

УДК 541.49

СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСЫ КАТИОНА НИКЕЛЯ (II) С АЦЕТОНИТРИЛОМ, ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ И МЕТАНОЛОМ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2003 О. Н. Калугин, Н. А. Отрошко, В. В. Иванов

Проведено квантово-химическое исследование геометрии и зарядовых распределений сольватокомплексов никеля (II) с ацетонитрилом (AN), диметилсульфоксидом (DMSO) и метанолом (MeOH) с координационным числом 6. Геометрии комплексов получены в рамках полуэмпирического метода ZINDO/ 1. Эффективные заряды на атомах по Малликену и Мерцу-Сингху-Кольману вычислялись на уровне ab initio RHF/ 3-21G*. Показано, что для всех сольватокомплексов наблюдается заметный перенос электронной плотности на катион Ni^{2+} , особенно в случае $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{MeOH})_6]^{2+}$. Последние комплексы, в отличие от $[\text{Ni}(\text{AN})_6]^{2+}$, характеризуются достаточно большими положительными значениями эффективных зарядов на периферийных атомах, что создает предпосылки для участия комплексов с диметилсульфоксидом и метанолом в специфических межмолекулярных взаимодействиях между молекулами растворителя из первой и второй сольватных оболочек.

Уникальные свойства неводных растворов электролитов, в том числе многозарядных катионов переходных металлов, а также расширение области их практического применения [1] во многом предопределяют возрастание интереса к ним со стороны фундаментальной науки.

Отличительной чертой неводных растворов, содержащих, в частности, катионы d-металлов, является образование прочных сольватокомплексов, микроскопические свойства которых предопределяют энергетику и кинетику химических и электрохимических реакций с участием катионов d-элементов [2]. С этой точки зрения особый интерес представляет микроскопическая структура сольватокомплексов и распределение зарядов в них.

В рамках систематического исследования неводных растворов несимметричных электролитов [3-6], проводимых на кафедре неорганической химии ХНУ, в настоящей работе представлены результаты квантово-химических расчетов сольватокомплексов катиона Ni^{2+} с молекулами ацетонитрила (AN), метанола (MeOH) и диметилсульфоксида (DMSO) в качестве лигандов.

Во всех случаях координационное число никеля (II) принималось равным 6, что является характерным для этого иона в неводных растворителях [3,7]. Таким образом, состав исследованных сольватокомплексов во всех случаях выражался формулой $[\text{NiL}_6]^{2+}$ ($\text{L} \equiv \text{AN}, \text{DMSO}, \text{MeOH}$).

Оптимизация геометрии подобного рода многоатомных систем с невалентными взаимодействиями между частицами (Ni – атомы L) является нетривиальной задачей для неэмпирической квантовой химии. Это определяется, во-первых, чрезвычайно высокими требованиями к вычислительным ресурсам, а во-вторых – множественностью возможных геометрических изомеров, соответствующих сольватокомплексам, особенно с участием молекул MeOH и DMSO. Исходя из этого, нами была использована следующая методика расчетов.

Вначале была выполнена оптимизация сольватокомплексов никеля с использованием полуэмпирического метода ZINDO/ 1 [8,9], являющегося модификацией метода INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap), специально разработанного для молекулярных компонентов с участием d-элементов. Для дальнейшего анализа были отобраны наиболее высокосимметричные комплексы $[\text{NiL}_6]^{2+}$ (рис. 1), наиболее интересные геометрические характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. Геометрические характеристики сольватокомплексов $[\text{NiL}_6]^{2+}$, оптимизированных по методу ZINDO/ 1. Межатомные расстояния даны в пм, углы – в градусах. В скобках указаны пары индексов (α, β) атомов, для которых указаны соответствующие углы

$[\text{Ni}(\text{AN})_6]^{2+}$			
	$r(\text{Ni-N}_i)$	$\angle \text{Ni-N-C}$	$\angle N_\alpha\text{-Ni-N}_\beta$
N_1	192.4	179.9	(1,2) 90.1 (2,3) 90.1
N_2	192.2	179.9	(3,4) 89.9 (4,1) 89.9
N_3	192.3	179.7	(1,5) 90.0 (5,3) 89.9
N_4	192.1	179.7	(3,6) 90.1 (6,1) 90.0
N_5	206.4	178.9	(5,4) 89.8 (4,6) 89.8
N_6	206.1	178.9	(6,2) 90.1 (2,5) 90.3
$[\text{Ni}(\text{MeOH})_6]^{2+}$			
	$r(\text{Ni-O}_i)$	$\angle \text{Ni-O-H}$	$\angle O_\alpha\text{-Ni-O}_\beta$
O_1	203.9	130.7	(1,2) 90.3 (2,3) 76.0
O_2	203.7	131.3	(3,4) 99.7 (4,1) 82.5
O_3	201.4	110.4	(1,5) 94.1 (5,3) 90.5
O_4	197.6	108.1	(3,6) 95.2 (6,1) 80.0
O_5	190.5	118.0	(5,4) 82.5 (4,6) 97.7
O_6	186.4	110.5	(6,2) 94.4 (2,5) 85.8
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$			
	$r(\text{Ni-O}_i)$	$\angle \text{Ni-O-S}$	$\angle O_\alpha\text{-Ni-O}_\beta$
O_1	206.2	123.4	(1,2) 90.7 (2,3) 89.2
O_2	206.7	123.5	(3,4) 90.8 (4,1) 89.3
O_3	206.2	123.5	(1,5) 88.2 (5,3) 91.8
O_4	206.7	123.4	(3,6) 88.2 (6,1) 91.7
O_5	190.8	124.1	(5,4) 92.1 (4,6) 87.8
O_6	190.8	124.1	(6,2) 92.2 (2,5) 87.8
H-связи $-\text{CH}_2\text{H}\cdots\text{O=S}<$			
$r(\text{H}\cdots\text{O}) = 143.6 - 173.2; r(\text{C}\cdots\text{O}) = 253.9 - 273.8; \angle \text{C-H}\cdots\text{O} = 148.7 - 168.8^\circ$			

Сравнение рассчитанных межатомных расстояний в сольватокомплексе $[\text{Ni}(\text{MeOH})_6]^{2+}$ с экспериментальными, определенными по методу NDIS в 1.4 моляльных растворах NiCl_2 в метаноле [3] и по методу EXAFS в 0.3 моляльном растворе $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ [7] (табл. 2), позволяет заключить, что полуэмпирический метод ZINDO/ 1 с достаточной точностью воспроизводит геометрические характеристики сольватокомплекса катиона никеля (II) с метанолом.

Хорошее согласие также получено для межатомных расстояний Ni-O в комплексе $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$: 191-206 пм против 205 пм (EXAFS эксперимент [7]). Таким образом, ZINDO/ 1 можно считать вполне приемлемым приближением для определения геометрических характеристик сольватокомплексов никеля.

Для определения эффективных зарядов на атомах сольватокомплексов были выполнены ab initio расчеты (без дополнительной оптимизации геометрии) на уровне RHF/ 3-21G*. Расчеты были проведены для сольватокомплексов в вакууме (vacuum), а также в средах с диэлектрическими проницаемостями, равными таковым для жидких AN, MeOH и DMSO при 25°C (36.64, 32.63 и 46.7, соответственно) в рамках модели самосогласованного реактивного поля (SCRF) с использованием континуально-поляризационной модели (PCM) диэлектрика [10,11]. Во всех случаях, эффективные заряды на атомах определяли по методу Малликена (Mulliken) [12] и по методу электростатического потенциала (ESP) – Мерца-Сингха-Кольмана (MSK) [13,14]. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Страница с рисунком

Таблица 2. Межатомные расстояния (в пм) Ni-X (X ≡ атом молекулы метанола) в сольватокомплексе никеля (II) с метанолом. Для расчетных величин указаны минимальные, максимальные и средние значения

Источник	O	H _o	C	H _β *
Расчет [Ni(MeOH) ₆] ²⁺ по методу ZINDO/ 1	186-204, 197.3	244-282, 261.5	292-315, 298.7	371-392, 383.6
NDIS эксперимент [3]	205.7	261.9	316	401
EXAFS эксперимент [7]	205	—	—	—

* H_β – наиболее удаленный от никеля атом водорода метильной группы.

Предварительные расчеты молекул растворителей (табл. 4) показали, что расширение базиса атомных орбиталей с **3-21G*** до **6-31+G(d)**, а также учет электронной корреляции методами функционала плотности (**B3LYP**) или теорией возмущения второго порядка (**MP2**) существенно не сказывается на величине эффективных зарядов. Вместе с тем, эти методы дают значения вакуумных дипольных моментов молекул **AN** и **MeOH**, согласующиеся с экспериментальными величинами не лучше, чем рассчитанные в рамках **RHF/ 3-21G***. В случае же **DMSO** наблюдается даже худшее согласие. В то же время, значения зарядов существенно зависит от метода их определения (**Mulliken** или **ESP-MSK**), а также от окружающей среды (**vacuum** или **SCRF-PCM**). Именно по этой причине, для каждого сольватокомплекса в таблице 3 приведено четыре набора эффективных зарядов. Отметим, что для всех сольватокомплексов, в отличие от молекул самих растворителей, использование **SCRF-PCM** модели существенно не влияет на величину парциальных зарядов (табл.3). Тем не менее, заряды, определенные по методу **ESP-MSK** в модели **SCRF-PCM**, на наш взгляд, наиболее точно отражают электростатические свойства частиц.

Результаты и их обсуждение

[Ni(AN)₆]²⁺. Сольватокомплекс никеля (II) с ацетонитрилом имеет строение близкое к тетрагонально-бипирамидальному (рис. 1, табл.1), с двумя наборами межатомных расстояний **Ni-N**, 192 и 206 пм, соответственно. Характерно, что в силу компактного строения молекул **AN**, углы **N_α-Ni-N_β** (89.8-90.3°) максимально близки к идеальным (90°), а связи **Ni-N** практически совпадают с направлением дипольных моментов молекул. Хотя атом азота **CN**-группы молекулы **AN**, находящийся в **sp**-гибридном состоянии, и обладает неподеленной электронной парой, направленной к иону **Ni²⁺**, для этого катиона наблюдается незначительный перенос электронной плотности на центральный атом (**q(Ni²⁺) ≈ +1.5**) и незначительное отличие в эффективном заряде атома **N** в сольватокомплексе и в молекуле **AN** в вакууме или в чистом растворителе.

Внешнюю границу сольватокомплекса **Ni²⁺** с **AN** составляют сольвофобные метильные группы, эффективный заряд на которых близок к нулю. Таким образом, для сольватокомплекса **[Ni(AN)₆]²⁺**, помещенного в жидкий ацетонитрил, следует ожидать только слабых ион-дипольных взаимодействий с окружающими молекулами растворителя, и как следствие, повышенной мобильности в ацетонитрильных растворах солей никеля (II).

Таблица 3. Эффективные парциальные заряды на атомах в сольватокомплексах $[NiL_6]^{2+}$ ($L \equiv AN, MeOH, DMSO$) и в молекулах растворителей, определенных по результатам квантово-химических расчетов на уровне RHF/ 3-21G*. Для сольватокомплексов использованы геометрии, предварительно оптимизированные по методу ZINDO/1 (табл. 1), для молекул растворителей – оптимизированные на уровне RHF/ 3-21G*

Среда	Метод	Парциальные заряды на атомах (группах)					
$[Ni(AN)_6]^{2+}$		Ni	N	C	C(Me)*	H(Me)	Me
Vacuum	Mulliken	1.53	-0.77	0.51	-0.61	0.32	0.35
SCRF-PCM in AN	Mulliken	1.50	-0.79	0.53	-0.62	0.32	0.34
Vacuum	ESP-MSK	1.56	-0.61	0.58	-0.60	0.23	0.09
SCRF-PCM in AN	ESP-MSK	1.55	-0.63	0.60	-0.60	0.23	0.09
AN							
Vacuum	Mulliken	–	-0.51	0.31	-0.62	0.27	0.19
SCRF-PCM in AN	Mulliken	–	-0.56	0.33	-0.63	0.28	0.21
Vacuum	ESP-MSK	–	-0.51	0.52	-0.62	0.20	-0.02
SCRF-PCM in AN	ESP-MSK	–	-0.57	0.55	-0.64	0.22	0.02
$[Ni(DMSO)_6]^{2+}$		Ni	O	S	C(Me)	H(Me)	Me
Vacuum	Mulliken	1.25	-0.72	0.86	0.95	0.32	1.91
SCRF-PCM in DMSO	Mulliken	1.25	-0.72	0.86	0.95	0.32	1.91
Vacuum	ESP-MSK	0.93	-0.27	0.24	0.37	0.16	0.85
SCRF-PCM in DMSO	ESP-MSK	0.93	-0.27	0.24	0.37	0.16	0.85
DMSO							
Vacuum	Mulliken	–	-0.68	1.00	-0.88	0.24	-0.16
SCRF-PCM in DMSO	Mulliken	–	-0.71	1.00	-0.88	0.24	-0.16
Vacuum	ESP-MSK	–	-0.49	0.42	-0.57	0.21	0.06
SCRF-PCM in DMSO	ESP-MSK	–	-0.52	0.43	-0.57	0.21	0.06
$[Ni(MeOH)_6]^{2+}$		Ni	O	H_O	C(Me)	H(Me)	Me
Vacuum	Mulliken	1.23	-0.78	0.48	-0.35	0.26	0.43
SCRF-PCM in MeOH	Mulliken	1.21	-0.78	0.51	-0.33	0.24	0.39
Vacuum	ESP-MSK	0.39	-0.46	0.48	-0.18	0.14	0.24
SCRF-PCM in MeOH	ESP-MSK	0.28	-0.43	0.51	-0.20	0.13	0.19
MeOH							
Vacuum	Mulliken	–	-0.68	0.37	-0.27	0.19	0.30
SCRF-PCM in MeOH	Mulliken	–	-0.73	0.41	-0.28	0.20	0.32
Vacuum	ESP-MSK	–	-0.72	0.44	0.24	0.01	0.27
SCRF-PCM in MeOH	ESP-MSK	–	-0.78	0.48	0.24	0.02	0.30

* Символ “Me” соответствует метильной группе. Для атомов водорода метильных групп приведены средние значения.

Таблица 4. Эффективные парциальные заряды на атомах молекул растворителей и их дипольные моменты (по результатам квантово-химических расчетов). Заряды определены после оптимизации геометрии на соответствующем уровне. Экспериментальные значения вакуумных дипольных моментов обозначены как $\mu_v(\text{exp})$

Уровень / среда	Метод	Парциальные заряды на атомах					
AN, $\mu_v(\text{exp}) = 3.913 \text{ D}$ [15]		N	C	C(Me)*	H(Me)*	$\mu, \text{ D}$	
RHF/3-21G* Vacuum	Mulliken	-0.51	0.31	-0.62	0.27	3.88	
	ESP-MSK	-0.51	0.52	-0.62	0.20	3.87	
RHF/3-21G* SCRF-PCM in AN	Mulliken	-0.56	0.33	-0.63	0.28	4.36	
	ESP-MSK	-0.57	0.55	-0.64	0.22	4.34	
RHF/6-31+G(d) Vacuum	Mulliken	-0.46	0.40	-0.68	0.25	4.20	
RHF/6-31+G(d) SCRF-PCM in AN	Mulliken	-0.57	0.46	-0.70	0.27	5.04	
B3LYP/6-31+G(d) Vacuum	Mulliken	-0.50	0.55	-0.81	0.25	4.07	
MP2/6-31+G(d) Vacuum (SCF Density)	Mulliken	-0.43	0.35	-0.67	0.25	4.30	
MP2/6-31+G(d) Vacuum (MP2 Density)	Mulliken	-0.39	0.38	-0.74	0.25	3.98	
DMSO, $\mu_v(\text{exp}) = 3.96 \text{ D}$ [15]		O	S	C**	H_α^{**}	H_β^{**}	H_γ^{**}
RHF/3-21G* Vacuum	Mulliken	-0.68	1.00	-0.88	0.22	0.25	0.25
	ESP-MSK	-0.49	0.42	-0.57	0.18	0.22	0.22
RHF/3-21G* SCRF-PCM in DMSO	Mulliken	-0.71	1.00	-0.88	0.24	0.25	0.25
	ESP-MSK	-0.52	0.43	-0.57	0.19	0.21	0.21
RHF/6-31+G(d) Vacuum	Mulliken	-0.84	0.97	-0.77	0.22	0.25	0.24
RHF/6-31+G(d) SCRF-PCM in DMSO	Mulliken	-0.91	0.98	-0.78	0.24	0.25	0.25
B3LYP/6-31+G(d) Vacuum	Mulliken	-0.70	0.80	-0.77	0.22	0.25	0.25
MP2/6-31+G(d) Vacuum (SCF Density)	Mulliken	-0.84	0.97	-0.77	0.22	0.25	0.24

Таблица 4. Продолжение

MP2/6-31+G(d) Vacuum (MP2 Density)	Mulliken	-0.75	0.83	-0.77	0.23	0.25	0.25	4.59
MeOH, μ_v (exp) = 1.70 D [15]		O	H _O	C	H _{α}	H _{β} ***	μ , D	
RHF/3-21G* Vacuum	Mulliken	-0.68	0.37	-0.27	0.22	0.18	2.12	
	ESP-MSK	-0.72	0.44	0.24	0.05	-0.00	2.10	
RHF/3-21G* SCRF-PCM in MeOH	Mulliken	-0.73	0.41	-0.28	0.21	0.19	2.38	
	ESP-MSK	-0.78	0.48	0.24	0.04	0.01	2.35	
RHF/6-31+G(d) Vacuum	Mulliken	-0.75	0.49	-0.26	0.19	0.16	2.00	
RHF/6-31+G(d) SCRF-PCM in MeOH	Mulliken	-0.83	0.55	-0.27	0.19	0.18	2.39	
B3LYP/6-31+G(d) Vacuum	Mulliken	-0.65	0.45	-0.36	0.20	0.18	1.94	
MP2/6-31+G(d) Vacuum (SCF Density)	Mulliken	-0.74	0.48	-0.26	0.19	0.17	2.09	
MP2/6-31+G(d) Vacuum (MP2 Density)	Mulliken	-0.70	0.46	-0.32	0.20	0.18	2.06	

* Символ “Me” соответствует атомам метильной группы молекулы AN. В силу C_{3v} симметрии молекулы AN, три атома H(Me) имеют одинаковые значение зарядов.

** Атомы C, H _{α} , H _{β} , H _{γ} двух метильных групп молекулы DMSO имеют одинаковые значения зарядов в силу симметричного расположения относительно плоскости симметрии молекулы.

*** Два атома H _{β} метильной группы молекулы MeOH имеют одинаковые значения зарядов в силу симметричного расположения относительно плоскости симметрии молекулы.

[Ni(DMSO)₆]²⁺. В молекуле DMSO неподеленные электронные пары локализованы как при атоме кислорода, так и на атоме S. Однако, в силу переноса электронной плотности в связи S=O на атом кислорода, координация Ni²⁺ молекулами DMSO осуществляется именно атомом кислорода. При этом наблюдается почти двукратное уменьшение эффективного заряда на центральном атоме за счет перераспределения электронной плотности по цепочке Me → S → O → Ni²⁺. Интересно отметить, что наибольшую потерю электронной плотности (увеличение эффективного заряда) испытывает периферийный атом C метильной группы, а не атомы S и O. Значительное увеличение заряда на метильных группах, а также специфическое геометрическое расположение молекул DMSO вокруг Ni²⁺ приводит к созданию благоприятных условий (табл. 1) для возникновения двух H-связей средней прочности [16] между атомом кислорода одной молекулы и водородами метильных групп двух других молекул DMSO (рис.1). Как следствие, образуется высокосимметричная тетрагонально-бипирамидальная конфигурация не только атомов O, но и атомов S вокруг иона Ni²⁺ (табл.1, рис.1). Достаточно высокий заряд на метильных группах молекул DMSO в сольватокомплексах, а так же положительный заряд на атомах серы, с учетом периферийного положения как одних, так и других, позволяет предполо-

жить, что частица $[Ni(DMSO)_6]^{2+}$ в жидким DMSO помимо ион-дипольных взаимодействий может быть вовлечена в образование слабых H-связей с атомами кислорода молекул DMSO, образующих вторую сольватную оболочку.

$[Ni(MeOH)_6]^{2+}$. В отличие от комплексов с AN и DMSO, этот комплекс характеризуется менее симметричным расположением координирующих центров (атомов O) вокруг иона Ni^{2+} (табл.1), хотя геометрию комплекса можно было бы с достаточной точностью назвать "искаженным октаэдром". Метод ESP-MSK показывает значительный перенос электронной плотности на катион никеля с уменьшением его заряда от +2 до +0.39/ +0.28 (vacuum / SCRF-PCM). Донорами электронной плотности оказываются как атомы кислорода, так и метильные группы молекулы метанола. Характерно, что на атомах водорода гидроксильных групп (H_O) сохраняется достаточно высокий положительный заряд (около +0.5). С учетом того, что атомы H_O остаются достаточно открытыми (рис.1), можно прогнозировать, что в жидким метаноле молекулы растворителя из второй сольватной оболочки будут вступать в образование достаточно прочных H-связей с молекулами метанола из состава сольватокомплекса на фоне ориентации атомами кислорода по полю катиона.

Заключение

Выполненное квантово-химическое исследование сольватокомплексов катиона никеля (II) с ацетонитрилом, диметилсульфоксидом и метанолом показало эффективность использования неэмпирических методов для прогноза распределения парциальных зарядов на атомах этих комплексов и их участия в ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействиях в конденсированных средах. На основании результатов расчетов впервые дано обоснование возможности существования внутрекомплексной водородной связи в $[Ni(DMSO)_6]^{2+}$ с участием атомов водородов метильных групп диметилсульфоксида.

Литература

1. Barthel J., Gores H.-J., Schmeier G., Wachter R. Topics in Current Chemistry. 1983. Vol. 111. P. 33-144.
2. Burger K. Solvation, Ionic and Complex Formation Reaction in Non-aqueous Solvents. Experimental Methods for their Investigation. Budapest: Akademiai Kiado. 1983. 268 p.
3. Kalugin O. N., Adya A. K. Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V.2. P. 11-22.
4. Горобец М.А., Калугин О.Н. Вест. Харьк. ун-та. 1997. 395. Химические науки. 1. С.120-125.
5. Калугин О.Н. , Волобуев М.Н. , Колесник Я.В. Хим. Физика. 2002. Т. 21. 7. С. 16-29.
6. Отрошко Н.А., Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Вест. Харьк. нац. ун-та. 2000. 495. Химия. Вып. 6 (29). С. 77-80.
7. Ihada Y., Hayashi H., Sugimoto K., Fanabashi Sh. J. Phys. Chem. 1999. Vol. 103. No. 10. P.1401-1406.
8. Zerner M. C. Semi Empirical Molecular Orbital Methods. In: Reviews of Computational Chemistry, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, Eds. New York: VCH Publishing. 1991. Vol. 2. 313.
9. Zerner M. C., Lowe G. H., Kirchner R. F., Mueller-Westerhoff U. T. J. Am. Chem. Soc. 1980. V.102. No. 2. P.589-599.
10. Cances M. T., Mennucci V., Tomasi J. J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. No. 5. P. 3032-3041.
11. Barone V., Cossi M. J. Phys. Chem. A 1998. Vol. 102. No. 11. P. 1995-2001.
12. Levine I.N. Quantum Chemistry. New Jersey: Prentice Hall. 2000. 739 p.
13. Singh U. C., Kollman P. A.. J. Comp. Chem. 1984. Vol. 5. No. 2. P.129-145.
14. Besler B. H., Merz K. M., Kollman Jr. A. , Kollman P. A. J. Comp. Chem. 1990. Vol.11. No. 4. P. 431-439.
15. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов: Справочник. Под ред. Г. М. Полторацкого. Л.: Химия. 1984. 304 с.
16. G. A. Jeffrey. An Introduction to Hydrogen Bonding. New York: Oxford University Press. 1997. 298 p.

Приложение

Все расчеты по методу ZINDO/1 выполнены с использованием программы HyperChem (HyperChem Release 6.03 for Windows (evaluation copy). HyperCube Inc., 2000).

Неэмпирические расчеты выполнены с использованием программного пакета Gaussian 98 (Gaussian 98, Revision A.3, M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998).

Поступила в редакцию 30 сентября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical series. Issue 10(33). O.N. Kalugin, N. A. Otroshko, V. V. Ivanov. Solvato-complexes of nickel (II) cation with acetonitrile, dimethyl sulphoxide and methanol: quantum-chemical investigation.

The quantum chemical investigation of geometry and charge distribution of solvato-complexes of nickel (II) with acetonitrile, dimethyl sulphoxide and methanol with co-ordination number 6 has been carried out. Geometry of the complexes was obtained by using semiempirical method ZINDO/1. Effective charges on atoms by Mulliken and Merz-Singh-Kollman were calculated on the level ab initio RHF/3-21G*. It was shown that for all the complexes significant transfer of electronic density towards cation Ni^{2+} was observed, especially in the cases of $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ and $[\text{Ni}(\text{MeOH})_6]^{2+}$. The latter complexes, in contrast to $[\text{Ni}(\text{AN})_6]^{2+}$, are characterised by large enough positive values of effective charges on terminal atoms that creates preconditions for participation of the complexes with dimethyl sulphoxide and methanol in specific intermolecular interactions between solvent molecules from the first and the second solvation shells.

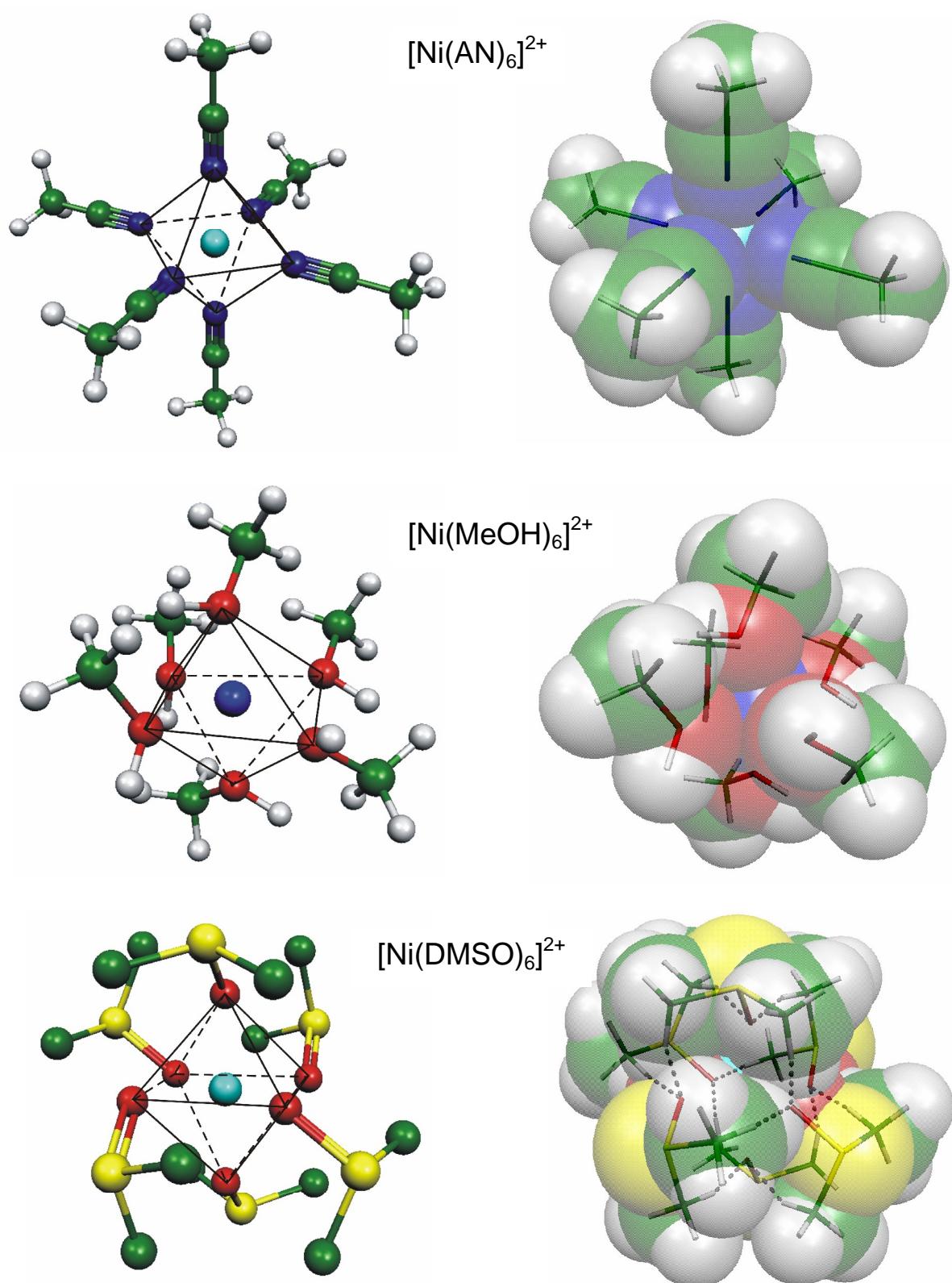


Рис. 1. Конфигурация сольватокомплексов $[\text{NiL}_6]^{2+}$ ($\text{L} \equiv \text{AN, MeOH, DMSO}$), оптимизированных по методу ZINDO/1. Для комплекса $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ на рисунке слева не показаны атомы водорода метильных групп, на рисунке справа пунктиром показаны водородные связи $-\text{CH}_2\text{H} \cdots \text{O}=\text{S}<$.