

DFT РАСЧЁТ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ

Д.А. Караулова, В.Г. Алексеев, М.А. Феофанова

Тверской государственной университет, г. Тверь

DFT расчёт структуры комплексов меди (II) с лигандами различной химической природы (ацетат-анион, хлорид-анион, N,N-диэтилэтилендиамин) проведён с использованием базисов LACV3P**++ , LACVP**++ , def2-SVPD и гибридных функционалов B3LYP-D3, M05-2X-D3, M06-D3, M06-2X-D3, M08-HX, PW6B95-D3. Лучшее соответствие результатов расчёта экспериментальным данным обеспечивает использование функционала PW6B95-D3.

Ключевые слова: комплексы меди, моделирование структуры комплексов, метод DFT

Известно, что медь(II) образует многочисленные комплексные соединения с лигандами различной химической природы [1, 2]. Комплексы меди играют важную роль в биологических процессах, широко применяются в современной технике, в том числе таких передовых направлениях, как создание фотоэлектрических устройств [3]. Наряду с экспериментальными методами исследования в современной координационной химии широко используются и методы компьютерного моделирования, в частности, расчёт структуры и свойств комплексных соединений методом DFT. Известно, что результаты расчётов методом DFT в значительной степени зависят от выбора функционала [4, 5]. Анализ литературных данных показывает, что при моделировании комплексов меди(II) чаще всего используют функционал B3LYP [6–12].

В данной работе нами была поставлена задача оценить влияние функционала на результаты моделирования структуры комплексов меди(II) на примере трёх комплексов, содержащих лиганды с донорными атомами различной химической природы: N,N-диэтил-этилендиамин (Deen), ацетат-анион (Ac^-), хлорид-анион (Cl^-).

Экспериментальная часть

Оптимизация структуры комплексов проведена методом DFT с использованием базисов LACV3P**++ , LACVP**++ , def2-SVPD, в которых для тяжёлых ионов, в данном случае для иона меди, учитывается эффективный потенциал остова (ECP). Применены гибридные функционалы M05-2X-D3, M06-2X-D3, M08-HX, PW6B95-D3, рекомендованные в работе [4], а также функционалы B3LYP-D3 и M06-D3. Для построения моделей использовали программу Maestro [13], расчёты выполнены в программе Jaguar [14].

Результаты и их обсуждение

Изображения моделей комплексов представлены на рис. 1-3, результаты расчёта длин и углов связей в сравнении с экспериментальными данными рентгеноструктурного анализа – в табл. 1-3.

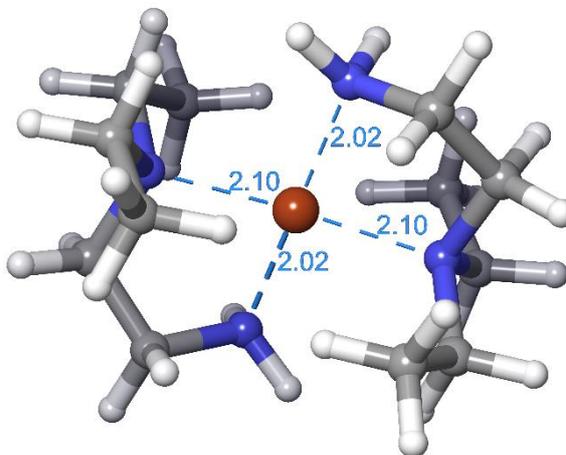


Рис. 1. Изображение модели комплекса $[\text{Cu}(\text{Deen})_2]^{2+}$, оптимизированной методом PW6B95-D3. Числами обозначены длины связей в ангстремах

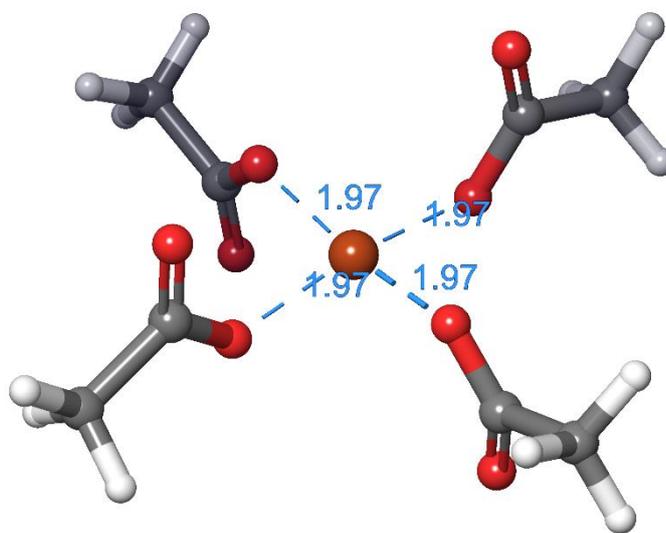
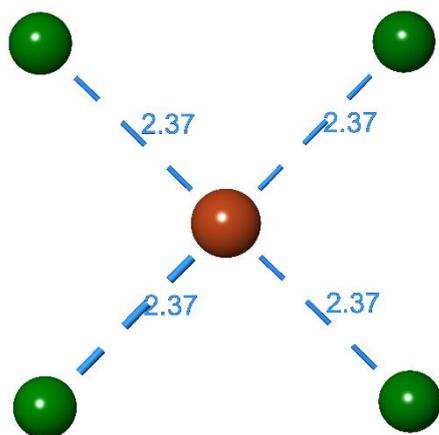


Рис. 2. Изображение модели комплекса $[\text{Cu}(\text{Ac})_4]^{2-}$, оптимизированной методом PW6B95-D3. Числами обозначены длины связей в ангстремах



Р и с . 3 . Изображение модели комплекса $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, оптимизированной методом PW6B95-D3. Числами обозначены длины связей в ангстремах

Таблица 1

Геометрические характеристики комплекса $[\text{Cu}(\text{deen})_2]^{2+}$.
Экспериментальные данные и теоретический расчёт.

Функционал / Базис	Длина связи Cu–NH ₂ , Å	Длина связи Cu–N(Et) ₂ , Å	Угол N– Cu–N, град
Экспериментальные данные [15]	2.01	2.08	84.9
B3LYP-D3 / LACV3P**++	2.04	2.12	84.6
B3LYP-D3 / def2-SVPD	2.03	2.14	83.8
B3LYP-D3 / LACVP**++	2.06	2.13	84.4
M05-2X-D3 / LACV3P**++	2.04	2.09	84.5
M05-2X-D3 / def2-SVPD	2.04	2.11	84.4
M05-2X-D3 / LACVP**++	2.05	2.11	84.4
M06-2X-D3 / LACV3P**++	2.06	2.11	84.3
M06-2X-D3 / def2-SVPD	2.05	2.12	83.8
M06-2X-D3 / LACVP**++	2.06	2.11	84.3
M06-D3 / LACV3P**++	2.02	2.11	84.6
M06-D3 / def2-SVPD	2.01	2.13	83.9
M06-D3 / LACVP**++	2.03	2.12	84.4
M08-HX / LACV3P**++	2.05	2.11	84.7
M08-HX / def2-SVPD	2.04	2.12	83.7
M08-HX / LACVP**++	2.06	2.11	84.5
PW6B95-D3 / LACV3P**++	2.02	2.10	84.5
PW6B95-D3 / def2-SVPD	2.02	2.12	83.6
PW6B95-D3 / LACVP**++	2.03	2.13	83.5

Таблица 2

Геометрические характеристики комплекса $[\text{Cu}(\text{Ac})_4]^{2-}$.
Экспериментальные данные и теоретический расчёт.

Функционал / Базис	Длина связи Cu–O, Å	Угол O–Cu–O, град
Экспериментальные данные [16]	1.97	90.6
B3LYP-D3 / LACV3P**++	1.97-1.98	91.0-91.1
B3LYP-D3 / def2-SVPD	1.98	90.2-90.6
B3LYP-D3 / LACVP**++	1.99	91.0
M05-2X-D3 / LACV3P**++	1.97	90.8-90.9
M05-2X-D3 / def2-SVPD	1.98	90.0-90.3
M05-2X-D3 / LACVP**++	1.97	91.0
M06-2X-D3 / LACV3P**++	1.97	90.8
M06-2X-D3 / def2-SVPD	1.98	90.1-90.4
M06-2X-D3 / LACVP**++	1.98	90.9
M06-D3 / LACV3P**++	1.97	91.3
M06-D3 / def2-SVPD	1.98	90.0-90.4
M06-D3 / LACVP**++	1.98	91.6
M08-HX / LACV3P**++	1.98	90.6
M08-HX / def2-SVPD	1.99-2.00	90.0-90.4
M08-HX / LACVP**++	1.99	90.8-90.9
PW6B95-D3 / LACV3P**++	1.97	90.7
PW6B95-D3 / def2-SVPD	1.97-1.98	90.9-90.5
PW6B95-D3 / LACVP**++	1.98	90.8-90.9

Как видно из табл. 1–3, все использованные функционалы обеспечивают удовлетворительное соответствие результатов расчёта экспериментальным данным при использовании базиса LACV3P**++. Использование базисов def2-SVPD и LACVP**++ ухудшает результаты. При этом следует учесть, что базис LACVP**++ проще, чем LACV3P**++ и обеспечивает более высокую скорость вычислений. Базис def2-SVPD имеет тот же уровень, что и LACV3P**++, однако работает медленнее и даёт менее точные результаты.

В целом по полученным результатам можно сделать вывод, что лучшее соответствие результатов расчёта длин и углов связей в исследованных комплексах меди(II) обеспечивается при использовании функционала PW6B95-D3 и базиса LACV3P**++.

Таблица 3

Геометрические характеристики комплекса $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.
Экспериментальные данные и теоретический расчёт

Функционал / Базис	Длина связи Cu–Cl, Å	Угол Cl–Cu–Cl, град
Экспериментальные данные [17]	2.30-2.33 (ромб)	90
B3LYP-D3 / LACV3P**++	2.39-2.40	89.9-90.1
B3LYP-D3 / def2-SVPD	2.39	90.0
B3LYP-D3 / LACVP**++	2.41	90.0
M05-2X-D3 / LACV3P**++	2.37	89.9-90.1
M05-2X-D3 / def2-SVPD	2.36	90.0
M05-2X-D3 / LACVP**++	2.37	90.0
M06-2X-D3 / LACV3P**++	2.37	90.0
M06-2X-D3 / def2-SVPD	2.37	90.0
M06-2X-D3 / LACVP**++	2.38	90.0
M06-D3 / LACV3P**++	2.35	90.0
M06-D3 / def2-SVPD	2.35	90.0
M06-D3 / LACVP**++	2.37	90.0
M08-HX / LACV3P**++	2.38	90.0
M08-HX / def2-SVPD	2.38	90.0
M08-HX / LACVP**++	2.38-2.39 (ромб)	90.0
PW6B95-D3 / LACV3P**++	2.37	90.0
PW6B95-D3 / def2-SVPD	2.36	90.0
PW6B95-D3 / LACVP**++	2.38	90.0

Список литературы:

1. Hathaway B.J. Copper / Comprehensive Coordination Chemistry. Pergamon Press, Oxford, 1987. V. 5: Late Transition Elements. P. 533-774.
2. Mukherjee R. Copper / Comprehensive coordination chemistry II. V. 6: Transition Metal Groups 9 – 12. P. 747 – 910.
3. Benesperi I., Singh R., Freitag M. // Energies. 2020. V.13. № 9. P. 2198. doi:10.3390/en13092198.
4. Goerigk L., Hansen A., Bauer C., Ehrlich S., Najibi A., Grimme S. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. V.19. № 48. P. 32184–32215. doi:10.1039/c7cp04913g.
5. Martynov A.G., Mack J., May A.K., Nyokong T., Gorbunova Y.G. // ACS Omega. 2019. V. 4. № 4. P. 7265–7284. doi: 10.1021/acsomega.8b03500.
6. Pavelka M., Burda J.V. // Chemical Physics. 2005. V. 312. № 1-3. P. 193–204. doi: 10.1016/j.chemphys.2004.11.03.

7. Khamidullina L.A., Puzyrev I.S., Glukhareva T.V., Shatunova S.A., Slepukhin P.A., Dorovatovskii P.V., Pestov A.V. // *J. Molecular Structure*. 2019. V. 1176. P. 515-528. doi: 10.1016/j.molstruc.2018.08.112.
8. Mroueh M., Daher C., Hariri E., Demirdjian S., Isber S., Choi E.S., Hammud H.H. // *Chemico-Biological Interactions*. 2015. V. 231. P. 53–60. doi: 10.1016/j.cbi.2015.02.023.
9. Mateyise N.G.S., Ghosh S., Gryzenhout M., Chiyindiko E., Conradie M.M., Langner E.H.G., Conradie J. // *Polyhedron*. 2021. V. 205. P. 115290. doi: 10.1016/j.poly.2021.115290.
10. Sangeetha S., Ajaykamal T., Murali M. // *New Journal of Chemistry*. 2021. V. 45. № 17. P. 7578–7593. doi: 10.1039/d1nj00392e.
11. Kumar M., Anjum A., Jaiswal N., Dubey R.K. // *Asian Journal of Chemistry*. 2018. V. 30. № 7. P. 1679–1684. doi: 10.14233/ajchem.2018.21363.
12. Mereshchenko A.S., Olshin P.K., Karabaeva K.E., Panov M.S., Wilson R.M., Kochemirovsky V.A., Tarnovsky A.N. // *J. Phys. Chem. B*. 2015. V. 119. № 28. P. 8754–8763. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b03889.
13. <https://www.schrodinger.com/products/ms-maestro>
14. <https://www.schrodinger.com/products/ms-jaguar>
15. Walsh A., Hathaway B.J. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. V. 1. P. 15–18. doi: 10.1039/dt9840000015.
16. Langs D.A., Hare C.R. // *Chem. Comm. (London)*. 1967. № 17. P. 890-891. doi: 10.1039/c19670000890
17. Willett R. D. // *The Journal of Chemical Physics*. 1964. V. 41. № 8. P. 2243–2244. doi: 10.1063/1.1726253.

Об авторах:

КАРАУЛОВА Дарья Александровна – студентка магистратуры 2-го года обучения направления «Химия», Тверской государственный университет, г. Тверь, e-mail: 777dkaraulova@gmail.com

АЛЕКСЕЕВ Владимир Георгиевич – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры неорганической и аналитической химии, Тверской государственный университет, г. Тверь, e-mail: Alekseev.VG@tversu.ru

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – кандидат химических наук, доцент, декан химико-технологического факультета, Тверской государственный университет, г. Тверь, e-mail: Feofanova.MA@tversu.ru

DFT CALCULATION OF THE STRUCTURE OF COPPER COMPLEXES

D.A. Karaulova, V.G. Alekseev, M.A. Feofanova

Tver state University, Tver

DFT calculation of the structure of copper (II) complexes with ligands of various chemical nature (acetate anion, chloride anion, N,N-diethylethylenediamine) was carried out using the LACV3P**++, LACVP**++, def2-SVPD basis and hybrid-GGA functionals B3LYP-D3, M05-2X-D3, M06-D3, M06-2X-D3, M08-HX, PW6B95-D3. The best correspondence between the calculation results and experimental data is ensured by the use of the PW6B95-D3 functional.

Keywords: *copper complexes, complex structure modeling, DFT method*