

УДК 544.1:544-971

ВОЗМОЖНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 1,4-ФЕНИЛЕН-БИС-ДИАНТИПИРИЛМЕТАНА С КАТИОНАМИ НЕКОТОРЫХ D-МЕТАЛЛОВ

Абрамова В.В., Пешков С.А., Строганова Е.А., Дубских В.А., Чигринаева Н.А.

Оренбургский государственный университет, Оренбург, e-mail: ondevil1996@gmail.com

В данной статье рассматривается возможность и путь образования устойчивых комплексов с катионами некоторых d-металлов нового производного антипирина – 1,4-фенилен-бис-диантипирилметана. Данное вещество было получено авторами ранее, и его структура была установлена такими методами, как масс-спектрометрия и ЯМР ^1H , ^{13}C . Целью настоящей работы явилось исследование возможности взаимодействия 1,4-фенилен-бис-диантипирилметана с катионами d-металлов путем определения стабильности комплексов с помощью квантово-химического моделирования. С помощью метода Хартри – Фока в приближении HF/6-311G, с учетом континуальной модели РСМ-С, теоретически был определен реакционный центр молекулы, смоделированы геометрические структуры комплексов и рассчитана их устойчивость на основании величины полной энергии системы ΔE . Масштабирующий коэффициент в данной статье не применялся. Выявлено направление ориентации катионов d-металлов по атомам кислорода карбонильных групп в пространстве между гетероциклическими фрагментами молекулы, расположенными в одной полуплоскости. Определено, что реакции присоединения с участием атомов азота пиразольных колец маловероятны из-за стерического фактора (пространственного расположения частей молекулы). Квантовохимически обосновано, что наиболее стабильное соединение с 1,4-фенилен-бис-диантипирилметаном формирует катион Cu^{2+} , при этом устойчивость комплексов падает в ряду: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ge}^{4+}$. Поскольку зависимости устойчивости комплексов от ионных радиусов элементов не наблюдается, можно сделать вывод, что подобное распределение связано с увеличением плотности сольватной оболочки, снижающей жесткость ионов металлов – кислот Льюиса, что, согласно теории жестких и мягких кислот и оснований Льюиса – Пирсона, уменьшает вероятность образования стабильного продукта с кислород-центрированным жестким основанием.

Ключевые слова: антипирин, диантипирилметан, переходные элементы, d-металлы, структура, электронная плотность

POSSIBILITY OF FORMATION OF COMPLEX COMPOUNDS OF 1,4-PHENYLENE-BIS-DYANTIPYRILMETHANE WITH CATIONS OF SOME D-METALS

Abramova V.V., Peshkov S.A., Stroganova E.A., Dubskikh V.A., Chigrineva N.A.

Orenburg State University, Orenburg, e-mail: ondevil1996@gmail.com

In this paper, the possibility and the way of formation of stable complexes with cations of some d-metals of a new derivative of the antipyrine, 1,4-phenylene-bis-diantipyrilmethane, is considered. This substance was previously obtained by the authors, and its structure was established by methods such as mass spectrometry and ^1H , ^{13}C NMR. The aim of this work was to investigate the possibility of interaction of 1,4-phenylene-bis-diantipyrilmethane with cations of d-metals by determining the stability of complexes by means of quantum-chemical modeling. Using the Hartree-Fock method in the HF / 6-311G approximation, taking into account the continual model of РСМ-С, the reaction center of the molecule was theoretically determined, the geometric structures of the complexes were modeled and their stability was calculated on the basis of the total energy of the system ΔE . The scaling factor in this article was not applied. The direction of orientation of cations of d-metals on oxygen atoms of carbonyl groups in the space between heterocyclic fragments of the molecule located in one half-plane is revealed. It was determined that the addition reactions involving nitrogen atoms of pyrazole rings are unlikely because of the steric factor (the spatial arrangement of the parts of the molecule). It is quantum-chemically justified that the most stable compound with 1,4-phenylene-bis-diantipyrilmethane forms a Cu^{2+} cation, while the stability of the complexes falls in the series: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ge}^{4+}$. Since the dependence of the stability of the complexes on the ionic radii of the elements is not observed, it can be concluded that this distribution is associated with an increase in the density of the solvate shell, which reduces the stiffness of metal ions-Lewis acids, which, according to the theory of hard and soft acids and Lewis-Pearson bases, A stable product with an oxygen-centered hard base.

Keywords: antipyrine, diantipyrilmethane, transition elements, d-metals, structure, electron density

В современной химии всё чаще говорят о комплексных соединениях, поскольку они обладают специфическими свойствами (например, могут являться адсорбентами или «транспортом» для ферментов), что даёт широкие возможности как практического, так и теоретического характера. КС способны образовывать как металлы, так и неметаллы. Особый интерес в настоящее

время представляют комплексные соединения металлов с различными органическими лигандами. Ранее был осуществлён синтез 1,4-фенилен-бис-диантипирилметана при участии терефталевого альдегида по реакции электрофильного замещения в ароматическое кольцо гетероцикла антипирина согласно схеме 1. Структура продукта синтеза была установлена ме-

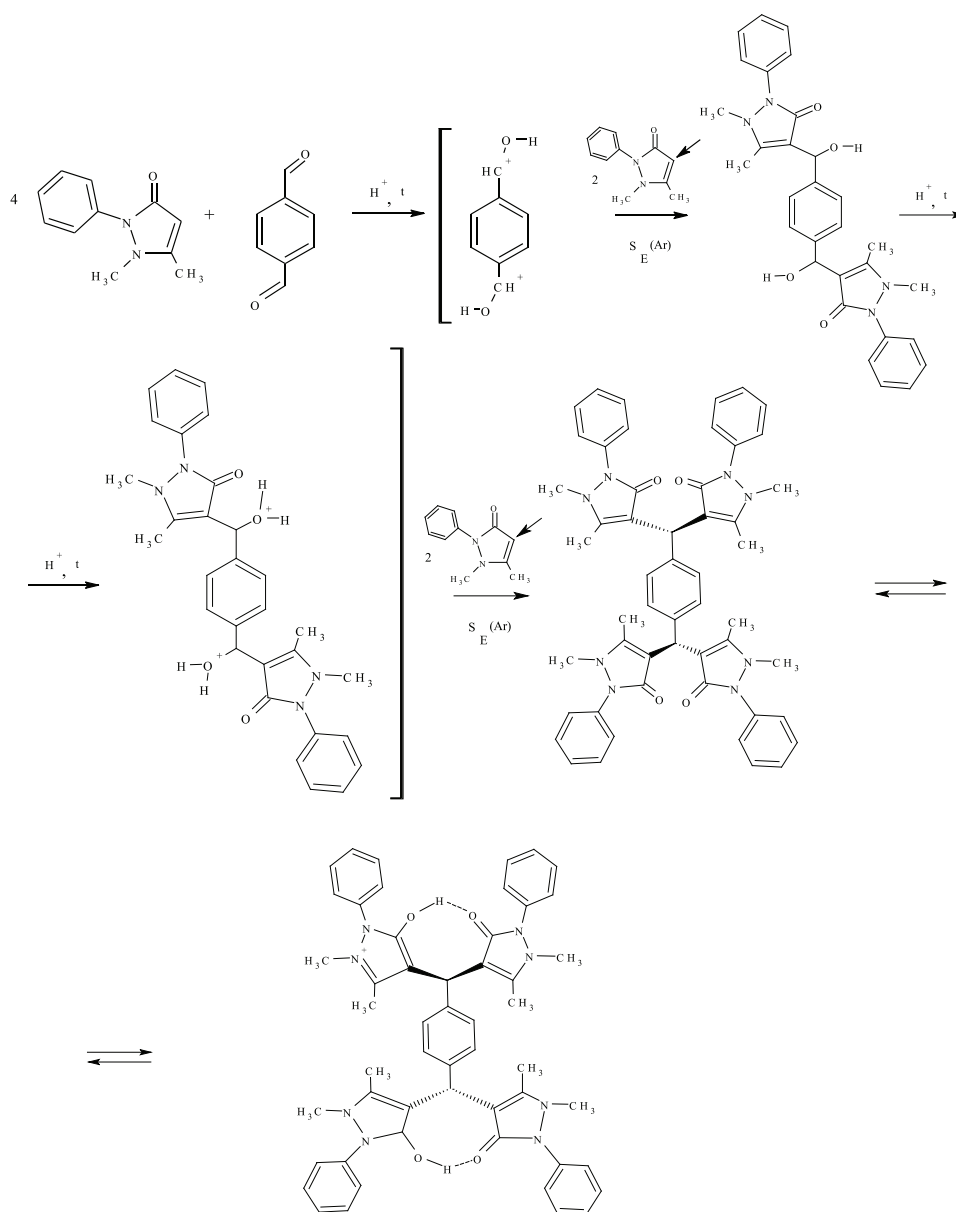
тодами масс-спектрометрии и ЯМР ^1H , ^{13}C -спектроскопии [1]. Диантипирилметан и его производные являются одними из примеров, широко применяемых в аналитической химии комплексообразователей [2].

Так, диантипирилметан и его алифатические производные применяют в роли сорбентов, катализаторов и экстрагентов, в фотометрическом и гравиметрическом анализах [3, 4]. Эти данные позволяют предполагать высокую комплексообразующую способность нового, полученного нами производного – 1,4-фенилен-бис-диантипирилметана. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование возможности взаимодействия

1,4-фенилен-бис-диантипирилметана с катионами d-металлов путем определения стабильности гипотетических комплексов с помощью квантово-химических расчетов.

Материалы и методы исследования

Оптимизацию геометрических параметров комплексов с катионами металлов производили в приближении HF/6-311G, на функциях ограниченного метода Хартри – Фока с открытой оболочкой. Для начала были построены и рассчитаны модели в газовой фазе, а затем с учетом влияния растворителя (этилового спирта), которое учитывали с помощью континуальной модели PCM-C.



Реакция электрофильного замещения в гетероциклическое кольцо антипириналигандами

Результаты исследования и их обсуждение

Первоначальной и самой важной задачей являлось правильное построение молекулы и её оптимизация. Пространственное расположение фрагментов органической молекулы в некоторых случаях может оказывать сильное воздействие на распределение электронной плотности внутри структуры [3–5].

На рис. 1 приведена оптимизированная квантово-химическая модель 1,4-фенилен-*бис*-диантипирилметана, на основании которой далее производили расчет взаимодействия с катионами металлов. Предполагая, что «центральный» цикл не будет оказывать существенного влияния на комплексообразование (из-за размеров самой молекулы), моделирование реакции с металлами осу-

ществляли только при участии электронно-акцепторной части молекулы – диантипирилметанового фрагмента, приведенного на рис. 2 [3, 6].

Для определения реакционного центра органической молекулы методом Хартри – Фока с открытой оболочкой HF/6-311G рассчитали распределение электронной плотности и электростатического потенциала (рис. 3) [6, 7]. Далее, к оптимизированному фрагменту последовательно присоединяли катионы переходных d-металлов. Устойчивость комплексов определяли по разности энергий образования комплексов и исходного фрагмента молекулы. Чем большие значения ΔE соответствуют комплексу с металлом, тем сильнее связывается металл с 1,4-фенилен-*бис*-диантипирилметаном.

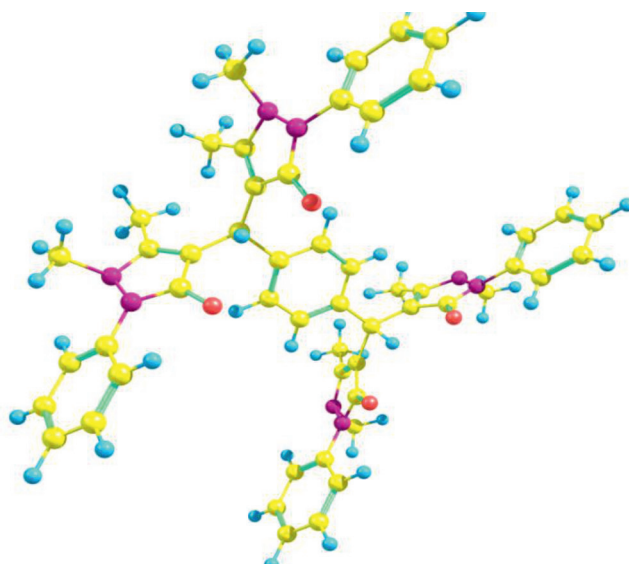


Рис. 1. Геометрическое строение оптимизированной структуры ароматической модификации 1,4-фенилен-*бис*-диантипирилметана

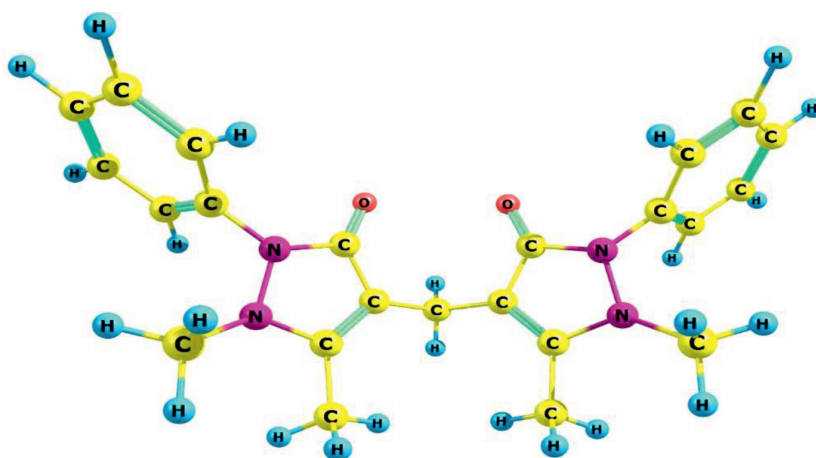


Рис. 2. Геометрическое строение диантипирилметанового фрагмента 1,4-фенилен-*бис*-диантипирилметана

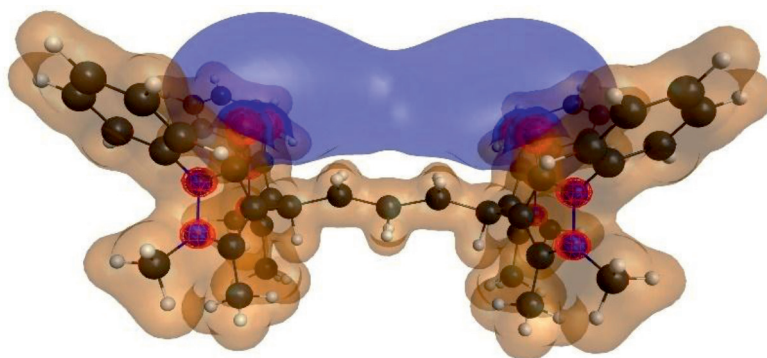


Рис. 3. 3D модель распределения электронной плотности и электростатического потенциала. Синим цветом обозначена локализация отрицательного электростатического потенциала, коричневым – положительного заряда, красной «сеткой» отмечена электронная плотность

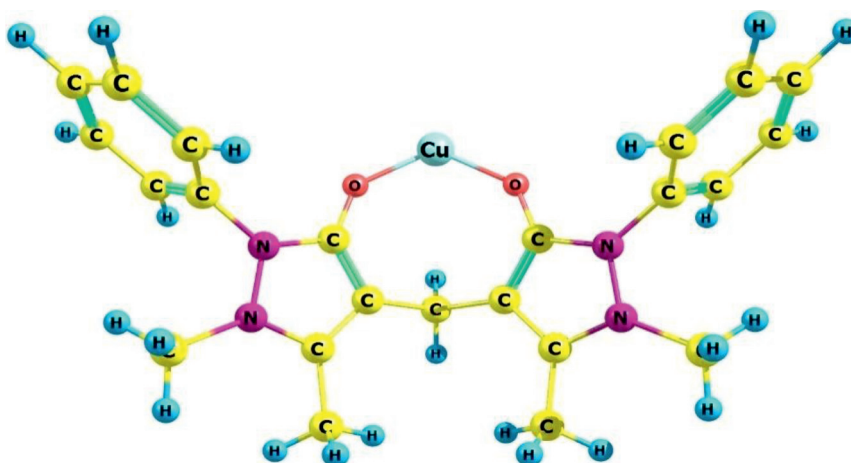


Рис. 4. Геометрическое строение оптимизируемого с металлами фрагмента

Энергии образования комплексов 1,4-фенилен-бис-диантипирилметана с катионами металлов

Металл	Ge Z = 32	Co Z = 27	Ni Z = 28	Zn Z = 30	Cu Z = 29
Ионный радиус, нм	0,073	0,074	0,069	0,074	0,073
E^0 , хартри	-3310,689	-2620,079	-2744,902	-3014,482	-2876,295
ΔE , кДж/моль	-531,891	-595,462	-619,646	-681,167	-716,274

Таким образом, наибольшая электронная плотность сконцентрирована на атомах азота и кислорода, но при этом отрицательный потенциал локализован на кислородных центрах. Следовательно, реакционным центром молекулы при взаимодействии с катионами металлов или электроноакцепторными частицами следует ожидать атомы кислорода. Причем, учитывая локализацию электростатического потенциала, катионы металлов будут устремляться в молекулярное пространство между карбонильными

группами гетероциклов, ориентированных в одной полуплоскости [7, 8]. Что касается азота, то даже при наличии донорных групп и участия в мезомерном эффекте (положительный МФ), реакции присоединения с его участием произойти не могут из-за стерического фактора. Остальная же часть молекулы покрыта положительным электростатическим потенциалом, что определяет возможность хорошего сольватирования молекулами полярных протонных и апротонных растворителей.

Согласно результатам расчета, представленным в таблице, можно сделать вывод, что в целом все значения ΔE для изученных металлов достаточно велики, что определяет высокую вероятность формирования устойчивых комплексов катионов изученных металлов с 1,4-фенилен-бис-диантипирилметаном [9, 10]. Однако, наиболее стабильное соединение с 1,4-фенилен-бис-диантипирилметаном формирует катион Cu^{2+} (рис. 4). Следовательно, из растворов сложного состава с наибольшим коэффициентом распределения должна извлекаться медь. Лиотропный ряд ионов металлов согласно значениям ΔE выглядит следующим образом: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ge}^{4+}$ (в сравнении с р-элементом – германием). Зависимости устойчивости комплексов от ионных радиусов элементов не наблюдается, так как для всех катионов металлов характерно примерно одинаковое расстояние до реакционного центра молекулы [11, 12]. Очевидно, подобное распределение связано с увеличением плотности сольватной оболочки, снижающей жесткость ионов металлов – кислот Льюиса, что, согласно теории жестких и мягких кислот и оснований Льюиса – Пирсона, уменьшает вероятность образования стабильного продукта с кислород-центрированным жестким основанием [11, 13].

Выводы

1. Методом Хартри – Фока с открытой оболочкой HF/6-311G в программе Firefly (ранее известна как PC GAMESS) смоделировано распределение электронной плотности и установлены электронодонорные реакционные центры молекулы 1,4-фенилен-бис-диантипирилметана.

2. Определено, что реакции присоединения с участием атомов азота пиразольных колец маловероятны из-за стерического фактора, и катионы металлов будут устремляться к атомам кислорода в молекулярное пространство между карбонильными группами гетероциклов, ориентированных в одной полуплоскости.

3. Рассчитаны энергии образования комплексов 1,4-фенилен-бис-диантипирилметана с катионами d-металлов, на основании которых составлен ряд устойчивости комплексов ($\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ge}^{4+}$).

Список литературы

1. Строганова Е.А. Синтез и исследование структуры функционального производного 4,4-метиленис(1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-пиразолона) / Е.А. Строганова, В.Е. Улядарова // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2015. – № 10(185). – С. 316–319.

2. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты / под ред. С.И. Гусева. – Пермь: Перм. ун-т, 1974. – 278 с.

3. Дегтев М.И. Физико-химические свойства антипирина и его производных: монография / М.И. Дегтев, Е.Н. Аликина. – Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. – 173 с.

4. Кипер Р.А. Физико-химические свойства веществ: справочник по химии / Р.А. Кипер. – Хабаровск, 2013. – 1016 с.

5. Иванов В.Г. Органическая химия: учеб. пособие для вузов / В.Г. Иванов, В.А. Горденко, О.Н. Гева. – 5-е изд., стер. – М.: Академия, 2009. – 624 с.

6. Справочник по химии: основные понятия, термины, законы, схемы, формулы, справочный материал, графики: учебное пособие / Л.Н. Блинов [и др.]; С.-Петербург. гос. политехн. ун-т. – Москва: Проспект, 2015. – 154 с.

7. Глинка Н.Л. Общая химия: учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2009. – 746 с.

8. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие / В.Г. Цирельсон. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 495 с.

9. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: учебник для бакалавров / В.В. Киреев. – М.: Изд-во Урайт, 2013. – 602 с.

10. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия т. 1 / И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.

11. Pearson R.G., Songstad J. Application of the Principle of Hard and Soft Acids and Bases to Organic Chemistry. JACS. – 1967. – vol.89, no.8. – P. 1827–1836.

12. Кнунянц И.Л. Электронная химическая энциклопедия / И.Л. Кнунянц [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.cnsbh.ru/AKDiL/0048/default.shtm> (дата обращения: 30.01.2018).

13. Pearson R.G. Hard and Soft Acids and Bases. JACS. – 1963. – vol.85, no. 22. – P. 3533–3539.

References

1. Stroganova E.A., Ulyadarova V.E. Sintez i issledovanie struktury funktsionalnogo proizvodnogo 4,4-metilen-bis-(1,2-digidro-1,5-dimetil-2-fenil-3-pirazolona) [Synthesis and research of structure of new functional compound based on 4,4-metilen-bis-(1,2-dihidro-1,5-dimethyl-2-phenil-3-pirazolone)]. Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta, 2015, no. 10, pp. 316–319.

2. Guseva S.I. Diantipirilmethane and its homologues as analytical reagents [Diантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты]. Perm, Permskii universitet, 1974. 278 p.

3. Degtev M.I., Alikina E.N. Fiziko-khimicheskie svoistva antipirina i ego proizvodnykh [Physicochemical Properties of Antipyrine and Its Derivatives]. Perm, Permskii Gosudarstvennyi Universitet, 2009. 173 p.

4. Kiper R.A. Fiziko-khimicheskie svoistva veshchestv [Physicochemical Properties of Substances]. Khabarovsk, 2013. 1016 p.

5. Ivanov V.G., Gordenko V.A., Geva O.N. Organicheskaya khimiia [Organic Chemistry]. Moscow, Akademiia, 2009. 624 p.

6. Blinov L.N. Spravochnik po khimii [Handbook of Chemistry]. Moscow, Prospekt, 2015. 154 p.

7. Glinka N.L. Obshchaia khimiia [General chemistry]. Moscow, KnoRus, 2009. 746 p.

8. Tsirelson V. G. Kvantovaiia khimiia. Molekuly, molekuliarnye sistemy i tverdye tela [Quantum Chemistry. Molecules, molecular systems and solids]. Moscow, BINOM. Laboratoriia znani, 2010. 495 p.

9. Kireev V.V. Vysokomolekuliarnye soedineniia [Highmolecular compounds]. Moscow, Iurait, 2013, 602 p.

10. Knunians I. L. Khimicheskaiia entsiklopediia [Chemical Encyclopedia]. Moscow, Sovetskaia entsiklopediia, 1988, vol. 1. 623 p.

11. Pearson R.G. Songstad J. Application of the Principle of Hard and Soft Acids and Bases to Organic Chemistry. JACS, 1967, vol.89, no.8, pp. 1827–1836.

12. Knunians I.L. Elektronnaia khimicheskaiia entsiklopediia [Electronic Chemical Encyclopedia]. Available at: <http://www.cnsbh.ru/AKDiL/0048/default.shtm> (accessed 30.01.2018).

13. Pearson R.G. Hard and Soft Acids and Bases. JACS, 1963, vol. 85, no. 22, pp. 3533–3539.