

УДК 539.194

УДИВИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР СОХРАНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ 3,5-ДИ-(ТРЕТ-БУТИЛ)-2-ГИДРОКСИАЗОБЕНЗОЛЬНОГО ЛИГАНДА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) И Pd(II)

© 2023 г. С. М. Алдошин¹, В. В. Ткачев¹, А. Н. Утенышев¹, К. В. Боженко¹, *

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: bogenko@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 14.07.2022 г.

После доработки 19.09.2022 г.

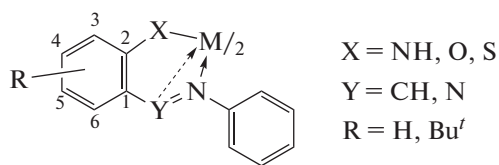
Принята к публикации 01.10.2022 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что для 3,5-ди-(*mpet*-бутил)-2-гидроксиазобензола (L) в свободном состоянии и в комплексах с катионами Ni^{2+} (I) и Pd^{2+} (II) реализуется одна и та же пространственная *P3c* группа с близкими значениями параметров элементарной ячейки, одинаковым мотивом кристаллической структуры и необычной конформацией координационного полиэдра I и II в виде “купола”. В комплексах I и II на основе этого соединения в качестве лиганда координирующие атомы образуют *транс*-плоские координационные узлы.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, азосоединения, изомерия, конформация, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0132344X22600308, **EDN:** FYSHND

Для комплексных соединений на основе производных азобензола типа 1 ($Y = N$) возможно образование необычных изомеров, что является следствием амбидентатного характера азогруппы. Ранее в [1] было показано, что оба азота проявляют примерно равную донорную активность, и поэтому оба атома азота могут участвовать в координации с атомом металла.



Хелатный комплекс типа 1

Таким образом, для хелатных комплексов типа I можно ожидать образование как пяти-, так и шестичленных циклов, что приводит к тому, что азогруппа будет или экзо- или эндоциклической. Получены также комплексы, в которых реализуются одновременно пяти-, и шестичленные циклы в одной молекуле [2–5]. Ранее [6] описан синтез и физико-химические свойства полученных впервые металлохелатов на основе 3,5-ди-(*трет*-бутил)-2-оксиязобензола. На основании спектров ЯМР, электрических дипольных моментов, магнитных моментов и квантовохимического анализа высказано предположение относительно возможности существования в растворе че-

тизер альтернативных структур и возможности изомерных превращений между ними. Проведенное рентгеноструктурное исследование строения комплекса Ni(II) показало, что введение *трет*-бутильных заместителей способно приводить к реализации необычных для металлохелатов с координационным узлом MN_2O_2 координационного полиэдра типа “купола”; при этом лиганды расположены по одну сторону плоского координационного узла за счет перегибов металлохелатных циклов в одну сторону и образуют необычную “куполообразную” конформацию. При проведении исследования выяснилось, что в комплексах Ni(II) молекулы 3,5-ди-(*трет*-бутил)-2-оксиазобензола статистически расположены в двух равновероятных позициях, связанных кристаллографической осью второго порядка [7]. Позднее проведен синтез и PCA комплекса 3,5-ди-(*трет*-бутил)-2-оксиазобензола с Pd^{2+} и проведено квантовохимическое исследование его строения [8]. Оба комплекса имеют аналогичное “куполообразное” строение.

В литературе описано не так много хелатных комплексов с координационным узлом PdN_2O_2 , и все они имеют плоско-квадратное строение с перегибом металлоциклов в разные стороны [9, 10], что характерно для комплексов палладия с другими лигандами [10]. Цель настоящей работы — исследование строения исходного лиганда **L** и изу-

Таблица 1. Кристаллографические параметры и параметры уточнения структуры соединения L

Параметр	Значение
Эмпирическая формула	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O
<i>M</i>	310.43
Сингония	Гексагональная
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{3}c$
<i>a</i> , Å	23.626(3)
<i>b</i> , Å	23.626(3)
<i>c</i> , Å	17.561(4)
α , град	90
β , град	90
γ , град	120
Объем ячейки, Å ³	8489(2)
<i>Z</i>	18
ρ , г/см ³	1.093
μ , мм ⁻¹	0.067
<i>F</i> (000)	3024
$\theta_{\max}$, град	1.72–26.06
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-29 \leq h \leq 25$, $0 \leq k \leq 29$, $0 \leq l \leq 19$
Число измеренных/независимых отражений (<i>R</i> _{int})	5441/1807 (0.0487)
Метод уточнения	Полноматричный метод наименьших квадратов по <i>F</i> ²
Число параметров	172
<i>S</i>	0.864
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁	<i>R</i> ₁ = 0.0482, <i>wR</i> ₂ = 0.1135
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₂	<i>R</i> ₁ = 0.1200, <i>wR</i> ₂ = 0.1402
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, е Å ³	0.125/–0.142

чение возможного влияния его строения на структуру комплексов Ni(II) (I) и Pd(II) (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезы 3,5-ди-(*трет*-бутил)-2-гидроксиазобензола и комплексов на его основе с Ni²⁺ и Pd²⁺ приведены в [6].

РСА лиганда L получен в автоматическом дифрактометре XCalibur фирмы Agilent с координатным CCD детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd., Yarnton, Oxfordshire, England). Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведено с использованием специализированного программного пакета CrysAlis PRO (Agilent (2011). CrysAlis PRO version 171.35.19, Agilent Technologies UK Ltd., Yarnton, Oxfordshire, England). Рентгенодифракционные данные получены при температуре образца 100(2) К с использованием MoK α (λ = 0.71073 Å) излучения. Структура решена прямыми методами. Полноматричное уточнение позиций и тепловых параметров неводородных атомов выпол-

нено изотропно, а затем анизотропно по МНК. Ключевые кристаллографические параметры и параметры уточнения структуры соединения L представлены в табл. 1. Все вычисления проведены по комплексу программ SHELXTL [11].

Кристаллическая структура L депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2034471; www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Квантовохимические расчеты. Для того чтобы понять, насколько структуры комплекса II и лиганда L зависят от кристаллического окружения, мы выполнили квантово-химические расчеты двух типов: по программе GAUSSIAN-09 [12] и по программе VASP [13]. По программе GAUSSIAN-09 в приближении TPSSH/6-311+G*(C, N, O, H) провели полную оптимизацию геометрии изолированного лиганда L, взятого из комплекса II.

Программный комплекс VASP 5.3.3 (Vienna ab-initio simulation program), использованный для неэмпирических расчетов полной энергии и молекулярной динамики, разработан в Институте Физики Материалов Венского Университета [13]. Обменные и корреляционные части общей энер-

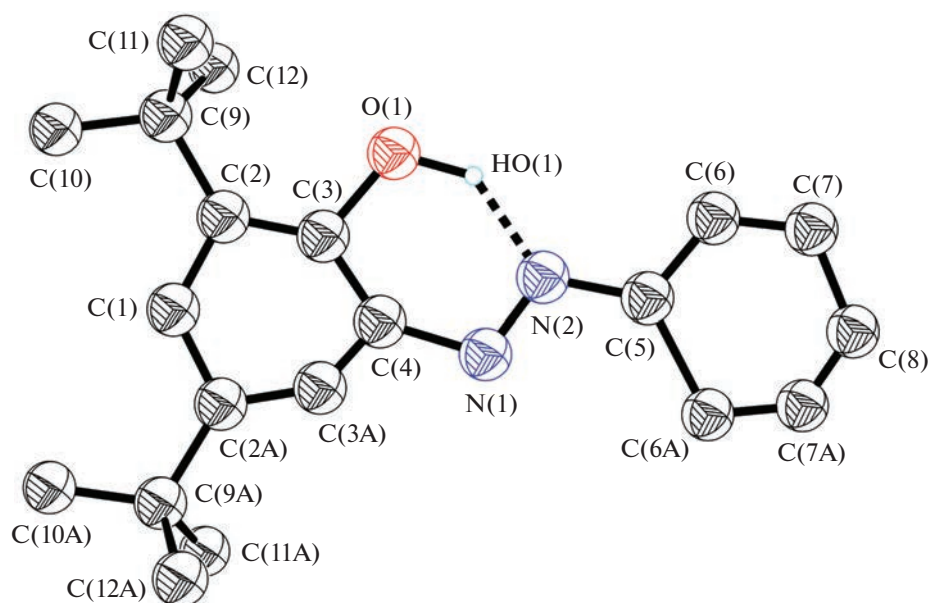


Рис. 1. Общий вид лиганда L (на рисунке указан только один атом водорода, остальные атомы водорода не показаны).

гии комплекса II были описаны при помощи PVE функционала. Исходную геометрию комплекса II брали из приведенных выше рентгеноструктурных данных, которую затем оптимизировали. Остаточные силы на атомах составили величину меньшую, чем 10^{-2} мдин, что соответствует хорошей конечной геометрии с ошибкой в энергии 10^{-3} эВ. Для учета электронов остова использованы PAW потенциалы [14]. Часть волновой функции, соответствующая валентным электронам, разложена по базису плоских волн с пределом кинетической энергии 950 эВ. Оптимизированная структура комплекса II получена при оптимизации ее как изолированного объекта в ящике размером $22 \times 21 \times 16$ Å. Рассчитанную структуру протестировали на стабильность путем расчета мнимых частот. Отрицательных значений частот получено не было.

Далее был взят комплекс II, из которого удалили ион Pd^{2+} и провели оптимизацию геометрической структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен общий вид молекулы лиганда L. В L реализуется внутримолекулярная водородная связь типа $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ с параметрами: $\text{HO(1)} \cdots \text{N(2)}$ 1.621, $\text{N(2)} \cdots \text{O(1)}$ 2.558(3) Å, O(1)HO(1)N(2) 140.1°

Молекула L в кристалле имеет разупорядоченное строение вокруг оси второго порядка. Характер этой разупорядоченности показан на рис. 2а. Удивительно, что эта разупорядоченность лиганда сохраняется и в кристаллической структуре

комплексов I и II. Для сравнения на рис. 2б показан характер разупорядочения лиганда в комплексах Ni(II) и Pd(II) и отдельно на рис. 2в для сравнения конфигурации обсуждаемого фрагмента в свободном состоянии и в комплексе, показано совмещение независимой части лиганда L по позициям атомов хелатного цикла в комплексе Pd(II) .

Молекула лиганда L кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{3}c$, как и в комплексах Ni(II) и Pd(II) с близкими значениями параметров элементарной ячейки (табл. 2).

На рис. 3а показан общий вид комплекса Ni(II) без учета разупорядочения атомов в лигандах, а на рис. 3б представлен разупорядоченный комплекс Pd(II) с разупорядоченными по двум позициям лигандами, связанными элементами симметрии в пространственной группе $P\bar{3}c$. Разупорядочение координирующих металл атомов O и N по двум позициям O(10), O(10A) и N(5), N(5A) приводит к тому, что каждая позиция атома металла занята только на 50%. Разупорядочение азогруппы вызывает и разупорядочение связанного с ней фенильного кольца. В табл. 2 приведены основные кристаллографические параметры для кристаллов соединений L, I, II.

На рис. 4 показан характер упаковки лиганда L и комплекса II в проекции вдоль параметра b .

Молекулы лиганда L образуют в кристаллах рыхлую упаковку с плотностью 1.093 г/см³. Между соседними молекулами лиганда образуется полость, которую в структурах комплексов I и II занимают ионы металлов. Необходимо отметить, что расстояние между атомами кислорода бли-

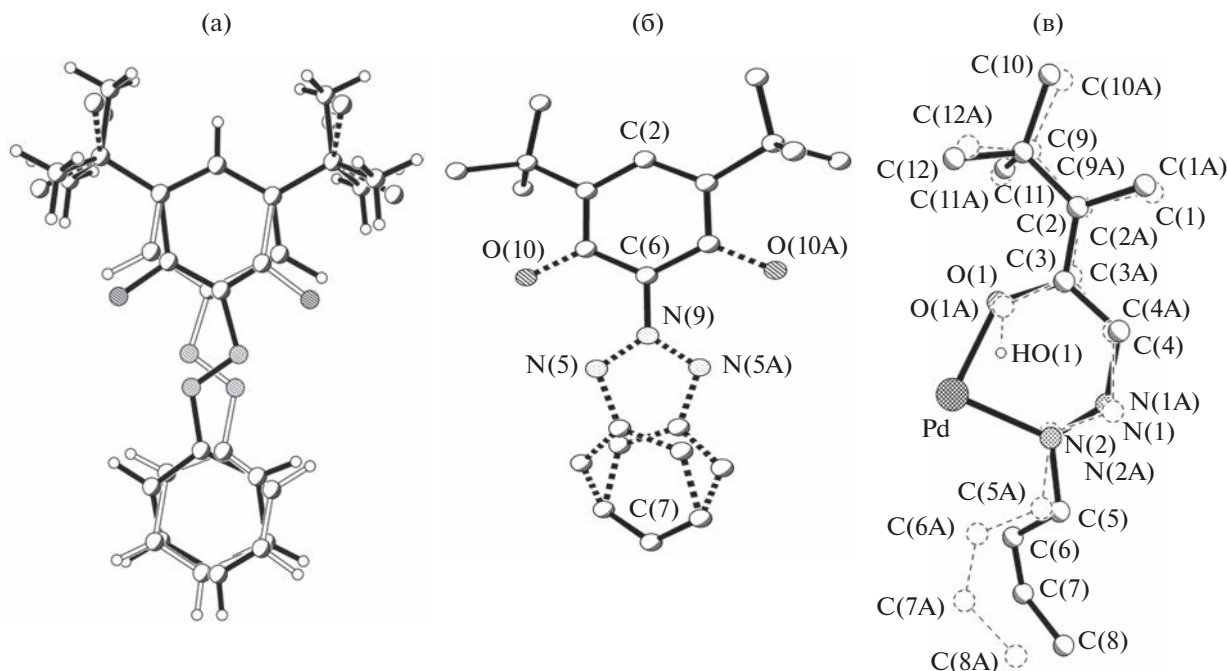


Рис. 2. Характер разупорядочения строения в структурах: лиганда L (а), совмещение независимой части лиганда L по позициям атомов хелатного цикла в комплексах I (б) и II (в).

жайших молекул в кристалле L $O(1)...O(1A)^{\#}0.6-x, 0.3-x+y, -0.17-z$ равно $4.15 \text{ \AA}$, расстояние $N(2)...N(2A)$ $5.08 \text{ \AA}$, а угол между этими двумя молекулами L (угол между средними плоскостями, проведенными через атомы каждой из молекул) составляет 89.9° . Аналогичное расстояние $O(1B)...O(1D)$ в комплексе II равно $4.04 \text{ \AA}$, как и $N(2B)-N(2D)$ $4.05 \text{ \AA}$, и угол между координированными лигандами — 99.1° . Молекула лиганда в комплексе II отличается от молекулы L разворотом фенильного кольца на угол 12.4° . В ранее изученных квадратных комплексах палладия с координацией PdO_2N_2 наблюдаются примерно такие же значения указанных расстояний: $4.008-4.014$ и $4.060-4.110 \text{ \AA}$ [6, 10]. Для комплекса I аналогич-

ные расстояния соответственно равны 4.00 и $4.04 \text{ \AA}$. В комплексах I и II наблюдается удлинение связей $Ni-O$ и $Ni-N$. Так в I длины связей $Ni-O$ и $Ni-N$ равны 2.00 и $2.02 \text{ \AA}$ соответственно, а в ряде квадратных комплексов с координационным узлом MO_2N_2 аналогичные длины связей находятся в интервале $1.816-1.845$ и $1.882-1.904 \text{ \AA}$ [15, 16].

С формальной точки зрения для комплексообразования достаточно незначительной перестройки фрагмента лиганда, чтобы расстояние между атомами азота в лиганде, равное $5.08 \text{ \AA}$, достигло его величины в комплексе — $4.04 \text{ \AA}$, т.е. молекула будущего комплекса практически уже задана взаим-

Таблица 2. Основные кристаллографические параметры для кристаллов соединений L, I, II

Параметр	Значение		
	L	I	II
Брутто-формула	$C_{20}H_{26}N_2O$	$C_{40}H_{50}N_4O_2Ni$	$C_{40}H_{50}N_4O_2Pd$
<i>M</i>	310.43	677.55	725.27
Сингония, пр. группа	Гексагональная, $R\bar{3}c$		
Параметры ячейки	$a = 23.626(3) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 23.626(3) \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$ $c = 17.561(4) \text{ \AA}, \gamma = 120^\circ$	$a = 23.770(3) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 23.770(3) \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$ $c = 17.224(4) \text{ \AA}, \gamma = 120^\circ$	$a = 23.806(6) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 23.806(6) \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$ $c = 17.330(3) \text{ \AA}, \gamma = 120^\circ$
Объем ячейки, $\text{\AA}^3$	8489(2)	8428(3)	8506(3)
<i>Z</i> ; плотность, г/см^3	18; 1.093	18; 1.221	18; 1.271

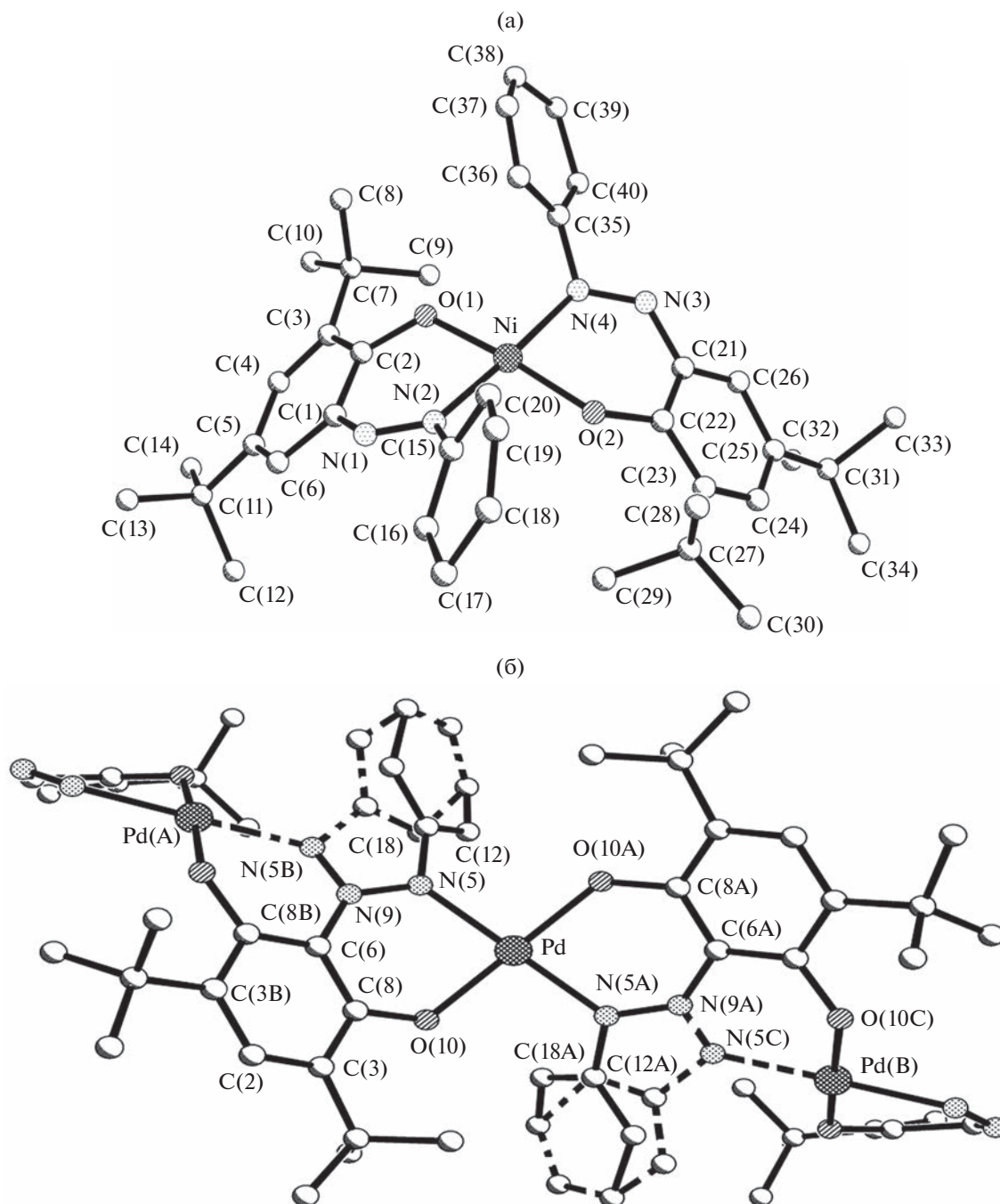


Рис. 3. Общий вид комплексов I (а) и II (б).

ным расположением молекул лиганда, что представлено на рис. 5.

В результате расчетов была получена структура, в которой оба лиганда практически сохраняют свое расположение, как и в исходном кристалле L. Молекулы при этом становятся плоскими (происходит разворот фенильных колец на угол 12.4°).

В табл. 3. приведено сравнение некоторых длин связей, полученных в расчете изолированного лиганда I' из палладиевого комплекса с дли-

нами связей лиганда L в кристалле, найденными по результатам PCA. Как видно из табл. 3, различия в этих длинах связей не превышают $0.1 \text{ \AA}$.

При образовании комплекса лиганд незначительно изменяет свою конфигурацию за счет разворота фенильного кольца вокруг связи N(3)–C(18) на 12.4° . Энергия разворота фенильного фрагмента составляет всего 6.2 ккал/моль .

Большой интерес вызывает тот факт, что все три соединения кристаллизуются в одной простран-

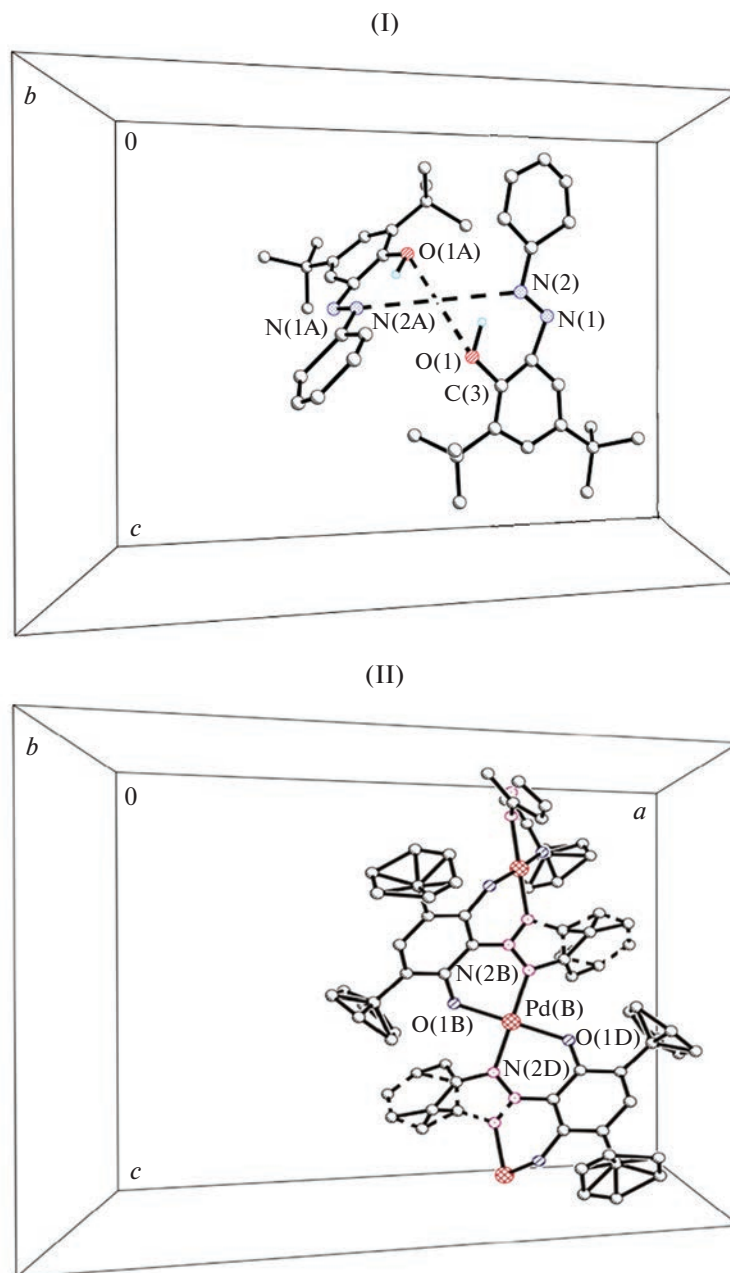


Рис. 4. Характер упаковки лиганда L и комплекса II, лежащих на оси 3-го порядка в проекции вдоль параметра b на плоскость $a0c$.

Таблица 3. Некоторые длины связей в лиганде L, полученные в расчете для его изолированного состояния и найденные экспериментально из PCA

Длина связи, Å	Расчет	Эксперимент
O(1)–C(2)	1.346	1.438(9)
N(1)–N(2)	1.273	1.261(4)
N(1)–C(1)	1.414	1.468(12)
N(2)–C(15)	1.394	1.399(6)

ственной группе $R\bar{3}c$ с близкими параметрами при условии, что синтез комплексов проводится в жидкой фазе. Анализ молекулярного и кристаллического строения лиганда L и комплексов I и II показывает, что при образовании комплексов структура лиганда практически не изменяется. С учетом того, что в кристаллической структуре лиганда остается достаточно места для расположения ионов металла, кристаллическую структуру комплексов определяет упаковка лиганда.

Подтверждением этому служат расчеты, проведенные по VASP 5.3.3 (Vienna ab-initio simula-

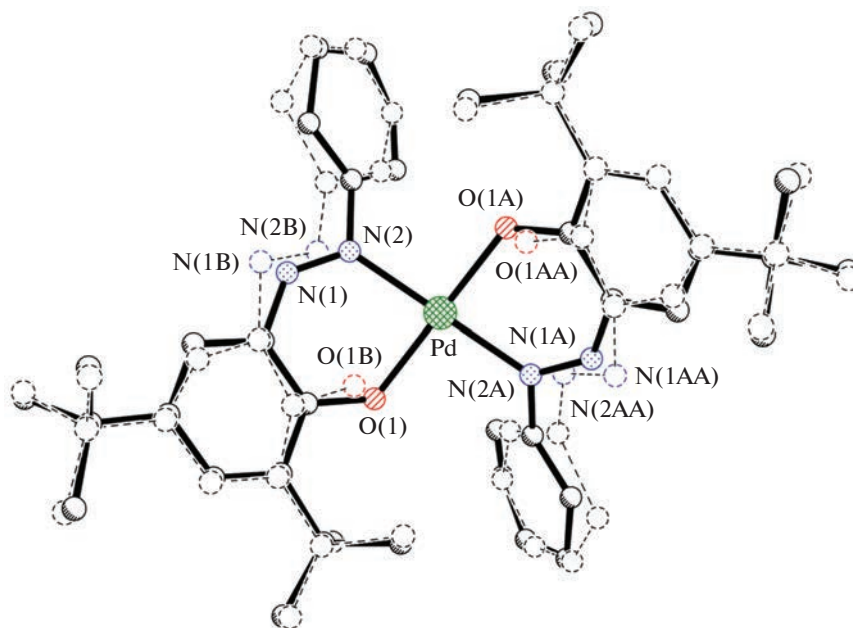


Рис. 5. Совмещение комплекса II (сплошная линия) с двумя молекулами L (пунктирная линия) по атомам O(1)(O(1B)), N(2)(N(2B)), O(1A)(O(1AA)), N(2A)(N(2AA)).

tion program) методом in box, т.е. с учетом кристаллического окружения.

Таким образом, проведенные расчеты полностью подтверждают наш вывод об определяющей роли кристаллической структуры лиганда L в образовании необычной кристаллической структуры его комплексов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры физической и коллоидной химии им. профессора В.А. Когана ЮФУ за предоставленные образцы кристаллов для PCA и интерес к работе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием, государственная регистрация: Институт проблем химической физики РАН (№ АААА-А19-119092390076-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган В.А., Харабаев Н.Н., Осипов О.А., Юрченко Э.Н. // Журн. общ. химии. 1975. № 45. С. 362.
2. Коган В.А., Харабаев Н.Н., Осипов О.А., Кочин С.Г. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 1. С. 126.
3. Дьяченко О.А., Атовмян Л.О., Алдошин С.М., Ткачев В.В. // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. № 5. С. 829.
4. Kogan V.A., Kochin S.G., Antsyshkina A.S. et al. // Mendeleev Commun. 1997. V. 7. № 6. С. 239.
5. Алдошин С.М., Алексеенко В.А., Атовмян Л.О. и др. // Коорд. химия. 1975. Т. 10. С. 1075.
6. Бурлов А.С., Ураев А.И., Лысенко К.А. и др. // Журн. неорганич. химии. 2015. Т. 60. № 12. С. 1621 (Burlov A.S., Uraev A.I., Lysenko K.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 1481).
<https://doi.org/10.1134/S0036023615120062>
7. Коган В.А., Любченко С.Н., Щербаков И.Н. и др. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 8. С. 563 (Kogan V.A., Lyubchenko S.N., Shcherbakov I.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2005. V. 31. № 8. P. 533).
<https://doi.org/10.1007/s11173-005-0132-0>
8. Ткачев В.В., Боженко К.В., Утенышев А.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 5. С. 847 (Tkachev V.V., Bozhenko K.V., Utenyshev A.N. et al. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2021. V. 70. № 5. P. 847).
9. Kostic M.N., Dutca L.M. // Comprehensive Coordination Chemistry II / Eds. McCleverty Y.A., Meyer T.Y. Amsterdam—Oxford—NY: Elsevier Pergamon Press, 2003. P. 556.
10. Ana S.D., Ferreira M., Fernanda N.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 395. P. 169.
11. Sheldrick G.M. The SHELX-97. Manual. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
12. License to Use Agreement. Gaussian, Inc., 340 Quin-nipiac Street, Building 40, Wallingford, CT 06492.
13. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.
14. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
15. Marten J., Seichter W., Weber E. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 869.
16. Курбатов В.П., Анцышкина А.С., Кухаричева Е.С., Гарновский А.Д. // Журн. неорганич. химии. 1996. Т. 41. № 8. С. 1315 (Kurbatov V.P., Antsyshkina A.S., Kukharicheva E.S., Garnovsky A.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 1996. V. 41. № 8. P. 1259).