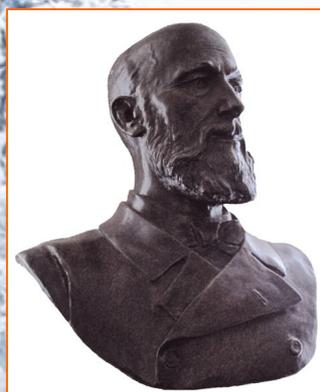


Бутлеровские сообщения

№1, том 33. 2013



ISSN 2074-0212

ISSN 2074-0948

International Edition in English:
Butlerov Communications

Stylized blue logo consisting of the letters 'BC' in a decorative, cursive font, enclosed in a square frame.

Бутлеровские сообщения

№1-3, том 31. 2013 г.



Журнал "Бутлеровские сообщения" является академически ориентированным научным изданием. В журнале публикуются статьи по основным разделам химии и смежным дисциплинам. Журнал является рецензируемым и входит в перечень ведущих периодических изданий ВАК*, имеет полнотекстовую английскую версию. Прохождение рецензии каждой статьи фиксируется в специализированной базе данных на журнальной интернет-странице рецензента, доступной всем членам редколлегии. Журнал полностью доступен в интернет по адресу: <http://butlerov.com/>

Журнал основан ООО "Инновационно-издательский дом "Бутлеровское наследие" по решению собрания научной общественности г. Казани от 19 апреля 2005 года. По организационной структуре журнал является общественным. Журнал открыт для соучредительства, в основу его функционирования заложен принцип коллегиального принятия решений.

В редколлегию журнала "Бутлеровские сообщения" входит более 150 известных в своей области ученых, которые представляют более 50 учебных и научных организаций России. Состав редакционной коллегии является открытым для новых активных членов редколлегии и привлекаемых рецензентов.

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова

В 2013 году соучредителями журнала являются:

1. Бурятский государственный университет,
2. Ивановский государственный университет,
3. Московский государственный университет дизайна и технологий,
4. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана
5. Оренбургский государственный университет,
6. Пермский национальный исследовательский политехнический университет
7. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
8. Самарский государственный технический университет,
9. Самарский государственный университет,
10. Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,
11. Саратовский государственный университет,
12. Тамбовский государственный технический университет,
13. Национальный исследовательский Томский государственный университет,
14. Национальный исследовательский Томский политехнический университет
15. Тульский государственный университет,
16. Федеральное казенное предприятие "НИИ химических продуктов" (г. Казань),
17. Челябинский государственный университет.

ISSN 2074-0212 для русской печатной версии журнала
ISSN 2074-0948 для английской печатной версии журнала

Подписной индекс журнала в федеральном почтовом Объединенном каталоге «ПРЕССА РОССИИ» – 42413. Однако мы рекомендуем по возможности оформлять годовую подписку напрямую с журналом, минуя посредников! Это связано с тем, что деньги за подписку от подобных каталогов поступают к нам только в конце подписного периода и мы не знаем до этого срока кто оформил подписку и сколько вообще подписчиков, поэтому не можем точно планировать необходимый тираж журнала, а также своевременно оплачивать работу сотрудников! Если вы все-таки оформили подписку через подписной каталог, то, пожалуйста, сообщите об этом также нам по электронной почте: butlerov@mail.ru или journal.bc@gmail.com !

Номер свидетельства о регистрации средства массовой информации – ПИ № ФС77-37130.

Журнал зарегистрирован как средство массовой информации и включен в систему Российского индекса научного цитирования (РИНЦ), представленного интернет-ресурсом eLIBRARY.RU.

* Наш журнал, в соответствии с Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Минобрнауки России от 19 февраля 2010 года №6/6, включен в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий.

Полная исследовательская публикация Тематический раздел: Квантово-химические исследования.
Регистрационный код публикации: 13-33-1-78 Подраздел: Органическая химия.
Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции "Бутлеровские чтения". <http://butlerov.com/readings/>
УДК 54-386. Поступила в редакцию 4 февраля 2013 г.

Квантово-химическое моделирование металлохелатных циклов фенилазопроизводных метилфлороглуцина

© Страшнова*⁺ Светлана Болеславна, Ковальчукова* Ольга Владимировна,
Ромашкина Екатерина Петровна, Авраменко Оксана Владимировна
и Волянский Олег Вениаминович

Кафедра общей химии. Российский университет дружбы народов. Ул. Миклухо-Маклая, 6.
г. Москва, 117198. Россия. Тел.: (495) 955-08-60. E-mail sstrashnova@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: металлохелатный цикл, метилфлороглуцина, квантово-химическое моделирование, теория функционала плотности.

Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование пяти- и шестичленных металлохелатных циклов комплекса Ni²⁺ с 2-фенил-4-нитро-2,4,6-тригидрокситолуолом H₄L.

На основании соответствия изменений в экспериментальных и рассчитанных электронных спектрах поглощения при комплексообразовании определен наиболее предпочтительный тип координации.

Введение

Гидроксизосоединения фенильного и нафтильного рядов – широко и давно известные азокрасители и азокрасители для различного вида тканей, причем большинство из промышленных форм представляют собой так называемые металлокрасители и металлопигменты, являющиеся по сути комплексными соединениями.

Одновременное присутствие в органических молекулах нескольких функциональных групп (гидроксильных, amino-, азо-, сульфамидных) приводит к многообразию их молекулярных форм (азо-гидразонная таутомерия, цвиттер-ионные) и кислотно-основных превращений (нейтральные, анионные и катионные формы). Электронодонорные центры органических лигандов могут конкурировать между собой в процессе комплексообразования, что влечет за собой реализацию различных типов координации (моно-, би- и полидентатная, хелатная, мостиковая).

В то же время известно, что биологическая и каталитическая активность соединений во многом определяется их пространственным и электронным строением.

Развитие в последнее время современных методов исследования (рентгеноструктурный анализ, квантово-химическое моделирование) позволяет с хорошей вероятностью предсказывать строение и свойства сложных соединений. Ранее мы сообщали о синтезе [1], спектральном и квантово-химическом изучении таутомерных и ионных превращений [2] азокрасителей на основе метилфлороглуцина.

Целью настоящей работы стало определение строения и типа координации в комплексных соединениях *n*-нитро-2-фенилгидразо-2,4,6-тригидрокситолуола с использованием современных квантово-химических подходов: рассчитать электронные и геометрические свойства лиганда и комплексов; установить зависимости, связывающие свойства полученных соединений с особенностями их электронного строения.

Экспериментальная часть

Квантово-химическое моделирование электронной структуры 2-фенил-4-нитро-2,4,6-тригидрокситолуола (метилфлороглуцина, МФГ) H₄L, ее ионных форм и комплексов проводили в рамках приближения теории функционала плотности с использованием гибридного трехпараметрического обменного функционала Беке [3] с корреляционным функционалом Ли-Янга-Паппа [4] (B3LYP) [5]. Для атомов H, C, N, O использовался корреляционно-согласованный валентно-трехэкспонентный базисный набор, дополненный диффузными функциями (aug-cc-pVTZ) [6-10]; для атома Ni г. Казань. Республика Татарстан. Россия. _____ © Бутлеровские сообщения. 2013. Т.33. №1. _____ 78

Результаты и их обсуждение

Предположение о строении комплексных соединений фенилазопроизводных метилфлороглуцина делали на основе квантово-химического моделирования металлохелатного цикла. В качестве органической молекулы – модели в расчете использован четырехосновный лиганд *n*-нитро-2-фенилгидразо-2,4,6-тригидрокситолуол (производное метилфлороглуцина, МФГ) H_4L , а в качестве иона-комплексобразователя – катион Ni^{2+} .

При расчете учитывались полученные ранее экспериментальные данные: состав комплекса в растворе ($Ni^{2+} : L = 1 : 1$) и батохромное смещение длинноволновой полосы поглощения лиганда при координации катионом никеля от 469 до 534 нм.

Так как комплексообразование H_4L изучалось в нейтральных водно-этанольных растворах, при образовании металлохелатного цикла учтена возможность существования только моно- и дианионных форм лиганда. Расчет проводили, исходя из предположения, что ионизации подвергаются гидроксильные группы в α -положении к азо-группе и могут образовываться пяти- и шестичленные металлохелатные циклы. В качестве возможных координационных полиэдров центрального иона, исходя из литературных данных [11] использовали квадрат или тетраэдр для координационного числа 4, а также октаэдр для координационного числа 6. Достройка координационной сферы, исходя из данных элементного анализа проводилась анионом хлора и молекулами воды (в случае моноанионного лиганда $(H_3L)^-$ и молекулами воды для комплексов с дианионным лигандом $(H_2L)^{2-}$).

Оптимизация геометрических параметров комплекса состава 1:1 с монодепротонированным $(H_3L)^-$ и координационным числом 4 при участии в хелатообразовании депротонированной группы фенилазокомпоненты (рис. 1а) дала практически неискаженную квадратную конфигурацию (рис. 1): практически плоский угол разворота плоскости МФГ и β -нитрофенольного фрагмента составляет лишь 10° , а плоскость координационного полиэдра $[NiNOCIO(H_2)]$ повернута относительно плоскости метилфлороглуцинового фрагмента на 74° , то есть практически перпендикулярна плоскости аниона $(H_3L)^-$.

В случае ионизации гидроксильной группы метилфлороглуцинового фрагмента молекулы (рис. 1б) оптимальной является геометрия с планарным расположением МФГ относительно координационного металлохелатного полиэдра и поворотом β -нитрофенольного цикла на 56° относительно этой плоскости. В обоих случаях фрагмент $[NiNOCIO(H_2)]$ практически плоский с отклонением аниона хлора на 12° .

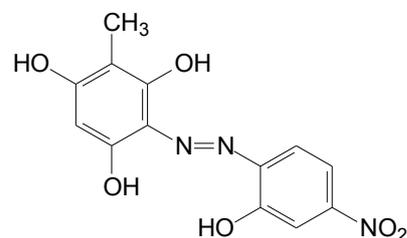
Сравнение общих энергий двух возможных комплексов $Ni(H_3L^3)Cl(H_2O)$, образованных разными таутомерами лиганда, показывает, что структура Б (рис. 1) на 30.79 кДж/моль устойчивее, чем структура А.

Длины связей в металлохелатных полиэдрах для комплексов А и Б составляют соответственно: Ni–O 1.844 и 1.845 Å; Ni–N 1.907 и 1.877 Å; Ni–Cl 2.208 и 2.214 Å; Ni–OH₂ 1.964 и 1.975 Å. Это согласуется с экспериментальными данными по аналогичным длинам Ni–X связей (X = O, N, Cl). Длины связей N–N (1.288 Å) и C–N (1.339 Å) в значительной степени выровнены.

Рассчитанный эффективный заряд на центральном атоме никеля составляет +0.934 для таутомера А и +0.960 для таутомера Б (рис. 2). Это обусловлено переносом электронной плотности с молекул и ионов лигандов на орбитали центрального атома: 0.566 и 0.542 *e* с $(H_3L)^-$; 0.373 и 0.372 *e* с хлорид-аниона; 0.127 и 0.126 *e* с молекулы воды для таутомеров А и Б соответственно.

При моделировании комплекса никеля с дважды депротонированным лигандом $(H_2L)^{2-}$ учитывалась возможность образования сразу двух металлохелатных циклов (пяти- и шестичленного).

Анион $(H_2L)^{2-}$ выступает в качестве тридентатного лиганда, координационные связи образуются с участием неподеленных пар электронов одного из атомов азота азогруппы и



двух атомов кислорода депротонированных гидроксильных групп метилфлороглюцинового и β-нитрофенольного циклов. В зависимости от типа металлохелатного цикла, образованного с участием каждой гидроксильной группы (пяти- или шестичленный), можно предложить две конформерные модификации (В и Г), которые представлены на рис. 3.

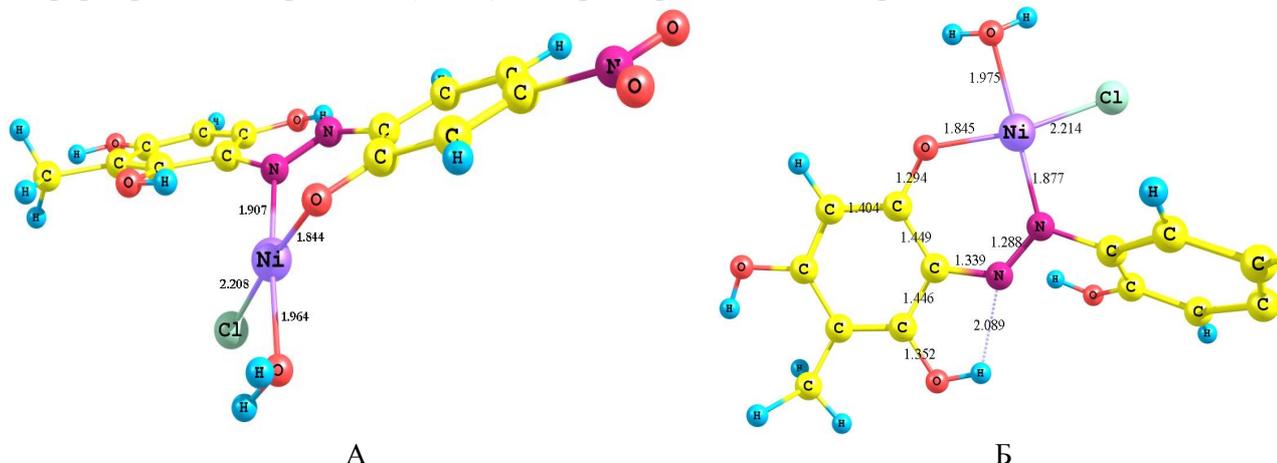


Рис. 1. Пространственное строение комплексов состава $[Ni(H_3L^3)Cl H_2O]$, отвечающее энергетическим минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и длины связей в координационном полиэдре (Å)

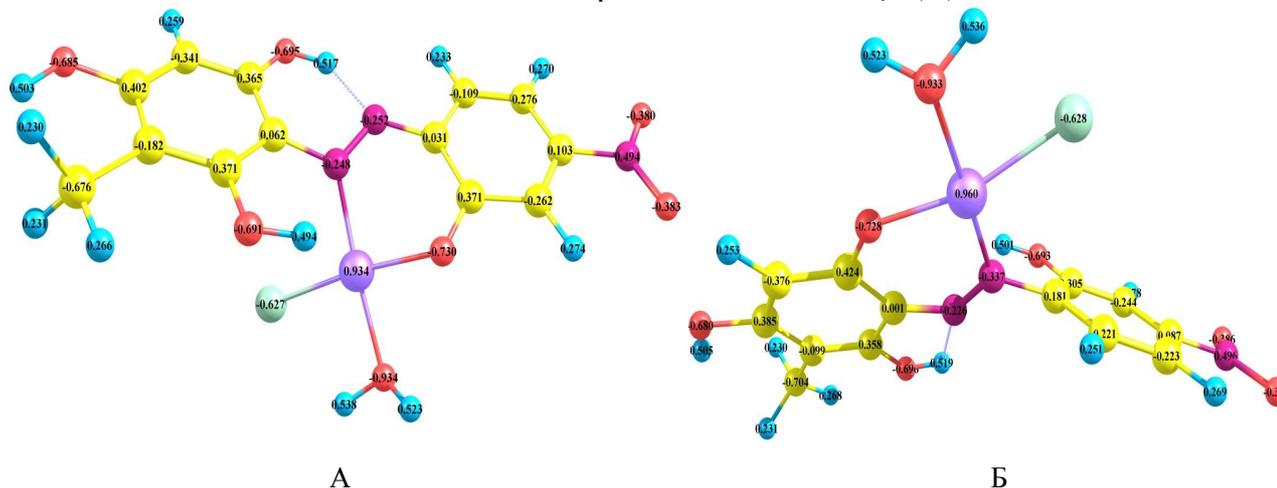


Рис. 2. Частичные заряды на атомах в структурах $[Ni(H_3L^3)Cl H_2O]$, вычисленные по методу NBO

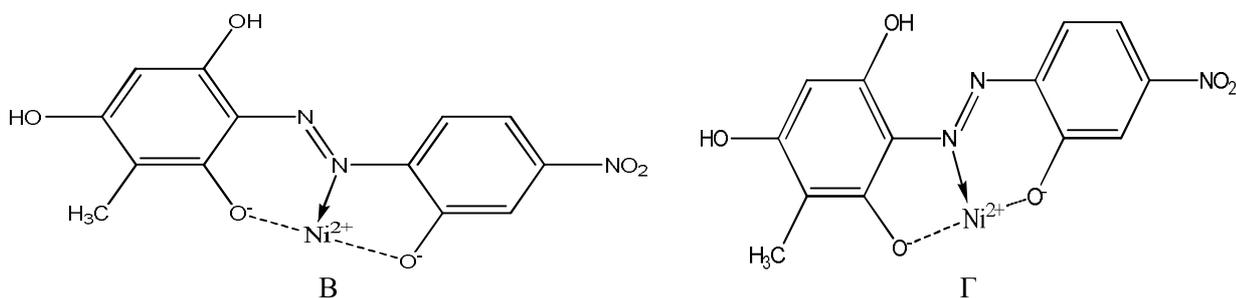


Рис. 3. Возможные конформации дианиона $(H_2L^3)^{2-}$, образующие пяти- и шестичленные металлохелатные циклы и входящие в состав координационных соединений как тридентатный лиганд

Так как образование сразу двух металлохелатных циклов требует плоского строения органической молекулы и иона-комплексообразователя в этой плоскости, координационный полиэдр катиона Ni^{2+} представлять собой квадрат или октаэдр. В связи с тем, что молекула лиганда имеет заряд -2, дстройка координационной сферы никеля проводилась молекулами воды.

Оптимизация геометрических параметров комплексов никеля с дважды депротонированным H_4L показала, что октаэдрические комплексы не имеют минимумов на поверхности потенциальной энергии, и существуют только квадратные комплексы типа В и Г (рис. 6),

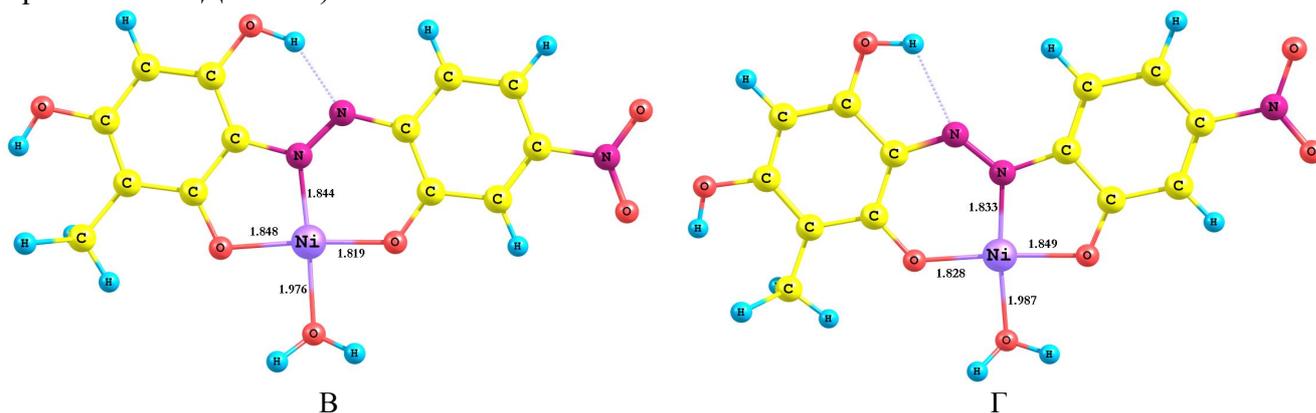


Рис. 4. Строение комплексов состава $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^3)\text{H}_2\text{O}]$, отвечающее минимумам на ППЭ, и длины связей в координационном полиэдре (Å)

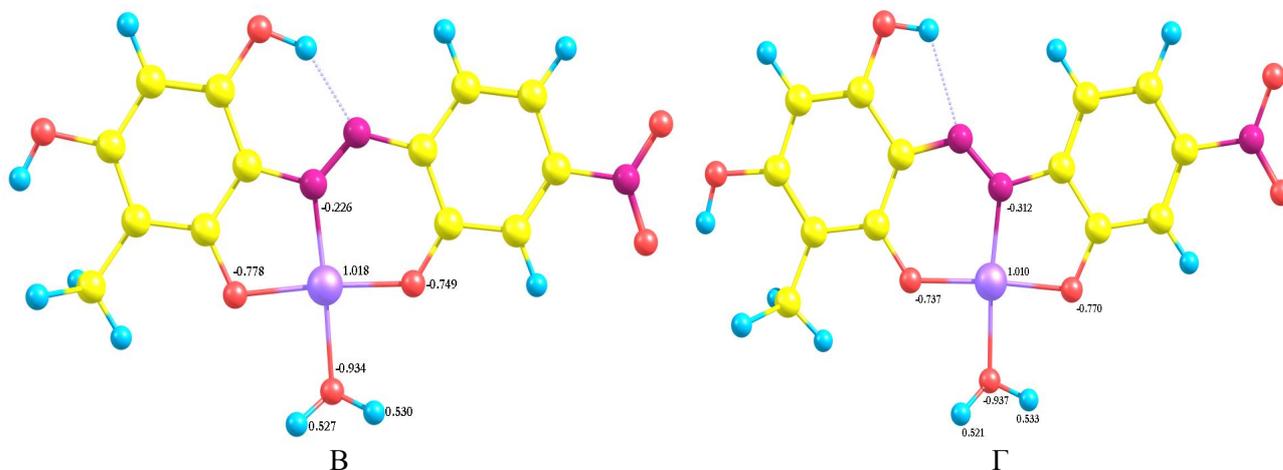


Рис. 5. Частичные заряды на атомах в конформерах $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^3)\text{H}_2\text{O}]$, вычисленные по методу NBO

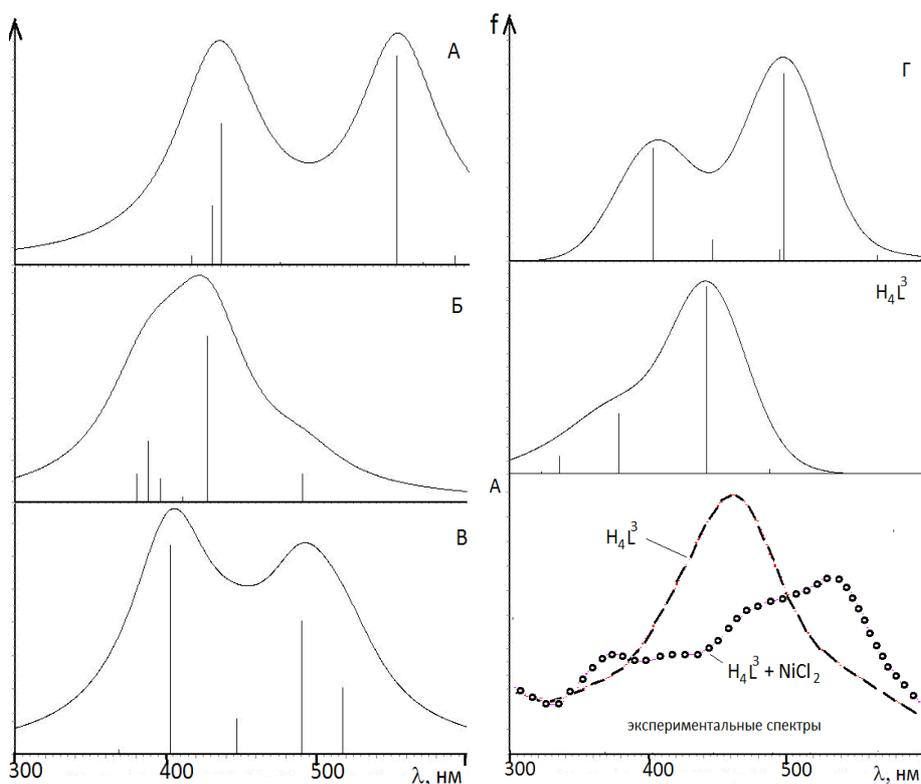


Рис. 6. Рассчитанные и экспериментальные электронные спектры поглощения

Рассчитанные длины связей в таутомерах В и Г (рис. 4) в целом соответствуют таковым, рассчитанным для структур $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^3)\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}]$. Эффективные заряды на атомах приведены на рис. 5 и также свидетельствуют о значительном смещении электронной плотности на катион Ni^{2+} , то есть о высокой степени ковалентности связи М–L.

Выбор реализуемого типа координации и характера ионизации H_4L^3 проводили на основании сравнения экспериментальных и расчетных изменений в ЭСП спектрах некоординированного лиганда при его взаимодействии с катионом никеля (рис. 6).

Согласно рис. 6, рассчитанная длинноволновая полоса поглощения лиганда (452 нм) удовлетворительно совпадает с экспериментально полученной (469 нм).

Характер ее расщепления, величина сдвига и соотношение интенсивностей при переходе к спектру комплексного соединения в наибольшей степени удовлетворяет структуре Г: плоский дважды депротонированный лиганд тридентатен и образует с катионом никеля два металлохелатных цикла (шестичленный с участием атома кислорода депротонированной гидроксильной группы фрагмента МФГ и пятичленный с участием депротонированной ОН-группы β-нитрофенольного фрагмента); центральный ион имеет конфигурацию слегка искаженного квадрата, достройка координационной сферы происходит с участием молекулы воды.

Выводы

Проведено квантово-химическое моделирование пяти- и шестичленных металлохелатных циклов комплекса Ni^{2+} с *n*-нитро-2-фенилгидразо-2,4,6-тригидрокситолуолом H_4L . На основании соответствия изменений в экспериментальных и рассчитанных электронных спектрах поглощения при комплексообразовании определен наиболее предпочтительный тип координации.

Благодарности

Авторы выражают благодарность РФФИ (проект 13-03-00079-а). Авторы выражают благодарность к.х.н. Страшнову П.В. за неоценимую помощь, оказанную при проведении квантово-химических расчетов. Все расчеты проводили на суперкомпьютере «Чебышев».

Литература

- [1] Агапов Г.А., Глотова М.О., Кузнецов Д.Н., Ручкина А.Г., Кобраков К.И., Алексанян К.Г., Дмитриева М.Б. Проектирование, синтез и свойства новых фунгицидных азокрасителей для поликапроамида. *Бутлеровские сообщения*. **2012**. Т. 30. № 4. С. 44-50.
- [2] Ковальчукова О.В., Страшнова С.Б., Страшнов П.В., Ромашкина Е.П., Волянский О.В., Кобраков К.И. Спектральное и квантово-химическое изучение таутомерных и ионных превращений азокрасителей на основе метилфлороглуцина. *Бутлеровские сообщения*. **2011**. Т. 24. № 1. С. 90-94.
- [3] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**. Vol.98. P.5648-5652.
- [4] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev.* **1988**. Vol.B37. P.785-789.
- [5] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* **1994**. Vol.98. P.11623-11627.
- [6] T.H. Dunning. Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**. Vol.90. No.2. P.1007.
- [7] R.A. Kendall, T.H. Dunning, R.J. Harrison. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.* **1992**. Vol.96. P.6796.
- [8] D.E. Woon, T.H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. *J. Chem. Phys.* **1993**. Vol.98. P.1358.
- [9] B.P. Prascher, D.E. Woon, K.A. Peterson, T.H. Dunning, A.K. Wilson. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VII. Valence, core-valence, and scalar relativistic basis sets for Li, Be, Na, and Mg. *Theor. Chem. Acc.* **2011**. Vol.128. P.69-82.
- [10] A.K. Wilson, D.E. Woon, K.A. Peterson, T.H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton. *J. Chem. Phys.* **1999**. Vol.110. P.7667.
- [11] P.J. Hay, W.R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* **1985**. Vol.82. P.270.
- [12] A.A. Granovsky. Firefly version 7.1.G, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.htm>
- [13] Полещук О.Х., Фатеев А.В., Утелбаева А.Б., Ермаханов М.Н., Саидахметов П.А. Исследование электронного строения комплексов льюиса методом функционала плотности. *Бутлеровские сообщения*. **2012**. Т. 31. № 9. С. 1-28.
- [14] Потапов А.А., Демидюк А.И. Компьютерное моделирование атомов. Часть 2. Моделирование атомов и катионов с двумя валентными электронами. *Бутлеровские сообщения*. **2012**. Т.30. №4. С.25-36.
- [15] Коваль В.В., Стариков А.Г. Теоретическое изучение строения и внутримолекулярных перегруппировок координационных соединений переходных металлов: методы и модели. *Бутлеровские сообщения*. **2011**. Т. 24. № 1. С. 56-68.
- [16] F.A. Cotton, G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York – London – Sydney: Interscience Publishers. **1966**. 1136p.