

Теоретично изследване на структурата на комплекси на 2-карбоксиамид-индан-1,3-дион с Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{3+}

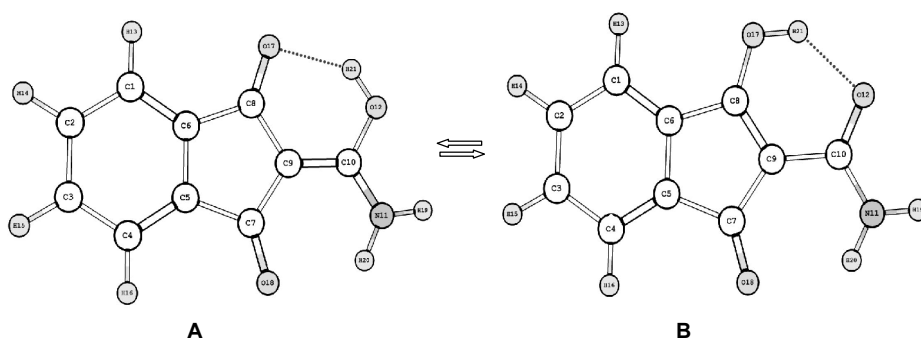
Венелин Енчев, Станислав Недев

*Theoretical investigation on the structure of 2-carboxamide-indane-1,3-dione complexes with Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} u Fe^{3+} : The structure of metal complexes of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} u Fe^{3+} with 2-carboxamide-indane-1,3-dione was investigated in gas phase by means of quantum-chemical calculations at *ab initio* level. It was found that the ferric complex is octahedral, Zn(II) and Co(II) are tetrahedral, Cu(II) has distorted tetrahedral structure and Ni(II) is square.*

Key words: 2-carboxamide-indane-1,3-dione, metal complexes, *ab initio*.

ВЪВЕДЕНИЕ

2-Карбоксиамид-индан-1,3-дио̀на е синтезиран преди 50 години [1], но неговата структура беше изяснена наскоро. Съединението съществува под формата на два тавтомера, **A** и **B** (Фиг. 1), преминаващи много бързо един в друг [2].



Фигура 1

Тавтомерни структури на 2-карбоксиамид-индан-1,3-дион

Бидейки β -дикетон, 2-карбоксиамид-индан-1,3-дио̀на подобно на 2-ацетил-индан-1,3-дио̀на [3-7] би трябвало да образува комплексни съединения с различни метални йони. До сега такива не са описани в литературата.

Целта на настоящата работа е теоретично изследване на структурата на комплекси на 2-карбоксиамид-индан-1,3-дион с Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{3+} като се използват съвременни квантово-химични методи.

ИЗЛОЖЕНИЕ

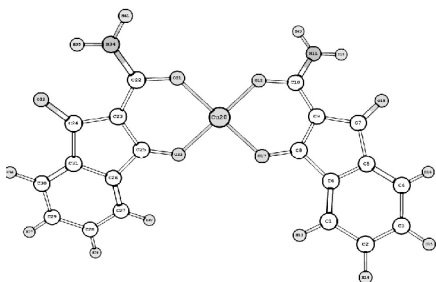
Неемпиричните (*ab initio*) квантово-химични изчисления на структурата на свободния лиганд и неговите комплекси с различни метални йони бяха проведени с неограничения метод на Хартри-Фок (UHF). Изчисленията бяха направени с метода на ефективните скелетни потенциали (ECP) на Stewens-Basch-Krauss-Jasien и съпътстващ базисен набор, ECP-31G. Оптимизацията на структурата беше направена без да се налагат ограничения по симетрия (симетрия C_1).

Всички изчисления са направени с програмния пакет GAMESS [8].

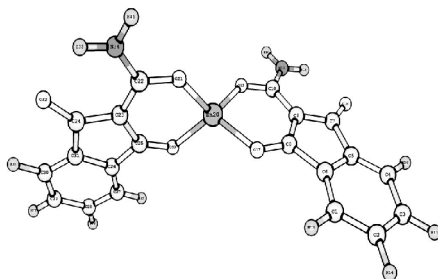
Оптимизираните структури на 2-карбоксиамид-индан-1,3-дион с металните йони Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{3+} са показани на Фиг. 2. Избрани дължини на връзки в молекулите на комплексите и на двете тавтомерни форми, **A** и **B** (Фиг. 1), на свободния лиганд са дадени в Таблица 1. Независимо от това дали се депротонира

тавтомерна форма **A** или **B** и протонът се замести с метален йон, структурата на металният комплекс ще бъде една и съща.

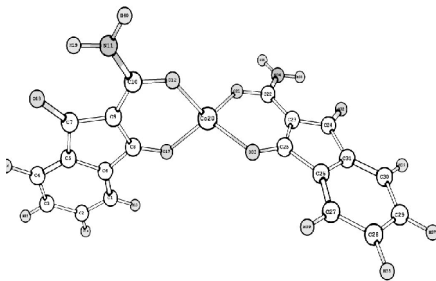
Не се наблюдават съществени разлики в геометрията на свободния лиганд и този в комплекса с изключение на фрагмента, участващ в координирането.



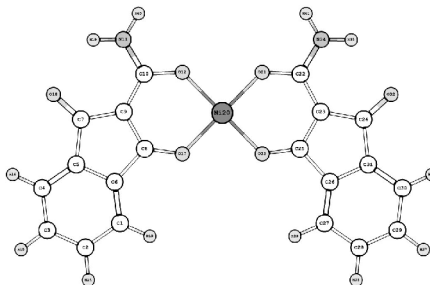
(2-карбоксиямид-индан-1,3 дион)₂Cu



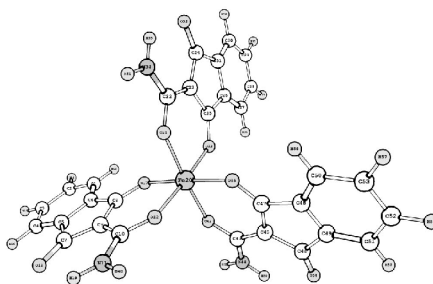
(2-карбоксиямид-индан-1,3 дион)₂Zn



(2-карбоксиямид-индан-1,3 дион)₂Co



(2-карбоксиямид-индан-1,3 дион)₂Ni



(2-карбоксиямид-индан-1,3 дион)₃Fe

Фигура 2

Теоретично определена структура на комплекси на 2-карбоксиямид-индан-1,3-дион с Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{3+} .

Таблица 1

Теоретично изчислени дължини на връзки (Å) в тавтомерните форми, **A** и **B** (Фиг. 1) на 2-карбоксамид-индан-1,3-дион (L) и комплексите му с Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{3+} (Фиг. 2).

Връзка	Тавтомери		Комплекси				
	A	B	(L) ₃ Fe	(L) ₂ Cu	(L) ₂ Zn	(L) ₂ Co	(L) ₂ Ni
C ₁ -C ₂	1.415	1.421	1.418	1.418	1.418	1.419	1.418
C ₂ -C ₃	1.412	1.407	1.409	1.409	1.401	1.409	1.409
C ₃ -C ₄	1.416	1.422	1.419	1.419	1.419	1.419	1.419
C ₄ -C ₅	1.397	1.391	1.394	1.394	1.394	1.394	1.394
C ₅ -C ₆	1.414	1.417	1.414	1.414	1.413	1.412	1.414
C ₁ -C ₆	1.398	1.393	1.395	1.395	1.395	1.395	1.395
C ₆ -C ₈	1.504	1.491	1.500	1.501	1.502	1.501	1.500
C ₈ -O ₁₇	1.251	1.330	1.275	1.278	1.279	1.278	1.276
C ₈ -C ₉	1.458	1.382	1.421	1.422	1.426	1.426	1.419
C ₉ -C ₇	1.463	1.484	1.466	1.467	1.469	1.469	1.466
C ₇ -C ₅	1.510	1.515	1.514	1.514	1.512	1.512	1.515
C ₇ -O ₁₈	1.245	1.236	1.243	1.243	1.243	1.243	1.242
C ₉ -C ₁₀	1.399	1.468	1.436	1.438	1.440	1.441	1.435
C ₁₀ -O ₁₂	1.347	1.267	1.291	1.292	1.295	1.293	1.290
C ₁₀ -N ₁₁	1.339	1.354	1.346	1.347	1.346	1.347	1.346
N ₁₁ -H ₁₉	1.006	1.006	1.010	1.010	1.010	1.010	1.009
N ₁₁ -H ₂₀	1.011	1.009	1.005	1.006	1.006	1.006	1.006
O ₁₂ -H ₂₁	0.979						
O ₁₇ -H ₂₁		0.983					
O ₁₂ -M			2.004	1.953	1.962	1.990	1.909
O ₁₇ -M			2.031	1.971	1.990	2.011	1.916
O ₂₁ -M			2.008	1.953	1.962	1.990	1.909
O ₃₃ -M			2.035	1.971	1.990	2.011	1.916
O ₄₂ -M			2.008				
O ₅₅ -M			2.031				

Като резултат от комплексобразуването при тавтомер **A** се наблюдават следните промени: връзката C₈-C₉ се скъсява, а C₉-C₁₀ се удължава; C₈-O₁₇ става по-дълга, а C₁₀-O₁₂ – по-къса. При тавтомер **B** се наблюдава обратната тенденция.

При комплексобразуването на 2-карбоксамид-индан-1,3-диона с йоните Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{3+} се получават различни структури в зависимост от вида на металния йон. Комплексите на цинка и кобалта имат формата на правилен тетраедър, докато медния комплекс е под формата на деформиран тетраедър. Комплексът с никел има формата на плосък квадрат. Железният комплекс е под формата на правилен октаедър.

От данните показани в Табл. 1 е видно, че разстоянията O₁₂-M и O₁₇-M зависят от радиуса на металния йон, участващ в изграждането на комплексите. Дължините на връзките метал-кислород нарастват в реда Ni, Cu, Zn, Co, Fe.

В работата на Ахмедова и съавт. [6] са дадени кристалографски данни за структурата на комплекса на Fe^{3+} с 2-ацетил-индан-1,3-дион. Експериментално определените дължини на връзки Fe-O в октаедричния комплекс са 2.022 и 1.990 Å. Сравнението на теоретично определените дължини на връзки Fe-O, показани в Таблица 1, и посочените по-горе кристалографски данни показва много добро съответствие между теоретично определените и експериментално намерените стойности. Експериментално е установено, че в комплекса на Co^{2+} с 2-ацетил-индан-

1,3-дион, имащ структура на слабо деформиран октаедър, кислородните атоми от лиганда са разположени в екваториалната равнина около металния център, на разстояние средно 2.054(5) Å [7]. Тези данни също са в много добро съответствие с теоретичните намерените стойности за комплекса на Co^{2+} с 2-карбоксамид-индан-1,3-дион. Това показва надеждността на използвания от нас теоретичен метод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретично е изследвана структурата на комплекси на 2-карбоксамид-индан-1,3-дион с йоните на Cu, Zn, Co, Ni и Fe. Комплексът с никел има структура на плосък квадрат. Комплексите на Cu, Zn и Co са тетраедрични, като този на медта е деформиран тетраедър. Комплексът с желязо е под формата на правилен октаедър.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Horton, R.L., K.C. Murdock. J. Org. Chem., 1960, 25, 938.
- [2] Enchev, V., I. Abrahams, S. Angelova, G. Ivanova. J. Mol. Struct. THEOCHEM, 2005, 719, 169.
- [3] Zacharova-Kalavska, D., A. Perjessy, I. Zelensky. Coll. Czech. Commun. 1970, 35, 225.
- [4] Усова, Т.Л., О.А. Осипов, Л.С. Минкина, В.Г. Залетов. Коорд. Химия, 1983, 9, 879.
- [5] Enchev, V., A. Ahmedova, G. Ivanova, I. Wawer, N. Stoyanov, M. Mitewa, J. Mol. Struct., 2001, 595, 67.
- [6] Ahmedova, A., V. Rusanov, A. Hazell, J.A. Wolny, G. Gochev, A.X. Trautwein, M. Mitewa. Inorg. Chim. Acta, 2006, 359, 3123.
- [7] Ahmedova, A., O. Cador, L. Sorace, S. Ciattini, D. Gatteschi, M. Mitewa. J. Coord. Chem., 2008, 61, 3879.
- [8] Schmidt, M., K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Ngugen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. J. Comput. Chem., 1993, 14, 1347.

За контакти:

ст.н.с. дхн Венелин Енчев, Институт по органична химия, Българска Академия на Науките, тел.: 02-9606197, e-mail: venelin@orgchm.bas.bg
докт. Станислав Недев, Институт по органична химия, Българска Академия на Науките, тел.: 02-9606197, e-mail: s.nedev@orgchm.bas.bg

Докладът е рецензиран.