

УДК 54-386

**ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ****¹Медяник Н.Л., ²Шадрунова И.В., ¹Варламова И.А., ¹Калугина Н.Л., ¹Гиревая Х.Я.**¹ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет
им. Г.И. Носова», Магнитогорск, e-mail: chem@magtu.ru;²ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр РАН»,
Москва, e-mail: shadrunova_@mail.ru

Проведены квантово-химические расчёты параметров реакционной способности (ПРС) молекулы 1,2-диацилгидразина (DAH). Установлено, что в молекуле DAH находятся четыре активных донорных центра: два жестких – на атомах кислорода и два менее жестких – на атомах азота; существуют три ротамерных изомера молекулы 1,2-диацилгидразина. Это обуславливает возможность существования нескольких комплексов «цинк-диацилгидразин». Стабильность металлорганических комплексов оценена по значениям степени переноса заряда ΔN , энергии комплексообразования $\Delta E_{\text{комп}}$ и количеству внутримолекулярных водородных связей, так как эти ПРС вносят значительный вклад в общую энергетику комплексообразования и способствуют образованию металлорганических супрамолекулярных структур. Наиболее стабильны комплексы $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DAH})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DAH})]^+$. Таким образом, подтверждено, что квантово-химические расчёты позволяют выявлять наиболее энергетически выгодные и конформационно устойчивые структуры.

Ключевые слова: металлорганические комплексы, 1,2-диацилгидразин, параметры реакционной способности, квантово-химические расчеты

**ASSESS OF STABILITY OF ORGANOMETALLIC
COMPLEXES USING QUANTUM CHEMICAL METHOD****¹Medyanik N.L., ²Shadrunova I.V., ¹Varlamova I.A., ¹Kalugina N.L., ¹Girevaya K.Y.**¹Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: chem@magtu.ru;²Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences,
Moscow, e-mail: shadrunova_@mail.ru

The quantum-chemical calculations of the parameters of reactivity (PR) of the 1,2-diacylhydrazine (DAH) molecule were performed. The DAH-molecule contains four active donor center: on the oxygen atoms are two hard centers and on the nitrogen atoms are two less hard ones as was found. There are three rotameric isomers of 1,2-diacylhydrazine molecules was established. These reasons make possible the existence of several complexes «zinc-diacylhydrazine». The stability of organometallic complexes was evaluated by the values of the degree of the charge transfer ΔN , the complexation energy ΔE_{comp} and the number of intermolecular hydrogen bonds since these PR as have significantly affect to the complexation energy and they contribute the formation of organometallic supramolecular structures. The most stable complexes are $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DAH})_2]$ and $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DAH})]^+$. The quantum-chemical calculations allow to identify the most energetically favorable conformation and stable structures thus was confirmed.

Keywords: organometallic complexes, 1,2-diacylhydrazine, parameters of reactivity, quantum-chemical calculations

Квантово-химические методы исследования являются надежным инструментарием для установления геометрии молекул реагентов, изучения особенностей межмолекулярных взаимодействий, анализа структуры соединений различного происхождения [1–6]. Учитывая значительную роль стерического и энергетического факторов при взаимодействии металла и органического реагента, методами квантово-химического моделирования возможно проведение оптимизации геометрии молекул с выявлением наиболее конформационно устойчивых и термодинамически выгодных структур.

Цель исследования – оценка стабильности металлорганических комплексов и выявление их конформационно устойчивых структур квантово-химическим методом.

Материал и методы исследования

В исследовании рассмотрены комплексы 1,2-диацилгидразина с цинком. Квантово-химические расчёты проведены методом параметризации РМ 3 в приближении ограниченного и неограниченного метода Хартри – Фока (RHF/6-311 G(d)) в полноэлектронном валентно-расщепленном базисном наборе 6-311 G(d) с использованием программных пакетов HyperChem 7.5 Pro. Методика проведения квантово-химических расчётов рассмотрена в работах [2, 7–10].

**Результаты исследования
и их обсуждение**

Результаты квантово-химических расчётов ПРС молекулы 1,2-диацилгидразина, важнейшими из которых являются энергии верхней занятой (E_{HOMO}) и нижней свободной (E_{LUMO}) молекулярных орбиталей, зна-

чения абсолютной жёсткости η и мягкости S , химического потенциала χ , глобальной нуклеофильности I_N представлены в таблице.

Рассчитанные ПРС молекулы
1,2-диацилгидразина

E_{HOMO}	E_{LUMO}	η , эВ	χ , эВ	S , эВ ⁻	I_N , эВ ⁻
-9,864	0,457	10,321	4,704	0,097	0,933

Реагент характеризуется высокими значениями химического потенциала χ и глобальной нуклеофильности I_N , что свидетельствует о его способности к образованию металлорганических комплексов. Структура наиболее устойчивого конформера молекулы 1,2-диацилгидразина показана на рис. 1. В молекуле 1,2-диацилгидразина находится четыре донорных центра: два жестких – на атомах кислорода карбонильных групп с эффективным зарядом $q_e(\text{O}) = -0,359$ и два менее жестких – на атомах азота. Кроме того, наличие трёх ротационных (вращательных) изомеров молекулы 1,2-диацилгидразина предполагает существование нескольких комплексов «цинк-диацилгидразин»:



$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DAH})]$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DAH})_2]$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DAH})_2]$, где DAH – комплексообразующий фрагмент 1,2-диацилгидразина.

Для оценки прочности металлорганических комплексов с диацилгидразином были рассчитаны следующие ПРС: степень переноса заряда ΔN , энергия комплексообразования $\Delta E_{\text{комп}}$ и количество водородных связей, которые вносят значительный вклад в общую энергетику комплексообразования.

Квантово-химический расчет возможных структур комплекса $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{DAH})]^{n+}$ показал, что для такого состава существуют две координационно насыщенные структуры, в которых ион цинка проявляет координационное число 6. Первый комплекс $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{DAH})]^{2+}$, в котором лиганд присоединяется через одну карбонильную группу, образуется по схеме $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{DAH} \rightarrow [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{DAH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$. Рассчитанное значение $\Delta E_{\text{комп}}$ составляет -70,67 кДж/моль. Комплекс характеризуется низким значением $\Delta N = 0,385$. Пространственная структура комплекса с указанием длины связей (Å) представлена на рис. 2.

Второй комплекс $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{DAH})]^+$, в котором лиганд присоединяется через один из атомов азота гидразидной группы, характеризуется значением $\Delta N = 0,503$. Образование комплекса происходит по схеме

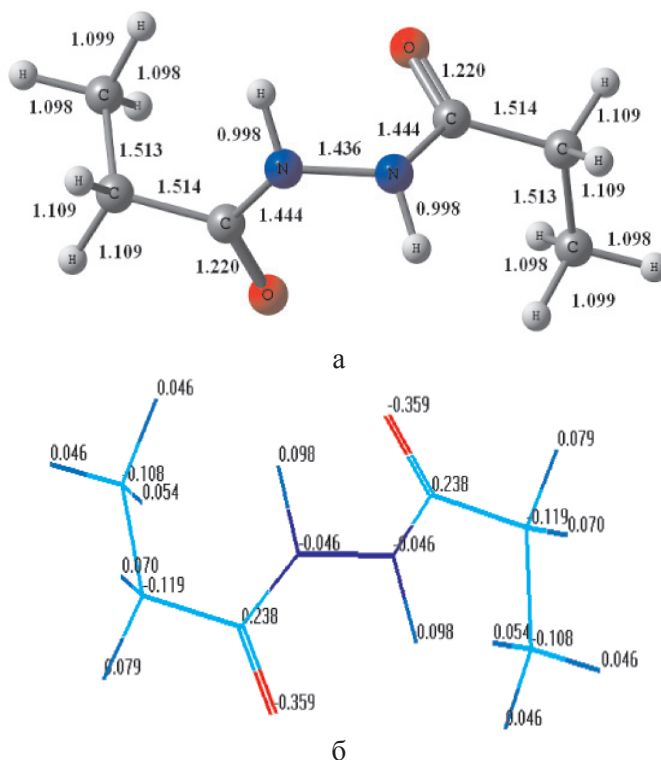
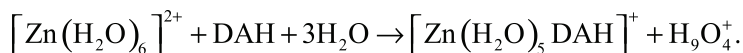


Рис. 1. Структура наиболее устойчивого конформера молекулы 1,2-диацилгидразина с указанием:
а – длины связей (Å); б – зарядов на атомах

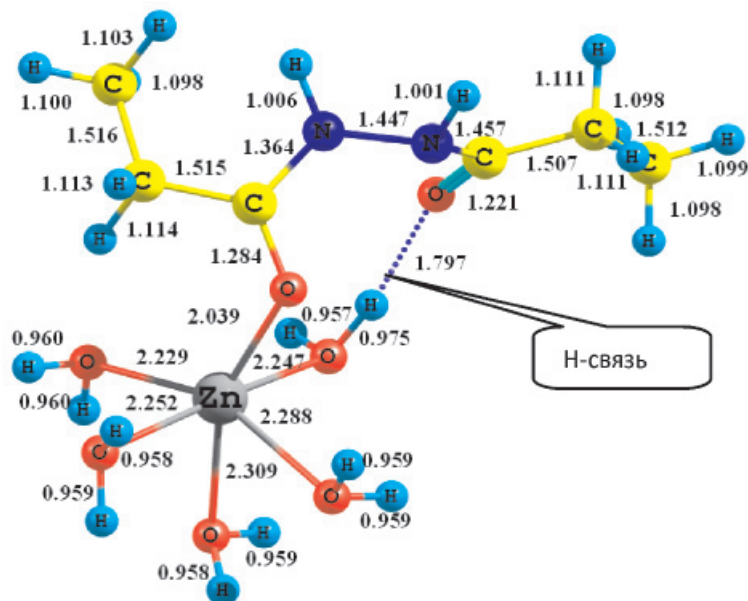


Рис. 2. Пространственная структура комплекса $[Zn(H_2O)_5(DAH)]^{2+}$

Значение энергии комплексообразования $\Delta E_{\text{комп}}$ составляет $-362,70$ кДж/моль. Структура второго комплекса характеризуется большей конформационной и термодинамической стабильностью благодаря высоким значениям ΔN и наличию трех водородных связей.

Расчет возможных структур комплекса $[Zn(H_2O)_4(DAH)]^{n+}$ показал, что для такого состава существуют две координационно насыщенные структуры, в которых ион

цинка проявляет координационное число 6. Пространственная структура первого комплекса $[Zn(H_2O)_4(DAH)]^+$, в котором лиганд присоединяется через одну карбонильную группу и один из атомов азота гидразидной группы, характеризуется значением $\Delta N = 0,403$, представлена на рис. 3.

В структуре наблюдается наличие одной внутримолекулярной водородной связи. Значение $\Delta E_{\text{комп}}$ составляет $-170,19$ кДж/моль. Образование комплекса происходит по схеме

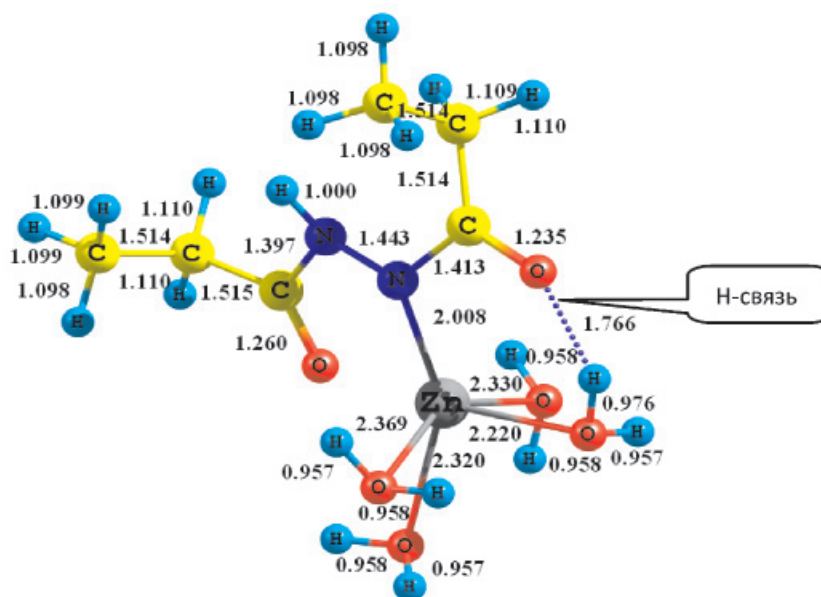
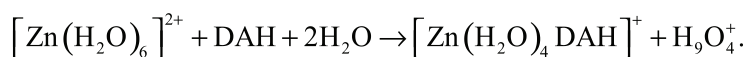


Рис. 3. Пространственная структура комплекса $[Zn(H_2O)_4(DAH)]^+$

Пространственная структура второго комплекса $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DAH})]$, в котором лиганд присоединяется через оба атома азота гидразидной группы, характеризуется значением $\Delta N = 0,425$. Комплекс $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DAH})]$ устойчив ($\Delta G < 0$). Рассчитанное значение $\Delta E_{\text{комп}}$ составляет $-212,44$ кДж/моль. Образование комплекса происходит по схеме

одну карбонильную группу и один из атомов азота гидразидной группы, а второй – только через один из атомов азота гидразидной группы, представлена на рис. 4.

Комплексы $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DAH})_2]$ можно охарактеризовать как наиболее прочные и склонные к самосборке в супрамолекулярные полиассоциаты, благодаря

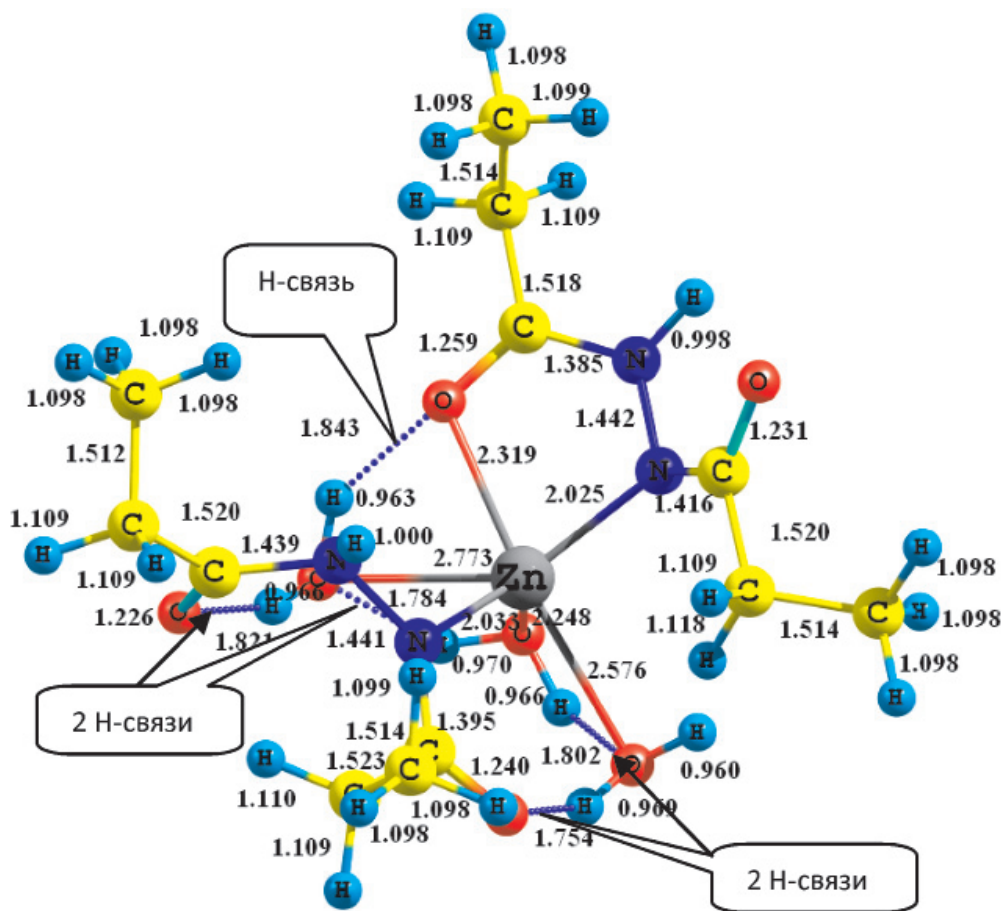
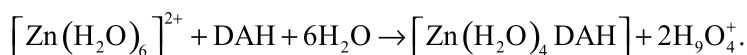
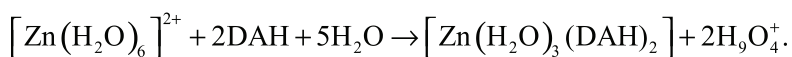


Рис. 4. Пространственная структура комплекса $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DAH})_2]$

Расчет параметров комплекса $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{DAH})_2]$ показал возможность существования двух координационно насыщенных структур. Пространственная структура $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DAH})_2]$, характеризующаяся значением $\Delta N = 0,545$, в которой один лиганд присоединяется через

возможности электростатического взаимодействия между образованными структурами. Образование комплекса $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DAH})_2]$ конформационно и термодинамически обосновано ($\Delta G \ll 0$). Значение $\Delta E_{\text{комп}}$ составляет $-415,79$ кДж/моль. Образование комплекса происходит по схеме



Следовательно, квантово-химические расчёты параметров реакционной способности (ПРС) реагентов, значений степени переноса заряда ΔN , энергии комплексообразования $\Delta E_{\text{комп}}$, числа водородных связей позволяют выявлять наиболее энергетически выгодные и конформационно устойчивые структуры металлоорганических комплексов с учётом возможности их самосборки в супрамолекулярные полиассоциаты, что необходимо для прогнозирования свойств реагентов.

Список литературы

1. Варламова И.А., Гирева Х.Я., Калугина Н.Л., Медяник Н.Л. Влияние квантово-химических параметров органических соединений на их сорбционные свойства // Депонированная рукопись № 110-B2009 26.02.2009.
2. Варламова И.А., Гирева Х.Я., Калугина Н.Л., Куликова Т.М., Медяник Н.Л. Физико-химические закономерности извлечения тяжелых металлов из техногенных гидроминеральных месторождений. – Магнитогорск: МиниТип, 2010. – 246 с.
3. Медяник Н.Л., Варламова И.А., Калугина Н.Л., Строкань А.М. Прогнозирование флотационной активности реагентов для извлечения цинка и меди (II) по квантово-химическим дескрипторам // Известия высших учебных заведений // Горный журнал. – 2011. – № 3. – С. 83–89.
4. Медяник Н.Л., Варламова И.А., Калугина Н.Л. Квантово-химический метод подбора органических реагентов-комплексообразователей для селективного извлечения катионов цинка и меди (II) из растворов // Химия. Технология. Качество. Состояние, проблемы и перспективы развития: сборник материалов международной заочной научно-технической конференции. – Магнитогорск: МГТУ, 2012. – С. 3–12.
5. Медяник Н.Л., Варламова И.А., Калугина Н.Л. Особенности подбора органических реагентов-комплексообразователей квантово-химическим методом для селективного извлечения катионов тяжелых металлов из растворов // Вестник магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2013. – № 3 (43). – С. 14–19.
6. Медяник Н.Л., Калугина Н.Л., Варламова И.А., Гирева Х.Я., Бодьян Л.А. Изучение свойств органических молекул квантово-химическими методами // Депонированная рукопись № 224-B2013 01.08.2013.
7. Chattaraj P.K., Maiti B., Sarkar U. Philicity: a unified treatment of chemical reactivity and selectivity // J. Phys. Chem. – 2003. – Vol. 107. – 4973 p.
8. Padmanabhan J., Parthasarathi R., Sarkar U., Subramanian V., Chattaraj P. K. Effect of solvation on the condensed Fukui function and the generalized philicity index // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 383. – 122 p.

9. Parr R.G., Pearson R. G. Evaluation of global hardness of atoms based on the commonality in the basic philosophy // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – Vol. 105. – 7512 p.
10. Parr R.G., Szentpaly L., Liu S. Electrophilicity index // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – Vol. 121. – 1922 p.

References

1. Varlamova I.A., Girevaya H.Ya., Kalugina N.L., Medyanik N.L. Deposited manuscript, no. 110-B2009, 26.02.2009.
2. Varlamova I.A., Girevaya H.Ya., Kalugina N.L., Kulikova T.M., Medyanik N.L. *Fiziko-himicheskie zakonomernosti izvlecheniya tyazhelykh metallov iz tehnogennykh gidromineralnykh mestorozhdeniy* [Physical and chemical laws of the heavy metals extraction from technogenic hydromineral deposits]. Magnitogorsk, MiniTip, 2010. 246 p.
3. Medyanik N.L., Varlamova I.A., Kalugina N.L., Strokanyan A.M. *Gornyy zhurnal*, 2011, no. 3, pp. 83–89.
4. Medyanik N.L., Varlamova I.A., Kalugina N.L. *Sbornik materialov mezhdunarodnoy zaachnoy nauchno- tekhnicheskoy konferentsii «Himiya. Tehnologiya. Kachestvo. Sostoyaniye, problemy i perspektivy razvitiya»* [Proc. Int. Scient. and Technic. Conf. «Chemistry. Technology. Quality. Status, problems and prospects of development»]. Magnitogorsk, 2012. pp. 3–12.
5. Medyanik N.L., Varlamova I.A., Kalugina N.L. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova*, 2013, no. 3 (43), pp. 14–19.
6. Medyanik N.L., Kalugina N.L., Varlamova I.A., Girevaya H.Ya., Bodyan L.A. Deposited manuscript, no. 224-B2013, 01.08.2013.
7. Chattaraj P.K., Maiti B., Sarkar U.J. *Phys. Chem.*, 2003, no. 107. 4973 p.
8. Padmanabhan J., Parthasarathi R., Sarkar U., Subramanian V., Chattaraj P.K. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, no. 383, 122 p.
9. Parr R.G., Pearson R.G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983. no. 105. 7512 p.
10. Parr R.G., Szentpaly L., Liu S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, no. 121, 1922 p.

Рецензенты:

Черчинцев В.Д., д.т.н., профессор, зав. кафедрой промышленной экологии и безопасности жизнедеятельности, ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск;

Калмыков В.Н., д.т.н., профессор, зав. кафедрой подземной разработки месторождений полезных ископаемых института горного дела и транспорта, ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск.

Работа поступила в редакцию 06.03.2015.