УДК 541.54

# ТЕТРА-, ПЕНТА- И ГЕКСАКООРДИНИРОВАННЫЕ СТЕРЕОИЗОМЕРЫ БИСЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn(II) И Cd(II) НА ОСНОВЕ (N,O,S(Se))-ТРИДЕНТАТНЫХ АЗОМЕТИНОВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

# © 2021 г. Н. Н. Харабаев\*

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

\*e-mail: kharabayev@sfedu.ru Поступила в редакцию 09.07.2020 г. После доработки 05.08.2020 г. Принята к публикации 07.08.2020 г.

Методом теории функционала плотности и неэмпирическим методом Хартри–Фока рассчитаны молекулярные структуры и относительные энергии тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров бислигандных комплексов Zn(II) и Cd(II) на основе (N,O,Y (Y = S, Se))-тридентатных азометинов (координационные узлы конкурирующих стереоизомеров, соответственно,  $MN_2O_2$ ,  $MN_2O_2Y$ ,  $MN_2O_2Y_2$ ). Моделирование механизма формирования тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров с учетом возможной последующей стереоизомеризации позволило установить для комплексов цинка предпочтительность тетракоординации (в виде псевдотетраэдра), а для комплексов кадмия пента- или гексакоординации в зависимости от особенностей строения лигандов.

*Ключевые слова:* квантово-химическое моделирование, координационные соединения, полидентатные лиганды, стереоизомеризация, азометины

DOI: 10.31857/S0132344X2102002X

Бис-лигандные тетракоординированные комплексы 3*d*-переходных металлов на основе ароматических азометинов хелатного типа подробно изучены ранее [1–3] и установлено, что их строение, спектральные, магнитные и другие физические свойства определяются (главным образом) составом и конфигурацией координационного узла  $MN_2X_2$  (X = NR, O, S, Se). Формирование одной из возможных псевдотетраэдрической, *цис*- или *транс*-планарной конфигурации координационного узла  $MN_2X_2$  зависит от типа центрального иона, природы лигатирующих атомов и структурных особенностей лигандов, что экспериментально установлено [1–3] и теоретически (на основе квантово-химических исследований) интерпретировано [4, 5]. В случае *бис*-лигандных комплексов  $ML_2$  на основе азометинов, включающих дополнительные координационно-активные Y-донорные центры (II, III), ситуация существенно усложняется, так как возможность образования дополнительных координационных связей Y  $\rightarrow$  M переводит бидентатные лиганды (N,O)-хелатного типа I в потенциально (N,O,Y)-тридентатные лиганды II, III.



Для потенциально тридентатных азометинов II, III комплексы  $ML_2$  на их основе поливариантны по составу и конфигурации координационного узла ( $MN_2O_2$ ,  $MN_2O_2Y$ ,  $MN_2O_2Y_2$ ) (Y = S, Se)), что проявляется в рядах конкурирующих межу собой тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров **IIa**, **IIb**, **IIc** и **IIIa**, **IIIb**, **IIIc**.



M = Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II); Y = S, Se

Роль электронной конфигурации центрального атома металла в конкуренции тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров IIa, IIb, IIc и IIIa, IIIb, IIIc комплексов  $ML_2$  на основе азометинов II и III, соответственно, исследована ранее [6] на примере комплексов кобальта ( $d^7(\text{Co}^{2+})$ ) и никеля ( $d^8(\text{Ni}^{2+})$ ). Для определения роли и влияния размера центрального иона на конкуренцию тетра-, пента- и гексакоординации при формировании комплексов  $ML_2$  квантово-химическое исследование относительной устойчивости стереоизомеров IIa, IIb, IIc и IIIa, IIIb, IIIc продолжено в настоящей работе на примере комплексов  $d^{10}$ -металлов: цинка(II) и кадмия(II). По аналогии с [6] изучено также влияние особенностей строения лигандов типа II (содержащих фенилтио(селено)эфирные фрагменты с атомом Y в тиольной форме) и лигандов типа III (содержащих тио(селено)бензимидазольные фрагменты с атомом Y в тионной форме) на конкуренцию тетра-, пента- и гексакоординации в комплексах ZnL<sub>2</sub> и CdL<sub>2</sub>.

Следует отметить, что, согласно результатам PCA, для *бис*-лигандных комплексов  $d^{10}$ -метал-лов (Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2</sup>) на основе азометинов хелатного

|                                  | Стереоиз          | омеры IIa, I         | Ib, IIc (Y)       |                     | Стереоизомеры IIIa, IIIb, IIIc (Y)  |                   |                      |                    |                      |  |
|----------------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|---------------------|-------------------------------------|-------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--|
|                                  | DFT/B3LYP         |                      |                   | HF                  |                                     | DFT/B3LYP         |                      | RHF                |                      |  |
| $ZnL_2(Y)$<br>Y = S, Se          |                   | ккал/                | иоль              |                     | $ZnL_2(Y)$<br>Y = S, Se             | ккал/моль         |                      |                    |                      |  |
|                                  | $\Delta E$        | $\Delta E_{\rm ZPE}$ | $\Delta E$        | $\Delta E_{ m ZPE}$ |                                     | $\Delta E$        | $\Delta E_{\rm ZPE}$ | $\Delta E$         | $\Delta E_{\rm ZPE}$ |  |
| IIa (S)<br>IIb (S)<br>IIc (S)    | 0.0<br>1.3<br>1.2 | 0.0<br>1.1<br>0.9    | 0.0<br>1.0<br>1.7 | 0.0<br>0.7<br>1.6   | IIIa (S)<br>IIIb (S)<br>IIIc (S)    | 0.0<br>2.2<br>7.1 | 0.0<br>1.7<br>6.3    | 0.0<br>2.2<br>11.1 | 0.0<br>1.8<br>10.5   |  |
| IIa (Se)<br>IIb (Se)<br>IIc (Se) | 0.0<br>1.8<br>2.1 | 0.0<br>1.5<br>1.8    | 0.0<br>0.6<br>3.6 | 0.0<br>0.3<br>3.5   | IIIa (Se)<br>IIIb (Se)<br>IIIc (Se) | 0.0<br>1.8<br>7.3 | 0.0<br>1.5<br>6.8    | 0.0<br>2.2<br>12.2 | 0.0<br>1.8<br>11.5   |  |

| Габлица  | <ol> <li>Относительная</li> </ol> | энергия без    | з учета (Δ <i>Е</i> | , ккал/мол | ь) и с учетом     | нулевых к | олебаний ( | $\Delta E_{\text{ZPE}},$ | ккал/м | иоль) |
|----------|-----------------------------------|----------------|---------------------|------------|-------------------|-----------|------------|--------------------------|--------|-------|
| стереоиз | омеров IIa, IIb, II               | с и IIIa, IIIb | , IIIс комп         | лексов ZnI | $L_2 (Y = S, Se)$ |           |            |                          |        |       |

типа I характерна псевдотетраэдрическая конфигурация [1], а при наличии у лигандов дополнительных донорных центров для комплексов  $d^{10}$ -металлов свойственно расширение состава координационного узла (от тетра- до пента- и гексакоординации) как в комплексах Zn(II) [7–13], так и в комплексах Cd(II) [8, 12, 14–16].

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты молекулярной структуры комплексов Zn(II) и Cd(II) (как и аналогичных комплексов Co(II) и Ni(II) в предыдущем исследовании [6]) проведены по программе Gaussian09 [17] методом теории функционала плотности (DFT) [18] с использованием гибридного функционала B3LYP [19, 20]. Вместе с тем, учитывая известное влияние на результаты DFTисследований типа выбранного функционала плотности [21, 22], DFT/B3LYP-расчеты в настоящей работе продублированы расчетами стереоизомеров комплексов Zn(II) и Cd(II) неэмпирическим методом Хартри–Фока для молекулярных систем с закрытой оболочкой (RHF). В DFT- и RHF-расчетах использован базис 6-311++G(d,p)для комплексов Zn(II) и базис SDD для комплексов Cd(II). Локализация и анализ стационарных точек на поверхности потенциальной энергии проведены путем полной оптимизации геометрии молекул в сопровождении с расчетом колебательных спектров для основных состояний стереоизомеров комплексов Zn(II) и Cd(II) и переходных состояний в реакции стереоизомеризации в комплексах Zn(II). При проведении расчетов учтено, что основным у тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров комплексов Zn(II) и Cd(II)

является низкоспиновое электронное состояние. Графические изображения молекулярных структур построены по программе ChemCraft [23].

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам квантово-химических расчетов, проведенных DFT-методом и продублированных RHF-методом, более выгодными, судя по относительной энергии тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров *бис*-ли-гандных комплексов Zn(II) на основе потенциально тридентатных азометинов II и III (Y = S, Se), являются тетракоординированные изомеры (табл. 1) в виде псевдотетраэдров (табл. 2). Отметим согласие на качественном уровне результатов RHF- и DFT-расчетов (табл. 1).

В табл. 2 собраны рассчитанные (DFT-метод) геометрические параметры координационных узлов тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров IIa, IIb, IIc и IIIa, IIIb, IIIc комплексов ZnL<sub>2</sub> (Y = S, Se) на основе азометинов типа II и III (числовые значения в скобках относятся к лигандам, проявившим бидентатность при формировании пентакоординированных стереоизомеров).

Для тетракоординированных стереоизомеров IIa и IIIa комплексов  $ZnL_2$  (Y = S, Se), как наиболее выгодных по полной энергии (табл. 1), проведена оценка возможности их формирования с использованием предложенной ранее [24, 25] постадийной модели механизма реакции образования *бис*-лигандных комплексов ML<sub>2</sub>. Первая стадия в этой модели:  $M^{++} + (L)^- \rightarrow (ML)^+$ , т.е. связывание ионом металла первого лиганда, вторая стадия:  $(ML)^+ + (ML)^+$ 

## ХАРАБАЕВ

**Таблица 2.** Рассчитанные (DFT-метод) геометрические параметры координационных узлов  $ZnN_2O_2$ ,  $ZnN_2O_2Y$ ,  $ZnN_2O_2Y_2$  стереоизомеров IIa, IIb, IIc и IIIa, IIIb, IIIc комплексов  $ZnL_2$  на основе азометинов II и III (Y = S, Se)

| $C_1 = 5, 5C$              |                  |                  |                   |                    |                |         |  |  |  |  |
|----------------------------|------------------|------------------|-------------------|--------------------|----------------|---------|--|--|--|--|
| $ZnL_2(Y, KY)$ $Y = S, Se$ | Zn–N, Å          | Zn–O, Å          | ∠NZnO,<br>град    | ∠NZnN,<br>град     | ∠OZnO,<br>град | Zn–Y, Å |  |  |  |  |
| IIa (S, KY 4)              | 2.031            | 1.947            | 95.0              | 124.8              | 120.7          |         |  |  |  |  |
| IIb (S, KY 5)              | 2.078<br>(2.035) | 1.987<br>(1.958) | 91.1<br>(95.7)    | 121.3              | 103.1          | 3.019   |  |  |  |  |
| IIc (S, КЧ 6)              | 2.128            | 2.030            | 88.1              | 166.4              | 94.8           | 2.757   |  |  |  |  |
| IIa (Se, KH 4)             | 2.032            | 1.950            | 94.9              | 128.6              | 121.6          |         |  |  |  |  |
| IIb (Se, КЧ 5)             | 2.078<br>(2.037) | 1.993<br>(1.961) | 90.8<br>(95.5)    | 124.1              | 102.1          | 3.100   |  |  |  |  |
| IIc (Se, КЧ 6)             | 2.134            | 2.031            | 88.0              | 167.5              | 93.9           | 2.871   |  |  |  |  |
|                            | Стере            | еоизомеры IIIa,  | IIIb, IIIс компле | ексов $ZnL_2$ (Y = | S, Se)         |         |  |  |  |  |
| IIIa (S, KY 4)             | 2.042            | 1.936            | 93.6              | 117.1              | 115.4          |         |  |  |  |  |
| IIIb (S, KH 5)             | 2.181<br>(2.102) | 1.988<br>(1.976) | 84.4<br>(90.1)    | 101.9              | 100.0          | 2.613   |  |  |  |  |
| IIIс (S, КЧ 6)             | 2.165            | 2.044            | 83.6              | 169.5              | 91.3           | 2.684   |  |  |  |  |
| IIIa (Se, KH 4)            | 2.039            | 1.937            | 93.5              | 118.0              | 115.2          |         |  |  |  |  |
| IIIb (Se, KH 5)            | 2.204<br>(2.109) | 1.990<br>(1.984) | 83.9<br>(89.6)    | 100.9              | 99.3           | 2.685   |  |  |  |  |
| IIIc (Se, KH 6)            | 2.184            | 2.049            | 82.8              | 169.1              | 89.9           | 2.786   |  |  |  |  |

Стереоизомеры IIa, IIb, IIc комплексов  $ZnL_2$  (Y = S, Se)

 $+ (L)^{-} \rightarrow ML_2$ , т.е. связывание ионом  $(ML)^+$  второго лиганда и формирование исходного стереоизомера комплекса  $ML_2$ , третья стадия: стереоизомеризация от исходного до энергетически наиболее выгодного изомера комплекса  $ML_2$ , оценка величины барьера которой характеризует возможность формирования конечной структуры. Если же исходный стереоизомер комплекса  $ML_2$ , как продукт реакции  $(ML)^+ + (L)^- \rightarrow ML_2$ , является (в то же время) энергетически наиболее выгодным, то



**Рис. 1.** Циклические фрагменты рассчитанных (DFT-метод) структур катиона  $(ZnL)^+$ , аниона  $(L)^-$  и пентакоординированного изомера типа IIb комплекса  $ZnL_2$  (Y = S).



**Рис. 2.** Циклические фрагменты рассчитанных (DFT-метод) молекулярных структур тетра- и пентакоординированных изомеров IIa (KЧ 4) и IIb (KЧ 5) комплекса  $ZnL_2$  (Y = S).

именно для этого изомера прогнозируется предпочтительность.

Для первой стадии модельной реакции – стадии формирования катионов  $(ZnL)^+$  на основе азометинов II, проведены квантово-химические расчеты молекулярной структуры катионов  $(ZnL)^+$ . На основании этих расчетов установлено, что дополнительный Y-донорный центр первого лиганда (Y = S, Se) участвует в образовании координационной связи Y→Zn и первый лиганд при формировании катионов  $(ZnL)^+$  проявляет тридентатность (рис. 1). Это использовано при построении модели для второй стадии – стадии связывания катионом  $(ZnL)^+$  аниона второго лиганда  $(L)^-$  и формирования исходного (для возможной последующей стереоизомеризации) изомера комплекса  $ZnL_2$  (рис. 1).

Для второй стадии модельной реакции (рис. 1) при стартовом расстоянии, равном 5 Å, между атомом цинка катиона  $(ZnL)^+$  и атомом азота аниона второго лиганда  $(L)^-$  локализована (DFT-метод) пентакоординированная структура IIb комплексов ZnL<sub>2</sub> (Y = S, Se), в которой тридентатность первого лиганда сочетается с бидентатностью второго.

Поскольку пентакоординированный изомер IIb комплексов  $ZnL_2$  (Y = S, Se), построенный на второй стадии модельной реакции (рис. 1), не является наиболее выгодным по полной энергии (табл. 1), то он может рассматриваться в качестве исходного изомера для последующего межконфигурационного перехода IIb  $\rightarrow$  IIa в сторону энергетически более выгодного тетракоординированного изомера IIa (рис. 2).

Механизм реакции стереоизомеризации IIb → IIa в комплексах ZnL<sub>2</sub> сводится к разрыву координационной связи  $Y \rightarrow Zn$  (Y = S, Se) за счет поворота вокруг связи С-N фенильного фрагмента первого лиганда (рис. 2). При этом стереоизомер На может быть образован из исходного IIb за счет поворота фенильного фрагмента как по. так и против часовой стрелки. Переходное состояние для реакции стереоизомеризации IIb → IIa (как показывают квантово-химические расчеты) достигается при повороте по часовой стрелке на 124° и на 121° для S- и Se-содержащих комплексов ZnL<sub>2</sub> соответственно, а величина барьера реакции IIb → IIa равна 6.9 ккал/моль (Y = S) и 7.3 ккал/моль (Y = Se). При повороте вокруг связи С-N фенильного фрагмента первого лиганда против часовой стрелки переходное состояние достигается для Sи Se-содержащих комплексов ZnL<sub>2</sub> при повороте на 51° и 55° соответственно, при этом значение барьера реакции IIb → IIa равно 2.8 и 2.9 ккал/моль. Такие значения барьера реакции стереоизомеризации IIb  $\rightarrow$  IIa от исходного IIb до энергетически наиболее выгодного тетракоординированного изомера IIa (псевдотетраэдра (табл. 2)) позволяют заключить о его доступности при форми- $ZnL_2$ ровании комплексов на основе азометинов II (Y = S, Se).

Для энергетически наиболее выгодного тетракоординированного изомера IIIa (табл. 1) исследование его доступности при формировании комплексов  $ZnL_2$  на основе азометинов III (Y = S,



**Рис. 3.** Циклические фрагменты рассчитанных (DFT-метод) молекулярных структур тетра- и пентакоординированных изомеров IIIa (KЧ 4) и IIIb (KЧ 5) комплекса  $ZnL_2$  (Y = S).

Se) проведено в рамках постадийной модели механизма реакции образования *бис*-лигандных комплексов  $ML_2$  [24] и привело к таким же заключениям, что и сделанные выше для комплексов ZnL<sub>2</sub> на основе азометинов II (Y = S, Se). Во-первых, для стадии формирования катионов (ZnL)<sup>+</sup> на основе азометинов III (Y = S, Se) квантово-химические расчеты позволили также установить участие Y-донорного центра первого лиганда в образовании дополнительной координационной связи Y→Zn. Во-вторых, в модели связывания катионом (ZnL)<sup>+</sup> аниона второго лиганда (L)<sup>-</sup>, также локализована (DFT-метод) пентакоординированная структура IIIb комплексов ZnL<sub>2</sub> (рис. 3). В-третьих, не являясь энергетически наиболее выгодным (табл. 1), пентакоординированный изомер IIIb также может рассматриваться как исходный для последующего межконфигурационного перехода в сторону более выгодного тетракоординированного изомера IIIa (рис. 3).

|                                  | Стереоиз          | омеры IIa, I         | Ib, IIc (Y)       |                           | Стереоизомеры IIIa, IIIb, IIIc (Y)  |                   |                      |                   |                      |  |
|----------------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|---------------------------|-------------------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|--|
|                                  | DFT/B3LYP RHF     |                      |                   |                           |                                     | DFT/B3LYP         |                      | RHF               |                      |  |
| $CdL_{2}(Y)$ $Y = S, Se$         |                   | ккал/                | ′моль             |                           | $CdL_2 (Y)$<br>Y = S, Se            | ккал/моль         |                      |                   |                      |  |
|                                  | $\Delta E$        | $\Delta E_{\rm ZPE}$ | $\Delta E$        | $\Delta E_{\mathrm{ZPE}}$ |                                     | $\Delta E$        | $\Delta E_{\rm ZPE}$ | $\Delta E$        | $\Delta E_{\rm ZPE}$ |  |
| IIa (S)<br>IIb (S)<br>IIc (S)    | 5.6<br>3.4<br>0.0 | 5.8<br>3.6<br>0.0    | 5.4<br>3.0<br>0.0 | 5.4<br>2.9<br>0.0         | IIIa (S)<br>IIIb (S)<br>IIIc (S)    | 3.1<br>0.0<br>2.9 | 3.4<br>0.0<br>2.4    | 1.4<br>0.0<br>6.1 | 1.7<br>0.0<br>5.8    |  |
| IIa (Se)<br>IIb (Se)<br>IIc (Se) | 4.5<br>2.6<br>0.0 | 4.7<br>2.6<br>0.0    | 2.3<br>0.5<br>0.0 | 2.4<br>0.5<br>0.0         | IIIa (Se)<br>IIIb (Se)<br>IIIc (Se) | 3.0<br>0.0<br>2.4 | 3.1<br>0.0<br>1.9    | 2.0<br>0.0<br>6.6 | 2.4<br>0.0<br>6.2    |  |

**Таблица 3.** Относительная энергия без учета ( $\Delta E$ , ккал/моль) и с учетом нулевых колебаний ( $\Delta E_{ZPE}$ , ккал/моль) стереоизомеров IIa, IIb, IIc и IIIa, IIIb, IIIc комплексов CdL<sub>2</sub> (Y = S, Se)

| $CdL_2 (Y, K\Psi)$ $Y = S, Se$ | Cd–N, Å          | Cd–O, Å          | ∠NCdO,<br>град    | ∠NCdN,<br>град     | ∠OCdO,<br>град | Cd–Y, Å |
|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------|--------------------|----------------|---------|
| IIa (S, KY 4)                  | 2.226            | 2.154            | 88.2              | 136.6              | 129.597.2      |         |
| IIb (S, KY 5)                  | 2.294<br>(2.232) | 2.201<br>(2.176) | 83.5<br>(88.1)    | 136.2              | 109.0          | 2.913   |
| IIc (S, KH 6)                  | 2.319            | 2.219            | 82.5              | 159.5              | 97.2           | 2.911   |
| IIa (Se, KH 4)                 | 2.220            | 2.156            | 87.9              | 137.1              | 128.2          |         |
| IIb (Se, KH 5)                 | 2.296<br>(2.237) | 2.197<br>(1.183) | 83.9<br>(87.4)    | 134.3              | 107.2          | 2.977   |
| IIc (Se, KH 6)                 | 2.318            | 2.227            | 82.4              | 171.1              | 94.2           | 2.968   |
|                                | Стер             | еоизомеры IIIa,  | IIIb, IIIс компле | ексов $CdL_2$ (Y = | S, Se)         |         |
| IIIa (S, KЧ 4)                 | 2.248            | 2.134            | 85.9              | 114.9              | 115.4          |         |
| IIIb (S, KH 5)                 | 2.342<br>(2.298) | 2.187<br>(2.155) | 79.1<br>(83.9)    | 102.0              | 100.0          | 2.811   |
| IIIc (S, KH 6)                 | 2.368            | 2.226            | 77.3              | 164.6              | 90.7           | 2.835   |
| IIIa (Se, KЧ 4)                | 2.242            | 2.134            | 86.1              | 116.0              | 119.4          |         |
| IIIb (Se, KH 5)                | 2.357<br>(2.301) | 1.191<br>(2.165) | 78.8<br>(83.4)    | 101.1              | 106.1          | 2.854   |
| IIIc (Se, KЧ б)                | 2.387            | 2.233            | 76.6              | 166.7              | 89.5           | 2.903   |

**Таблица 4.** Рассчитанные (DFT-метод) геометрические параметры координационных узлов CdN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CdN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Y, CdN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> стереоизомеров IIa, IIb, IIc и IIIa, IIIb, IIc комплексов CdL<sub>2</sub> на основе азометинов II и III (Y = S, Se)

Стереоизомеры IIa, IIb, IIc комплексов  $CdL_2$  (Y = S, Se)

Межконфигурационный переход от исходного пентакоординированного IIIb до наиболее выгодного тетракоординированного изомера IIIа комплексов ZnL<sub>2</sub> на основе азометинов III, так же как и в случае комплексов ZnL<sub>2</sub> на основе азометинов II, сводится к разрыву координационной связи  $Y \rightarrow Zn$  (Y = S, Se) за счет поворота участвующего в дополнительной координации бензимидазольного фрагмента вокруг связи N–N (рис. 3). При повороте этого фрагмента против часовой стрелки значение барьера реакции IIIb → IIIа для комплексов  $ZnL_2$  (Y = S) и  $ZnL_2$  (Y = Se) равно 2.0 и 2.5 ккал/моль соответственно [24]. Это позволяет сделать вывод о возможности формирования наиболее выгодного тетракоординированного изомера IIIa (табл. 1), как и для рассмотренного выше тетракоординированного изомера На комплексов  $ZnL_2$  на основе азометинов II (Y = S, Se).

Таким образом, согласно квантово-химическому исследованию тетра-, пента- и гексакоординиро-

ванных стереоизомеров комплексов  $ZnL_2$  на основе потенциально тридентатных азометинов III (Y = S, Se) с учетом возможных межконфигурационных переходов, более предпочтительным является тетракоординированный стереоизомер IIIa.

Согласно результатам квантово-химических расчетов молекулярной структуры и относительной энергии тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров *бис*-лигандных комплексов Cd(II) на основе тридентатных азометинов II и III (табл. 3, 4), наиболее выгодными являются, с одной стороны, гексакоординированный изомер IIс комплексов CdL<sub>2</sub> на основе азометинов II, с другой — пентакоординированный изомер IIIb комплексов CdL<sub>2</sub> на основе азометинов III. Для комплексов CdL<sub>2</sub> также можно отметить согласие на качественном уровне результатов RHF- и DFT-расчетов (табл. 3).

В табл. 4 собраны рассчитанные (DFT-метод) геометрические параметры координационных уз-



**Рис. 4.** Циклические фрагменты рассчитанных (DFT-метод) структур катиона  $(CdL)^+$ , аниона  $(L)^-$  и гексакоординированного изомера IIс комплекса  $CdL_2$  (Y = S).

лов тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров комплексов  $CdL_2$  на основе азометинов II и III (Y = S, Se).

Для оценки возможности формирования наиболее выгодных по энергии гексакоординированного изомера IIс для комплексов  $CdL_2$  на основе азометинов II и пентакоординированного изомера IIIb для комплексов  $CdL_2$  на основе азометинов III в рамках постадийной модели механизма реакции образования *бис*-лигандных комплексов  $ML_2$  [24, 25] проведены квантово-химические расчеты молекулярной структуры катионов (CdL)<sup>+</sup>, как результата связывания ионом металла аниона первого лиганда. Согласно расчетам, Y-донорный центр первого лиганда участвует в дополнительной координации Y $\rightarrow$ Cd (Y = S, Se) при формировании катионов (CdL)<sup>+</sup> на основе азометинов II и III. Это учтено в модели второй стадии формирования комплексов ML<sub>2</sub> (рис. 4, 5), в которой при стартовом расстоянии (5 Å) между атомом кадмия катиона (CdL)<sup>+</sup> и атомом азота аниона второго лиганда (L)<sup>-</sup> локализованными оказались, с одной стороны, гексакоординированный изомер IIс, с другой – пентакоординированный изомер IIIb.

Таким образом, гексакоординированный изомер IIс комплексов Cd(II) на основе азометинов II и пентакоординированный изомер IIIb комплексов Cd(II) на основе азометинов III являют-



**Рис. 5.** Циклические фрагменты рассчитанных (DFT-метод) структур катиона  $(CdL)^+$ , аниона  $(L)^-$  и пентакоординированного изомера IIIb комплекса  $CdL_2$  (Y = S).

ся, с одной стороны, исходными изомерами для последующих межконфигурационных переходов (как продукты реакции  $(CdL)^+ + (L)^- \rightarrow CdL_2$ (рис. 4, 5)). С другой стороны, эти же изомеры наиболее выгодны по полной энергии (табл. 3), что позволяет заключить о предпочтительности гексакоординации в комплексах  $CdL_2$  на основе азометинов II и пентакоординации в комплексах  $CdL_2$  на основе азометинов III.

Следует отметить, что выявленная (в случае комплексов  $CdL_2$  на основе азометинов II и III) зависимость структуры предпочтительного стереоизомера (с гекса- и пентакоординацией соответственно) от особенностей строения лигандов аналогична проанализированнай ранее при исследовании бис-лигандных комплексов Ni(II) на основе азометинов II и III [6]. С учетом этого формирование пентакоординации кадмия в исходном изомере комплексов CdL<sub>2</sub> на основе азометинов III (рис. 5) можно отнести к высокой степени акопланарности аниона (L)<sup>-</sup> (диэдральный угол поворота φ бензимидазольного фрагмента вокруг связи N-N равен 140°). В результате донорный атом У выведен из реакционного пространства аниона (L)<sup>-</sup>, что придает ему четко выраженный (N,O)-хелатный тип. Такое строение аниона (L)<sup>-</sup> азометинов III способствует проявлению бидентатности вторым лигандом при формировании исходного (пентакоординированного) изомера комплекса  $CdL_2$  (рис. 5). В отличие от азометинов III для азометинов II строение аниона (L)<sup>-</sup> более уплощенное (диэдральный угол поворота ф фенильного фрагмента вокруг связи C-N равен 37°). В этом случае атом Y находится вместе с другими донорными атомами N и O в реакционном пространстве аниона (L)<sup>-</sup>, что способствует проявлению им тридентатности при формировании исходного (гексакоординированного) изомера комплекса CdL<sub>2</sub> (рис. 4).

Таким образом, квантово-химическое исследование механизма формирования с учетом межконфигурационных переходов для тетра-, пентаи гексакоординированных стереоизомеров *бис*лигандных комплексов Zn(II) и Cd(II) на основе (N,O,S(Se))-тридентатных азометинов позволило установить, что для комплексов цинка предпочтительна тетракоординация (в виде псевдотетраэдра), а для комплексов кадмия пента- или гексакоординация в зависимости от особенностей строения лигандов. Для азометиновых лигандов с N-фенилтио(селено)эфирным заместителем в комплексах CdL<sub>2</sub> предпочтительна гексакоординация, в отличие от пентакоординации, предпочтительной для

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 2 2021

комплексов CdL<sub>2</sub> на основе азометинов с тио(селено)бензимидазольными фрагментами.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

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

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (№ 0852-2020-0019).

## 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.
- Garnovskii A.D., Vasilchenko I.S., GarnovskiiD.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.
- 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. Р. 421). https://doi.org/10.1134/ S1070328415070039
- 6. *Харабаев Н.Н.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 8. C. 485 (*Kharabayev N.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 8. Р. 673). https://doi.org/10.1134/S1070328419080050
- 7. *Ali M.A., Mirza A.H., Fong G.A.* // Transition Met. Chem. 2004. V. 29. P. 613.
- Ali M.A., Bakar H.J.H.A., Mirza A.H. et al. // Polyhedron. 2008. V. 27. P. 71.
- Patra A., Sarkar S., Chakraborty R. et al. // J. Coord. Chem. 2010. V. 63. P. 1913.
- Hashimoto Y., Yashinari N., Naruse D. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 14368.
- 11. *Mirza A.H., Hamid M.H.S.A., Aripin S. et al.* // Polyhedron. 2014. V. 74. P. 16.
- Pastor-Medrano J., Jancik V., Bernabe-Pabio E. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 412. P. 52.
- Patra C., Bhanja A.K., Sen C. et al. // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 53378.
- Lee S.-G., Park K.-M., Habata Y., Lee S.-S. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 8416.
- Li L., Li W., Yang S. et al. // J. Coord. Chem. 2013. V. 66. P. 2948.

- 16. Nogueira V.S., Bresolin L., Nather C. et al. // Acta Crystallogr. E. 2015. V. 71. P. m234.
- 17. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09. Revision D.01. Wallingford (CT, USA): Gaussian, Inc., 2013.
- 18. *Parr R., Yang W.* Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1989. 333 p.
- 19. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
- Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.

- 21. *Burke K., Wagner L.O.* // Int. J. Quantum Chem. 2013. V. 113. № 2. P. 96.
- 22. Tsipis A.C. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 272. P. 1.
- 23. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* Chemcraft. Version 1.6. URL: http://www.chemcraftprog.com.
- 24. *Харабаев Н.Н. //* Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 4. С. 756.
- 25. *Харабаев Н.Н.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 12. C. 709 (*Kharabayev N.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 12. Р. 807). https://doi.org/10.1134/S107032841712003X