

УДК 541.49

Студ. А. В. Карпицкая, Т. С. Хлопина, Е. И. Макавчик  
 Науч. рук. асс. И. В. Шуляк, доц. И. Е. Малашонок

(Кафедра общей и неорганической химии, БГТУ)

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ  $\text{Co}^{2+}$   
 С ТРОПОКОРОНАНДАМИ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ  
 ( $[\text{Co}(\text{TC-3,3})]$ ;  $[\text{Co}(\text{TC-4,4})]$ ;  $[\text{Co}(\text{TC-5,5})]$ ;  $[\text{Co}(\text{TC-6,6})]$ )  
 ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Интерес к лигандам тропокоронандам вызван тем, что они используются для изучения изменений размеров и гибкости кольца макроцикла, который способен координировать катионы металлов и, как следствие, существенно изменять физические и химические свойства ионов переходных металлов.

Комплексы тропокоронандов и переходных металлов синтезируют путем взаимодействия тропокоронадов с различными солями металлов в присутствии оснований. При взаимодействии катиона металла с тропокоронандом происходит депротонирование атомов водорода обеих связей N-H, что приводит к образованию двухзарядного аниона макроцикла, который способен связывать двухзарядные катионы переходных металлов с образованием нейтральных комплексов  $[\text{M}^{2+}(\text{TC-}m, n)^{2-}]$  [1, 2].

Модели комплексов тропокоронандов, использованные для расчёта их геометрических характеристик, показаны на рисунке 1.

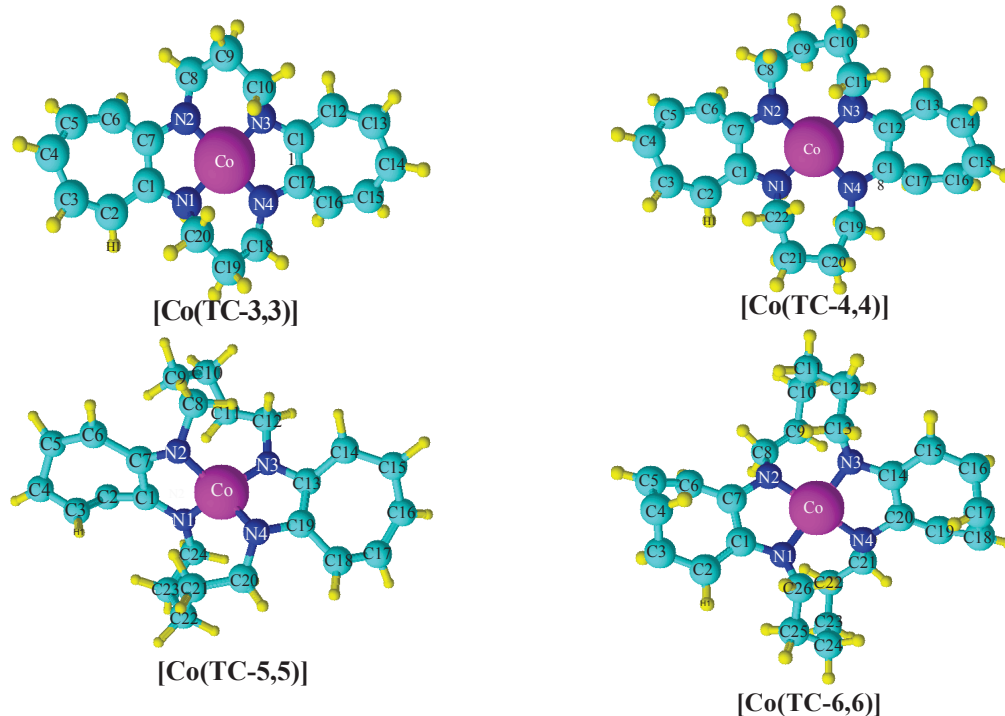


Рисунок 1 – Модели молекул ТК лиганд  $[\text{Co}(\text{TC-}m, n)]$ .

Нами была изучена серия моноядерных комплексов Co(II) с тропокоронандами в качестве лигандов полуэмпирическими квантово-химическими методами (PM3, ZINDO / 1).

В таблице представлены значения длин связей, валентных углов и энтальпий образования комплексов кобальта(II) с тропокоронандами в качестве лигандов, рассчитанные полуэмпирическими методами в программе HyperChem.

**Таблица – Физико-химические и конформационные характеристики  
ТК комплексов**

Формула комплекса ТК	Co[TC-3,3]		Co[TC-4,4]		Co[TC-5,5]		Co[TC-6,6]	
	Метод расчета							
Длина связи, Å	PM3	ZIND O/1	PM3	ZIND O/1	PM3	ZIND O/1	PM3	ZIND O/1
C1=C2	1,36	1,38	1,36	1,38	1,35	1,38	1,37	1,38
C2-C3	1,43	1,42	1,42	1,41	1,43	1,42	1,41	1,41
C2-H1	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,11	1,10
C7=N2	1,38	1,35	1,43	1,36	1,33	1,35	1,34	1,35
N2-C8	1,49	1,42	1,50	1,42	1,50	1,42	1,51	1,42
C1-N1	1,36	1,35	1,44	1,35	1,40	1,35	1,40	1,37
C8-C9	1,53	1,49	1,53	1,50	1,52	1,50	1,52	1,50
C10(11,12,13)- N3	1,49	1,42	1,48	1,42	1,41	1,40	1,48	1,42
Co-N1	1,85	1,95	1,87	1,96	1,89	1,97	1,90	2,02
Co-N2	1,88	1,97	1,90	1,98	1,94	1,99	1,96	1,98
Co-N3	1,92	1,98	1,92	1,99	1,94	2,00	1,87	1,98
Co-N4	1,89	1,98	1,89	2,00	1,92	1,98	1,87	2,00
<b>Углы, °</b>								
C1=C2-H1	114	114	117	114	117	115	116	114
C1=C2-C3	129	131	130	130	127	129	129	131
C6-C7-C1	124	124	127	124	120	124	121	126
C1-N1- C20(21,22,23)	123	123	118	121	117	127	118	127
C1-C7=N2	115	114	114	113	115	113	116	112
C7=N2-C8	121	117	118	123	123	126	116	128
C8-C9-C10	116	116	111	113	113	114	113	115
C7-C1-N1	111	112	111	114	115	112	112	114
N1-Co-N2	85	80	90	82	85	77	86	82
N1-Co-N3	173	172	97	116	89	100	93	104
N1-Co-N4	99	79	168	120	95	92	96	89
N2-Co-N3	89	95	92	120	96	100	90	104
N2-Co-N4	113	133	97	141	101	177	177	104
N3-Co-N4	87	99	92	120	84	77	96	89
C1-N1- C20(22,24) –	179	174	107	145	109	131	100	87

C19(21,23,25)								
C7=N2–C8–C9	130	144	110	102	118	80	178	132
C9(10,11,12)– C10(11,12,13)–N3– C11(12,13,14)	107	124	77	148	96	131	97	41
C17(18,19,20)=N4 –C18(19,20,21)– C19(20,21,22)	111	117	119	104	123	80	132	159
<b>Теплота обра- зования, кДж/моль</b>	-730,2	–	-804,3		-757,4	–	-978,9	–
<b>Дипольный момент, D</b>	1,29	1,06	1,66	6,00	4,21	7,64	6,10	3,9

Анализ данных таблицы показывает, что длины связей и валентные углы находятся в интервале значений, соответствующих литературным данным.

Сравнение энтальпий образования комплексов кобальта с лигандами тропокоронандами и аналогичными органическими молекулами показывает, что происходит значительное увеличение стабильности данных комплексов – энтальпия становится отрицательной.

В данных комплексах при различном числе метиленовых групп в боковых цепях появляется возможность вращения колец, что приводит к уменьшению торсионного напряжения как в кольцах, так и в метиленовых мостиках, и, как следствие, увеличивается стабильность данных комплексов. Происходит изменение энергий молекулярных орбиталей металла, что и позволяет изменять его химические свойства. Например, энергии молекулярных орбиталей с номерами 60 и 61 в молекуле тропокоронанда имеют значения -36,98 и -37,15 эВ, а для комплекса с катионом  $\text{Co}^{2+}$  эти энергии составляют -31,16 и -32,75 эВ соответственно. На рисунке 2 представлены молекулярные орбитали с номером 61 для  $\text{H}_2[\text{TC-3,3}]$  и  $\text{Co}[\text{TC-3,3}]$ .

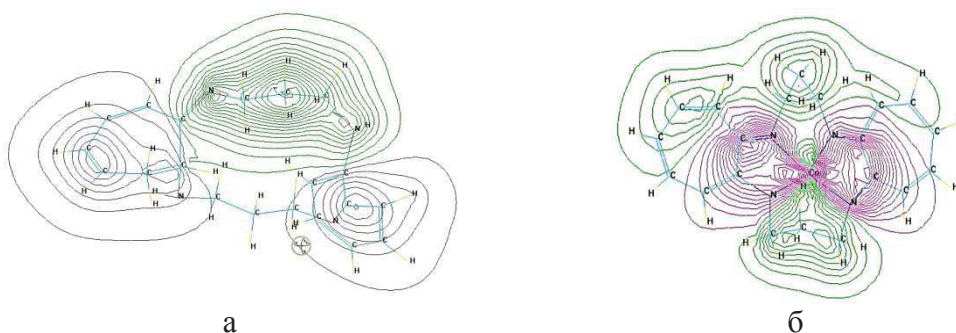
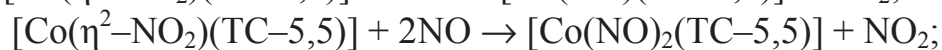
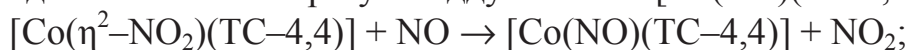


Рисунок 2 – Молекулярные орбитали с номером 61 для  $\text{H}_2[\text{TC-3,3}]$ (а) и  $\text{Co}[\text{TC-3,3}]$ (б).

Чем больше число метиленовых групп в мостиковой цепи, тем больше скручивается комплекс и происходит конформационный пере-

ход из плоско-квадратной к изогнутой конформации. Если никаких других структурных изменений не происходит, то по мере увеличения числа метиленовых звеньев крутильные деформации в каждой мостиковой цепи быстро увеличиваются и дестабилизируют комплекс. Для снятия напряжения в мостиковых цепях два семичленных кольца “выходят” из плоскости друг друга, что приводит к изменению двугранного угла между двумя пятичленными хелатными кольцами, в результате чего изменяется степень скручивания и геометрия комплекса изменяется от плоско-квадратной к изогнутой. Электронная структура, ионный радиус металла, длина полиметиленовой мостиковой цепи и другие факторы влияют на реакционную способность тропокоронандного комплекса с оксидом азота (II).

Так, например, в работе [3] изучены реакции взаимодействия оксида азота(II) с нитропроизводными комплексов кобальта(II) с тропокоронандами в качестве лигандов с образованием моонитрозильных и динитрозильных комплексов. Комплексы с более короткими полиметиленовыми мостиковыми цепями  $[\text{Co}(\text{TC-}n, n)]$  ( $n = 4,5$ ) при взаимодействии с NO образуют аддукты типа  $[\text{Co}(\text{NO})(\text{TC-}n, n)]$ .



где  $\eta^2$  показывает, что молекула  $\text{NO}_2$  связана с катионом кобальта обоими атомами кислорода.

**Выводы.** Изучение комплексов Co(II) с тропокоронандными лигандами показало, что в зависимости от числа метиленовых групп в тропокоронандных лигандах изменяется геометрия комплекса и энергия молекулярных орбиталей иона металла, что оказывает существенное влияние на теплоты образования этих веществ и реакционную способность данных соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Synthesis, Tuning of the Stereochemistry, and Physical Properties of Cobalt(II) Tropocoronand Complexes / B. S. Jaynes [etc.] // *Inorg. Chem.* – 1995, № 3. – P. 5735–5744.
2. *Comprehensive coordination chemistry II* / Editors-in-Chief J. McCleverty, M. Meyer. – Elsevier Pergamon, 2003. – Vol. 6. – 1293 P.
3. Kozhukh, J. Variable Nitric Oxide Reactivity of Tropocoronand Cobalt(III) Nitrite Complexes as a Function of the Polymethylene Linker Chain Length / J. Kozhukh, S. Lippard // *J. Inorg Chem.* – 2012, № 51. – P. 9416–9422.