

# ФОРМИРОВАНИЕ ОЛИГОЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2019 г. Н. С. Панина<sup>a, \*</sup>, А. А. Никифоров<sup>a, b</sup>, Д. О. Блинов<sup>a</sup>, Е. Н. Дубров<sup>a</sup>, А. И. Поняев<sup>a</sup>,  
А. В. Еремин<sup>c</sup>, А. Н. Беляев<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия  
\*e-mail: nataliepanina2707@gmail.com

<sup>b</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия  
<sup>c</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет имени Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

Поступило в Редакцию 10 мая 2019 г.

После доработки 10 мая 2019 г.

Принято к печати 16 мая 2019 г.

Методом DFT PBE0/6-31G(d,p) в газовой фазе и с учетом растворителя исследовано формирование би- и пентаядерных комплексов Ni(II) с карбоксилатными и N-содержащими лигандами, проведена оценка  $\Delta G^\circ$  их образования из простых соединений. Выявлена функциональная роль мостиковых групп и водородных связей в формировании полиядерных структур. Предложена модель самоорганизации пентаядерных координационных соединений  $[\text{Ni}_5^{\text{II}}(\text{O}_2\text{CR})_8\text{L}_{2n}(\mu\text{-OH})_2]^{10}$  из биядерных  $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_n(\mu\text{-H}_2\text{O})]^{10}$ , в структуру которых внедряются моноядерные катионы  $\text{Ni}^{\text{II}}$  и промотируют перенос протонов с мостиковых аква-лигандов.

**Ключевые слова:** никель, карбоксилатные комплексы, олигоядерные структуры, DFT-моделирование

**DOI:** 10.1134/S0044460X19110179

В последнее десятилетие возрос интерес к синтезу и исследованию полиядерных металлокомплексов из-за их неординарных свойств – магнитных [1], каталитических [2], спектральных и многих других, а также из-за возможности их практического применения [3].

Структурные исследования би- и полиядерных комплексов никеля(II) направлены на установление взаимных переходов между отдельными формами комплексов и факторов, определяющих их устойчивость [4–6]. В настоящий момент нет достаточно четко установленных обобщенных и систематизированных закономерностей, определяющих структуру образующихся комплексов в зависимости от условий синтеза и природы лигандов [7].

Квантово-химическое исследование взаимных превращений полиядерных координационных сое-

динений *d*-элементов – важный этап в построении концепции стабилизации надмолекулярных образований. Сопоставление теоретических расчетов с экспериментальными данными позволяет получить информацию о характере химических связей в исследуемых соединениях, о путях их возможных превращений, а также об их магнитных свойствах. Последнее особенно важно для  $3d^8$ -соединений никеля(II), способных в зависимости от природы поля лигандов формировать различные координационные структуры – синглетные, триплетные, квинтетные и более высокой мультиплетности, часто значительно различающиеся геометрическим строением [8].

Нами исследованы особенности и пути формирования би- и пентаядерных комплексов Ni(II) с карбоксилатными и азотсодержащими лигандами и выявлена роль мостиковых лигандов в форми-

**Таблица 1.** Энергии Гиббса соединений в газовой фазе и в растворителе CH<sub>3</sub>CN и сольватационный вклад

Соединение	$-G_{\text{газ}}^{\circ}$ , а. е. (мультиплетность)	$-G_{\text{MeCN}}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta G_{\text{MeCN}}^{\circ}$ , кДж/моль
H <sub>2</sub> O	76.332891	76.340170 <sup>a</sup> 76.339996	19.11 <sup>a</sup> 18.65
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	76.608271	76.731698 <sup>a</sup> 76.729769	324.04 <sup>a</sup> 318.98
CH <sub>3</sub> CN	132.572076	132.579929	20.62
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	420.274863	420.282450	19.92
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	419.716782	419.811489	248.64
tmeda	347.149173	347.153137	10.41
Py	247.933983	247.938970	13.09
PyPz	511.906427	511.921254	38.93
HPyPz <sup>+</sup>	512.296190	512.365663	182.39
[O <sub>2</sub> CCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>1-</sup>	306.718406	306.813860	250.60
[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	1965.411336	1965.694473 <sup>a</sup> 1965.686657	743.34 <sup>a</sup> 722.82
[(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Ni(μ-OH) <sub>2</sub> Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	3777.581000	3777.831984 <sup>a</sup> 3777.823611 <sup>b</sup>	658.92 <sup>a</sup> 636.94 <sup>b</sup>
[(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Ni(μ-O)Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	3701.186743	3701.441231 <sup>a</sup> 3701.431100 <sup>b</sup>	668.12 <sup>a</sup> 641.52 <sup>b</sup>
[Ni(CH <sub>3</sub> CN) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	2302.923894(3) 2302.877628(1)	2303.123527	524.11
[Ni <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCHMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (tmeda) <sub>2</sub> (μ-H <sub>2</sub> O)] <sup>0</sup> (1)	5013.421141(5)	5013.432910	30.90
[Ni <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCHMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (tmeda) <sub>2</sub> (μ-H <sub>2</sub> O)] <sup>0</sup>	5013.313136(1)		
[Ni <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ( <i>cis</i> -Py) <sub>4</sub> (μ-H <sub>2</sub> O)] <sup>0</sup> (2)	5310.842239(5)	5310.864596	58.70
[Ni <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCHMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ( <i>cis</i> -Py) <sub>4</sub> (μ-H <sub>2</sub> O)] <sup>0</sup>	5310.744656(1)		
[Ni <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCHMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (PyPz) <sub>2</sub> (μ-H <sub>2</sub> O)] <sup>0</sup> (3)	5342.964687(5)	5342.990379	67.45
[Ni <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCHMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (PyPz) <sub>2</sub> (μ-H <sub>2</sub> O)] <sup>0</sup>	5342.854890(1)		
[Ni <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (PyPz) <sub>2</sub> (μ-H <sub>2</sub> O)] <sup>0</sup> (4)	5794.92301(5) 5794.821460(1)	5794.957870	91.52
[Ni <sub>5</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>8</sub> (PyPz) <sub>4</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup> (5)	13096.636838 (11) 13096.609724 (9) 13096.581579 (3) 13096.380919 (1)	13096.692378	145.81

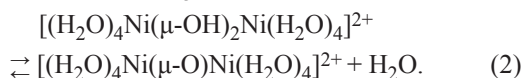
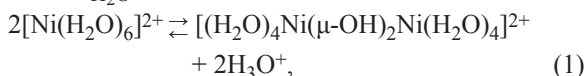
<sup>a</sup> В воде. <sup>b</sup> В этаноле.

ровании полиядерных структур. Для прогнозирования реакций, приводящих к образованию полиядерных карбоксилатных комплексов никеля(II), использован метод квантово-химического моделирования формирования продукта. В связи с необходимостью расчетов больших олигоядерных систем, требующих значительных временных затрат, квантово-химические расчеты проводили методом

DFT PBE0 [9] с использованием относительно простого базиса 6-31G(d,p) [10, 11] и программного комплекса GAUSSIAN<sup>®</sup> 16 [12]. Ввиду важности учета влияния растворителя, в различной степени стабилизирующего нейтральные молекулярные системы и разнозарядные ионы, в рамках модели поляризуемого континуума [13, 14] рассчитаны энергии сольватации соединений.

Формирование координационных соединений рассматривается как самосборка из центрального иона и окружающих лигандов. К реакциям, приводящим к образованию конечного продукта, применен классический критерий изменения энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) в ходе образования структур: чем меньше эта величина, тем устойчивее координационное соединение. Результаты квантово-химических расчетов представлены в табл. 1.

При растворении синтетического хельерита  $\text{NiCO}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  [15] в смеси карбоновая кислота–органический растворитель существует возможность образования некоторого количества аквакомплексных катионов  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Solv})_{6-n}]^{2+}$  ( $n = 1-6$ ). Источниками молекул воды при получении карбоксилатных комплексов Ni(II) в растворителе могут быть как исходный синтетический хельерит, так и остаточная вода растворителя и(или) влага воздуха [16]. Продукты гидролиза этих катионов теоретически могли бы положить начало формирования биядерных координационных соединений с молекулой воды в мостиковом положении [17]. Однако, по результатам расчетов термодинамических характеристик реакций гидролиза, аналогичных рассмотренным в работе [18] для аквакомплексов железа(II,III), образованию соответствующих биядерных гидроксо- и оксо-мостиковых соединений никеля(II) соответствуют большие положительные значения энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  как в газовой фазе, так и с учетом растворителя:  $\Delta G_{\text{газ}}^\circ = 65.98$ ,  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 245.64$  (кДж/моль) (1);  $\Delta G_{\text{газ}}^\circ = 161.11$ ,  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 132.80$  (кДж/моль) (2).



Полученные данные свидетельствуют о том, что рассматриваемые продукты гидролиза катионов  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  могут образоваться лишь в ничтожных количествах и не влияют на формирование биядерных соединений ионов этого металла.

Квантово-химические исследования биядерных азотсодержащих комплексов Ni(II) с карбоксилатными лигандами и координированной молекулой  $\text{H}_2\text{O}$  позволили сделать вывод о наибольшей стабильности исследуемых соединений в высокоспиновых квинтетных состояниях, отличающихся от

синглетных на 2.7–3.0 эВ (табл. 1). Помимо большой энергетической разницы между энергиями спиновых изомеров, заключение о высокоспиновом характере образующихся координационных соединений подтверждается их структурами. Согласно проведенному DFT-моделированию, в низкоспиновом состоянии каждый ион никеля(II) находится не в октаэдрическом, а в близком к плоскоквдратному окружении атомами лигандов, в котором отсутствуют связи с мостиковыми карбоксилатными лигандами. Причина такого строения диамагнитных координационных образований ионов Ni(II) объясняется отталкиванием связывающих электронных пар лигандов, находящихся в аксиальных положениях, от электронов более вытянутой эллипсоидальной синглетной  $d^8$ -оболочки иона металла [19]. Полученные данные позволили при оценке термодинамической возможности протекания реакций, участвующих в формировании биядерных координационных соединений, рассматривать изменение энергии Гиббса этих реакций только для высокоспиновых комплексов.

Структуры биядерных координационных соединений  $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CCHMe}_2)_4(\text{tmeda})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]$  (1),  $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CCHMe}_2)_4(\text{cis-Py})_4(\mu\text{-H}_2\text{O})]$  (2),  $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CCHMe}_2)_4(\text{PyPz})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]$  (3) и  $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_4(\text{PyPz})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]^0$  (4) [tmeda – *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин, PyPz – 2-(5-метил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин], оптимизированные методом DFT в газовой фазе, представлены на рис. 1. Значения длин важнейших связей и валентных углов в газовой фазе и в растворителе  $\text{CH}_3\text{CN}$  представлены в табл. 2. Каждый ион никеля(II) в исследуемых комплексах имеет окружение, состоящее из двух атомов азота одного бидентатно координированного азотсодержащего лиганда (или двух монодентатных), атома кислорода монодентатно координированного карбоксилатного аниона, а также двух мостиковых атомов кислорода карбоксилатных анионов, связывающих атомы металла друг с другом. Дополняет окружение ионов никеля(II) до октаэдрического мостиковая молекула  $\text{H}_2\text{O}$ . Полученные квантово-химические результаты соответствуют кристаллографическим данным комплексов 1, 2 и 5, депонированным в Кембриджском банке рентгеноструктурных данных [CCDC 1840763 (1), 1913469 (2), 1900941 (5)].

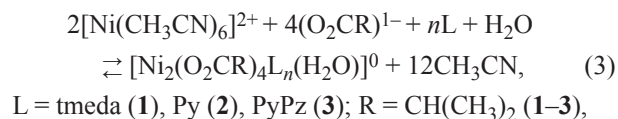
**Таблица 2.** Данные DFT-оптимизации соединений в газовой фазе и в CH<sub>3</sub>CN: межатомные расстояния  $r(A-B)$ , углы центральных фрагментов Ni<sup>1</sup>ONi<sup>2</sup> и НОН

Соединение	Связь, угол	$r(A-B)$ , Å (валентный угол, град)	
		газовая фаза	CH <sub>3</sub> CN
<b>1</b>	$r(Ni^1-N^3)$ , $r(Ni^2-N^8)$	2.178, 2.178	2.175, 2.175
	$r(Ni^1-N^6)$ , $r(Ni^2-N^7)$	2.209, 2.209	2.194, 2.194
	$r(Ni^1-O^{11})$ , $r(Ni^2-O^{34})$	2.020, 2.020	2.023, 2.023
	$r(Ni^1-O^{23})$ , $r(Ni^2-O^{22})$	2.020, 2.020	2.027, 2.027
	$r(Ni^1-O^{47})$ , $r(Ni^2-O^{35})$	2.066, 2.066	2.071, 2.071
	$r(Ni^1-O^{59})$ , $r(Ni^2-O^{59})$	2.082, 2.082	2.103, 2.103
	$r(O^{59}-H^{60})$ , $r(O^{59}-H^{61})$	1.026, 1.026	1.021, 1.021
	$r(O^{46}-H^{60})$ , $r(O^{58}-H^{61})$	1.493, 1.493	1.517, 1.517
	$r(Ni^1-Ni^2)$	3.497	3.533
	Ni <sup>1</sup> O <sup>59</sup> Ni <sup>2</sup> , H <sup>60</sup> O <sup>59</sup> H <sup>61</sup>	(114.23, 106.40)	(114.31, 105.18)
<b>2</b>	$r(Ni^1-N^{80})$ , $r(Ni^2-N^3)$	2.108, 2.108	2.109, 2.109
	$r(Ni^1-N^{91})$ , $r(Ni^2-N^4)$	2.094, 2.094	2.090, 2.090
	$r(Ni^1-O^5)$ , $r(Ni^2-O^{28})$	2.022, 2.022	2.024, 2.024
	$r(Ni^1-O^{17})$ , $r(Ni^2-O^{16})$	2.027, 2.027	2.042, 2.042
	$r(Ni^1-O^{41})$ , $r(Ni^2-O^{29})$	2.058, 2.058	2.063, 2.063
	$r(Ni^1-O^{53})$ , $r(Ni^2-O^{53})$	2.072, 2.072	2.075, 2.075
	$r(O^{53}-H^{54})$ , $r(O^{53}-H^{55})$	1.023, 1.023	1.022, 1.022
	$r(O^{40}-H^{54})$ , $r(O^{52}-H^{55})$	1.515, 1.515	1.514, 1.514
	$r(Ni^1-Ni^2)$	3.472	3.492
	Ni <sup>1</sup> O <sup>53</sup> Ni <sup>2</sup> , H <sup>54</sup> O <sup>53</sup> H <sup>55</sup>	(113.80, 111.18)	(114.57, 108.65)
<b>3</b>	$r(Ni^1-N^3)$ , $r(Ni^2-N^{25})$	2.085, 2.085	2.086, 2.086
	$r(Ni^1-N^{19})$ , $r(Ni^2-N^{20})$	2.082, 2.082	2.075, 2.075
	$r(Ni^1-O^{45})$ , $r(Ni^2-O^{70})$	2.023, 2.021	2.037, 2.037
	$r(Ni^1-O^{58})$ , $r(Ni^2-O^{57})$	2.009, 2.010	2.012, 2.012
	$r(Ni^1-O^{84})$ , $r(Ni^2-O^{71})$	2.087, 2.088	2.107, 2.107
	$r(Ni^1-O^{97})$ , $r(Ni^2-O^{97})$	2.031, 2.030	2.028, 2.028
	$r(O_{97}-H_{98})$ , $r(O_{97}-H_{99})$	1.022, 1.021	1.024, 1.024
	$r(O^{83}-H^{98})$ , $r(O^{96}-H^{99})$	1.494, 1.494	1.480, 1.480
	$r(Ni^1-Ni^2)$	3.378	3.401
	Ni <sup>1</sup> O <sup>97</sup> Ni <sup>2</sup> , H <sup>98</sup> O <sup>97</sup> H <sup>99</sup>	(112.58, 110.58)	(113.97, 109.50)

Таблица 2. (Продолжение)

Соединение	Связь, угол	$r(A-B)$ , Å (валентный угол, град)	
		газовая фаза	CH <sub>3</sub> CN
4	$r(Ni^1-N^3)$ , $r(Ni^2-N^{25})$	2.083, 2.083	2.084, 2.084
	$r(Ni^1-N^{19})$ , $r(Ni^2-N^{20})$	2.070, 2.070	2.067, 2.067
	$r(Ni_1-O_{45})$ , $r(Ni_2-O_{50})$	2.032, 2.032	2.041, 2.041
	$r(Ni^1-O^{54})$ , $r(Ni^2-O^{51})$	2.089, 2.089	2.105, 2.105
	$r(Ni^1-O^{48})$ , $r(Ni^2-O^{47})$	2.002, 2.002	2.011, 2.011
	$r(Ni^1-O^{57})$ , $r(Ni^2-O^{57})$	2.030, 2.030	2.030, 2.030
	$r(O^{57}-H^{58})$ , $r(O^{57}-H^{59})$	1.022, 1.022	1.023, 1.023
	$r(O^{53}-H^{58})$ , $r(O^{56}-H^{59})$	1.491, 1.491	1.487, 1.487
	$r(Ni^1-Ni^2)$	3.355	3.393
	$Ni^1O^57Ni^2$ , $H^{58}O^57H^{59}$	(111.46, 109.84)	(113.37, 109.35)
5	$r(Ni^1-O^6)$ , $r(Ni^2-O^7)$	2.043, 2.111	2.045, 2.114
	$r(Ni^1-O^8)$ , $r(Ni^2-O^9)$	2.110, 2.043	2.112, 2.049
	$r(Ni^1-O^{10})$ , $r(Ni^1-O^{12})$	2.041, 2.041	2.047, 2.045
	$r(Ni^2-O^{14})$ , $r(Ni^2-O^{15})$	2.046, 2.072	2.053, 2.080
	$r(Ni^2-O^{16})$ , $r(Ni^2-O^{10})$	2.010, 2.015	2.021, 2.021
	$r(Ni^2-N^{26})$ , $r(Ni^2-N^{27})$	2.141, 2.090	2.138, 2.082
	$r(Ni^3-O^{17})$ , $r(Ni^3-O^{18})$	2.044, 2.029	2.053, 2.037
	$r(Ni^3-O^{19})$ , $r(Ni^2-O^{10})$	2.017, 2.036	2.076, 2.042
	$r(Ni^3-N^{30})$ , $r(Ni^3-N^{31})$	2.123, 2.062	2.125, 2.061
	$r(Ni^4-O^{20})$ , $r(Ni^4-O^{21})$	2.072, 2.010	2.082, 2.019
	$r(Ni^4-O^{22})$ , $r(Ni^4-O^{12})$	2.046, 2.015	2.057, 2.020
	$r(Ni^4-N^{34})$ , $r(Ni^4-N^{35})$	2.141, 2.090	2.139, 2.081
	$r(Ni^5-O^{23})$ , $r(Ni^5-O^{24})$	2.029, 2.043	2.038, 2.056
	$r(Ni^5-O^{25})$ , $r(Ni^5-O^{12})$	2.070, 2.036	2.072, 2.044
	$r(N^5-N^{38})$ , $r(Ni^5-N^{39})$	2.123, 2.062	2.125, 2.058
$r(Ni^2-Ni^3)$ , $r(Ni^4-Ni^5)$	3.319	3.338, 3.336	
$Ni^2\mu OHNi^3$ , $Ni^4\mu OHNi^5$	(110.01)	(110.36, 110.49)	

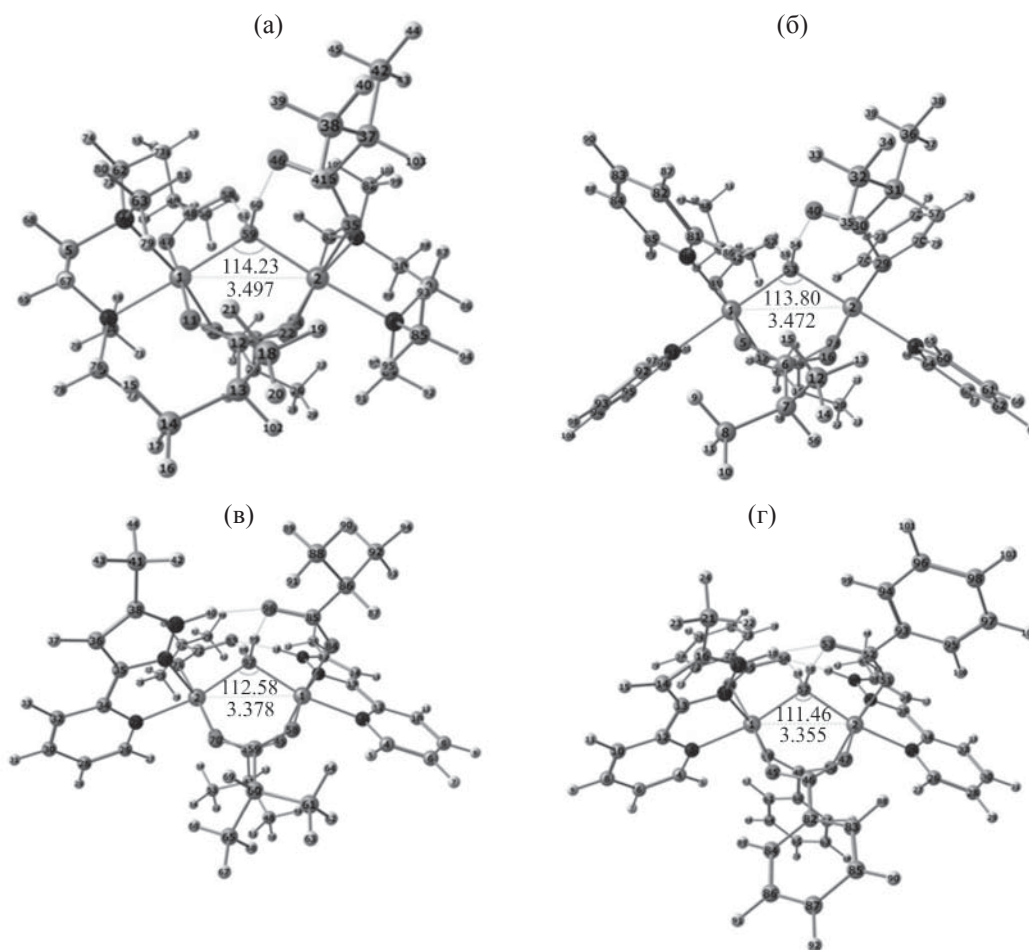
Образование биядерных структур **1–4** Ni(II) с карбоксилатными и азотсодержащими лигандами представлено общим уравнением (3).



$\text{C}_6\text{H}_5$  (**4**);  $n = 2$  (tmeda, PyPz), 4 (Py).

Полученные на основе квантово-химических данных (табл. 1) величины изменений энергий Гиббса с учетом растворителя  $\Delta G_{\text{MeCN}}^\circ$  для реакции (3) составляют  $-638.73$  (**1**),  $-591.69$  (**2**),  $-694.48$  (**3**),  $-634.03$  кДж/моль (**4**). При форми-





**Рис. 1.** Оптимизированные методом DFT структуры биядерных координационных соединений (а)  $[Ni_2(O_2CCHMe_2)_4(tmeda)_2(\mu-H_2O)]$  **1**, (б)  $[Ni_2(O_2CCHMe_2)_4(cis-Py)_4(\mu-H_2O)]$  **2**, (в)  $[Ni_2(O_2CCHMe_2)_4(PyPz)_2(\mu-H_2O)]$  **3**, (г)  $[Ni_2(O_2CC_6H_5)_4(PyPz)_2(\mu-H_2O)]$  **4**.

ровании комплексов (**1–3**), которые различаются только N-содержащими лигандами, величины  $\Delta G_{MeCN}^\circ$  уменьшаются в следующем порядке: **3** > **1** > **2**. Отмеченная тенденция согласуется с наиболее короткими межатомными расстояниями  $r(Ni-N)$  в этом ряду для соединения **3** (табл. 2). Анализ энергетических эффектов в соединениях **3** и **4**, различающихся карбоксилатными лигандами, позволил сделать вывод о том, что алифатический изобутиратный лиганд в большей мере стабилизирует комплекс, чем ароматический бензоатный. Если в реакции (3) в качестве исходного координационного соединения рассматривать не сольватированный катион  $[Ni(CH_3CN)_6]^{2+}$ , а аквакомплекс  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ , то тенденции изменений рассчитанных значений  $\Delta G_{MeCN}^\circ$  сохраняются.

Исходя из условий синтеза, согласно которым

азотсодержащий лиганд добавляют после полного протекания реакции исходного  $NiCO_3 \cdot 5.5H_2O$  с карбоновой кислотой, было сделано предположение о том, что при формировании координационных полиэдров Ni(II) с карбоксилатными и азотсодержащими лигандами **1–4** первоначально формируются промежуточные структуры с карбоксилатными лигандами и координированными молекулами растворителя, а в присутствии воды в реакционной системе – с ее координированными молекулами. Впоследствии эти лабильные молекулы могут легко замещаться донорными N-содержащими лигандами [20–22].

Результаты моделирования показывают, что в формировании устойчивых карбоксилатных комплексов большую роль играют водородные связи между координирующимися лигандами. В моной-

дерных структурах  $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  образуются прочные внутримолекулярные водородные связи  $\text{HOH}\cdots\text{OC}(\text{O})\text{R}$ , которые тормозят образование двух пар карбоксилатных мостиков между ионами металла. В отсутствие воды или других донорных молекул, способных к образованию Н-связей, такие мостики приводят к формированию систем геометрии «китайского фонарика» с характерными короткими расстояниями  $\text{Ni}^{\text{II}}\cdots\text{Ni}^{\text{II}}$ , например, 2.361–2.621 Å в  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{O-DMSO})_2]$  [23]. В соединениях **1–4**, в которых два лиганда  $\text{-O}_2\text{CR}$  «стягивают» пару ионов  $\text{Ni}(\text{II})$  мостиковыми связями, а остальные два лиганда  $\text{-O}_2\text{CR}$  – терминальные, формируется биядерный остов с расстояниями металл–металл, превышающими 3.35 Å (рис. 1). Между ионами металлов находится одна молекула  $\mu\text{-H}_2\text{O}$ , завершающая октаэдрическое окружение каждого иона  $\text{Ni}(\text{II})$  и блокирующая их сближение на более близкое расстояние. В соединениях **3** и **4** терминальные лиганды  $\text{PyPz}$  дополнительно стабилизируют структуру биядерного остова образованием водородных связей  $>\text{NH}\cdots\text{OC}(\text{O})\text{R}$ , в которых участвуют карбоксилатные лиганды, монодентатно координированные к соседним ионам  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (рис. 1).

Из оптимизации геометрии пентаядерного координационного соединения  $[\text{Ni}_5(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_8(\text{PyPz})_4(\mu\text{-OH})_2]$  **5** различной мультиплетности следует, что, как и в случае биядерных структур, комплекс **5** имеет значительно более низкую энергию в максимально возможном высокоспиновом состоянии (табл. 1).

При моделировании образования пентаядерного дигидроксомостикового координационного соединения **5** (рис. 2) из простых структур следует учесть перенос двух протонов на частицы-акцепторы, содержащиеся в реакционной системе. В рассматриваемом случае возможно протонирование некоординированных анионов  $\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_5$ , азотсодержащего соединения  $\text{PyPz}$ , а также молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и(или) неводного растворителя. Проведенные на основании данных табл. 1 расчеты  $\Delta G_{\text{газ}}^\circ$  и  $\Delta G_{\text{MeCN}}^\circ$  для реакции (4) показали, что наибольшая стабилизация системы в ходе формирования координационного соединения **5** соответствует переносу протона на некоординированный анион  $\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_5$  с образованием свободной карбоновой кислоты.

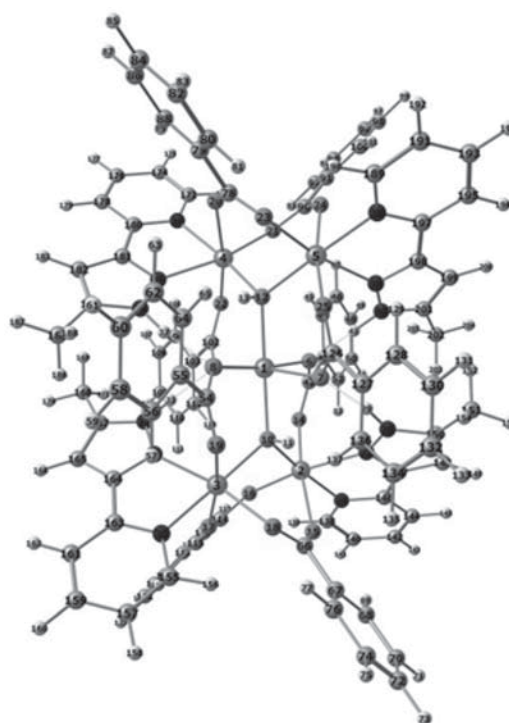
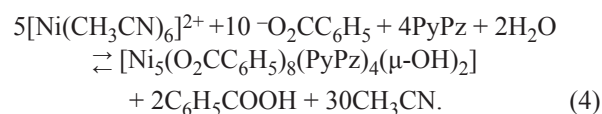


Рис. 2. Оптимизированная структура комплекса  $[\text{Ni}_5(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_8(\text{PyPz})_4(\mu\text{-OH})_2]$  **5**.



Пентаядерный комплекс  $[\text{Ni}_5(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_8(\text{PyPz})_4(\mu\text{-OH})_2]$  **5** получен в условиях, аналогичных условиям синтеза биядерного аквамоستيкового комплекса **4**. Поэтому в качестве одного из наиболее вероятных путей его формирования можно рассматривать самосборку из биядерных фрагментов, в которых происходит перенос протонов с лигандов  $\mu\text{-H}_2\text{O}$  и образование групп  $\mu\text{-OH}$ . Определяющую роль в этом процессе могут играть некоординированные сольватированные ионы  $\text{Ni}(\text{II})$ .

В модельном биядерном комплексе  $\{\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_4(\mu\text{-H}_2\text{O})[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}\}$ , представленном на рис. 3а, в целях упрощения и большей наглядности отсутствуют затрудняющие восприятие объемистые азотсодержащие лиганды. Монодентатно координированные анионы  $\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_5$  вторыми атомами кислорода замещают большинство лигандов сольватной оболочки иона металла и подтягивают подходящий к ним катион  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$  на близкое расстояние. Эта опти-

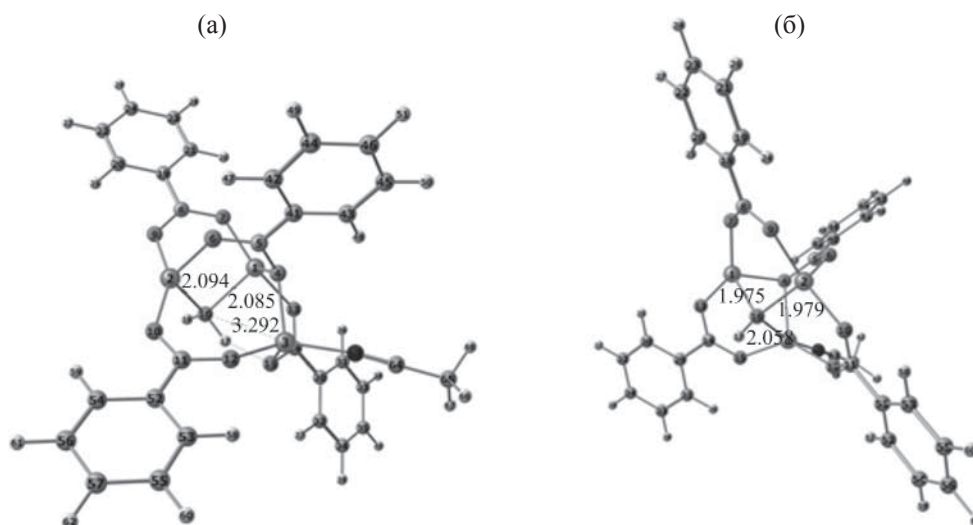


Рис. 3. Модельные оптимизированные структуры биядерных комплексов. (а)  $\{\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_4(\mu\text{-H}_2\text{O})[\text{Ni}_{(3)}\text{CH}_3\text{CN}]\}^{2+}$ , (б)  $\{\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_4(\mu\text{-OH})[\text{Ni}^{\text{II}}_{(3)}\text{CH}_3\text{CN}]\}^+$ .

мизированная структура характеризуется относительно малыми значениями  $r[\text{Ni}_{(1)}\text{-OH}_2] = 2.085$ ,  $r[\text{Ni}_{(2)}\text{-OH}_2] = 2.094$  Å и большим  $r[\text{Ni}_{(3)}\cdots\text{OH}_2] = 3.292$  Å. Увеличение последнего межатомного расстояния вызвано электростатическим отталкиванием входящего катиона  $[\text{Ni}_{(3)}\text{CH}_3\text{CN}]^{2+}$  от положительно заряженного атома Н молекулы  $\mu\text{-H}_2\text{O}$ , которое препятствует образованию связи с атомом кислорода.

В отсутствие в трехъядерном катионе  $\{\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_4(\mu\text{-OH})[\text{Ni}_{(3)}\text{CH}_3\text{CN}]\}^{1+}$  атома Н молекулы  $\mu\text{-H}_2\text{O}$  (его переноса в виде протона на одну из внешнесферных молекул – воды, ацетони-

трила, бензоат-аниона или азотсодержащего лиганда) в оптимизированном модельном трехъядерном образовании (рис. 3б), сходным с трехъядерными гомо- и гетерометаллическими пивалатными комплексами кобальта и никеля [24], межатомное расстояние  $r[\text{Ni}^{\text{II}}_{(3)}\text{-OH}_2] = 2.058$  Å резко уменьшено по сравнению с его значением в структуре, изображенной на рис. 3а. Это обусловлено не только различиями в донорной способности мостиковых лигандов  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HO}^-$ , но и электростатическим притяжением входящего катиона  $\text{Ni}(\text{II})_{(3)}$  к центральному лиганду  $\text{HO}^-$ .

При неизменности внешних условий перенос протона является следствием некоторого внутреннего процесса. В качестве такового в предлагаемой модели формирования олигоядерного комплекса рассматривается конкурентное замещение встраивающихся сольватированных моноядерных катионов  $\text{Ni}(\text{II})$ , имеющих больший положительный заряд (в оценке по Малликену  $1.06 e$ , чем у атомов Н молекулы  $\mu\text{-H}_2\text{O}$  ( $0.41$  и  $0.44 e$ )). Входящий катион  $\text{Ni}(\text{II})$  во внутренней координационной сфере на близком расстоянии способен промотировать перенос протона молекулы  $\mu\text{-H}_2\text{O}$  на внешнесферные акцепторы и при этом образовать прочную связь  $\text{Ni}_{(3)}\text{-}\mu\text{-OH}$  (рис. 3б).

В сформированном трехъядерном катионе  $\{\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_4(\mu\text{-OH})[\text{Ni}_{(3)}\text{CH}_3\text{CN}]\}^{1+}$  практически весь положительный заряд ( $0.99 e$ ) по-прежнему сосредоточен на атоме  $\text{Ni}_{(3)}$ . Поэтому он

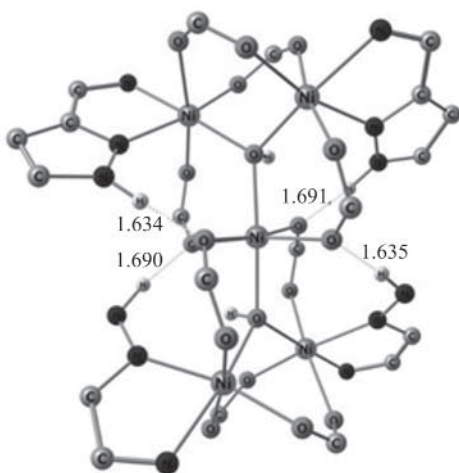


Рис. 4. Стабилизация остова координационного соединения  $[\text{Ni}_5(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_8(\text{PyPz})_4(\mu\text{-OH})_2]^0$  5 лигандами  $\text{PyPz}$  (часть атомов С и Н лигандов  $\text{PyPz}$  и  $-\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5$  не показана).



и далее способен притягивать атомы кислорода монодентатно координированных карбоксилатных лигандов другого биядерного полиэдра  $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4(\mu\text{-H}_2\text{O})]$ , замещать ими оставшуюся сольватную оболочку и промотировать перенос протона с образованием еще одной группы  $\mu\text{-OH}$ . Дополнительную роль в стабилизации пентаядерного комплекса **5**, также как и биядерных соединений **3** и **4**, играют пиррольные атомы N лигандов RuPz, связывающие водородными связями атомы кислорода лигандов  $^-\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5$  соседнего би(трех)ядерного фрагмента (рис. 4).

Таким образом, по результатам квантово-химического моделирования полиядерных координационных соединений различной мультиплетности  $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_n(\mu\text{-H}_2\text{O})]^0$  и  $[\text{Ni}_5(\text{O}_2\text{CR})_8\text{L}_n(\mu\text{-OH})_2]^0$ , где L – азотсодержащие лиганды, комплексы Ni(II) находятся в наиболее высокоспиновых состояниях. В формировании устойчивых полиядерных карбоксилатных комплексов большую роль играют водородные связи между координированными лигандами.

Рентгеновские исследования проведены в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгенодифракционные методы исследования».

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-01232).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ward A.J., Masters A.F., Maschmeyer T. // *Compr. Inorg. Chem. II*. New York: Elsevier, 2013. Vol. 8. P. 191. doi 10.1016/b978-0-08-097774-4.00825-1
2. Ward A.J., Masters A.F., Maschmeyer T. // *Compr. Inorg. Chem. II*. New York: Elsevier, 2013. Vol. 6. P. 665. doi 10.1016/b978-0-08-097774-4.00630-6
3. Margossian T., Larmier K., Kim S.M., Krumeich F., Fedorov A., Chen P., Müller C. R., Copéret C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. P. 6919. doi 10.1021/jacs.7b01625
4. Eremenko I.L., Nefedov S.E., Sidorov A.A., Golubnichaya M.A., Danilov P.V., Ikorskii V.N., Shvedenkov Yu.G., Novotortsev V.M., Moiseev I.I. // *Inorg. Chem.* 1999. Vol. 38. N 17. P. 3764. doi 10.1021/ic981292w
5. Сидоров А.А., Фомина И.Г., Талисманов С.С., Александров Г.Г., Новоторцев В.М., Неведов С.Е., Еременко И.И. // *Коорд. хим.* 2001. Т. 27. № 8. С. 584; Sidorov A.A., Fomina I.G., Talismanov S.S., Aleksandrov G.G., Novotortsev V.M., Nefedov S.E., Eremenko I.L. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2001. Vol. 27. P. 548. doi 10.1023/A:1011349727749
6. Гоголева Н.В., Александров Г.Г., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.И. // *Коорд. хим.* 2018. Т. 44. № 5. С. 283; Gogoleva N.V., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Eremenko I.L. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. Vol. 44. N 10. P. 585. doi 10.1134/S1070328418100044.
7. Perlepe P.S., Cunha-Silva L., Bekiari V., Gagnon K.J., Teat S.J., Escuer A., Stamatatos T.C. // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45. N 25. P. 10256. doi 10.1039/c6dt01162d
8. Панина Н.С., Еремин А.В., Беляев А.Н. // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 7. С. 1131; Panina N.S., Eremin A.V., Belyaev A.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 7. P. 1655. doi 10.1134/S1070363215070142
9. Adamo C., Barone V. // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110. N 13. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
10. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 56. N 5. P. 2257. doi 10.1063/1.1677527
11. Rassolov V.A., Pople J.A., Ratner M., Windus T.L. // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 109. N 4. P. 1223. doi 10.1063/1.476673
12. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H. Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N.,

- Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S. Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
13. *Miertus S., Scrocco E., Tomasi J.* // Chem. Phys. 1981. Vol. 55. N 1. P. 117. doi 10.1016/0301-0104(81)85090-2
14. *Tomasi J., Persico M.* // Chem. Rev. 1994. Vol. 94. N 7. P. 2027. doi 10.1021/cr00031a013
15. *Bette S., Rincke C., Dinnebier R.E., Voigt W.* // Z. anorg. allg. Chem. 2016. Vol. 642. N 9–10. P. 652. doi 10.1002/zaac.201600044
16. *Николаевский С.А., Кускин М.А., Старикова А.А., Ефимов Н.Н., Сидоров А.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.* // Изв. АН. Сер. хим. № 12. С. 2812; *Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Starikova A.A., Efimov N.N., Sidorov A.A., Novotortsev V.M., Eremenko I.L.* // Russ. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. N 12. P. 2812. doi 10.1007/s11172-016-1661-z
17. *Spiccia L.* // Inorg. Chim. Acta. 2004. Vol. 357. P. 2799. doi 10.1016/j.ica.2003.12.036
18. *Панина Н.С., Беляев А.Н., Еремин А.В., Давидович П.Б.* // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 5. С. 719; *Panina N.S., Belyaev A.N., Eremin A.V., Davidovich P.B.* // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 5. P. 889. doi 10.1134/S1070363210050038
19. *Gillespie R.J., Hargittai I.* The VSEPR Model of Molecular Geometry. Boston: Allyn & Bacon, 1991. P. 185.
20. *Chattopadhyay P.K., Kratochvil B.* // Canad. J. Chem. 2011. Vol. 55. N 19. P. 3449. doi 10.1139/v77-483
21. *Coetzee J.F., Karakatsanis C.G.* // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15. N 12. P. 3112. doi 10.1021/ic50166a036
22. *Griend D.A.V., Bediako D.K., DeVries M.J., DeJong N.A., Heeringa L.P.* // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47. N 2. P. 656. doi 10.1021/ic700553d
23. *Панина Н.С., Еремин А.В., Герасимова Л.С., Никуфоров А.А., Беляев А.Н.* // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 9. С. 1417; *Panina N.S., Eremin A.V., Gerasimova L.S., Nikiforov A.A., Belyaev A.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 9. P. 1476. doi 10.1134/S1070363212090034
24. *Александров Г.Г., Фомина И.Г., Сидоров А.А., Михайлова Т.Б., Жилов В.И., Икорский В.Н., Новоторцев В.М., Еременко И.Л., Мусеев И.И.* // Изв. АН. Сер. хим. № 6. С. 1153; *Aleksandrov G.G., Fomina I.G., Sidorov A.A., Mikhailova T.B., Zhilov V.I., Ikorski V.N., Novotortsev V.M., Eremenko I.L., Moiseev I.I.* // Russ. Chem. Bull. 2004. Vol. 53. N 6. P. 1200. doi 10.1023/B:RUCB.0000042274.55766.35

# Formation of Oligo-Nuclear Carboxylate Nickel(II) Complexes with Nitrogen-Containing Ligands. Quantum-Chemical Modeling

N. S. Panina<sup>a, \*</sup>, A. A. Nikiforov<sup>a, b</sup>, D. O. Blinou<sup>a</sup>, E. N. Dubrov<sup>a</sup>, A. I. Ponyaev<sup>a</sup>,  
A. V. Eremin<sup>c</sup>, and A. N. Belyaev<sup>a</sup>

<sup>a</sup> St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia

\*e-mail: nataliepanina2707@gmail.com

<sup>b</sup> Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

<sup>c</sup> St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

Received May 10, 2019; revised May 10, 2019; accepted May 16, 2019

Using the DFT method PBE0/6-31G(d, p) in the gas phase and taking into account the solvent, the formation of bi- and pentahedral Ni(II) complexes with carboxylate and N-containing ligands was studied, and  $\Delta G^\circ$  of their formation from simple compounds was estimated. The functional role of bridge groups and hydrogen bonds in the formation of polynuclear structures is revealed. A model of self-organization of penta-nuclear coordination compounds  $[\text{Ni}^{\text{II}}_5(\text{O}_2\text{CR})_8\text{L}_{2n}(\mu\text{-OH})_2]^0$  from binuclear complex  $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_n(\mu\text{-H}_2\text{O})]^0$  is proposed, into the structure of which mononuclear  $\text{Ni}^{\text{II}}$  cations are introduced and promote proton transfer from bridged aqua ligands.

**Keywords:** nickel, carboxylate complexes, oligonuclear structures, DFT modeling