

УДК 541.48 + 541.572.54

САВРАНСКИЙ Л. И., МИРОШНИКОВ О. Н., ПИЛИПЕНКО А. Т.,  
ШЕПТУН В. Л.

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ $\text{Co(II)}$ И $\text{Ni(II)}$ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ, ПИРИДИНОМ (4-АМИНОПИРИДИНОМ) И ВОДОЙ ВО ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЕ

Исследованию устойчивости и условий образования пиридин- и 4-аминопиридинфенантролиновых комплексов переходных металлов в водно-спиртовой среде [1] показало, что устойчивость комплексов зависит от соотношения количества молекул 1,10-фенантролина и монодентатного основания — пиридина или 4-аминопиридина. Что касается монофенантролиновых комплексов, то оказалось, что комплексы никеля(II) устойчивы независимо от типа монодентатного основания. Комплексы  $\text{Co(II)}$ , содержащие во внутренней сфере по молекуле фенантролина и 4-аминопиридина, оказались неустойчивыми. Обнаруженные экспериментально [1] особенности проявления взаимного влияния исследуются в настоящей работе с точки зрения электронного строения этих комплексов. Рассчитаны соединения  $\text{MPhenL(H}_2\text{O)}_3$  ( $\text{M} = \text{Co(II)}$  или  $\text{Ni(II)}$ , Phen — 1,10-фенантролин, L — пиридин или 4-аминопиридин) в приближении ПДП/2 с параметризацией Кляка [2]. Длины связей и валентные углы выбраны как средние значения для подобных соединений [3, 4]. Расчет проведен для двух пространственных конфигураций (рисунки). В одном случае (конфигурация I), пиридин (4-аминопиридин) располагался так, что его ось второго порядка находилась в плоскости, в которой расположена молекула фенантролина. Плоскость молекулы пиридина (4-аминопиридина) повернута к плоскости фенантролина на  $60^\circ$ , что обеспечивает расстояние между атомами координированных молекул не меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов. Во втором случае (конфигурация II) ось второго порядка пиридина (4-аминопиридина) перпендикулярна в плоскости фенантролина. Все донорные атомы лигандов в обеих конфигурациях удалены от металла на 2,00 Å и расположены вокруг металла по вершинам слегка искаженного октаэдра.

В табл. 1, 2 приведены рассчитанные значения ковалентных составляющих энергий двухцентровых взаимодействий (КСЭ) [5], из которых можно сделать следующие выводы.

1. В комплексах с пространственной конфигурацией I по сравнению с II имеется четко выраженное взаимное влияние лигандов, проявляющееся в усилении связывания металла с атомом азота пиридина (4-аминопиридина) и расположенным в *транс*-положении к нему атомом азота фенантролина. Это справедливо для обоих металлов. Интересно, что существенно изменены основности монодентатных оснований ( $pK^a$  пиридина 5,2,  $pK^a$  4-аминопиридина 9,2), хотя и в небольшой мере, но однозначно сказывается на этих эффектах. Из данных табл. 1 и 2 видно, что увеличение основности монодентатного основания приводит к ослаблению связи  $\text{Co(II)}$  с обоими атомами азота фенантролина при сохранении более прочной связи с *транс*-атомом азота. В случае соединений  $\text{Ni(II)}$  КСЭ связи металла с *транс*-атомом азота фенантролина одинакова для обеих монодентатных оснований.

2. Существенный вклад в КСЭ связывания металл — фенантролин вносит не только взаимодействие металла с донорными атомами, но и с

Энергии ( $\alpha. e.$ ) двухцентровых ковалентных взаимодействий металла с атомами фенантролина, составляющими ближайшее окружение металла

Комплекс [M(Phen) (L) (H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>			Атомы фенантролина **						$\Sigma'$ ***	$\Sigma''$
M	L *	пространственная конфигурация	N(2)	C(3)	C(12)	N(13)	C(14)	C(15)		
Co(II)	Py	I	-0,96	-0,11	-0,10	-0,94	-0,20	-0,20	-2,51	-2,58
		II	-0,94	-0,11	-0,11	-0,94	-0,19	-0,19	-2,48	-2,54
	APy	I	-0,95	-0,11	-0,10	-0,93	-0,20	-0,20	-2,49	-2,54
		II	-0,93	-0,11	-0,11	-0,93	-0,19	-0,19	-2,48	-2,52
Ni(II)	Py	I	-1,01	-0,10	-0,10	-1,00	-0,20	-0,20	-2,61	-2,66
		II	-1,00	-0,10	-0,10	-1,00	-0,19	-0,19	-2,58	-2,64
	APy	I	-1,01	-0,10	-0,10	-0,99	-0,20	-0,20	-2,60	-2,65
		II	-1,00	-0,10	-0,10	-1,00	-0,19	-0,19	-2,58	-2,64

\* Py — пиридин, APy — 4-аминопиридин. \*\* Номера атомов соответствуют рисунку. \*\*\*  $\Sigma'$  — сумма КСЭ связей металла с атомами ближайшего окружения,  $\Sigma''$  — аналогичная сумма во всем атоме фенантролина.

Таблица 2

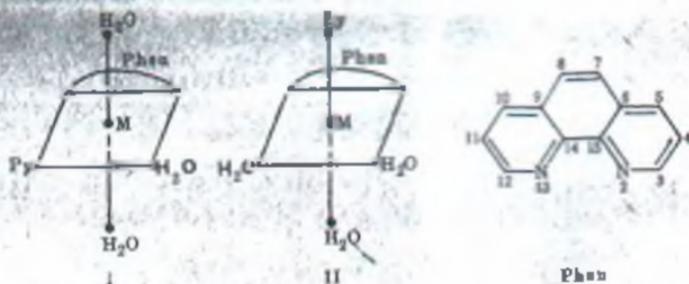
Энергии ( $\alpha. e.$ ) двухцентровых ковалентных взаимодействий металла с атомами азота в ближайших к нему атомами углерода пиридина, 4-аминопиридина и атомом кислорода воды

Комплекс [M(Phen) (L) (H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>			Атомы лиганда L		$\Sigma I$ **	$\Sigma II$	Атом кислорода воды	$\Sigma III$	$\Sigma IV$
M	L	пространственная конфигурация	N	C *					
Co(II)	Py	I	-0,97	-0,16	-1,30	-1,37	-0,78	-0,87	-5,67
		II	-0,95	-0,17	-1,26	-1,33	-0,79	-0,88	-5,63
	APy	I	-0,99	-0,16	-1,31	-1,38	-0,78	-0,87	-5,64
		II	-0,97	-0,17	-1,28	-1,35	-0,78	-0,87	-5,61
Ni(II)	Py	I	-1,02	-0,16	-1,34	-1,40	-0,82	-0,90	-5,65
		II	-1,01	-0,16	-1,31	-1,37	-0,82	-0,90	-5,62
	APy	I	-1,03	-0,16	-1,35	-1,41	-0,82	-0,90	-5,85
		II	-1,02	-0,16	-1,32	-1,38	-0,82	-0,90	-5,83

\* Для двух атомов углерода приведено среднее значение. \*\*  $\Sigma I$  — сумма КСЭ металла с тремя ближайшими атомами ( $\Sigma II$  — со всеми атомами) пиридина (4-аминопиридина),  $\Sigma III$  — аналогичная величина для связей с атомами молекулы воды,  $\Sigma IV$  — для связей со всеми лигандами.

некоторыми другими, расположенными достаточно близко к металлу. Так, вклад КСЭ для связей металла с четырьмя атомами углерода молекулы 1,10-фенантролина, принадлежащих  $\alpha$ -дивиниловой группировке  $—CH=N—CH=CH—N=CH—$ , составляет около 30% КСЭ связи металла с двумя донорными атомами азота фенантролина. Заметный вклад (30% КСЭ связи металл — азот) вносит взаимодействие металла с двумя  $\alpha$ -атомами углерода в пиридине (табл. 2).

3. Для обоих металлов в обеих пространственных формах КСЭ связи металл — азот уменьшается в ряду: 4-аминопиридин > пиридин > 1,10-фенантролин. Хотя различия энергий в указанном ряду малы, можно утверждать, что  $\pi$ -система фенантролина не увеличивает способность атомов азота к ковалентному связыванию. Видно также, что КСЭ связи металл — фенантролин меньше удвоенного значения аналогичной величины для пиридина. Так что в случае рассматриваемых соединений хелатный эффект либо отсутствует, либо обусловлен энтропийным вкладом.



Пространственные формы рассчитанных комплексов

4. Наибольшие величины суммы КСЭ связей металл — лиганд получены для пространственной модели I. В случае соединений Co(II) замена пиридина 4-аминопиридином приводит к дестабилизации системы для обеих пространственных моделей, тогда как для соединений Ni(II) такая замена либо не изменяет энергии (модель I), либо приводит к стабилизации (модель II, табл. 2, значения  $\Sigma^{IV}$ ). Эти результаты согласуются с нашим экспериментальным исследованием [1], где были выделены комплексы рассматриваемого состава с Ni(II) и обоими монодентатными основаниями. Вместе с тем удалось выделить лишь комплексы кобальта с пиридином, а 4-аминопиридин разрушал монофенантролиновые комплексы кобальта.

5. Анализ поорбитальных вкладов в КСЭ связей металла с различными атомами лигандов (табл. 3) показывает, что изменение энергии связи металла с атомами азота феноантролина, происходящее при замене монодентатного основания, обусловлено на 90% изменением  $\sigma$ -составляющей.

Таблица 3

Поорбитальные вклады ( $\sigma$ , е.) энергии двухцентровых ковалентных взаимодействий металла с атомами азота феноантролина

M	L	Комплекс [M(Phen)(L)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup> пространственная конфигурация	$\sigma_M^A - \rho_M^A$	$\sigma_M^N - \rho_M^N$	$\Sigma_M^A - N$	$\tau_M^A - N$
Co(II)	Py	I	-0,055	-0,004	-0,059	-0,601
		II	-0,049	-0,004	-0,053	-0,587
	APy	I	-0,054	-0,004	-0,058	-0,592
Ni(II)	Py	I	-0,049	-0,004	-0,053	-0,577
		II	-0,050	-0,003	-0,053	-0,551
	APy	I	-0,050	-0,003	-0,053	-0,547
		II	-0,050	-0,003	-0,053	-0,547

Таблица 4

Состав валентноорбитальных  $\pi$ -ВМО, их населенность и валентная интуициность для пиридинового фрагмента свободного феноантролина и феноантролина в комплексе (Co(Phen)(Py)(H<sub>2</sub>O))<sup>2+</sup> (пространственная конфигурация I)

Соединение	Атомы феноантролина						Заселенность ВМО	Валентная интуициность
	C(8)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)		
Феноантролин	0,27	0,59	0,28	0,34	0,58	0,27	0,01	0,03
	0,84	0,16	0,22	0,22	0,19	0,85	0,17	0,31
	0,66	0,20	0,23	0,25	0,14	0,63	1,62	0,33
Комплекс	0,28	0,58	0,15	0,47	0,53	0,25	0,02	0,03
	0,64	0,11	0,24	0,18	0,22	0,87	0,20	0,35
	0,65	0,21	0,20	0,25	0,13	0,64	1,82	0,33
	0,48	0,33	0,09	0,43	0,77	0,27	1,96	0,08
	0,18	0,51	0,64	0,43	0,09	0,01	2,00	0,01

Таков же относительный вклад  $\sigma$ - и  $\pi$ -составляющих для энергий взаимодействия металла с ближайшими атомами углерода молекулы фенаントролина. Следует также отметить, что эти наименьшие энергии происходят симбатно для обеих составляющих.

В табл. 4 приведены валентные активности (ВА) [6] и вид валентных молекулярных орбиталей (ВМО) пиридинового фрагмента свободной и координированной молекул фенаントролина. Как следует из этих данных, ВА пиридинового фрагмента возрастает при связывании фенаントролина металлом. Это возрастание обусловлено главным образом молекулярной орбиталью, в которую основной вклад вносит АО азота. Заселенность этой ВМО составляет 1,96. Вместе с тем среди приведенных в табл. 4 валентноактивных МО комплекса нет орбиталей, отличающихся от соответствующих орбиталей свободной молекулы фенаントролина и на которые переходы бы недостающая на рассматриваемой ВМО электронная плотность — 0,04.

Таким образом, можно предположить, что отмеченное выше возрастание ВА пиридинового фрагмента обусловлено переносом  $\pi$ -электронной плотности с фенаントролина на металл. Следует подчеркнуть также, что в

Таблица 5

Состав валентноактивных  $\pi$ -ВМО фенаントролина и комплексов  $[\text{Co}(\text{Phen})(\text{Py})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (пространственная конфигурация I) и их заселенность и валентная активность

Атомы фенаントролина								Заселенность ВМО	Валентная активность
N(2)	C(3)	C(5)	C(10)	C(12)	N(13)	C(14)	C(15)		
0,45	0,37	0,27	0,28	0,38	0,46	0,25	0,26	0,01	0,01
0,53	0,31	0,16	0,16	0,31	0,53	0,30	0,30	1,93	0,13
0,50	0,24	0,15	0,15	0,25	0,51	0,18	0,25	2,00	0,01

пиридиновом фрагменте координированного фенаントролина орбитали меньше локализованы и уже не соответствуют граничной структуре с локализованными двойными связями, как это характерно для свободной молекулы фенаントролина. Валентная активность фенаントролина равна 1,5 ( $\text{VA}^\sigma = 1,35$ ,  $\text{VA}^\pi = 0,15$ ) и практически не зависит от состава и пространственного строения остальной части молекул рассматриваемых комплексов. В табл. 5 приведен состав валентноактивных  $\pi$ -ВМО фенаントролинового фрагмента в комплексе. Видно, что основной вклад в ВА вносят лишь атомы фенаントролина, составляющие ближайшее окружение металла в координационной сфере. Валентная активность пиридина в комплексах  $\text{Co}(\text{II})$  не зависит от его пространственного расположения, тогда как для 4-аминопиридина эта величина немного возрастает при переходе от структуры II к структуре I. В соединениях  $\text{Ni}(\text{II})$  как 4-аминопиридин, так и пиридин имеют несколько большую ВА в пространственных формах I по сравнению с формами II — 0,9 и 0,8 соответственно. В целом же ВА фенаントролина меньше удвоенной величины ВА пиридина (4-аминопиридина), что так же, как и рассмотренные выше энергетические характеристики, говорит либо об отсутствии здесь хелатного эффекта, либо о его внутропийной природе.

Анализ распределения электронной плотности в соединениях позволяет сделать такие выводы. Во-первых, в одинаковых пространственных конфигурациях 4-аминопиридин по сравнению с пиридином вызывает понижение электронной плотности на молекуле фенаントролина. Наиболее сильно этот эффект проявляется в комплексах с пространственной конфигурацией I. Кроме того, в соединениях  $\text{Co}(\text{II})$  это влияние сильнее, чем в соединениях  $\text{Ni}(\text{II})$ . Интересно, что симбатно с понижением (повышением) электронной плотности на фенантролине аналогичные изменения происходят на пиридине или 4-аминопиридине. Из полученных результатов видно, что общее изменение зарядов на лигандах значительно больше изменения  $\pi$ -плотности. Интересно также, что суммарная  $\pi$ -электронная плотность в координированном фенантролине меньше 14, что равно

$\pi$ -электронной плотности в свободной молекуле фенантролина. Так что нет никаких оснований говорить о  $\pi$ -акцепторных свойствах фенантролина (двухвалентных  $\pi$ -взаимодействиях) в этих соединениях.

Таким образом, как энергетические характеристики, так и распределение электронной плотности свидетельствуют о заметном взаимном влиянии лигандов в рассмотренных комплексах. Взаимное влияние проявляется в одновременном упрочнении связи металла с расположенными в транс-положении донорными атомами. При этом электронная плотность на обоих лигандах понижается. Интересно, что такое проявление взаимного влияния лигандов существенно отличается от описанного, как ранее [7] для равнолигандных комплексов этих же металлов с дитиокарбаминной и дитиофосфорной кислотами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пылиленко А. Т., Савранский Л. И., Мирошников О. Ч. Коорд. химия, 1975, т. 1, № 9, с. 1243.
2. Slack D. W., Hush N. S., Yandle J. R. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 3503.
3. Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1970, с. 220.
4. Molecular structure by diffraction methods. A specialist period. report the Chem. Soc. V. 2, London: Chem. Soc., 1974, p. 523.
5. Fischer H., Kollmar H. Theor. Chim. Acta, 1970, v. 16, p. 163.
6. Барановский В. И. и др. Методы расчета электронной структуры атомов и молекул. Л.: ЛГУ, 1975.
7. Пылиленко А. Т., Савранский Л. И., Зубенко А. И. Коорд. химия, 1982, т. 8, № 7, с. 897.

Киевский государственный  
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию  
11.1.1983