

УДК 541.54

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ *транс*- И *цис*-ИЗОМЕРОВ *бис*-ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II) И Pt(II) НА ОСНОВЕ (N,O(S,Se))-БИДЕНТАТНЫХ АЗОМЕТИНОВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2024 г. Н. Н. Харабаев¹, *, Д. В. Стегленко¹, В. И. Минкин¹

¹НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,

Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: nkharabaev@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2024 г.

После доработки 01.08.2024 г.

Принята к публикации 01.08.2024 г.

Методом теории функционала плотности рассчитаны молекулярные структуры и относительные энергии *транс*- и *цис*-изомеров *бис*-хелатных комплексов салицилаль-, тиосалицилаль- и селеносалицилальдииминатов Pd(II) и Pt(II). В рамках модели постадийного образования бислигандных металлокомплексов ML_2 ($M^{++} + (L)^- \rightarrow (ML)^+$, $(ML)^+ + (L)^- \rightarrow ML_2$) изучена роль кинетического фактора при формировании *транс*- или *цис*-изомеров комплексов PdL_2 и PtL_2 . Показано, что конкуренция *транс*- и *цис*-изомеров бисхелатных азометиновых комплексов PdL_2 и PtL_2 с координационными узлами MN_2O_2 , MN_2S_2 , MN_2Se_2 определяется не только энергетической предпочтительностью одной из возможных конфигураций, но и активационными барьерами реакций изомеризации продуктов, образующихся на первой стадии взаимодействия исходных реагентов.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, *бис*-хелатные комплексы палладия и платины, стереоизомеризация, салицилаль-, тиосалицилаль- и селеносалицилальдиимины

DOI: 10.31857/S0132344X24110059, **EDN:** LMQIXM

Молекулярное строение, спектральные и другие физико-химические свойства (магнитные, фотофизические, каталитические) тетракоординированных *бис*-хелатных комплексов переходных d^8 (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+})-металлов с (N, O)-, (N, S)- и (N, Se)-бидентатными азометиновыми лигандами определяются электронной конфигурацией центрального атома металла, природой донорных атомов (составом координационного узла MN_2X_2 ($X = O, S, Se$)) и структурными особенностями лигандов [1–3]. Ранее [1] для *бис*-хелатных комплексов Ni(II) с (N, O)-, (N, S)- и (N, Se)-бидентатными азометиновыми лигандами экспериментально зафиксирована закономерность в формировании их структуры: *транс*-строение комплексов NiL_2 с координационным узлом NiN_2O_2 и *цис*-строение комплексов с координационным узлом NiN_2S_2 и NiN_2Se_2 . Эта закономерность была теоретически интерпретирована на основе учета термодинамического [4, 5] в сочетании с кинетическим [6] фактором формирования *бис*-хелатных комплексов этого

типа. Аналогичная схема построена в настоящей работе для процессов конкуренции формирования *транс*- и *цис*-изомеров тетракоординированных *бис*-хелатных комплексов PdL_2 и PtL_2 на основе салицилаль-, тиосалицилаль- и селеносалицилальдииминатов **Ia** ($X = O$), **Ib** ($X = S$) и **Ic** ($X = Se$) соответственно (схема 1).

Экспериментально установлено, что для комплексов PdL_2 и PtL_2 с координационными узлами PdN_2O_2 [7–10] и PtN_2O_2 [11–14] характерно *транс*-строение, в то время как для аналогичных комплексов Pd(II) и Pt(II) с (N, S)- и (N, Se)-бидентатными азометиновыми лигандами реализуются *цис*-структуры координационных узлов PdN_2S_2 [15–18], PdN_2Se_2 [19], PtN_2S_2 [15, 20] и PtN_2Se_2 [19]). Роль термодинамического фактора в реализации данного стереоэффекта определена в настоящей работе с помощью квантово-химических расчетов относительной устойчивости конкурирующих *транс*- и *цис*-изомеров *бис*-хелатных комплексов Pd(II) и Pt(II) с салицилаль-,

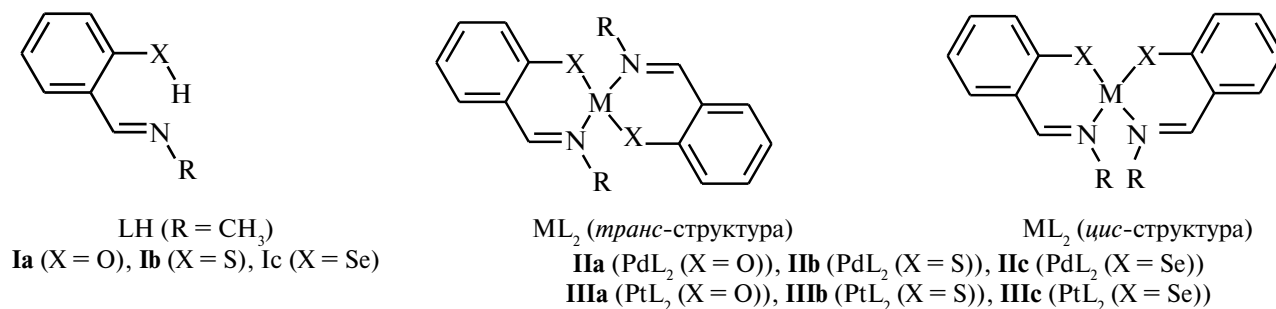
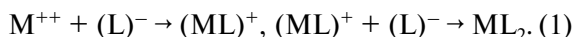


Схема 1.

тиосалицилаль- и селеносалицилаль-диминовыми лигандами L (Ia, Ib и Ic соответственно), а поиск кинетически наиболее доступного (возможно, промежуточного) в ходе реакции комплексообразования стереоизомера осуществлен с помощью предложенной ранее [21–23] постадийной модели механизма реакции образования бисхелатных металлокомплексов ML_2 (1):



Основной в определении наиболее вероятно в процессе комплексообразования изомера является вторая стадия этой реакции, т.е. стадия связывания катионом $(\text{ML})^+$ аниона второго лиганда $(\text{L})^-$. Как было отмечено [6], кинетически наиболее доступный изомер комплекса ML_2 может быть принят в качестве предпочтительного изомера, если он представляет также энергетически наиболее выгодную конфигурацию. В противном случае, этот изомер рассматривается только как исходный для возможных последующих реакций изомеризации, направленных в сторону более устойчивых изомерных структур.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проведены методом теории функционала плотности (DFT) [24] по программе Gaussian09 [25]. Учитывая известную зависимость результатов DFT-расчетов от типа использованного функционала [26–28], вычисления проведены с использованием трех вариантов гибридных функционалов: B3LYP [29, 30], PBE0 [31] и TPSSH [32] в сочетании с базисом SDD. В расчетах планарных *транс*- и *цис*-изомеров комплексов Pd(II) и Pt(II) учтено их низкоспиновое (синглетное) состояние. Локализация и анализ стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) проведены путем полной оптимизации геометрии молекул *транс*- и *цис*-изомеров комплексов Pd(II) и Pt(II) в сопровождении с расчетом колебательных спектров для основных

и переходных (в реакции *цис-транс*-изомеризации) состояний комплексов. Графические изображения молекулярных структур построены по программе ChemCraft [33].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам DFT-расчетов (табл. 1, 2) молекулярные структуры *транс*-изомеров O-содержащих комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O) на основе салицилальдиминов Ia имеют планарное строение, а *цис*-изомеры конформацию “ступенька”. В случае S, Se-содержащих комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = S, Se) на основе тиосалицилаль- и селеносалицилальдиминов Ib и Ic, соответственно, *транс*-изомеры имеют конформацию “зонтик”, а *цис*-изомеры — конформацию “ступенька”.

В табл. 1 приведены рассчитанные методом DFT/B3LYP/SDD геометрические параметры (длины координационных связей и углы между ними) координационных узлов PdN_2X_2 и PtN_2X_2 в *транс*- и *цис*-изомерах комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O, S, Se).

На основе DFT-расчетов (с использованием функционалов B3LYP, PBE0 и TPSSH) относительной энергии конкурирующих *транс*- и *цис*-изомеров бис-хелатных комплексов Pd(II) и Pt(II) с салицилаль-, тиосалицилаль- и селеносалицилальдиминовыми лигандами Ia, Ib и Ic, соответственно, установлено, что энергетически более выгодными являются *транс*-изомеры (табл. 2), что отражает действие термодинамического фактора при их формировании. Причем только для O-содержащих комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O) наблюдается существенное (в пользу *транс*-изомеров) различие между величинами полной энергии конкурирующих *транс*- и *цис*-изомеров (табл. 2).

Поиск кинетически наиболее доступного в ходе реакции образования *транс*- или *цис*-изомеров комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O, S, Se) осуществлен с помощью квантовохимического

моделирования второй стадии реакции (1), а именно стадии $(ML)^+ + (L)^- \rightarrow ML_2$. В использованной модели стартовое расстояние между атомом палладия (платины) катиона $(ML)^+$ и донорными атомами N и X (O, S, Se) аниона второго лиганда $(L)^-$ принято по 4 Å соответственно. В качестве стартового, выбрано взаимно-ортогональное расположение плоскостей катиона $(ML)^+$ и “клешни” аниона второго лиганда $(L)^-$.

DFT-Моделирование реакции $(ML)^+ + (L)^- \rightarrow ML_2$ позволило установить, что в случае O-содержащих комплексов Pd(II) и Pt(II) с салицилальдииминовыми лигандами (Ia, X = O) кинетически наиболее доступным является *транс*-изомер (схема 2).

На схеме 2 представлены рассчитанные методом DFT/B3LYP/SDD молекулярные структуры катиона $(PdL(X = O))^+$, аниона второго лиганда $(L(X = O))^-$ и продукта реакции

комплексобразования — *транс*-изомера комплекса PdL_2 (X = O). Изображение кинетической модели второй стадии реакции (1) для комплекса PtL_2 (X = O) визуально, практически, совпадает с ее изображением для комплекса PdL_2 (X = O), приведенном на схеме 2.

С учетом того, что кинетически наиболее доступный при образовании комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O) *транс*-изомер (схема 2), как продукт модельной реакции (1), является также энергетически существенно более выгодным по отношению к конкурирующему *цис*-изомеру (табл. 2), он может быть принят в качестве предпочтительного изомера. Важно отметить, что теоретически обоснованная закономерность формирования *транс*-структуры координационного узла PdN_2O_2 или PtN_2O в комплексах PdL_2 и PtL_2 на основе (N, O)-бидентатных азометинов хелатного типа подтверждается результатами

Таблица 1. Геометрические параметры координационных узлов PdN_2X_2 и PtN_2X_2 в рассчитанных методом DFT/B3LYP/SDD молекулярных структурах *транс*- и *цис*-изомеров комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O, S, Se)

Сtereoизомеры комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O, S, Se)	$r(M-X)$, Å	$r(M-N)$, Å	$\angle NMX$, град	$\angle XMX$, град	$\angle NMN$, град
PdL_2 (X = O), <i>транс</i> -плоскость	2.013	2.044	91.8	180.0	180.0
PdL_2 (X = O), <i>цис</i> -ступенька	2.019	2.042	89.4	86.0	96.3
PdL_2 (X = S), <i>транс</i> -зонтик	2.409	2.060	88.7	173.9	177.3
PdL_2 (X = S), <i>цис</i> -ступенька	2.363	2.087	89.4	87.4	94.6
PdL_2 (X = Se), <i>транс</i> -зонтик	2.512	2.059	88.1	171.2	177.0
PdL_2 (X = Se), <i>цис</i> -ступенька	2.450	2.105	89.3	87.7	94.4
PtL_2 (X = O), <i>транс</i> -плоскость	2.030	2.042	92.2	180.0	180.0
PtL_2 (X = O), <i>цис</i> -ступенька	2.034	2.038	89.7	84.8	96.6
PtL_2 (X = S), <i>транс</i> -зонтик	2.427	2.057	89.0	175.3	177.9
PtL_2 (X = S), <i>цис</i> -ступенька	2.383	2.077	89.5	87.6	94.0
PtL_2 (X = Se), <i>транс</i> -зонтик	2.528	2.056	88.2	172.5	177.7
PtL_2 (X = Se), <i>цис</i> -ступенька	2.470	2.093	89.5	88.1	93.5

Таблица 2. Рассчитанные методом DFT/B3LYP, PBE0, TPSSh/SDD относительные энергии без учета (ΔE , ккал/моль) и с учетом нулевых колебаний (ΔE_{ZPE} , ккал/моль) *транс*- и *цис*-изомеров комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O, S, Se).

Изомеры комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O, S, Se)	DFT/B3LYP		DFT/PBE0		DFT/TPSSh	
	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}
PdL_2 (X = O), <i>транс</i> -плоскость	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PdL_2 (X = O), <i>цис</i> -ступенька	16.8	16.2	16.9	16.3	16.1	15.4
PdL_2 (X = S), <i>транс</i> -зонтик	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PdL_2 (X = S), <i>цис</i> -ступенька	3.9	3.5	3.9	3.6	3.8	3.4
PdL_2 (X = Se), <i>транс</i> -зонтик	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
PdL_2 (X = Se), <i>цис</i> -ступенька	0.5	0.2	0.3	0.0	0.1	0.0
PtL_2 (X = O), <i>транс</i> -плоскость	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PtL_2 (X = O), <i>цис</i> -ступенька	16.9	16.3	17.0	16.3	16.2	15.5
PtL_2 (X = S), <i>транс</i> -зонтик	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PtL_2 (X = S), <i>цис</i> -ступенька	5.0	4.6	4.9	4.6	4.7	4.3
PtL_2 (X = Se), <i>транс</i> -зонтик	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PtL_2 (X = Se), <i>цис</i> -ступенька	2.2	1.8	1.9	1.6	1.6	1.3

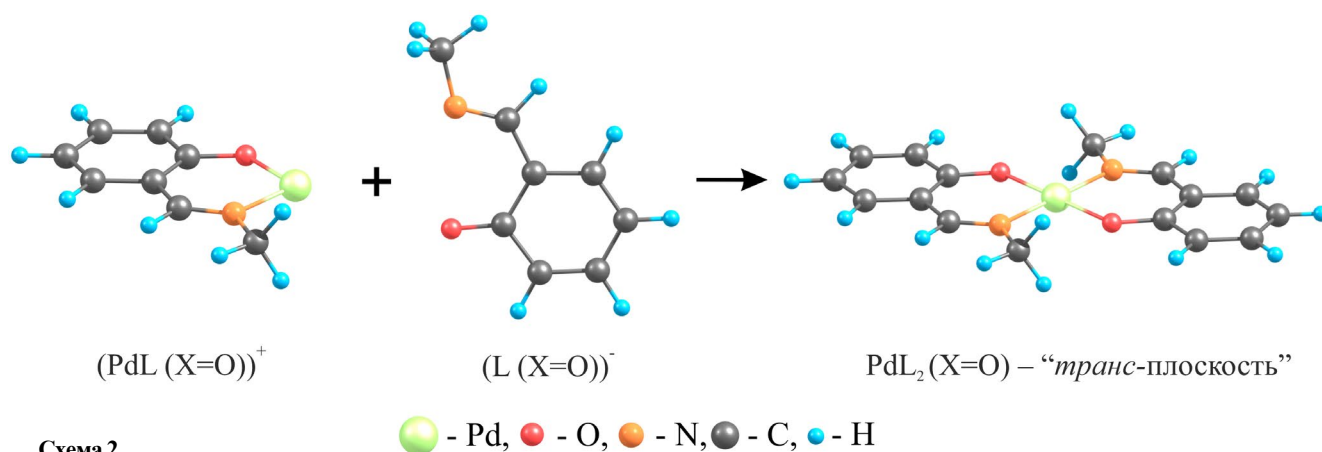


Схема 2.

экспериментальных (РСА) исследований [7–14] реальных структур, близких к обсуждаемым в настоящей работе модельным соединениям.

Аналогичное квантовохимическое DFT-моделирование реакции $(\text{ML})^+ + (\text{L})^- \rightarrow \text{ML}_2$ в случае S- и Se-содержащих комплексов PdL_2 и PtL_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) на основе тиосалицилаль- и селеносалицилальдииминов позволило установить, что кинетически наиболее доступным в этом случае является *цис*-изомер в конформации “ступенька” (схема 3).

На схеме 3 представлены рассчитанные методом DFT/B3LYP/SDD молекулярные структуры катиона $(\text{PdL}(\text{X}=\text{S}))^+$, аниона второго лиганда $(\text{L}(\text{X}=\text{S}))^-$ и продукта реакции комплексообразования — *цис*-изомера комплекса $\text{PdL}_2(\text{X}=\text{S})$. Для комплексов $\text{PdL}_2(\text{X}=\text{Se})$ и $\text{PtL}_2(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ изображение кинетической модели второй стадии реакции (1) визуальное практически совпадает с изображением, приведенным на схеме 3.

Природа реализации *цис*-структуры координационного узла MN_2X_2 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$), в отличие от *транс*-структуры координационного узла MN_2X_2 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}; \text{X} = \text{O}$) в процессе формирования *бис*-хелатных комплексов PdL_2

и PtL_2 , аналогична подробно рассмотренной ранее [6] на примере *бис*-хелатных азометиновых комплексов NiL_2 , т.е. комплексов с тем же составом ближайшего окружения центрального атома металла (MN_2O_2 , MN_2S_2 , MN_2Se_2) и с той же его электронной конфигурацией $d^8(\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+})$. Важно отметить, что в случае комплексов PdL_2 и $\text{PtL}_2(\text{X}=\text{O})$ с квазипланарным строением металлоциклов реализация *цис*-структуры стерически затруднена из-за межлигандных взаимодействий заместителей R при атомах азота (схема 2). В случае же комплексов PdL_2 и $\text{PtL}_2(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ *цис*-структура стерически доступна, благодаря значительным (около 40°) перегибам металлоциклов по линии атомов S–N или Se–N, разводящим в пространстве заместители R при атомах азота двух лигандов (схема 3). Как было отмечено ранее [34], эти перегибы металлоциклов обусловлены малыми валентными (внутрициклическими) углами, характерными для атомов серы и селена (104° и 99° соответственно, в рассчитанных комплексах) в отличие от аналогичных углов для атомов кислорода (125°).

Согласно DFT-расчетам, *цис*-изомер S- и Se-содержащих комплексов PdL_2 и $\text{PtL}_2(\text{X}=\text{S},$

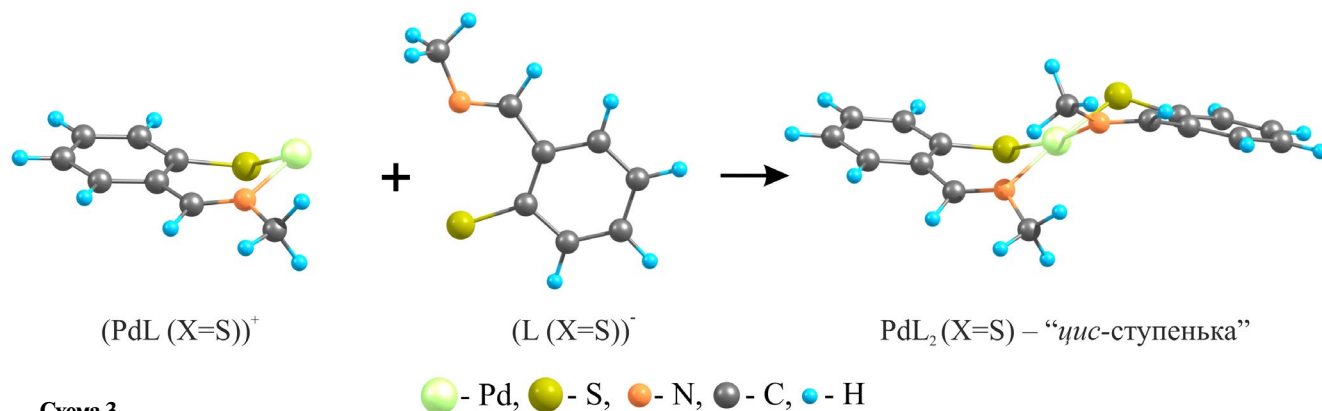


Схема 3.

Se) на основе тиосалицилаль- и селеносалицилальдииминов, установленный как кинетически наиболее доступный при их образовании (схема 3), не является энергетически более выгодным по отношению к конкурирующему *транс*-изомеру (табл. 2). С учетом того, что устойчивость кинетически наиболее доступного *цис*-изомера зависит от величины барьера возможной последующей реакции *цис-транс*-изомеризации в сторону энергетически более выгодного *транс*-изомера, проведено моделирование этой реакции и оценена величина ее барьера. При построении квантовохимической модели механизма реакции *цис-транс*-изомеризации (от кинетически наиболее доступного *цис*-изомера в сторону энергетически более выгодного

транс-изомера) использована в качестве координаты реакции величина θ диэдрального угла между плоскостями треугольных фрагментов NMX ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) двух металлоциклов в комплексах PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$).

DFT-моделирование реакции *цис-транс*-изомеризации в комплексах PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) показало, что структура переходных состояний (ПС) является псевдотетраэдрической (схема 4, табл. 3) со взаимноортогональным расположением плоскостей металлоциклов ($\theta = 83^\circ - 89^\circ$ в исследованных комплексах), а величина барьера δ в этой реакции (табл. 4) превышает 35 ккал/моль в комплексах PdL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) и 40 ккал/моль в комплексах PtL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$).

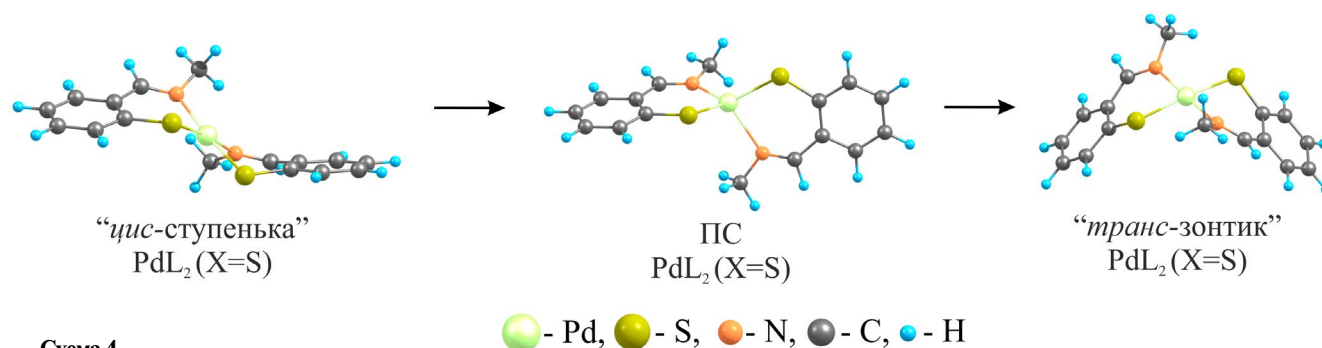


Схема 4.

Таблица 3. Рассчитанные методом DFT/B3LYP/SDD геометрические параметры координационных узлов PdN_2X_2 и PtN_2X_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) в переходных состояниях (ПС) реакции *цис-транс*-изомеризации в комплексах PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$)*

ПС в комплексах PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$)	$r(\text{M}-\text{X})$, Å	$r(\text{M}-\text{N})$, Å	$\angle \text{NMX}$, град	$\angle \text{XMX}$, град	$\angle \text{NMN}$, (град)
ПС (PdL_2 ($X = \text{S}$))	2.342 2.449	2.010 2.403	93.1 84.5	112.2	130.5
ПС (PdL_2 ($X = \text{Se}$))	2.427 2.522	2.017 2.394	93.9 86.5	112.4	131.8
ПС (PtL_2 ($X = \text{S}$))	2.353 2.384	2.017 2.798	94.4 75.4	103.5	133.1
ПС (PtL_2 ($X = \text{Se}$))	2.431 2.464	2.029 2.782	93.6 77.0	104.3	133.5

*Двойные значения геометрических параметров металлоциклов ($r(\text{M}-\text{X})$, $r(\text{M}-\text{N})$, $\angle \text{NMX}$) отражают неэквивалентность их строения в ПС реакции *цис-транс*-изомеризации.

Таблица 4. Рассчитанные методом DFT/B3LYP, PBE0, TPSSh/SDD величины барьера δ (ккал/моль) реакции *цис-транс*-изомеризации в комплексах PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$)

Комплексы PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$)	Величина барьера δ (ккал/моль)		
	DFT/B3LYP	DFT/PBE0	DFT/TPSSh
PdL_2 ($X = \text{S}$)	37.8	41.6	39.2
PdL_2 ($X = \text{Se}$)	36.7	39.8	37.3
PtL_2 ($X = \text{S}$)	46.0	50.7	49.2
PtL_2 ($X = \text{Se}$)	42.6	47.0	44.5

На схеме 4 представлена рассчитанная методом DFT/B3LYP/SDD структура ПС реакции изомеризации “*цис*-ступенька → *транс*-зонтик” в комплексе PdL_2 ($X = \text{S}$).

Полученные результаты DFT-моделирования реакции *цис-транс*-изомеризации в комплексах PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) показали их высокобарьерность (табл. 4), что позволяет заключить о предпочтительности именно исходного в этих реакциях (кинетически наиболее доступного в процессе комплексообразования) *цис*-изомера, как продукта модельной реакции $(\text{ML})^+ + (\text{L})^- \rightarrow \text{ML}_2$. Важно заметить, что теоретически обоснованная закономерность формирования *цис*-структуры координационного узла PdN_2S_2 или PtN_2Se_2 в комплексах PdL_2 и PtL_2 с (N, S)- и (N, Se)-бидентатными азометиновыми лигандами хелатного типа подтверждается результатами экспериментальных (РСА) исследований [15–20] реальных структур комплексов $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Pt}(\text{II})$, близких к обсуждаемым в настоящей работе модельным соединениям.

Таким образом, квантовохимическое исследование закономерности *транс*- или *цис*-строения изомеров комплексов PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) на основе салицилаль-, тиосалицилаль- и селеносалицилальдииминов показало, что наиболее предпочтительный стереоизомер соответствует продукту модельной реакции постадийного образования бислигандных металлокомплексов ML_2 ($\text{M}^{++} + (\text{L})^- \rightarrow (\text{ML})^+$, $(\text{ML})^+ + (\text{L})^- \rightarrow \text{ML}_2$). Моделирование этой реакции позволило воспроизвести и теоретически интерпретировать экспериментально наблюдаемые закономерности реализации *цис*-структуры координационных узлов PdN_2S_2 , PdN_2Se_2 и PtN_2S_2 , PtN_2Se_2 , в отличие от *транс*-структуры координационных узлов PdN_2O_2 и PtN_2O_2 в соответствующих *бис*-хелатных азометиновых комплексах PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$).

Следовательно, формирование *транс*- или *цис*-структуры координационных узлов PdN_2X_2 и PtN_2X_2 ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) в *бис*-хелатных азометиновых комплексах $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Pt}(\text{II})$ определяется не только термодинамикой (энергетической предпочтительностью одной из возможных конфигураций), но также и кинетикой (величинами активационных барьеров реакции изомеризации образующихся на начальной стадии первичных продуктов взаимодействия исходных компонентов).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I. // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 126. № 1. P. 1.
2. Bourget-Merle L., Lappert M.F., Severn J.R. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 3031.
3. Garnovskii A.D., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A., Kharisov B.I. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. № 2. P. 151.
4. Kharabaev N.N., Starikov A.G., Minkin V.I. // Dokl. Chem. 2014. V. 458. P. 181.
5. Kharabayev N.N., Starikov A.G., Minkin V.I. // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. № 3. P. 431.
6. Kharabayev N.N., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 12. P. 765.
<https://doi.org/10.1134/S1070328422700117>
7. Faghih Z., Neshat A., Wojtczak A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 471. P. 404.
8. Tshabalala T., Ojwach S. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 873. P. 35.
9. Firinci R., Firinci E., Basbulbul G. et al. // Transition Met. Chem. 2019. V. 44. P. 391.
10. Sarto L.E., Badaro W.P.D., de Gois E.P. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1204. P. 127549.
11. Komiya N., Okada M., Fukumoto K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 6493.
12. Patterson A.E., Miller J.J., Miles B.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 415. P. 88.
13. Hashimoto T., Fukumoto K., Le N.H.-T. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 19257.
14. Iwata S., Takahashi H., Ihara A. et al. // Transition Met. Chem. 2018. V. 43. P. 115.
15. Martin E.M., Bereman R.D., Reibenspies J. // Inorg. Chim. Acta. 1992. V. 191. P. 171.
16. Antsyshkina A.S., Porai-Koshits M.A., Vasil'chenko I.S. et al. // Proc. Nat. Acad. Sci. USSR. 1993. V. 330. P. 54.
17. Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. m 1059.
18. Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I., et al. // Polyhedron. 2012. V. 38. P. 15.
19. Al-Jibori S.A., Dayaaf N.A., Mohammed M.Y., et al. // J. Chem. Cryst. 2013. V. 43. P. 365.
20. Dutta P.K., Panda S., Zade S.S. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 411. P. 83.
21. Харабаев Н.Н., Коган В.А., Осипов О.А. // Журн. структ. хим. 1979. Т. 20. № 1. С. 133.

22. Kharabayev N. N. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. Vol. 43. № 12. P. 807.
<https://doi.org/10.1134/S107032841712003X>
23. Kharabayev N.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 8. P. 573.
<https://doi.org/10.1134/S1070328419080050>
24. Parr R., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. New York: Oxford University Press, 1989. 333 p.
25. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09. Revision D.01. Wallingford CT, Gaussian, Inc., 2013.
26. Sousa S.F., Fernandes P.A., Ramos M.J. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 42. P. 10439.
27. Burke K., Wagner L.O. // Int. J. Quantum Chem. 2013. V. 113. № 2. P. 96.
28. Tsipis A.C. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 272. P. 1.
29. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
30. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
31. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
32. Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 146401.
33. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft. Version 1.6. <http://www.chemcraftprog.com>
34. Харабаев Н. Н. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 5. С. 579.

Mechanism of the Formation of *trans*- and *cis*-Isomers of the *bis*(chelate) Pd(II) and Pt(II) Complexes Based on (N,O(S, Se))-Bidentate Azomethines. A Quantum-Chemical Study

N. N. Kharabayev^{a, *}, D. V. Steglenko^a, and V. I. Minkin^a

^aResearch Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

*e-mail: nkharabaev@mail.ru

The molecular structures and relative energies of *trans*- and *cis*-isomers of bis(chelate) complexes of Pd(II) and Pt(II) salicylal-, thiosalicylal-, and selenosalicylalaldimines are calculated using the density functional theory. The role of the kinetic factor in the formation of the *trans*- and *cis*-isomers of the PdL₂ and PtL₂ complexes is studied in the framework of the model of the step-by-step formation of the bis(ligand) metal complexes ML₂ (M⁺⁺ + (L)⁻ → (ML)⁺, (ML)⁺ + (L)⁻ → ML₂). The competition of the *trans*- and *cis*-isomers of the PdL₂ and PtL₂ bis(chelate) azomethine complexes with the coordination nodes MN₂O₂, MN₂S₂, and MN₂Se₂ is shown to be determined by both the energy preference of one of possible configurations and activation barriers of the isomerization of the products formed in the first step of the interaction of the initial reagents.

Keywords: quantum-chemical simulation, palladium and platinum bis(chelate) complexes, stereoisomerization, salicylalaldimine, thiosalicylalaldimine, selenosalicylalaldimine

REFERENCES

1. Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I. // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 126. № 1. P. 1.
2. Bourget-Merle L., Lappert M.F., Severn J.R. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 3031.
3. Garnovskii A.D., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A., Kharisov B.I. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. № 2. P. 151.
4. Kharabaev N.N., Starikov A.G., Minkin V.I. // Dokl. Chem. 2014. V. 458. P. 181.
5. Kharabayev N.N., Starikov A.G., Minkin V.I. // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. № 3. P. 431.
6. Kharabayev N.N., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 12. P. 765.
<https://doi.org/10.1134/S1070328422700117>
7. Faghih Z., Neshat A., Wojtczak A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 471. P. 404.
8. Tshabalala T., Ojwach S. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 873. P. 35.
9. Firinci R., Firinci E., Basbulbul G. et al. // Transition Met. Chem. 2019. V. 44. P. 391.
10. Sarto L.E., Badaro W.P.D., de Gois E.P. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1204. P. 127549.
11. Komiya N., Okada M., Fukumoto K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 6493.
12. Patterson A.E., Miller J.J., Miles B.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 415. P. 88.
13. Hashimoto T., Fukumoto K., Le N.H.-T. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 19257.
14. Iwata S., Takahashi H., Ihara A. et al. // Transition Met. Chem. 2018. V. 43. P. 115.

15. *Martin E.M., Bereman R.D., Reibenspies J.* // Inorg. Chim. Acta. 1992. V.191. P. 171.
16. *Antsyshkina A.S., Porai-Koshits M.A., Vasil'chenko I.S. et al.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USSR. 1993. V. 330. P. 54.
17. *Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I.* // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. m 1059.
18. *Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I., et al.* // Polyhedron. 2012. V. 38. P. 15.
19. *Al-Jibori S.A., Dayaaf N.A., Mohammed M.Y., et al.* // J. Chem. Cryst. 2013. V.43. P. 365.
20. *Dutta P.K., Panda S., Zade S.S.* // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 411. P. 83.
21. *Kharabaev N.N., Kogan V.A., Osipov O.A.* // Zh. Strukt. Khim. 1979. V. 20. № 1. P. 133.
22. *Kharabayev N.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. Vol. 43. № 12. P. 807.
<https://doi.org/10.1134/S107032841712003X>
23. *Kharabayev N.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 8. P. 573.
<https://doi.org/10.1134/S1070328419080050>
24. *Parr R., Yang W.* Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. New York: Oxford University Press, 1989. 333 p.
25. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09. Revision D.01. Wallingford CT, Gaussian, Inc., 2013.
26. *Sousa S.F., Fernandes P.A., Ramos M.J.* //J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 42. P. 10439.
27. *Burke K., Wagner L.O.* // Int. J. Quantum Chem. 2013. V. 113. № 2. P. 96.
28. *Tsipis A.C.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 272. P. 1.
29. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
30. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
31. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
32. *Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 146401.
33. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* Chemcraft. Version 1.6. <http://www.chemcraftprog.com>
34. *Kharabaev N.N.* // Koord. Khim. 1991. V. 17. № 5. P. 579.