Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

Любимова Ольга Олеговна

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ И ПРИНЦИПЫ АКТИВАЦИИ КООРДИНИРОВАННОГО ОКСИДА АЗОТА(II)

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург 2006

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Научный руководитель: доктор химических наук
Сизова Ольга Владимировна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
Шагисултанова Гадиля Ахатовна

кандидат химических наук
Бедрина Марина Евгеньевна

Ведущая организация: Санкт-Петербургский
государственный технологический
институт (технический университет)

Защита состоится 8 июня 2006 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004 С.-Петербург, Средний проспект В.О., д.41.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке имени А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан «28» апреля 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета М.Д. Бальмаков

2006А
9677

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. С середины 20-го столетия интерес к химии координированного оксида азота(II) был связан в первую очередь с проблемами защиты окружающей среды. В связи с интенсивным развитием энергетики, транспорта и химической промышленности во всем мире нарастает количество вредных выбросов в атмосферу: ежегодно при сгорании различных видов топлива выделяется в атмосферу ~ 10^6 тонн оксидов азота: NO_2, N_2O и, главным образом, NO. Одним из способов снижения уровня загрязнения считают превращение NO в менее вредные соединения, однако эффективное разложение или восстановление молекулы NO требует применения катализаторов, в качестве которых рассматриваются переходные металлы и их комплексные соединения. Помимо того, нитрозильные комплексы каталитически активны в процессах диспропорционирования и гидрирования олефинов, широко используются в сложных органических и металлорганических синтезах.

Стремительно возросший в последние десятилетия интерес к химии оксида азота(II) связан с открытием его фундаментальной роли в биологических процессах (Нобелевская премия по биологии и медицине 1998 г.) Широкий спектр действия этой молекулы-радикала включает регуляцию кровяного давления, передачу нервных импульсов, управление свертываемостью крови, обеспечение способности иммунной системы уничтожать опухолевые клетки и внутриклеточных паразитов. Ведется интенсивный поиск "датчиков", позволяющих контролировать содержание NO в организме, и новых терапевтических препаратов, способных его повысить или понизить. Большое внимание уделяется термически устойчивым соединениям, способным отщеплять молекулу оксида при облучении их светом в контролируемых условиях, к числу наиболее перспективных в этом отношении комплексов относятся нитрозильные комплексы рутения. Для направленного поиска эффективных фотоактивируемых доноров оксида азота(II) необходимо знать, как влияет состав комплекса на возможность его фотоактивации в отношении отщепления молекулы NO и к каким изменениям в электронном строении комплекса приводит поглощение света. Прямую информацию об этом дают только квантовохимические расчеты.

Цель работы – теоретическое исследование электронного строения нитрозильных комплексов в основном, метастабильных и возбужденных состояниях, направленное на поиск оптимальных структурных блоков молекулярных систем, обеспечивающих фоторегулируемую генерацию оксида азота(II). Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи:

- на основе квантовохимических расчетов проанализировать природу химической связи и окислительные состояния металла и оксида азота в нитрозильных комплексах для того, чтобы выработать концепцию электронного строения нитрозильных комплексов, позволяющую с единых позиций интерпретировать их свойства;

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.-Петербург
ОЭ 2006акт 356

- получить информацию о метастабильных (MS) и электронно-возбужденных состояниях (ЭВС) нитрозильных комплексов, выявить состояния с фотоактивированной относительно отщепления NO группировкой {RuNO};
- определить, какие структурные блоки (терминальные лиганды, мостиковые лиганды, металлокомплексы) могут обеспечить эффективное поглощение света в видимой и ближней УФ-области моно- и биядерными комплексами с координированной молекулой NO;
- охарактеризовать влияние координированной молекулы NO на межфрагментные электронные взаимодействия и химическую связь между атомами металла в биядерных системах.

Основным объектом исследования являются нитрозильные комплексы рутения Они отличаются высокой устойчивостью и многообразием и особенно интересны тем, что за последние несколько лет были получены их изомеры с необычными способами координации NO, а также тем, что наряду с комплексами железа их рассматривают в качестве наиболее перспективных регуляторов содержания оксида азота в организме.

Научная новизна. В представленной работе впервые: (1) с позиций современной квантовой химии (учет электронной корреляции, моделирование сольватационных эффектов) проведено исследование широкого круга нитрозильных комплексов переходных металлов; (2) всесторонне исследована природа химической связи между фрагментами комплексов. проанализированы составляющие энергии связи, зарядовые распределения, индексы кратности связи, натуральные орбитали связи; (3) предсказано существование и определена геометрическая структура двух, η^1-ON и η^2-NO, метастабильных изомеров двадцати пяти моноядерных нитрозильных комплексов; (4) выполнены расчеты биядерных комплексов $X_5Ru(II)$–BL–$\{RuNO\}Y_4$; (5) интерпретированы электронные спектры биядерных металлорганических комплексов с группировкой $\{RuNO\}^{3+}$; (6) проанализированы эффекты взаимного влияния фрагментов в возбужденных состояниях и показаны условия фотолабилизации группировки {RuNO}.

Научная и практическая значимость. Предложенная концепция электронного строения нитрозильных комплексов позволила интерпретировать и систематизировать результаты экспериментальных исследований этих соединений, что создает теоретическую основу для поиска и направленного синтеза соединений, способных отщеплять или связывать оксид азота(II) в контролируемых условиях.

На защиту выносятся:

1. Результаты квантово-химических расчетов сорока двух моно- и биядерных нитрозильных комплексов.
2. Характеристики геометрической и электронной структуры метастабильных изомеров связи двадцати пяти моноядерных комплексов с группировкой $\{RuNO\}^{3+}$ и комплексов $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$, $[Ru(NH_3)_4(NO)L]^q$, ($L = H_2O$, $q = 3$; $L = Cl^-$, $q = 2$) в низших электронно-возбужденных и в восстановленных состояниях.
3. Интерпретация электронных спектров моно- и биядерных металлорганических нитрозильных комплексов.

4. Орбитальная модель дестабилизации связи металл-металл в тетракарбоксилатных комплексах рутения при аксиальной координации молекул NO.
5. Концепция электронного строения нитрозильных комплексов с линейной группировкой $\{MNO\}^{3+}$ (M = Fe, Ru, Os), базирующаяся на анализе орбиталей, порядков связей, составляющих энергии связи, рассчитанных характеристик УФ-видимых и ИК спектров, согласно которой связь M–NO обеспечивается неспаренными электронами M(III) и NO^0.

Апробация работы. Результаты исследований представлены на XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Киев, 2003), VI и VIII сессиях Школы им. В. А. Фока по квантовой и вычислительной Химии (Великий Новгород, 2003, 2004), III Научной сессии УНЦХ СПбГУ (Санкт-Петербург 2004). По материалам работы сделан доклад на кафедре квантовой химии СПбГУ.

Публикации: по материалам работы опубликовано 7 статей и 4 тезиса докладов.

Выполнение исследований поддержано грантами: Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 02-03-32715, 05-03-32463), программы "Университеты России" (гранты УР.05.01.025, УР.05.01.032), Российско-германской службы обменов DAAD, Конкурсного Центра Фундаментального естествознания.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения (глава 1), литературного обзора (глава 2), описания методики расчетов (глава 3), изложения результатов (главы 4-7), перечня основных результатов и списка литературы из 227 наименований. Работа изложена на 278 страницах, содержит 58 рисунков и 88 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 (Введение), состоит из пяти разделов, в которых отражены актуальность и практическая значимость исследований в области координационной химии оксида азота(II), проблемы, связанные с электронным строением нитрозильных комплексов, сформулированы цели и задачи настоящей работы, описаны объекты исследования.

Глава 2 представляет собой обзор литературы по спектроскопическим и квантовохимическим исследованиям нитрозильных комплексов. В центре внимания находятся работы, посвященные изучению комплексов с группировкой $\{RuNO\}^6$, где 6 – число электронов на π-орбиталях этой группировки. Проанализированы структурные характеристики комплексов, частоты валентных колебаний N–O, рассмотрены работы по исследованию метастабильных изомеров связи (MS) с "обратной" (η^1-ON) и "боковой" (η^2-NO) координацией NO Квантовохимические исследования разделены на два периода – работы 1960-70-х годов и работы, выполненные в последние годы с использованием современных квантовохимических методов. Рассмотрены вопросы, связанные с определением окислительных состояний

металла и координированного оксида азота на основе экспериментальных исследований различными методами.

Глава 3 посвящена описанию использованных методов квантово-химических расчетов и методик обработки полученных результатов На основании литературных данных и серии тестовых расчетов сделан вывод о том, что оптимальным подходом к решению поставленных задач является теория функционала плотности (DFT). В разделах 3.2 – 3.4, 3.8 изложены вопросы, связанные с выбором функционалов метода DFT и базисных наборов, дано краткое описание метода поляризуемого континуума (PCM) для учета эффектов сольватации, метода конфигурационного взаимодействия симметрично адаптированных кластеров (SAC-CI). Представлены результаты тестовых расчетов комплексов $[Ru(X)_5NO]^q$ ($X = NH_3$, Cl^-). Несмотря на то, что без включения в базисный набор поляризующих функций расчеты дают завышенные значения длин связей и, соответственно, заниженные значения частот валентных колебаний, использование более широких базисов в целом не улучшает качества расчета частот и в то же время резко ограничивает возможности изучения протяженных биядерных систем с гетероциклическими лигандами. Показано, что правильную зависимость частоты валентного колебания NO от состава комплекса удается получить только в расчетах, учитывающих эффекты сольватации. Среди функционалов предпочтение отдано локальному обменно-корреляционному функционалу SVWN (оптимизация геометрической структуры) и гибридному трехпараметрическому функционалу B3LYP (расчеты электронных спектров). В качестве "стандартного" базиса для расчета всех рассматриваемых соединений выбран комбинированный базисный набор· относительно небольшой базисный набор LanL2DZ с соответствующими потенциалами остова для атомов металла и хлора, и 6-31G для атомов всех легких элементов. В отдельных случаях были выполнены более точные расчеты, в частности, при оптимизации геометрии низших синглетного и триплетного состояний комплекса $[RuCl_5(NO)]^{2-}$ был апробирован метод SAC-CI, в котором сходимость была достигнута только с использованием базиса SDD для атома Ru и TZVP для атомов неметаллов.

Для расчетов электронных спектров моно- и биядерных нитрозильных комплексов рутения использовались два метода: TDDFT с гибридным функционалом B3LYP (базисный набор LanL2DZ) и полуэмпирический метод конфигурационного взаимодействия CINDO-CI, позволяющий описывать основное состояние многоконфигурационной волновой функцией и учитывать релаксацию электронного распределения при возбуждении путем включения в конфигурационный базис возбуждений высокой кратности. В случае протяженных молекулярных систем с выраженной неравномерностью распределения заряда квантовохимические расчеты УФ-видимых спектров координационных соединений в растворах необходимо выполнять с привлечением моделей, учитывающих сольватную оболочку комплексного иона. Расчеты спектров методом TDDFT выполнялись в рамках модели поляризуемого континуума (PCM), в методе CINDO-CI сольватная оболочка моделировалась методом Монте-Карло.

Для всех соединений оптимизирована геометрическая структура, рассчитаны колебательные спектры, проанализированы диаграммы орбиталей Кона-Шэма, заряды на атомах и фрагментах, величины переноса заряда Ru←NO и Ru→NO по σ и π связям, проанализированы натуральные атомные орбитали (NAO) и натуральные орбитали связи (NBO), рассчитаны порядки связей, предложенные Майером в качестве связующего звена между квантовой и классической химией: $B(A-B)=\sum_{\mu\in A}\sum_{\nu\in B}\left[(PS)_{\mu\nu}(PS)_{\nu\mu}+(P^{t}S)_{\mu\nu}(P^{t}S)_{\nu\mu}\right]$, здесь. $\mathbf{P} = \mathbf{P}^{\alpha} + \mathbf{P}^{\beta}$ – полная матрица плотности, $\mathbf{P}^{t} = \mathbf{P}^{\alpha} - \mathbf{P}^{\beta}$ матрица спиновой плотности, $\mathbf{P}^{\alpha}$ и $\mathbf{P}^{\beta}$ – матрицы плотности для проекций спина α и β, **S** – матрица перекрывания. В случае ортогональных базисов порядок связи B(A-B) идентичен индексу Вайберга: $W(A-B)=\sum_{\mu\in A}\sum_{\nu\in B}\left|P_{\mu\nu}\right|^{2}$, который рассматривается в качестве индекса связи в базисе NAO.

Анализ составляющих энергии связи между фрагментами комплекса производился методом EPA (Energy Partitioning Analysis), реализованным в программном пакете ADF (Amsterdam Density Functional). В этом случае в расчетах использовались обменно-корреляционный функционал BP86 и встроенный в программу ADF базисный набор слэтеровского типа – TZP. Энергия взаимодействия фрагментов $\Delta E_{int} = (E_{AB} - E_A - E_B)$ была представлена в виде суммы трех составляющих. $\Delta E_{int} = \Delta E_{elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb}$, где ΔE_{elstat} – энергия классического электростатического взаимодействия фрагментов, ΔE_{Pauli} – отталкивательное взаимодействие между занятыми орбиталями, ΔE_{orb} – стабилизирующее орбитальное взаимодействие. Проведение анализа методом EPA включает следующие этапы: оптимизацию геометрии комплекса AB; выполнение расчетов фрагментов A и B с геометрией, с которой они входят в комплекс, и повторный расчет комплекса, в котором волновая функция комплекса строится из волновых функций изолированных фрагментов. После оптимизации геометрии отдельных фрагментов A и B получают ΔE_{prep}, которая равна разности энергий изолированных фрагментов и фрагментов в составе комплекса. Сумма ΔE_{int} и ΔE_{prep}, ΔE, равна по величине и противоположна по знаку энергии диссоциации комплекса на рассматриваемые фрагменты: D_e $-\Delta E$

Глава 4 посвящена изучению электронной структуры нитрозильных комплексов и анализу химической связи между металлоцентром и координированной молекулой NO. Методом функционала плотности выполнены расчеты четырех групп нитрозильных комплексов:

1. Комплексы с варьированием *транс*-лиганда L: *транс*-$[Ru(NH_3)_4(NO)L]^q$, L – NH_3, im (имидазол), py (пиридин), pyz (пиразин), nc (никотинамид). H_2O (q = 3), Cl^-, OH^-, NO_2^- (q = 2); *транс*-$[Ru(Cl)_4(NO)L]^q$, L = NH_3, pyz, H_2O (q = –1), CN^-, Cl^-, OH , NO_2 (q = –2); *цис*-$[Ru(Cl)_4(NO)pyz]^-$;
2. Комплексы $[M(CN)_5NO]^q$ с варьированием центрального атома. M = V (q = –3), Cr (q = –3, –4), Co (q = –4), Fe, Ru, Os (q = –2),
3. Комплексы $[Ru(X)_5(NO)]^q$, в которых полностью меняется окружение группировки {RuNO} и во внутреннюю координационную сферу входят. σ-

доноры (X = NH_3, q = +3), σ- и π-доноры (X = Cl^-, q = −2), сильные σ-доноры и слабые π-акцепторы (X = CN^-, q = −2);

4. Комплексы с макроциклическими лигандами: $[Ru(salen)(NO)L]^q$ (L = Cl (q = 0), H_2O (q = 1)) (salen = *N,N'*-этиленбис(салицилидениминато-дианион), [Ru(P)(NO)(Cl)], (P = порфин) $[Ru(cyclam)(NO)(Cl)]^{2+}$ (cyclam = 1,4,8,11-тетраазоциклодекан), $[Ru(bpy)_2(NO)(Cl)]^{2+}$ (bpy = 2,2'-бипиридин).

Чтобы классифицировать незаряженные лиганды L = NH_3, im, py, pyz, nc, H_2O по их донорно-акцепторным способностям, выполнены расчеты этих лигандов в несвязанном состоянии, проанализированы их диаграммы МО, получены энергии NBO, соответствующих неподеленным электронным парам атомов, через которые осуществляется координация к металлу. Показано, что наиболее слабый σ-донор – молекула H_2O, а σ-донорные способности остальных лигандов увеличиваются в последовательности pyz < im ~ nc < py < NH_3. Энергия низшей свободной орбитали (НСМО) понижается в ряду NH_3 > im > py > nc ~ > pyz. Этот ряд согласуется с изменением степени дативной связи Ru→NO в комплексах *транс*-$[Ru(NH_3)_4(NO)L]^{3+}$, охарактеризованной на основе экспериментальных значений частот ν(NO) и электрохимических параметров Ливера. Анионы Cl^-, OH^-, NO_2^- – сильные σ-доноры, причем последний из них проявляет и π-акцепторные свойства.

Для пентацианонитрозилов V (n = 4), Cr (n = 4, 5), Co (n = 8), Fe, Ru, Os (n = 6) с различным, в зависимости от металла, числом электронов n в группировке $\{MNO\}^n$ оптимизированы геометрические параметры, рассчитаны индексы Вайберга и заселенности π орбиталей лиганда NO. Во всех комплексах группировка MNO линейна, кроме соединения кобальта с n = 8, в котором оптимизированное значение угла Co-N-O составляет 121.3°. Вдоль периода при переходе от ванадия к кобальту прочность связи M–N уменьшается, а вниз по восьмой группе возрастает от железа к осмию. Во всех комплексах молекула NO поляризована: заряд на атоме кислорода отрицательный, а заряд на атоме азота положительный, лишь в комплексе с кобальтом q_N приобретает отрицательное значение. В ряду Fe, Ru, Os получено уменьшение q_N, которое можно связать с экспериментально установленным снижением электрофильных свойств соответствующих пентацианонитрозилов.

Таблица 1. Индексы Вайберга (W), Майера (B), заселенности d_π- и d_δ-орбиталей рутения, d_{t2g}, для комплексов $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$ (**1**), $[Ru(NH_3)_4(NO)pyz]^{3+}$ (**2**), $[RuCl_5NO]^{2-}$ (**3**), [Ru(salen)(NO)Cl] (**4**), $[Ru(salen)(NO)H_2O]^+$ (**5**).

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
			базис NAO		
W(Ru–N)	1.29	1.27	1.43	1.26	1.35
W(Ru–$L_{цис}$)	0.45	0.44	0.49	0.48; 0.42	0.51; 0.41
W(Ru–$L_{транс}$)	0.40	0.42	0.50	0.51	0.30
d_{t2g}	5.04	5.03	4.91	4.90	4.91
			базис AO		
B(Ru–N)	1.07	1.07	1.28	1.06	1.12
B(Ru–$L_{цис}$)	0.56	0.55	0.89	0.47; 0.64	0.49; 0.65
B(Ru–$L_{транс}$)	0.55	0.52	0.95	1.01	0.51

Сравнение индексов порядков связей Ru–N_{NO} и Ru–N_L (**табл. 1**) показывает, что первая из них имеет порядок почти вдвое превышающий порядок остальных связей Ru–N_L. Заселенность орбиталей симметрии t_{2g} (если приближенно рассматривать шестикоординационный комплекс как октаэдрический) близка к пяти – значению характерному для комплексов Ru(III). У свободной молекулы NO суммарная заселенность π-орбиталей, n_π, равна 5, у ионов NO^+ и NO^-, соответственно, 4 и 6. В случае катионных комплексов n_π(NO) ~ 5, а если в комплексе присутствуют отрицательно заряженные лиганды – несколько превышает это значение (**табл. 2**). Межъядерное расстояние r(N–O), частота валентного колебания ν(N–O) и индекс Вайберга W(N–O) в нитрозильных комплексах близки к соответствующим значениям для свободной незаряженной молекулы NO, значения порядков связи по Майеру лишь немного отличаются от B(N–O) для NO^- Ни одна из рассмотренных характеристик не согласуются с интерпретацией этих комплексов как соединений Ru(II) и NO^+.

Таблица 2. Характеристики связи N–O в свободных молекуле и ионах и в комплексах $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$ (**1**), $[Ru(NH_3)_4(NO)pyz]^{3+}$ (**2**), $[RuCl_5NO]^{2-}$ (**3**), [Ru(salen)(NO)Cl] (**4**), $[Ru(salen)(NO)H_2O]^+$ (**5**).

	NO^+	NO^0	NO^-	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
r(N–O)	1.097	1.186	1.313	1.164	1.165	1.199	1.195	1.185
ν(N–O)	2230	1789	1321	1920	1912	1809	1796	1849
W(N–O)	2.811	2.109	1.400	2.061	2.057	1.746	1.808	1.861
B(N–O)	2.436	1.951	1.613	1.719	1.718	1.469	1.507	1.555
n_π(NO)	4	5	6	5.01	5.01	5.39	5.32	5.26

Для комплексов $[M(CN)_5NO]^q$, где M Mn, Fe, Ru, Os, *транс*-$[Ru(NH_3)_4(NO)L]^q$, L = pyz, py, N_2, H_2O (q = 3); Cl^-, OH^-, CN^-, NO_2^-, (q = 2) был выполнен анализ энергетических компонент связи методом EPA. На примере *транс*-$[Ru(NH_3)_4(NO)L]^q$ проведено сравнение результатов для связей между металлоцентром и лигандами NO и $L_{транс}$. В случае связи Ru–$L_{транс}$ выбор фрагментов однозначен, поскольку $L_{транс}$ имеют замкнутые электронные оболочки. Для связи M–NO рассмотрены три способа разбиения комплексов $[M(CN)_5NO]^q$ на фрагменты: $\{M(CN)_5\}^{3-}$ и NO^+; $\{NO\}^0$ и $\{M(CN)_5\}^{2-}$; $\{M(CN)_5\}^-$ и $\{NO^-\}$. Если выбор фрагментов неоднозначен, предпочтение отдают той модели описания электронной структуры, для которой объединение фрагментов в комплекс сопровождается наименьшей перестройкой электронной структуры обоих фрагментов, о чем говорят наименьшие значения энергетического вклада ΔE_{orb}

Для комплексов $[M(CN)_5NO]^q$ абсолютные значения энергии ΔE_{orb} минимальны в случае фрагментов $\{NO\}^0$ и $\{M(CN)_5\}^{2-}$ (**табл. 3** для M Ru), то есть МО, построенные из орбиталей этих фрагментов, являются наилучшим приближением к оптимизированным МО комплекса Аналогичные результаты получены и для катионного комплекса $[Ru(NH_3)_4(NO)pyz]^{3+}$. Более низкие значения ΔE_{prep} в случае фрагментов NO^0 и $\{M(CN)_5\}^{2-}$ показывают, что не только электронные, но и геометрические параметры изолированных фрагментов близки к тем, которыми они

имеют, находясь в составе комплексного иона. Дальнейший анализ проводился для фрагментов $\{M(L)_x\}^q$ и $\{NO\}^0$.

Таблица 3. Результаты EPA анализа для комплекса $[Ru(CN)_5NO]^{2-}$, энергии даны в ккал/моль.

	$[Ru(CN)_5^{3-}...(NO)^+]$	$[(Ru(CN)_5)^2...(NO)^0]$	$[(Ru(CN)_5)^-..(NO)]$
ΔE_{int}	−397.45	−81.69	−123.89
ΔE_{Pauli}	153.03	187.51	236.82
ΔE_{elstat}	−261.24 (47.5%)	−100.06 (37.17%)	−127.66 (35.39%)
ΔE_{orb}	−289.23 (52.5%)	−169.13 (62.82%)	−233.05 (64.6%)
$\Delta E(=-D_e)$	−366.09	−63.68	−93.38

Обычно величину ΔE_{orb} соотносят с ковалентной составляющей рассматриваемой связи, а ΔE_{elstat} – с ионной. Сравнение значений ΔE_{orb} и ΔE_{elstat} для всех проанализированных комплексов $[M(CN)_5NO]^q$ и *транс*-$[Ru(NH_3)_4(NO)L]^q$ указывает на существенный вклад ковалентной составляющей в связывающее взаимодействие между металлоцентром и лигандом NO (**рис. 1**). Выделенные отдельно σ и π вклады в ΔE_{orb} позволяют рассматривать связь $M–N_{NO}$, как состоящую на 1/3 из взаимодействий σ-типа и на 2/3 из взаимодействий π-типа.

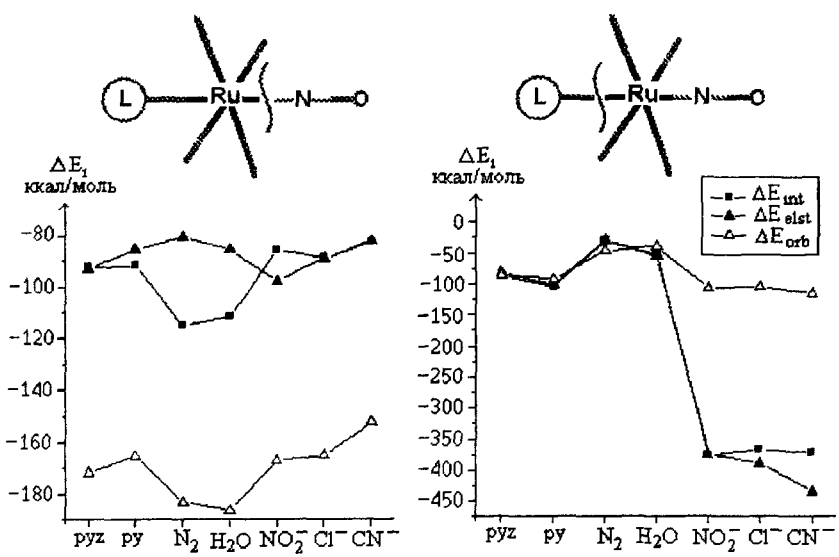

Рис. 1. Изменение энергии взаимодействия ΔE_{int} и компонент ΔE_{elstat} и ΔE_{orb} в ряду комплексов *транс*-$[Ru(NH_3)_4(NO)L]^q$ при рассмотрении связей $Ru–N_{NO}$ и $Ru–L_{транс}$.

Для связи $M–N_{NO}$ изменение полной энергии взаимодействия ΔE_{int} от комплекса к комплексу совпадает с ходом изменения ΔE_{orb}, причем вклад ΔE_{orb} по абсолютной величине значительно превышает вклад ΔE_{elstat}. В случае связи $Ru–L_{транс}$ картина заметно отличается: ход изменения полной энергии взаимодействия ΔE_{int} совпадает с

ходом изменений ΔE_{elstat} Более того, в комплексах с нейтральными $L_{транс}$ ΔE_{elstat} и ΔE_{orb} близки, а в комплексах с отрицательно заряженными $L_{транс}$ вклад ΔE_{elstat} значительно превышает ΔE_{orb}, и выраженная ковалентность связи в случае Ru–$L_{транс}$ не имеет места. Это позволяет охарактеризовать NO как особый лиганд, вступающий в прочную ковалентную связь с металлоцентром.

Глава 5 посвящена поиску структур, которые отвечают метастабильным изомерам связи MS1 и MS2, анализу их геометрической и электронной структуры, интерпретации колебательных спектров Согласно литературным данным, для большинства нитрозильных комплексов рутения экспериментальными методами был зафиксирован лишь один метастабильный изомер – MS1 с "обратной" η^1-ON координацией, этим объясняется тот факт, что и теоретические исследования до сих пор были сосредоточены, в основном, на состоянии MS1. Экспериментальные данные о геометрической структуре MS1 и MS2 отсутствуют. Расчеты, направленные на поиск метастабильных изомеров связи, выполнены для всех перечисленных в предыдущей главе комплексов, за исключением пентацианонитрозилов V, Mn, Cr, Co.

Для всех комплексов на поверхности потенциальной энергии основного состояния было обнаружено по три минимума: наиболее глубокий отвечает устойчивой структуре (GS) с линейной группировкой Ru–N–O, два локальных соответствуют метастабильным изомерам MS1 и MS2 (**рис. 2**). Экспериментальное подтверждение существования изомера MS2 для $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$ появилось в печати одновременно с публикацией результатов представленной работы Полученные для изомеров GS, MS1 и MS2 геометрические параметры показывают, что переход комплексов из устойчивого состояния в метастабильные сопровождается изменениями, затрагивающими главным образом группировку {MNO}: происходит удлинение связей M–N и N–O, а при переходе в состояние MS2 наблюдается также изгибание этой группировки (∠MNO ~ 80-90°).

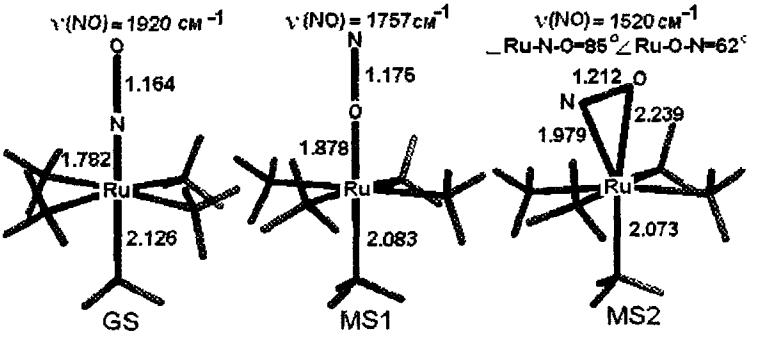

Рис. 2. Строение устойчивого (GS) и метастабильных изомеров связи (MS1 и MS2) на примере комплекса $[Ru(NH_3)_5(NO)]^{3+}$.

Варьирование лигандов во внутренней координационной сфере нитрозильных комплексов показало, что наиболее чувствительной к составу комплекса

характеристикой оказываются относительные энергии метастабильных изомеров $\Delta E(MS) = E(MS) - E(GS)$ (**рис. 3**). Диапазон изменения относительных энергий MS2 значительно шире, чем MS1. Среди комплексов $[M(CN)_5NO]^{2-}$ для M = Os получены наиболее высокие энергии обоих MS, для M = Fe и Ru их значения заметно ниже, самая низкая энергия получена для изомера MS2 цианокомплекса рутения. У комплексов $[Ru(X)_5NO]^{q-}$ (X = NH_3, Cl^-, CN^-) $\Delta E(MS2)$ понижается при переходе от X= NH_3 к более сильному донору X = Cl^- и далее к X = CN^- – π-акцепторному лиганду с выраженными σ-донорными способностями При варьировании *транс*-лиганда L в комплексах *транс*-$[Ru(NH_3)_4(NO)L]^q$ и *транс*-$[Ru(Cl)_4(NO)L]^q$ низкие энергии MS2 получены для π-акцепторных лигандов (pyz, nc) (**рис. 3**). Рассчитанные значения $\Delta E(MS2)$ для *транс*-$[Ru(NH_3)_4(NO)L]^q$ коррелируют с электрохимическими параметрами Ливера для этих комплексов При фиксированном *транс*-лиганде L= Cl^- $\Delta E(MS2)$ понижается в ряду $[Ru(NH_3)_4(NO)(Cl)]^{2+}$, $[RuCl_5NO]^{2-}$, [Ru(P)(NO)(Cl)], $[Ru(cyclam)(NO)(Cl)]^{2+}$, $[Ru(bpy)_2(NO)(Cl)]^{2+}$, [Ru(salen)(NO)(Cl)].

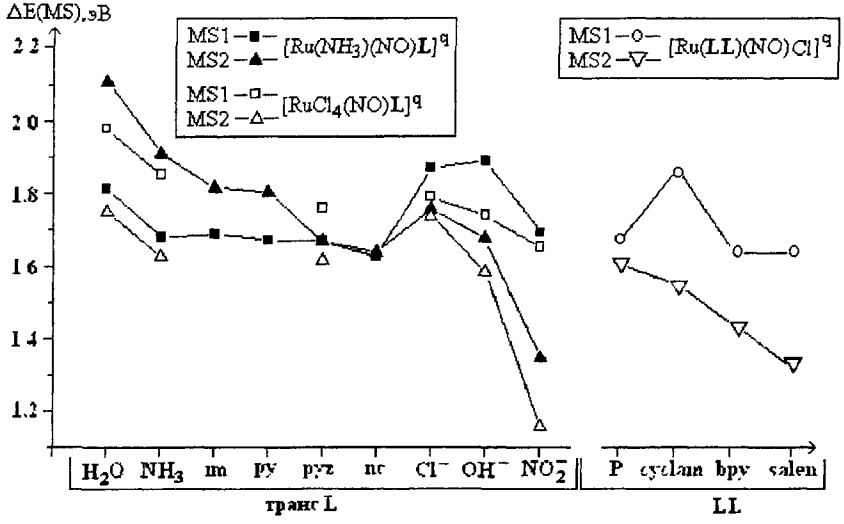

Рис. 3. Относительные энергии, $\Delta E(MS)$, для нитрозильных комплексов рутения с различными *транс*-лигандами L и макроциклическими лигандами LL.

Рассчитанные частоты валентного колебания ν(NO) для метастабильных состояний в среднем на ~ 150 $см^{-1}$ (MS1) и ~ 400 $см^{-1}$ (MS2) ниже, чем для устойчивого изомера Аналогичные сдвиги частоты ν(NO) наблюдают в экспериментах по генерированию метастабильных состояний нитрозильных комплексов. Таким образом, результаты расчетов подтверждают, что экспериментально наблюдаемые метастабильные состояния действительно являются изомерами связи с обратной η^1-ON и боковой η^2-NO координацией оксида азота. С помощью анализа форм колебаний во внутренних координатах было уточнено отнесение частот в колебательном спектре комплексов $[RuCl_5NO]^2$ и $[Ru(CN)_5NO]^{2-}$.

Результаты анализа геометрической и электронной структуры указывают на то, что в метастабильных состояниях (особенно в MS2) связи в группировке {RuNO} заметно ослаблены.

В качестве способа эффективной активации прочной группировки MNO в отношении отщепления NO рассматривают фотоактивацию и окислительно-восстановительные реакции.

Глава 6 посвящена ЭВС шестикоординационных нитрозильных комплексов рутения В этой части работы решаются следующие задачи: расчет и интерпретация электронных спектров комплексов различного состава, включающих линейную группировку {RuNO}; описание зарядовых распределений и порядков связей в ЭВС, получающихся в результате вертикальных переходов; получение характеристик геометрической и электронной структуры низших синглетного и триплетного ЭВС. Низколежащие переходы внутри группировки {RuNO} запрещены правилами отбора по симметрии или малоинтенсивны, поэтому соответствующие ЭВС могут заселяться путем дезактивации состояний с более высокой энергией. Условием эффективной фотоактивации связей Ru–N–O является включение в состав комплекса фрагмента – "антенны", эффективно поглощающего свет в видимой или ближней УФ области. Методами TDDFT и CINDO-CI с учетом эффектов сольватации в работе рассчитаны электронные спектры для соединений двух серий: комплексы $[Ru(NH_3)_4(L)(NO)]^{3+}$ с N-гетероциклическими *транс*-лигандами (L = py, pyz, nc, изоникотинамид, гистидин, im) и комплексов с макроциклическими лигандами $[Ru(NO)(salen)L]^q$ (L = Cl , H_2O), [Ru(P)(NO)(Cl)]. На основе расчетов теоретически обосновано отсутствие в длинноволновой области интенсивных полос поглощения с переносом заряда Ru→L, Ru→salen, Ru→P, наблюдаемых у комплексов Ru(II), не содержащих координированного NO. Этот факт согласуется с интерпретацией нитрозильных комплексов рутения как комплексов Ru(III) и NO^0. Присутствие в координационной сфере NO не влияет на положение внутрилигандных переходов, и в комплексе [Ru(P)(NO)(Cl)] интенсивные полосы лежат в видимой и ближней УФ области, характерной для свободных порфиринов. Для комплексов $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$, $[RuCl_5NO]^{2-}$, [Ru(NO)(salen)Cl] в рамках метода TDDFT рассчитаны заряды атомов и порядки связей по Майеру для 10 низших синглетных ЭВС. Показано, что в результате возбуждений с участием группировки {RuNO} порядки связей существенно понижаются. Напротив, возбуждения d-d типа приводят к ослаблению связей между рутением и остальными лигандами, не затрагивая связь

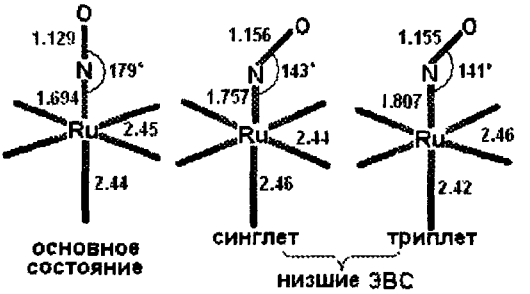

Рис. 4. Геометрические параметры основного и возбужденных состояний комплекса $[RuCl_5NO]^{2-}$

Ru–NO Индексы связей, рассчитанные методом CINDO-CI, дают ту же картину. Для комплекса $[RuCl_5NO]^{2-}$ методом SAC-CI в базисе SDD+TZP выполнена оптимизация геометрии двух низших ЭВС (**рис. 4**). Для нескольких комплексов оптимизация геометрии низшего триплетного ЭВС и геометрия комплекса в восстановленном (дублетном) состояниях выполнена неограниченным по спину методом DFT (UB3LYP/LanL2DZ). Показано, что фотовозбуждение и восстановление сопровождается изгибанием группировки {RuNO}, удлинением связей Ru–N и N–O. Геометрические параметры низших ЭВС и метастабильного изомера MS2 с боковой координацией NO существенно различны

В главе 7 изучаются биядерные нитрозильные комплексы с мостиковым лигандом: $[\{транс\text{-}RuCl_4(NO)\}(\mu\text{-pyz})\{транс\text{-}RuCl_4(NO)\}]^{2-}$ (**I**), $[\{транс\text{-}RuCl_4(NO)\}(\mu\text{-pyz})\{цис\text{-}RuCl_4(NO)\}]^{2-}$ (**II**), $[\{транс\text{-}RuCl_4(NO)\}(\mu\text{-pyz})\{Ru(P)(CO)\}]^{-}$ (**III**), $[Ru(bpy)_2NO\text{-}pyz\text{-}Ru(NH_3)_5]^{5+}$ (**IV**), $[Ru(py)_4NO\text{-}CN\text{-}Ru(py)_4CN]^{3+}$ (**V**) и с непосредственной связью металл-металл $Ru_2(\mu\text{-}O_2CR)_4(NO)_2$ (R = H, CH_3, CF_3).

Согласно расчетам, в комплексах **I** и **II** оба атома Ru имеют электронную конфигурацию d^5 У симметричного изомера **I** интенсивных низколежащих переходов нет; нарушение симметрии в димере **II**, построенном из разных пространственных изомеров, приводит к появлению возбуждений, локализованных на отдельных металлофрагментах, и к межфрагментным переходам, имеющим ненулевую интенсивность.

На примере соединений **III-V** формулируются принципы молекулярного конструирования фотоактивируемых доноров оксида азота(II), с помощью мостикового лиганда объединяющих в своем составе устойчивый нитрозильный комплекс и комплекс-"антенну". В комплексах **III-V** у атома рутения, связанного с NO (Ru1), число электронов на t_{2g} орбиталях, $n(t_{2g})$, лежит в интервале от 4.93 в **III** до 5.04 в **V** и слабо зависит от остальных лигандов У атома рутения второго металлофрагмента (Ru2) величина $n(t_{2g})$ меняется от 5.46 в **II** до 5.65 в **IV**. Отклонение $n(t_{2g})$ для Ru2 от значения 6, соответствующего формальной электронной конфигурации октаэдрических комплексов Ru(II), объясняется переносом электронной плотности с металла при образовании дативных связей с координированными к Ru2 π-акцепторными лигандами.

Результаты расчетов электронных спектров, выполненных методами TDDFT и CINDO-CI, согласуются между собой и с доступными экспериментальными данными. В рассчитанных спектрах комплексов **III-V** обнаружены интенсивные длинноволновые переходы, примыкающие к области запрещенных переходов внутри фрагмента {RuNO}. В комплексе **IV** эти переходы отнесены к переносу заряда $Ru2\rightarrow\pi^*(pyz)$. В видимой области спектра комплекса **II** наряду с переходом $Ru2\rightarrow\pi^*(pyz)$ проявляются интенсивные внутрилигандные переходы, локализованные на порфине В комплексе **V** мостиковый лиганд CN^- не принимает участие в низкоэнергетических возбуждениях, однако расстояние между металлоцентрами в **V** заметно меньше, чем в комплексах **III** и **IV**, что создает предпосылки для наличия электронного взаимодействия Ru1 – Ru2. Действительно, в рассчитанном спектре **V** низшие по энергии переходы (один из которых интенсивный) соответствуют

переносу заряда (DACT) между фрагментом-донором {Ru2} и фрагментом-акцептором {Ru1NO} (**рис. 5**).

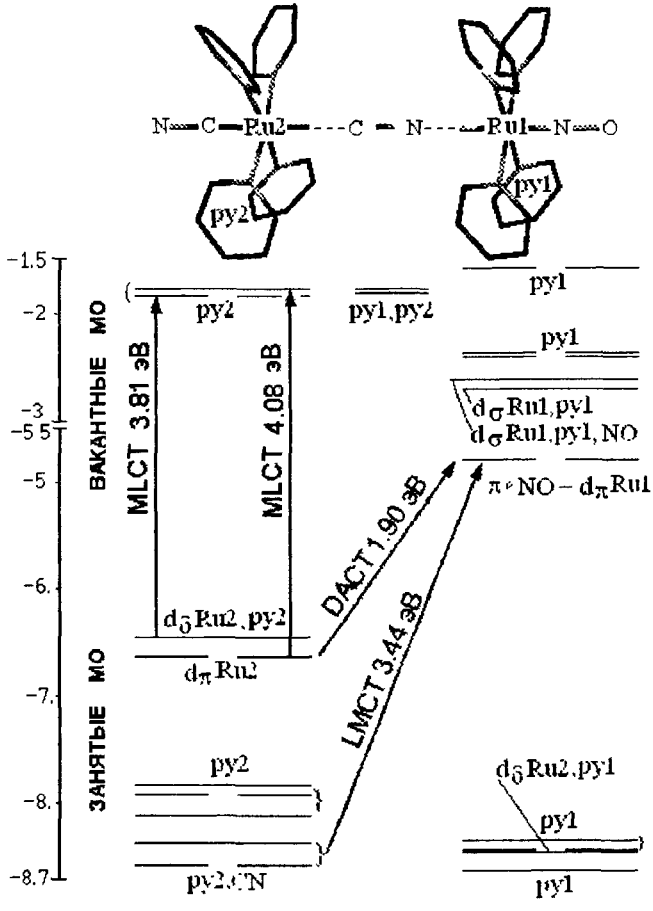

Рис. 5. Диаграмма МО комплекса $[Ru(py)_4NO\text{-}CN\text{-}Ru(py)_4CN]^{3+}$ (**V**).

В рамках метода CNDO-CI для группы низших синглетных и триплетных состояний комплексов **III-V** получены индексы Вайберга для связей внутри группировки {RuNO}. Поскольку связь Ru–NO заметно ослаблена во всех ЭВС, получающихся в результате переходов, локализованных на фрагменте {RuNO}, заселение этих состояний в результате релаксации первично заселяемых ЭВС должно приводить к активации комплекса в отношении отщепления молекулы NO. В случае комплекса **V** активация координированного NO наблюдается также в ЭВС, соответствующих межфрагментным переходам типа DACT.

Чтобы охарактеризовать влияние координированной молекулы оксида азота на непосредственные связи между атомами металла, были рассмотрены биядерные тетракарбоксилатные комплексы $Ru_2(\mu\text{-}O_2CR)_4$ и $Ru_2(\mu\text{-}O_2CR)_4L_2$ (L NO, H_2O, тетрагидрофуран). Известно, что комплексы $Ru_2(\mu\text{-}O_2CR)_4L_2$ с обычными σ-донорными лигандами L имеют триплетное основное состояние и классифицируются как соединения с двойной связью металл-металл (r(Ru–Ru) ~ 2.26 Å); в то же время, комплексы с L NO имеют синглетное основное состояние и заметно большие расстояния между атомами металла (r(Ru–Ru) ~ 2.52 Å). Расчеты комплексов $Ru_2(\mu\text{-}O_2CR)_4$, $Ru_2(\mu\text{-}O_2CR)_4L_2$ (L = NO, H_2O, тетрагидрофуран), выполненные методом B3LYP в двух базисах (SDD+6-31G** и LanL2DZ), воспроизводят указанные особенности нитрозильных соединений и показывают, что аксиальная координация NO приводит к уменьшению порядка связи Ru–Ru более чем в два раза, а это дает основания говорить об изменении ее кратности. Результаты анализа молекулярных орбиталей и натуральных орбиталей связей свидетельствуют о сильном "вмешательстве" орбиталей координированной молекулы NO в электронную структуру металлокаркаса Ru–Ru, сопровождающемся разрушением π-связей металл-металл и переориентацией d_π AO Ru на образование ковалентных связей Ru–NO.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе квантовохимических расчетов выполнен детальный анализ электронной структуры шестикоординационных нитрозильных комплексов Mn, Fe, Ru, и Os с линейной группировкой {MNO}. Предложена и теоретически обоснована модель, согласно которой связь металл–NO имеет существенно ковалентный характер, электронную пару ковалентной связи образуют неспаренные π-электроны молекулы NO^0 и ионов металлов с конфигурациями d^5 (M = Mn, Fe, Ru, Os).
2. Методом функционала плотности получены геометрические параметры комплексов: *транс*-$[Ru(NH_3)_4(NO)L]^q$, L = NH_3, im, py, pyz, nc, H_2O, Cl^-, OH^-, NO_2^-; *транс*-$[Ru(Cl)_4(NO)L]^q$, L = NH_3, pyz, H_2O, CN^-,Cl^-,OH^-,NO_2^-, *цис*-$[Ru(Cl)_4(NO)L]^q$, L = pyz; $[M(CN)_5NO]^q$, M = Fe, Ru, Os; $[Ru(NO)(salen)L]^q$ (L= Cl (q = 0), H_2O (q = 1)), [Ru(P)(NO)(Cl)], $[Ru(NO)(cyclam)(Cl)]^{2+}$, $[Ru(NO)(bpy)_2(Cl)]^{2+}$. Для всех рассмотренных соединений предсказано наличие двух метастабильных изомеров связи: с линейной η^1-ON (MS1) и боковой η^2-NO (MS2) координацией оксида азота. Показано, что у изомера MS2 все связи в группировке {MNO} ослаблены.
3. Установлена корреляция между относительной энергией метастабильных изомеров и составом внутренней координационной сферы нитрозильных комплексов. Низким значениям ΔE(MS2) и структурной нежесткости группировки {RuNO} способствует наличие π-акцепторных свойств у *транс*-лиганда L, координация сильных доноров, присутствие макроциклических лигандов, таких, как salen и bpy.

4. На основе расчетов получены геометрические параметры низших электронно-возбужденных состояний комплексов $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$, $[Ru(NH_3)_4(NO)L]^q$, L = H_2O (q = 3), Cl (q = 2), а также дублетных состояний восстановленных комплексов $[Ru(NH_3)_4(NO)L]^q$, L = H_2O (q = 2), Cl^- (q = 1). Показано, что фотовозбуждение и восстановление приводят к ослаблению связей внутри группировки {RuNO} и к ее изгибанию.
5. Рассчитаны и интерпретированы электронные спектры моноядерных комплексов *транс*-$[Ru(NH_3)_4(L)(NO)]^{3+}$ с гетероциклическими лигандами (L = пиридин, пиразин, никотинамид, изоникотинамид, гистидин, имидазол), и комплексов с макроциклическими лигандами [Ru(NO)(salen)L] (L = Cl, H_2O), [Ru(P)(NO)(Cl)]. Показано, что присутствие оксида азота(II) во внутренней координационной сфере комплексов подавляет интенсивные переходы переноса заряда с d_π(Ru) на гетероциклический лиганд в длинноволновой области спектра. Это согласуется с трактовкой состояния окисления рутения в нитрозильных комплексах как Ru(III) Таким образом, активное поглощение света в видимой области возможно только за счет внутрилигандных переходов или MLCT переходов с участием второго металлоцентра в биядерных мостиковых системах.
6. Рассчитаны и интерпретированы электронные спектры биядерных мостиковых комплексов $[(bpy)_2(NO)Ru(\mu\text{-}pyz)Ru(NH_3)_5]^{5+}$, $[Cl_4(NO)Ru(\mu\text{-}pyz)Ru(P)(CO)]^-$ и $[(py)_4(NO)Ru(\mu\text{-}NC)Ru(py)_4CN]^{3+}$. Показано, что электронные конфигурации двух атомов рутения в этих соединениях существенно различны. Интенсивное поглощение в видимой области спектра $[Ru(py)_4NO\text{-}CN\text{-}Ru(py)_4CN]^{3+}$ является результатом межфрагментного переноса электрона Ru(II)→{RuNO}, сопровождающегося ослаблением связи оксида азота с комплексом.
7. Показано, что аксиальная координация оксида азота(II) к тетракарбоксилатным комплексам со связью металл-металл сопровождается разрушением этой ковалентной связи и "переориентацией" участвующих в ней d-орбиталей металла на образование ковалентных связей с молекулами NO.

ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ:

Статьи:

1. О В Сизова, Н В Иванова, О.О Любимова, А Б. Никольский. Интерпретация электронных спектров нитрозокомплексов рутения с N-гетероциклическими лигандами // Журн. общ. химии, 2004, Т. 74, № 2, С. 177-185.
2. О.В. Сизова, О.О. Любимова, В В. Сизов. Метастабильные состояния нитрозокомплексов рутения: квантовохимические расчеты методом функционала плотности // Журн. общ. химии, 2004, Т 74, № 3, С. 353-359
3. О.В. Сизова, О.О. Любимова. Квантовохимические расчеты нитрозокомплексов рутения с тетрадентатными макроциклическими лигандами. // Журн. общ. химии, 2004, Т. 74, № 7, С. 1080-1084.
4. O V. Sizova, O O. Lubimova. The influence of the ruthenium nitrosyl complexes' composition on the relative energies of the metastable states. // J. Mol. Struct.: Theochem, 2004, V. 712, № 1-3, P. 33-37.
5. Н.В. Иванова, О.О. Любимова, О.В. Сизова. Расчеты ИК спектров метастабильных изомеров связи нитрозокомплексов $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$ и $[Ru(NO)(CN)_5]^{2-}$ методом DFT. // Журн. Структ. Химии, 2005, Т. 46, № 4, С. 772-775.
6. О.О. Любимова, О.В. Сизова. Закономерности *транс*-влияния лиганда L на энергетические характеристики метастабильных изомеров *транс*-$[Ru(NO)X_4L]^q$, (L = H_2O, NH_3, пиразин, (X=Cl^-, q = −1, X=NH_3, q = 3); Cl^-, OH^-, CN^-, NO_2^-, (X=Cl^-, q = −2, X=NH_3, q = 2)). // Коорд. Химия, 2005, Т. 31, № 7, С. 1-6.
7. О.В. Сизова, О.О. Любимова. Электронное строение метастабильных изомеров нитрозокомплексов рутения. // Коорд. Химия, 2005, Т 31, № 1, С. 32-42

Тезисы:

1. O.V. Sizova, O.O. Lubimova, V.V. Sizov. Linkage isomers of ruthenium nitrosyl complexes: A DFT study. // Book of abstracts 6-th Session of the V.A. Fock School on Quantum and Computational Chemistry. 2003. P.16
2. О.В. Сизова, О.О. Любимова, В.В. Сизов. Метастабильные состояния нитрозокомплексов рутения. квантово-химические расчеты методом DFT. // Тезисы докладов XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. 2003, С. 361-362.
3. N.V. Ivanova, O O. Lubimova, O.V. Sizova. A DFT study of vibrational spectra of metastable linkage isomers of the $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$ and $[Ru(NO)(CN)_5]^{2}$ anions. Book of Abstracts 8-th Session of the V.A. Fock School on Quantum and Computational Chemistry, 2004, P. 99.
4. О.О. Любимова, О.В. Сизова. Влияние внутренней координационной сферы на относительную устойчивость метастабильных изомеров нитрозокомплексов рутения. Труды III научной сессии УНЦХ СПбГУ. Санкт-Петербург, 2004, С. 134-136.

Отпечатано копировально-множительным участком отдела обслуживания учебного процесса физического факультета СПбГУ.
Приказ № 571/1 от 14.05.03.
Подписано в печать 27.04.06 с оригинал-макета заказчика.
Ф-т 30х42/4, Усл. печ. л. 1. Тираж 120 экз., Заказ № 307/с
198504, СПб, Ст. Петергоф, ул. Ульяновская, д. 3, тел. 428-43-00.

2006A
9577

№ - 9577