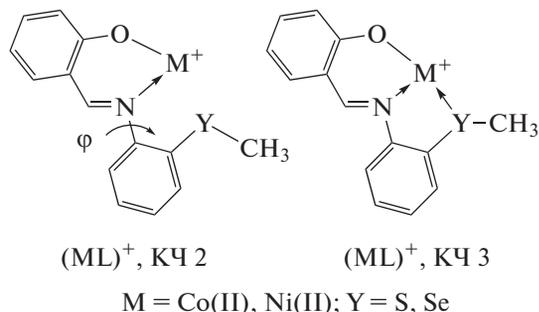


Рис. 3. Циклические фрагменты рассчитанных (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) структур катиона $(CoL)^+$, аниона L^- и пентакоординированного стереоизомера IIb комплекса CoL_2 (Y = S).

зования связи $Y \rightarrow M$) и вторая – представление изомера катиона $(ML)^+$ с КЧ 3 (с образованием дополнительной координационной связи $Y \rightarrow M$).



Согласно результатам расчетов (при использовании B3LYP-, PBE0- и TPSSh-потенциалов), изомеры катионов $(ML)^+$ с КЧ 3 предпочтитель-

нее изомеров катионов $(ML)^+$ с КЧ 2 более чем на 30 ккал/моль для катионов $(NiL)^+$, а для катионов $(CoL)^+$ удается локализовать только их изомеры с КЧ 3. Этот результат использован при построении модели связывания катионами $(ML)^+$ аниона L^- азометинов II (рис. 2, 3).

В рамках поэтапной модели механизма реакции образования бислигандных комплексов ML_2 [21, 22] найденные гексакоординированные стереоизомеры комплексов Ni(II) и пентакоординированные стереоизомеры комплексов Co(II) на основе азометинов II (Y = S, Se) являются исходными изомерами для возможных последующих межконфигурационных переходов от гекса- к пента- и далее от пента- к тетракоординированному состоянию центрального атома металла в

Таблица 1. Рассчитанные относительные энергии без учета (ΔE , ккал/моль) и с учетом нулевых колебаний (ΔE_{ZPE} , ккал/моль) стереоизомеров IIa, IIb, IIc комплексов NiL₂ (Y = S, Se)

NiL ₂	Изомеры IIa, IIb, IIc	Координационный узел изомеров IIa, IIb, IIc	Спин	Функционалы DFT-метода					
				B3LYP		PBE0		TPSSH	
				ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}
NiL ₂ (Y = S)	IIa	NiN ₂ O ₂ S ₂	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	IIb	NiN ₂ O ₂ S	1	6.0	5.7	8.2	7.9	8.7	8.5
	IIc (<i>tt</i> -1)*	NiN ₂ O ₂	1	8.9	8.7	13.8	13.7	14.2	14.1
	IIc (<i>pl</i> -1)*	NiN ₂ O ₂	0	6.2	7.0	14.0	14.9	7.7	8.5
	IIc (<i>tt</i> -2)	NiN ₂ O ₂	1	9.1	9.0	13.7	13.7	14.0	14.0
	IIc (<i>pl</i> -2)	NiN ₂ O ₂	0	6.4	7.3	14.3	15.2	8.0	8.9
NiL ₂ (Y = Se)	IIa	NiN ₂ O ₂ Se ₂	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	IIb	NiN ₂ O ₂ Se	1	5.2	4.8	7.4	7.2	8.2	7.9
	IIc (<i>tt</i> -1)	NiN ₂ O ₂	1	8.2	8.0	13.5	13.4	14.0	13.9
	IIc (<i>pl</i> -1)	NiN ₂ O ₂	0	5.0	5.8	13.2	14.1	6.9	7.8
	IIc (<i>tt</i> -2)	NiN ₂ O ₂	1	8.5	8.3	13.4	13.5	14.0	14.0
	IIc (<i>pl</i> -2)	NiN ₂ O ₂	0	5.3	6.1	13.7	14.5	7.5	8.3

* *tt* – псевдотетраэдрическая и *pl* – *транс*-планарная конфигурации узла NiN₂O₂.

комплексах NiL₂ (Y = S, Se), т.е. переходов IIa → IIb и IIb → IIc, а также от пента- к гекса- и от пента- к тетракоординированному состоянию центрального атома металла в комплексах CoL₂ (Y = S, Se), т.е. переходы IIb → IIa и IIb → IIc.

В отношении тетракоординированного состояния комплексов Co(II) и Ni(II) отметим, что (согласно многочисленным экспериментальным исследованиям бисхелатов Co(II) и Ni(II) [1]) для комплексов на основе гидроксизометиновых лигандов (N,O)-хелатного типа наиболее характерными являются псевдотетраэдрическая и *транс*-планарная конфигурации координационного узла MN₂O₂. Эти конфигурационные варианты учтены при моделировании тетракоординированных стереоизомеров IIc комплексов Co(II) и Ni(II) на основе тридентатных азометинов II (Y = S, Se).

Комплексы Ni(II). Принимая гексакоординированные стереоизомеры бислигандных комплексов Ni(II) на основе тридентатных азометинов II (Y = S, Se) в качестве исходных (рис. 2), возможны последующие межконфигурационные переходы (рис. 4): 1) переход от гекса- к пентакоординации за счет разрыва координационной связи Y→Ni с участием атома Y (Y = S, Se) второго лиганда, сопровождающего поворот его фенильного фрагмента вокруг связи C–N; 2) переход от пента- к тетракоординации за счет разрыва координационной связи Y→Ni с участием атома Y (Y = S, Se) первого лиганда, сопровождающего поворот его фенильного фрагмента вокруг связи

C–N, причем этот поворот может быть осуществлен в двух вариантах (как по часовой стрелке с образованием псевдотетраэдра IIc (*tt*-1), так и против нее с образованием псевдотетраэдра IIc (*tt*-2)); 3) последующее уплощение псевдотетраэдрического IIc (*tt*-1) в *транс*-планарный IIc (*pl*-1) изомер с антипараллельно направленными фенильными фрагментами и, соответственно, уплощение псевдотетраэдрического IIc (*tt*-2) в *транс*-планарный IIc (*pl*-2) изомер с параллельно направленными фенильными фрагментами.

На рис. 4 приведены циклические фрагменты рассчитанных (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) молекулярных структур гекса-, пента- и тетракоординированных (включая псевдотетраэдрические (*tt*-1), (*tt*-2) и *транс*-планарные (*pl*-1), (*pl*-2)) стереоизомеров бислигандных комплексов Ni(II) на основе тридентатных азометинов II (Y = S, Se), а в табл. 1 даны относительные энергии этих стереоизомеров, рассчитанные как без учета (ΔE), так и с учетом энергии нулевых колебаний (ΔE_{ZPE}).

Следует отметить, что сравнительные квантово-химические расчеты низкоспиновых (*S* = 0) и высокоспиновых (*S* = 1) состояний тетракоординированных стереоизомеров комплексов Ni(II) показали, что (в полном соответствии с известным представлением о спиновых состояниях бисхелатов Ni(II) [1]) для планарной конфигурации комплексов с координационным узлом NiN₂O₂ основным является синглетное электронное состояние, определяющее их низкоспиновую форму, а для псевдотетраэдрической конфигурации

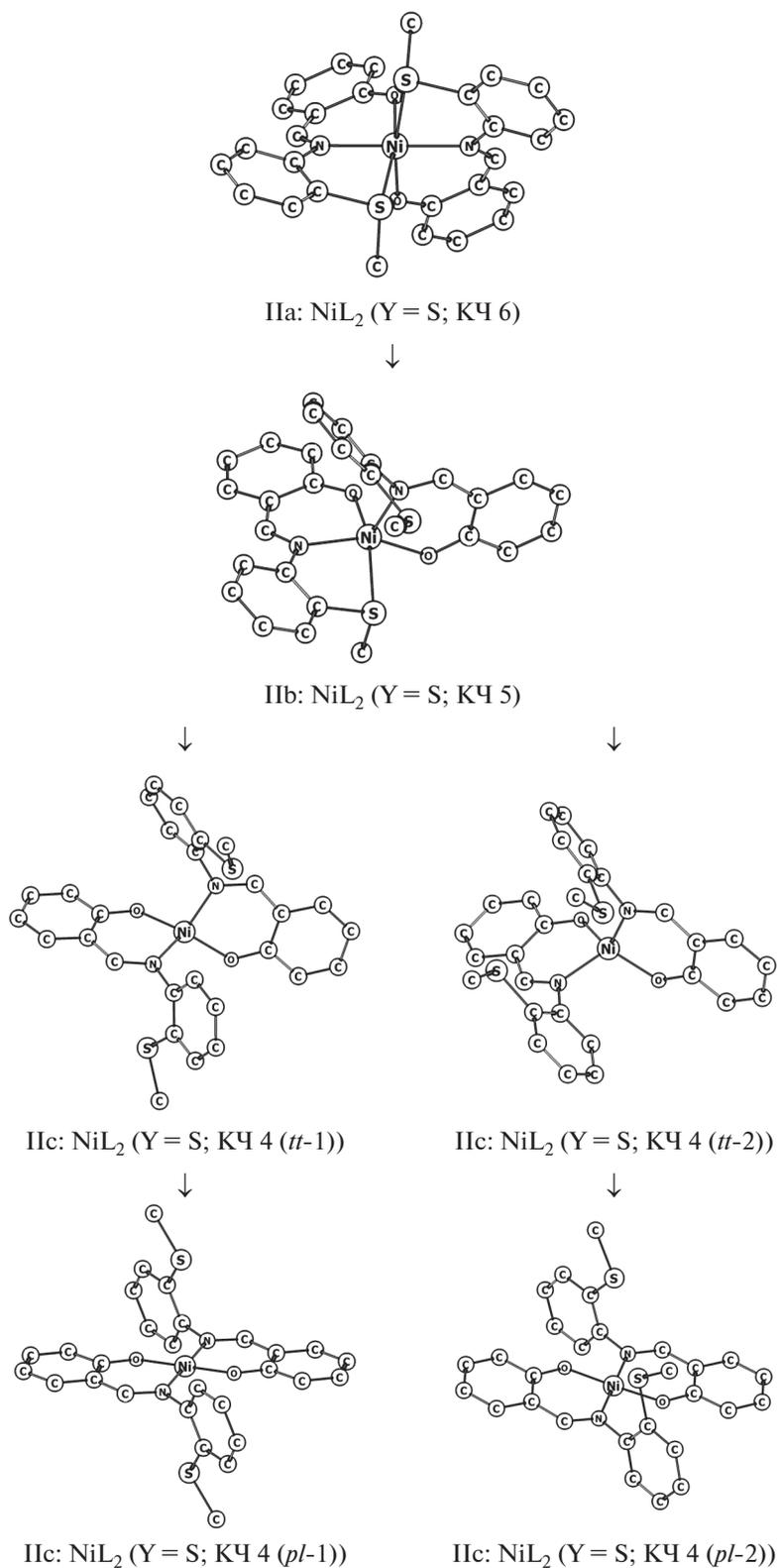


Рис. 4. Циклические фрагменты рассчитанных (DFT/ВЗLYP/6-311++G(d,p)) молекулярных структур стереоизомеров комплексов NiL_2 на основе тридентатных азометринов II ($Y = \text{S}$).

Таблица 2. Рассчитанные (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) длины связей и валентные углы в координационных узлах NiN₂O₂Y₂, NiN₂O₂Y, NiN₂O₂ стереоизомеров IIa, IIb, IIc комплексов NiL₂ (Y = S, Se)

NiL ₂	Изомеры IIa, IIb, IIc	Координационный узел	Ni–N, Å	Ni–O, Å	∠NNiO, град	∠NNiN, град	∠ONiO, град	Ni–Y, Å
NiL ₂ (Y = S)	IIa	NiN ₂ O ₂ S ₂	2.072	2.017	89.6	177.4	91.6	2.568
	IIb	NiN ₂ O ₂ S	2.064	1.979	90.8	111.3	93.9	2.538
			(2.022)	(1.960)	(93.4)			
	IIc (<i>tt</i> -1)*	NiN ₂ O ₂	2.001	1.925	92.5	115.1	136.9	
			(2.019)	(1.914)	(93.1)			
	IIc (<i>pl</i> -1)*	NiN ₂ O ₂	1.941	1.851	92.6	180.0	180.0	
	IIc (<i>tt</i> -2)	NiN ₂ O ₂	2.004	1.921	92.9	115.7	130.8	
	IIc (<i>pl</i> -2)	NiN ₂ O ₂	1.941	1.850	92.7	179.1	177.2	
NiL ₂ (Y = Se)	IIa	NiN ₂ O ₂ Se ₂	2.080	2.017	89.4	177.4	91.0	2.685
	IIb	NiN ₂ O ₂ Se	2.047	1.978	91.3	106.1	92.8	2.666
			(2.049)	(1.953)	(91.9)			
	IIc (<i>tt</i> -1)	NiN ₂ O ₂	2.003	1.926	92.5	116.6	138.4	
			(2.020)	(1.914)	(92.9)			
	IIc (<i>pl</i> -1)	NiN ₂ O ₂	1.940	1.851	92.7	180.0	180.0	
	IIc (<i>tt</i> -2)	NiN ₂ O ₂	2.005	1.921	92.8	117.0	130.2	
	IIc (<i>pl</i> -2)	NiN ₂ O ₂	1.940	1.850	92.8	179.3	177.4	

* *tt* – псевдотетраэдрическая и *pl* – *транс*-планарная конфигурации узла NiN₂O₂.

комплексов с узлом NiN₂O₂ – триплетное электронное состояние, определяющее их высокоспиновую форму. Согласно расчетам, для пента- и гексакоординированных стереоизомеров бислигандных комплексов Ni(II) основным является триплетное электронное состояние, определяющее их высокоспиновую форму, что отражено в табл. 1.

В табл. 2 собраны рассчитанные (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) геометрические параметры координационных узлов гекса-, пента- и тетракоординированных стереоизомеров бислигандных комплексов Ni(II) на основе азометинов II (Y = S, Se) (числовые значения в скобках для пентакоординированных изомеров относятся к лигандам, проявившим бидентатность, а числовые значения в скобках для изомеров IIc (*tt*-1) отражают неэквивалентность строения двух лигандов L в этих изомерах).

Согласно полученным результатам DFT-расчетов (табл. 1) относительных энергий гекса-, пента- и тетракоординированных стереоизомеров бислигандных комплексов Ni(II) на основе тридентатных азометинов II (Y = S, Se), наиболее энергетически выгоден (при использовании B3LYP-, PBE0- и TPSSh-потенциалов) гексакоординированный стереоизомер. С другой стороны, именно гексакоординированный стереоизо-

мер (в соответствии с моделью связывания катионом (NiL)⁺ аниона L⁻ (рис. 2)) является исходным для возможных последующих межконфигурационных переходов, что позволяет заключить о предпочтительности гексакоординации в бислигандных комплексах Ni(II) на основе тридентатных азометинов II (Y = S, Se) с N-фенилтио(селено)эфирным заместителем. Отметим, что полученный в рамках теоретической модели результат (предпочтительность гексакоординации) согласуется с отмеченными выше рентгеноструктурными исследованиями [13–19].

Комплексы Co(II). Принимая пентакоординированные стереоизомеры бислигандных комплексов Co(II) на основе тридентатных азометинов II (Y = S, Se) в качестве исходных (рис. 3), возможны последующие межконфигурационные переходы (рис. 5): 1) переход от пента- к гексакоординации за счет образования координационной связи Y→Co с участием атома Y (Y = S, Se) второго лиганда, что сопровождается поворотом его фенильного фрагмента вокруг связи C–N; 2) переход от пента- к тетракоординации за счет разрыва координационной связи Y→Co с участием атома Y (Y = S, Se) первого лиганда, что сопровождается поворотом его фенильного фрагмента вокруг связи C–N как по часовой стрелке с образованием псевдотетраэдра IIc (*tt*-1), так и против

Таблица 3. Рассчитанные относительные энергии без учета (ΔE , ккал/моль) и с учетом нулевых колебаний (ΔE_{ZPE} , ккал/моль) стереоизомеров IIa, IIb, IIc комплексов CoL_2 ($Y = \text{S, Se}$)

CoL_2	Изомеры IIa, IIb, IIc	Координационный узел изомеров IIa, IIb, IIc	Спин	Функционалы DFT-метода					
				B3LYP		PBE0		TPSSh	
				ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}
CoL_2 ($Y = \text{S}$)	IIa	$\text{CoN}_2\text{O}_2\text{S}_2$	3/2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	IIb	$\text{CoN}_2\text{O}_2\text{S}$	3/2	2.2	2.2	4.6	4.5	4.6	4.5
	IIc (<i>tt</i> -1)*	CoN_2O_2	3/2	1.5	1.5	6.0	6.0	5.9	5.9
	IIc (<i>pl</i> -1)*	CoN_2O_2	1/2	7.2	8.1	13.2	14.0	7.8	8.7
	IIc (<i>tt</i> -2)	CoN_2O_2	3/2	0.8	0.9	5.1	5.2	5.0	5.2
	IIc (<i>pl</i> -2)	CoN_2O_2	1/2	7.2	8.2	15.2	15.9	7.7	8.6
CoL_2 ($Y = \text{Se}$)	IIa	$\text{CoN}_2\text{O}_2\text{Se}_2$	3/2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	IIb	$\text{CoN}_2\text{O}_2\text{Se}$	3/2	1.6	1.6	4.3	4.2	4.4	4.3
	IIc (<i>tt</i> -1)	CoN_2O_2	3/2	0.6	0.7	5.6	5.6	5.6	5.7
	IIc (<i>pl</i> -1)	CoN_2O_2	1/2	6.0	6.9	11.9	12.6	7.1	8.1
	IIc (<i>tt</i> -2)	CoN_2O_2	3/2	-0.1	0.0	4.7	4.9	4.8	5.0
	IIc (<i>pl</i> -2)	CoN_2O_2	1/2	6.1	7.1	14.6	15.5	7.0	8.0

* *tt* – псевдотетраэдрическая и *pl* – *транс*-планарная конфигурации узла CoN_2O_2 .

нее с образованием псевдотетраэдра IIc (*tt*-2); 3) последующее уплощение псевдотетраэдрического IIc (*tt*-1) в *транс*-планарный IIc (*pl*-1) изомер с антипараллельно направленными фенильными фрагментами и, соответственно, уплощение псевдотетраэдрического IIc (*tt*-2) в *транс*-планарный IIc (*pl*-2) изомер с параллельно направленными фенильными фрагментами.

На рис. 5 приведены циклические фрагменты рассчитанных молекулярных структур гекса-, пента- и тетракоординированных стереоизомеров бислигандных комплексов $\text{Co}(\text{II})$ на основе тридентатных азометинов II ($Y = \text{S, Se}$), в табл. 3 даны относительные энергии этих стереоизомеров, рассчитанные как без учета ΔE , так и с учетом энергии нулевых колебаний ΔE_{ZPE} . Сравнительные квантово-химические расчеты низкоспиновых ($S = 1/2$) и высокоспиновых ($S = 3/2$) состояний гекса-, пента- и тетракоординированных стереоизомеров комплексов $\text{Co}(\text{II})$ на основе азометинов II ($Y = \text{S, Se}$) показали, что для *транс*-планарной конфигурации комплексов с координационным узлом CoN_2O_2 основным является дублетное электронное состояние, определяющее их низкоспиновую форму, а для псевдотетраэдрической конфигурации комплексов с узлом CoN_2O_2 , а также для пента- и гексакоординированных стереоизомеров – квартетное электронное состояние, определяющее высокоспиновую форму комплексов CoL_2 , что отражено в табл. 3.

В табл. 4 собраны рассчитанные (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) геометрические параметры координационных узлов гекса-, пента- и

тетракоординированных стереоизомеров бислигандных комплексов $\text{Co}(\text{II})$ на основе азометинов II ($Y = \text{S, Se}$) (числовые значения в скобках для пентакоординированных изомеров относятся к лигандам, проявившим бидентатность, а числовые значения в скобках для изомеров IIc (*tt*-1) отражают неэквивалентность строения двух лигандов L в этих изомерах).

Согласно полученным результатам DFT-расчетов (табл. 3) относительных энергий гекса-, пента- и тетракоординированных стереоизомеров бислигандных комплексов $\text{Co}(\text{II})$ на основе тридентатных азометинов II ($Y = \text{S, Se}$), исходный для возможных последующих межконфигурационных переходов (пентакоординированный (рис. 3)) стереоизомер, в отличие от рассмотренных выше стереоизомеров комплексов NiL_2 ($Y = \text{S, Se}$), не является энергетически наиболее выгодным. С пентакоординированным стереоизомером IIb успешно конкурируют гекса- (IIa) и тетракоординированные (IIc (*tt*-1), IIc (*tt*-2)) стереоизомеры. Эта конкуренция наиболее ярко проявилась в DFT-расчетах стереоизомеров комплексов $\text{Co}(\text{II})$, проведенных с использованием функционала B3LYP (табл. 3). В DFT-расчетах с использованием функционалов PBE0 и TPSSh основным конкурентом исходному пентакоординированному стереоизомеру является энергетически заметно более выгодный гексакоординированный стереоизомер IIa (табл. 3). Оценка вероятности межконфигурационных переходов от исходного (пентакоординированного) до конкурирующих с ним изомеров проведена на основе квантово-химиче-

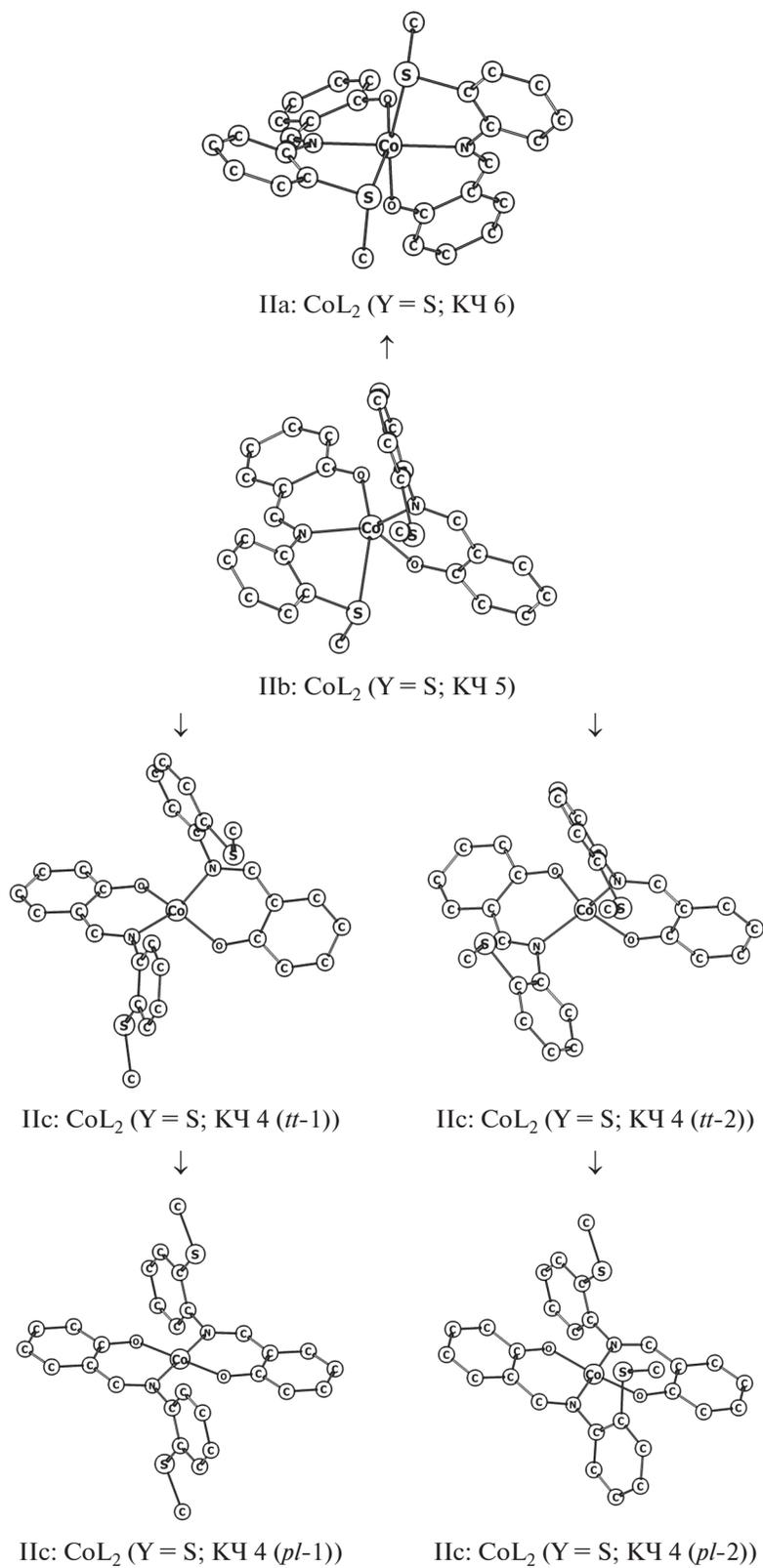


Рис. 5. Циклические фрагменты рассчитанных (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) структур стереоизомеров комплексов CoL_2 на основе триденатных азометинов II ($Y = \text{S}$).

Таблица 4. Рассчитанные (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) геометрические параметры координационных узлов CoN_2O_2 , $\text{CoN}_2\text{O}_2\text{Y}$, $\text{CoN}_2\text{O}_2\text{Y}_2$ стереоизомеров IIa, IIb, IIc комплексов CoL_2 на основе тридентатных азометинов II ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$)

CoL_2	Изомеры IIa, IIb, IIc	Координационный узел	Co–N, Å	Co–O, Å	$\angle \text{NCoO}$, град	$\angle \text{NCoN}$, град	$\angle \text{OCoO}$, град	Co–Y, Å
CoL_2 ($\text{Y} = \text{S}$)	IIa	$\text{CoN}_2\text{O}_2\text{S}_2$	2.117	2.024	87.4	178.8	94.9	2.621
	IIb	$\text{CoN}_2\text{O}_2\text{S}$	2.075 (2.035)	1.964 (1.943)	91.1 (94.7)	123.1	104.6	2.894
	IIc (<i>tt</i> -1)*	CoN_2O_2	2.019 (2.027)	1.936 (1.925)	94.3 (94.5)	123.1	122.5	
	IIc (<i>pl</i> -1)*	CoN_2O_2	1.959	1.857	91.9	180.0	180.0	
	IIc (<i>tt</i> -2)	CoN_2O_2	2.016	1.931	94.7	123.8	121.4	
	IIc (<i>pl</i> -2)	CoN_2O_2	1.960	1.858	91.9	178.6	173.9	
CoL_2 ($\text{Y} = \text{Se}$)	IIa	$\text{CoN}_2\text{O}_2\text{Se}_2$	2.125	2.024	87.4	178.9	94.0	2.732
	IIb	$\text{CoN}_2\text{O}_2\text{Se}$	2.080 (2.037)	1.965 (1.945)	90.8 (94.5)	123.8	103.7	2.987
	IIc (<i>tt</i> -1)	CoN_2O_2	2.021 (2.028)	1.935 (1.925)	94.3 (94.5)	124.5	122.6	
	IIc (<i>pl</i> -1)	CoN_2O_2	1.959	1.856	91.9	180.0	180.0	
	IIc (<i>tt</i> -2)	CoN_2O_2	2.017	1.932	94.7	125.9	121.9	
	IIc (<i>pl</i> -2)	CoN_2O_2	1.959	1.857	92.0	178.3	173.1	

* *tt* – псевдотетраэдрическая и *pl* – транс-планарная конфигурации узла CoN_2O_2 .

ских расчетов барьеров соответствующих реакций стереоизомеризации (табл. 5).

Отметим, что в основе всех рассмотренных вариантов реакции стереоизомеризации лежат повороты фенильных фрагментов вокруг связи C–N (на угол $\varphi(\text{C}–\text{N})$), сопровождающие образование или разрыв координационной связи $\text{Y} \rightarrow \text{Co}$ с участием атома Y ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) первого и второго лигандов (рис. 5). При этом тетракоординированный стереоизомер IIc (*tt*-2) может быть достигнут из исходного (пентакоординированного) стереоизомера двумя путями (рис. 5): поворотом фенильного фрагмента первого лиганда против часовой стрелки, т.е. по пути IIb \rightarrow IIc (*tt*-2), и его поворотом по часовой стрелке, проходя при этом через промежуточный стереоизомер IIc (*tt*-1), т.е. по пути IIb \rightarrow IIc (*tt*-1) \rightarrow IIc (*tt*-2). Поэтому в табл. 5, кроме барьеров реакций IIb \rightarrow IIa, IIb \rightarrow IIc (*tt*-1), IIb \rightarrow IIc (*tt*-2), приведен также барьер для реакции IIc (*tt*-1) \rightarrow IIc (*tt*-2).

С учетом рассчитанных (DFT/B3LYP, PBE0, TPSSh/6-311++G(d,p)) барьеров реакции стереоизомеризации (табл. 5) от исходного IIb (пентакоординированного) до наиболее выгодного (по полной энергии (табл. 3)) гексакоординированного стереоизомера IIa можно заключить о предпочтительности последнего при формировании

координационного узла бислигандных комплексов CoL_2 ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) на основе тридентатных азометинов II с N-фенилтио(селено)эфирным заместителем (с атомом Y в тиольной форме). Полученный в рамках теоретической модели результат (предпочтительность гексакоординации) согласуется с отмеченными выше рентгеноструктурными исследованиями [7–13].

Наряду с гексакоординированным, конкурирующими по отношению к исходному пентакоординированному изомеру являются также псевдотетраэдрические стереоизомеры IIc (*tt*-1) и IIc (*tt*-2). Однако, судя по величинам рассчитанных барьеров межконфигурационных переходов от исходной пентакоординации к тетракоординации (табл. 5), более выгодный по полной энергии изомер IIc (*tt*-2) с эквивалентными по геометрии лигандами (рис. 5, табл. 4) трудно доступен как по пути прямого перехода IIb \rightarrow IIc (*tt*-2), так и по пути, проходящему через промежуточный изомер IIc (*tt*-1), т.е. по пути IIb \rightarrow IIc (*tt*-1) \rightarrow IIc (*tt*-2). В то же время, псевдотетраэдрический изомер IIc (*tt*-1) с неэквивалентными по геометрии лигандами (рис. 5, табл. 4), с одной стороны, более выгоден по полной энергии, чем исходный пентакоординированный изомер IIb (табл. 3), с другой стороны, легко доступен в связи с низким барье-

Таблица 5. Рассчитанные величины угла поворота фенильных фрагментов ($\varphi(C-N)$, град) и относительные энергии (ΔE , ккал/моль) конкурирующих стереоизомеров и переходных состояний (ts) между ними в комплексах CoL_2 на основе азометинов II ($Y = S, Se$)

Стереоиomerизация (метод)		Коорд. узел	Y = S		Y = Se	
			$\varphi(C-N)$	ΔE	$\varphi(C-N)$	ΔE
Pb \rightarrow IIa (DFT/B3LYP)	Pb	CoN_2O_2Y	0.0	0.0	0.0	0.0
	ts		69.0	2.5	63.0	3.0
	IIa	$CoN_2O_2Y_2$	135.0	-2.2	137.0	-1.6
Pb \rightarrow IIa (DFT/PBE0)	Pb	CoN_2O_2Y	0.0	0.0	0.0	0.0
	ts		70.0	1.2	63.0	1.4
	IIa	$CoN_2O_2Y_2$	134.5	-4.6	137.0	-4.3
Pb \rightarrow IIa (DFT/TPSSH)	Pb	CoN_2O_2Y	0.0	0.0	0.0	0.0
	ts		70.0	1.4	66.0	1.8
	IIa	$CoN_2O_2Y_2$	138.0	-4.6	139.0	-4.4
Pb \rightarrow IIc ($tt-1$) (DFT/B3LYP)	Pb	CoN_2O_2Y	0.0	0.0	0.0	0.0
	ts		47.0	1.4	32.0	0.9
	IIc ($tt-1$)	CoN_2O_2	70.0	-0.7	69.0	-1.0
IIc ($tt-1$) \rightarrow IIc ($tt-2$) (DFT/B3LYP)	IIc ($tt-1$)	CoN_2O_2	0.0	0.0	0.0	0.0
	ts		73.0	6.8	71.0	7.2
	IIc ($tt-2$)	CoN_2O_2	138.5	-0.7	136.0	-0.7
Pb \rightarrow IIc ($tt-2$) (DFT/B3LYP)	Pb	CoN_2O_2Y	0.0	0.0	0.0	0.0
	ts		42.0	5.4	48.0	6.8
	IIc ($tt-2$)	CoN_2O_2	151.5	-1.4	154.0	-1.7

ром (табл. 5) реакции межконфигурационного перехода $IIb \rightarrow IIc (tt-1)$.

Следовательно, наряду с гексакоординированным (IIa), тетракоординированный изомер IIc ($tt-1$) также можно отнести к наиболее вероятным стереоизомерам бислигандных комплексов CoL_2 ($Y = S, Se$) на основе тридентатных азометинов II с N-фенилтио(селено)эфирным заместителем (с атомом Y в тиольной форме).

Таким образом, в рамках квантово-химического исследования закономерностей формирования координационного узла ($MN_2O_2Y_2$, MN_2O_2Y или M_2O_2 ($M = Co(II), Ni(II)$; $Y = S, Se$)) в бислигандных металлокомплексах с (N,O,Y)-тридентатными азометинами с N-фенилтио(селено)эфирным заместителем (с атомом Y в тиольной форме) установлено, что в комплексах $Co(II)$ и $Ni(II)$ предпочтительной является гексакоординация (в комплексах $Co(II)$ в сочетании с тетракоординацией), в отличие от доминирования пентакоординации в аналогичных комплексах $Co(II)$ и $Ni(II)$ на основе азометинов с N-тио(селено)бензимидазольным заместителем (с атомом Y в тионной форме). Выявлена роль структурных особенностей (N,O,Y)-тридентатных азометиновых лигандов (степени их апланарности) в формировании координационного узла ($MN_2O_2Y_2$, MN_2O_2Y или

MN_2O_2 ($Y = S, Se$)) в бислигандных комплексах $Co(II)$ и $Ni(II)$. Показано, что теоретическое описание конкуренции гекса-, пента- и тетракоординированных стереоизомеров бислигандных комплексов $Co(II)$ и $Ni(II)$ с (N,O,Y)-тридентатными азометинами, наряду с квантово-химическими расчетами относительной устойчивости конкурирующих стереоизомеров, требует также построения модели механизма реакции образования бислигандных комплексов ML_2 , включая квантово-химическое исследование возможных межконфигурационных переходов с оценкой величин их барьеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность академику В.И. Минкину за плодотворные консультации в процессе проведения данного исследования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках реализации проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности (проект № 4.844.2017/ПЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I.* // *Coord. Chem. Rev.* 1993. V. 126. № 1. P. 1.
2. *Bourget-Merle L., Lappert M.F., Severn J.R.* // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. № 6. P. 3031.
3. *Garnovskii A.D., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A., Kharisov B.I.* // *J. Coord. Chem.* 2009. V. 62. № 2. P. 151.
4. *Харабаев Н.Н., Стариков А.Г., Минкин В.И.* // Докл. РАН. 2014. Т. 458. № 5. С. 555.
5. *Харабаев Н.Н., Стариков А.Г., Минкин В.И.* // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 7. С. 387 (*Kharabayev N.N., Starikov A.G., Minkin V.I.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2015. V. 41. № 7. P. 421. doi 10.1134/S1070328415070039).
6. *Харабаев Н.Н., Стариков А.Г., Минкин В.И.* // Журн. структур. химии. 2016. Т. 57. № 3. С. 461.
7. *Pal S., Sengupta P., Ghosh S. et al.* // *J. Coord. Chem.* 2002. V. 55. P. 271.
8. *Rajsekhar G., Rao C.P., Saarenketo P. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2002. V. 5. P. 649.
9. *Rajsekhar G., Rao C.P., Saarenketo P. et al.* // *New J. Chem.* 2004. V. 28. P. 75.
10. *Roy N., Sproules S., Bothe E. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. P. 2655.
11. *Lucas C.R., Byrne J.M.D., Collins J.L. et al.* // *Can. J. Chem.* 2011. V. 89. P. 1174.
12. *Manikandan R., Vijayan P., Anitha P. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2014. V. 421. P. 80.
13. *Pattanayak P., Pratihar J.L., Patra D. et al.* // *Polyhedron.* 2013. V. 51. P. 275.
14. *Kalita M., Bhattacharjee T., Gogoi P. et al.* // *Polyhedron.* 2013. V. 60. P. 47.
15. *Kalita M., Gogoi P., Barman P., Sarma B.* // *J. Coord. Chem.* 2014. V. 67. P. 2445.
16. *Pattanayak P., Pratihar J.L., Patra D. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2014. V. 418. P. 171.
17. *Kalita M., Tamuli K.J., Barman P. et al.* // *Polyhedron.* 2015. V. 97. P. 140.
18. *Sarma K., Devi N., Kalita M. et al.* // *J. Coord. Chem.* 2015. V. 68. P. 3685.
19. *Roebuck J.W., Turkington J.R., Rogers D.M. et al.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 3734.
20. *Харабаев Н.Н., Минкин В.И.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 3. С. 131 (*Kharabayev N.N., Minkin V.I.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2017. V. 43. № 3. P. 139. doi 10.1134/S1070328417030022).
21. *Харабаев Н.Н.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 12. С. 709 (*Kharabayev N.N.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2017. V. 43. № 12. P. 807. doi 10.1134/S107032841712003X).
22. *Харабаев Н.Н.* // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 8. С. 1343.
23. *Parr R., Yang W.* *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules.* N.Y.: Oxford Univ. Press, 1989. 333 p.
24. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* *Gaussian 09, Revision D.01.* Wallingford (CT, USA): Gaussian, Inc., 2013.
25. *Sousa S.F., Fernandes P.A., Ramos M.J.* // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 42. P. 10439.
26. *Burke K., Wagner L.O.* // *Int. J. Quantum Chem.* 2013. V. 113. № 2. P. 96.
27. *Tsipis A.C.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 272. P. 1.
28. *Becke A.D.* // *Phys. Rev. A.* 1988. V. 38. P. 3098.
29. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 785.
30. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
31. *Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E.* // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 146401.
32. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* *Chemcraft.* Version 1.6. URL: <http://www.chemcraftprog.com>.
33. *Васильченко И.С., Кузьменко Т.А., Шестакова Т.Е. и др.* // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 10. С. 786 (*Vasil'chenko I.S., Kuz'menko T.A., Shestakova T.E. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2005. V. 31. № 10. P. 747. doi 10.1007/s11173-005-0163-6).
34. *Васильченко И.С., Шестакова Т.Е., Икорский В.Н. и др.* // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 3. С. 184 (*Vasil'chenko I.S., Shestakova T.E., Ikorskii V.N. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2007. V. 33. № 3. P. 176. doi 10.1134/s1070328407030049).
35. *Гарновский А.Д., Бурлов А.С., Васильченко И.С. и др.* // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 2. С. 83 (*Garnovskii A.D., Burlov A.S., Vasil'chenko I.S. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2010. V. 36. № 2. P. 81. doi 10.1134/s1070328410020016).