

Авторска справка

за приносния характер в публикациите
на доц. д-р Наташа Трендафилова

Научните изследвания представени за участие в конкурса са обединени от идеята чрез изчислителни и спектроскопски методи и съпътстващ теоретичен анализ на данните от тях да бъдат изучени пространствената и електронната структура, енергетиката и специфичните молекулни свойства на метални комплекси намерили приложение в медицината, агрохимията, индустрията и катализа. Приложните свойства на металните комплекси зависят най-вече от тяхната молекулна структура и физико-химични свойства и затова последните са обект на експериментални и теоретични изследвания. Редица от изучаваните комплекси са нови и за тях липсват данни за структурата и свойствата им в газова фаза, в твърдо състояние и разтвор. В хода на изследванията много от липсващите данни бяха получени с молекулна механика (ММ), разширен метод на Хюкел (ЕНМО), аб иницио и пост- аб иницио методи и теорията на електронната плътност (DFT), включително време-зависима теория на плътността (TD-DFT) и теория на електронната плътност с отчитане на периодичността (*Periodic DFT*). Съвременните изчислителни методи са в състояние надеждно да описват геометричната и електронната структура, взаимодействията и химичната връзка в неорганичните съединения и да предсказват техните свойства. Приносите на кандидата в проведените изследвания са в подбора и прилагането на подходящи теоретични методи и изчислителни схеми за молекулно моделиране на геометричната и електронната структура на метални комплекси, за обяснение на специфичните им молекулни свойства от първи принципи, за предсказване на координационната способност на полидентатни лиганди към метални йони, както и за оценка на характера и силата на метал-лиганд взаимодействията, които са от фундаментално значение за приложните свойства на изследваните системи.

А. МЕТАЛНИ КОМПЛЕКСИ С БИОЛОГИЧНО АКТИВНИ ЛИГАНДИ

А. 1. Теоретични изследвания върху геометричната и електронната структура, термодинамичната стабилност, електронните и вибрационните спектри на кумаринови лиганди и техни 3d- и 4f метални комплекси [20-24,26,27,30-34,36-41,43,47-49]

Комплексните съединения на преходни метали и лантаниди с кумаринови лиганди притежават интересни фотофизични свойства и широк спектър на биологична активност и поради това са от особено значение за неорганичната и координационната химия. Целта на изследванията по тази тема бе да се получат нови данни за структурата и енергетиката на серия кумаринови лиганди и на нови 3d- и 4f метални комплекси с потенциално приложение в медицината и фармацията. За постигане на целта бе проведено молекулно моделиране с аб иницио (HF) и пост-аб иницио методи (MPn, CCSD(T), CC2) и теорията на функционала на електронната плътност (DFT и TD-DFT). Предложени са два теоретични подхода за предсказване на координационните свойства на кумариновите лиганди. Първият от тях е основан на свойствата на изолирания лиганд (структура, конформации, енергетика, разпределение на електронната плътност, реактивни индекси, молекулен електростатичен потенциал) а вторият - на енергетиката на моделни структури на координирани към метални йони лиганди.

В рамките на първия подход са моделирани структурата и молекулните свойства на серия кумаринови производни, използвани като лиганди при синтеза на метални комплекси: дикумароли (дикумарол и 3,3'-(бензилиден)бис(4-хидроксикумарин) [20,22]; 7-хидрокси-4-метилкумарин (мендиаксон) в основно и възбудено състояние; в газова фаза и в разтвор [21,26]; *орто*-, *мета*-, *пара*- изомерите на 3,3'-(пиридинометилен)бис(4-хидроксикумарин) [27,30]; кумарин-3-карбоксилна киселина (*cca*) [33] и 4-хидрокси-3-(3-оксо-1-фенилбутил)-2H-1-бензопиран-2 (варфарин) [47]. Координационните свойства на лигандите са предсказани на основата на разпределението на електронната плътност (NBO, NPA, AIM) и изчислени глобални реактивни индекси (електроотрицателност, твърдост и електрофилност), локални реактивни индекси (функции на Фукуи, локален индекс на електрофилност), молекулен електростатичен потенциал [27], протонен афинитет и базичност в газова фаза [21]. Енергията на вътрешно- и/или междумолекулни водородни връзки е оценена с помощта на различни дескриптори (енергия, разстояние акцептор-протон, разстояние донор-протон, ъгъл на водородните връзки и отместване на донор-протон валентната вибрация) [20,21,30,47]. Теоретичните изследвания на абсорбционните и емисионните свойства на 7-хидрокси-4-метилкумарин с отчитане на влиянието на разтворителя [26] предсказаха енергетичната възможност за пренос на протон от енол- към кето-формата във възбудено състояние по верига от водородно свързани водни молекули [39]. Изчислените вертикални енергии на възбуждане и излъчване помогнаха за надеждно интерпретиране на електронните спектри и за оценка на ефекта на разтворителя. На основата на тези резултати бяха коригирани някои твърдения в литературата относно природата на ивиците в спектъра [26].

В рамките на втория подход за предсказване на координационните свойства на кумариновите лиганди са използвани моделни метални комплекси с различни начини на свързване метал-лиганд, предсказани са най-вероятните молекулни структури на комплексите и са оценени характера и силата на метал-лиганд взаимодействията. Коригирана е съществуваща в литературата хипотеза за бидентатно хелатно координиране на 7-хидрокси-4-метилкумарин (мендиаксон) и негови производни към метален йон [21]. Предсказани и потвърдени са два различни начина на координиране на кумарин-3-карбоксилната киселина (*cca*): 1) бидентатно хелатно чрез депротонирания карбоксилен кислороден атом и кумариновия карбонилен кислороден атом, което е характерно за лантанидни йони (La(III) [33], Ce(III), Nd(III) [38]; Sm(III), Eu(III), Tb(III) [36]; Pr(III) [48] и 2) бидентатно хелатно чрез карбоксилната група, което е характерно за 3d преходни метални йони (Ni(II), Co(II), Zn(II) и Mn(II)) [49]. Силата и характера на взаимодействието Ln(III)-*cca* за комплексите на Sm(III), Eu(III), Tb(III) са оценени по две изчислителни схеми: EPA (Energy Partitioning Analysis, код ADF), чрез която енергията на връзка бе разпределена и оценена по енергетични приноси (стерични, електростатични, орбитални и отблъскване) и CDA (Charge Decomposition Analysis) за оценка на σ - и π -приносите на метал-лиганд взаимодействията. Изчисленията са проведени в разтвор, симулирайки микро- и глобално солватиране. Установена е зависимост между специфичните характеристики на връзката Ln-хромофор (ковалентен характер и дължина) и лантанидния луминесцентен добив, която може да се използва за подобряване на емисионните свойства на лантанидите [36]. С DFT молекулно моделиране на взаимодействието на Cu(II) и Ag(I) с 4-хидрокси-3-нитро-2H-хромен-2 (*hnc*) надеждно е предсказан начинът на координиране на лиганда, който е потвърден от експеримента (XRD, вибрационни спектри) [43]. Изследванията позволиха да бъде изведена зависимост между структурата (начина на координиране на лиганда) и вибрационните свойства на комплексите. С теоретични (DFT) и/или

спектроскопски (ИЧ, Раман, ЯМР) методи е изучено взаимодействието на серия бис-кумаринови производни към метални йони: 3,3'-(бензилиден)бис(4-хидроксикумарини) към Nd(III), Ce(III), La(III) [22,23,32,40]; на *орто*-, *мета*-, *пара*-изомерите на 3,3'-(пиридинометилен)бис(4-хидроксикумарин) към Nd(III), La(III), Ce(III), Zr(IV) [24,31,34,37,41] и на варфарин към Pr(III) [47]. С изчерпателни моделни изчисления и вибрационен анализ на комплекси на La(III) с 3,3'-(бензилиден)бис-(4-хидроксикумарин) [40] и на Ce(III) с 3,3'-(пиридинометилен)бис-(4-хидроксикумарин) [37], беше коригирана предложената в литературата хипотеза за свързване на един метален йон към четирите кислородни атома на кумариновия лиганд. На основата на проведеното молекулно моделиране беше предсказана верижна структура, в която всеки лиганд взаимодейства с два Ln(III) йона чрез двата карбонилни и двата хидроксилни кислородни атома и така всеки Ln(III) свързва четири кислородни атома от два различни лиганда [40]. Получените по тази тема резултати са надеждна основа за бъдещи изследвания на сходни метални системи и могат да бъдат използвани при търсенето на корелации структура – свойства и структура – активност.

А.2. Теоретично и вибрационно изследване на молекулната и електронната структура на нови комплекси на Cu(II), Zn(II), Ni(II) Co(II), Cd(II), Pt(II) и Pd(II) с оксима на глиоксиловата киселина [15,17,18,25,28,29,42,53]

На различни нива на теорията (HF, MP2, B3LYP, CCSD(T)) са изучени конформационната стабилност и вибрационните свойства [17,18,28], както и координационното поведение на оксима на глиоксиловата киселина (*gao*) към Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) [25,29] и към Pt(II) и Pd(II) [15,42]. Този лиганд е аналог на най-простата аминокиселина (глицин) и има голямо значение като моделно съединение в химията и биологията. DFT молекулното моделиране на структурите на димера и тетрамера на *gao* (в съгласие с XRD данни) доведе до коректно възпроизвеждане и интерпретиране на ИЧ- и Рамановите спектри на *gao* [18], както и до извличането на сигурни данни за формулирането на вибрационни критерии, които заедно с налични експериментални данни могат да се използват за предсказване на начина на координиране на този лиганд към метални йони. Координационните свойства на *gao* са изучени и чрез моделни изчисления на комплекси на Cu(II) с неутралната, анионната и дианионната форма на лиганда, на различни нива на теорията (DFT(BLYP, B3LYP, BNLYP) и високо корелирани пост-Хартри-Фок методи (CCSD(T)) [25]. Анализът на разпределението на електронната плътност (NPA) показва различен характер на връзките Cu(II)-лиганд при моно- и бидентатното свързване на лиганда. Силата на взаимодействието Cu(II)-лиганд е оценена чрез изчисления на енергията на свързване. Теоретичният вибрационен анализ показва, че разликата между асиметричното и симетричното трептене на COO групата в комплексите на *gao* се увеличава в реда Cd(II) < Ni(II) < Zn(II) ≅ Co(II) < Cu(II) и така предсказва засилване на ковалентния характер на взаимодействието M(II)-O(*gao*) в същия ред [29]. Предсказаната на базата на вибрационно изследване и ММ изчисления бидентатна координация на *gao* лигандите, чрез карбоксилния кислороден атом и оксимния азотен атом [15], беше потвърдена по-късно с XRD-изследвания, които показаха, че комплексите са анионни бис-хелатни, съдържащи един моно- и един би-депротониран лиганд, свързани с вътрешномолекулна водородна връзка [42]. Електронната структура и абсорбционните свойства на комплексите на Pt(II) и Pd(II) с *gao* (*cis*-K[Pt/Pd(GAO)(H₂gao)]) са изучени с комбинация от DFT и TD-DFT/PBE1PBE методи и UV-Vis спектроскопски измервания в разтвор и твърда фаза. Доказана е ролята на Pt...Pt взаимодействията за

наблюдаваната промяна в абсорбционните свойства на Pt(II)-*gao* комплекса в концентрирани разтвори и в твърда фаза [53].

А.3. Пространствена структура и вибрационни характеристики на биологично активни Pt(II) и Pd(II) комплекси с N-съдържащи фосфин-оксидни лиганди и N,N',N''-трифенилгуанидин [7,8,13,14,16,19]

С помощта на теоретични и спектроскопски (ИЧ, Раман) методи е направена оценка на координационната способност на серия N-донорни лиганди към Pt(II) и Pd(II). Проведен е конформационен анализ на свободните лиганди и е предсказана най-вероятната конформация за координиране към Pt(II) и Pd(II) йони. На основата на изчисления с ММ, NCA (Normal Coordinate Analysis, анализ на нормалните координати), HF и DFT методи, както и с експериментално вибрационно изследване, е предсказан типът координация на заместени фосфинови оксиди в нови комплекси на Pt(II) и Pd(II) [7,8,13,14,19]. Интерпретацията на ИЧ и Рамановите спектри е направена на основата на изчисления на вибрационни честоти, силови константи и разпределение на потенциалната енергия по нормални начини на трептене (Potential Energy Distribution, PED). Теоретичните и спектроскопските изследвания показаха, че фосфиновите оксиди с N-съдържащи заместители координират към Pt(II) и Pd(II) само чрез N атом, а фосфиновата група не участва в координация. Така беше коригирана съществуваща в литературата хипотеза, че в изследваните комплекси фосфиновите оксиди координират към металния йон бидентатно чрез N- и O-донорни атоми.

С аб иницио (HF/6-31G*) и DFT (B3LYP/6-31G*) изчисления е изучена молекулната геометрия и координационните свойства към Pd(II) на друг N-съдържащ лиганд, N,N',N''-трифенилгуанидин, (Ph₃G). Този лиганд има три донорни атома и предлага многообразие от начини на координиране към метални йони: като неутрален лиганд или като моно- и ди-анион. Изчисленият вибрационен спектър на свободния N,N',N''-трифенилгуанидин както и сравнението му с експерименталните спектри на лиганда и два Pd(II) комплекса (*trans*-Pd(Ph₃G)₂Cl₂ и [Pd(Ph₃G)₄](ClO₄)₂) дадоха възможност да се предскаже монодентатна координация на Ph₃G към Pd(II) чрез иминния азот [16].

А.4. Молекулна структура и вибрационни свойства на координационни съединения на Cu(II) с моно- и тридентатни лиганди: температурно зависима ИЧ спектроскопия, анализ на нормалните координати, ММ- и квантово химични изчисления [3,5,6]

Координационните съединения на Cu(II) с моно- и полидентатни лиганди намират широко приложение в биологията като моделни съединения на метало-ензими и метало-протеини, в медицината като лекарствени препарати и в индустрията като катализатори ускоряващи редица органични реакции. В случаите когато изолирането на подходящи за структурни изследвания монокристали е невъзможно, информация за структурата на координационния полиедър и физико-химичните свойства на комплексите може да бъде получена от теоретични и спектроскопски методи. С такава цел бе проведено теоретичното и експериментално вибрационно изследване на Cu(II) комплекси с диетилентриамин (*dien*). Изучена беше зависимостта на вибрационните характеристики на изследваните съединения от начина на координиране на лиганда (меридионален и фасиален). Чрез анализ на нормалните координати и изчисляване на вибрационни честоти, силови константи и разпределение на потенциалната енергия по нормални начини на трептене на молекулата на диетилентриаминовия лиганд (*dien*) беше потвърден енергетично по-изгодния меридионален начин на координиране в

серия комплекси с този лиганд: $[\text{Cu}(\text{dien})\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{dien})\text{Br}_2]$, $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ и $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$. Теоретично предсказаната характеристична ивица на енергетически по-неблагоприятната фасиална конформация (933 cm^{-1}) отсъства в експерименталните спектри на изучаваните комплекси на $\text{Cu}(\text{II})$, поради което тази конформация на лиганда беше определена като малко вероятна [3].

С теоретични и експериментални методи бяха изучени вибрационните свойства на $\text{Cu}(\text{II})$ комплекси с тридентатния дипропилентриаминов лиганд (*dpta*), който координира към $\text{Cu}(\text{II})$ като образува два шест-членни хелатни пръстена. ИЧ и Рамановите спектри на комплексите са изчислени и интерпретирани чрез анализ на нормалните координати (програми пакети FCR1 и FCR2) и MOPAC изчисления след MNDO оптимизация. Детайлното теоретично и експериментално вибрационно изследване показва, че ивиците при $855\text{ cm}^{-1}(\text{P})$, $890\text{ cm}^{-1}(\text{ИЧ})$ и $980\text{ cm}^{-1}(\text{ИЧ}, \text{P})$ са характеристични за меридионалната координация на *dpta* лиганда и могат да се използват за разпознаване на начина на координиране на този лиганд в комплекси с непозната структура [6].

Спектроскопските изследвания на анионните хлоридни комплекси на $\text{Cu}(\text{II})$ дават ценна информация за структурата и факторите които я определят, за реакционната способност и селективност на активните места на мед-съдържащи биополимери в каталитични процеси. Предсказването на структурата на тези комплекси обаче, не е тривиална задача тъй като координационните полиедри на $\text{Cu}(\text{II})$ (електронна конфигурация d^8) се деформират освен от вида на противойона и кристалната опаковка в твърдо състояние, още и в резултат на ефекта на Ян-Телер (виброелектронни взаимодействия) и спин-орбиталното взаимодействие. Влиянието на тези фактори върху структурата е изследвано с температурно зависима ИЧ спектроскопия на серия тетрахло комплекси на $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ с различни противойони: $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$, $[\text{Et}_4\text{N}]^+$, Rb^+ Ce^+ (обща формула R_2MCl_4). Теоретичният анализ на спектрите доказва деформирана тетраедрична структура за $[\text{ML}_4]^{2-}$ комплексната единица, като степента на деформацията зависи от размера на противойона и е по-голяма при по-големите противойони. За комплексите на $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ е установена допълнителна деформация в резултат на ефекта на Ян-Телер [5].

А.5. ММ и квантово химично моделиране на реагенти, преходни състояния и продукти участващи в хидролизната реакция на цисплатина (*cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$) и на серия нейни производни - платинови комплекси със заместени етилендиаминови лиганди с обща формула *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{R}_2\text{en})$ (*en*=етилендиамин, $\text{R}=\text{H}$, Ph (фенил), 2-, 3- и 4- PhOH) [4,10,11,12]

С помощта на разширен метод на Хюкел (ЕНМО) и молекулна механика са предсказани най-вероятните конформации и молекулни структури в газова фаза и в разтвор на реагенти и продукти, участващи в първия етап на хидролизната реакция на цисплатина и на серия цис-дихлоро комплекси на $\text{Pt}(\text{II})$ с amino (NH_3) и етилендиаминови лиганди ($\text{Ph}(\text{en})\text{Ph}$, $(\text{PhOH}(\text{en})\text{PhOH})$), протичаща по S_N^2 механизъм. Доказана е доминиращата роля на междулигандното отблъскване при формиране на геометрията на комплексите със заместени етилендиаминови лиганди, *цис*- $[\text{Pt}(\text{Ph}(\text{en})\text{Ph})\text{Cl}_2]$ и *цис*- $[\text{Pt}(\text{PhOH}(\text{en})\text{PhOH})\text{Cl}_2]$ [4]. Резултатите за структурата и термодинамичната стабилност на комплексите са корелирани с експериментални данни за скоростта на хидролиза при *d,l* и *мезо* изомерите на изследваните комплекси. Установено е, че типът конформация на етилендиаминовия пръстен, видът и мястото на заместителите съществено променят изчислените конформационни енергии, докато

видът на напускащата група, $L = Cl, I, SO_4^{2-}$, не влияе на реда на изчислените термодинамични стабилности на изомерите [11,12]. Тези резултати се оказаха в много добро съгласие с клинични изследвания, които показват, че естрогенната активност на изследваните комплекси не се влияе от вида на напускащите лиганди, но силно зависи от типа конформация. С теоретични изследвания е показано, че стеричните фактори и вида на заместителите са отговорни за по-бързата хидролиза на някои представители от изследваната серия ((S,S)- λ изомера на 3-PtCl₂ в сравнение с мезо (R,S/S,R) изомерите). С разширен метод на Хюкел и ММ е показано, че предпочитаното преходно състояние при хидролизата на цисплатина е тригонална бипирамида, докато за комплексите със заместените етилендиаминови лиганди, то е квадратна пирамида [10]. Изчислените деформационни вектори за двете гранични структури, предсказват посоката и степента на деформация на геометриите на преходното състояние. Намерените зависимости между изчислените структурни параметри и термодинамични стабилности и наблюдаваната противотуморна активност могат да се използват за уточняване на факторите, определящи биологичната активност на тези съединения, както и за предсказване на структурата на нови лекарствени препарати с противотуморни свойства.

А.6. Теоретична оценка на взаимодействието метал-лиганд в комплекси на преходни метали (Ni(II), Cu(II), Zn(II)) с дитиокарбаматни лиганди [1,2,9,35]

Доказана е надеждността на DFT(B3LYP/(6-31++G(d,p))) метода за предсказване на структурата (геометрична и електронна) и молекулните свойства на дитиокарбаматните лиганди, и на B3LYP/6-311+G(d) за предсказване на геометрични параметри и спиново състояние на металния йон в дитиокарбаматни комплекси на Ni(II), Cu(II) и Zn(II) (R_2dtc (R=H, Me, Et)) [35]. В съгласие с експеримента, DFT изчисленията с отчитане на периодичността в твърдо състояние показват асиметрично M-S свързване за $Cu(Et_2dtc)_2$ за разлика от изчисленията в газова фаза, които предсказват симетрично M-S свързване. С NBO анализ бе изчислено разпределението на електронната плътност, което е от фундаментално значение за разбирането на химичната връзка и реактивност на изследваните комплекси. С помощта на EPA схемата (Energy Partitioning Analysis, код ADF) са оценени енергетичните приноси на метал-лиганд взаимодействията. Изчислената по-голяма стойност на електростатичния член в сравнение с тази на орбиталния предсказва доминиращ електростатичен характер на връзката метал-лиганд. σ - и π -приносите на метал-лиганд взаимодействията са оценени с помощта на схемата CDA (Charge Decomposition Analysis). Изчислените енергии на свързване M-L, намаляват в реда Ni-S₂ > Zn-S₂ > Ag-S₂ > Cu-S₂. Стабилността на M(R_2dtc)₂ комплексите бе оценена чрез изчислените енергии на реакциите на образуване в газова фаза и в разтвор, и те предсказват: 1) намаляване на стабилността в реда: Ni(R_2dtc)₂ > Cu(R_2dtc)₂ > Zn(R_2dtc)₂; и 2) по-голяма стабилизация на комплексите с етилов заместител от тази на комплексите с метилов. Теоретичните резултати предсказват по-голяма стабилност на комплексите на двувалентните метални йони в разтвор (с полярен разтворител) отколкото в газова фаза (възможно сравнение с неполярен разтворител) и дестабилизация на бидентатния комплекс на Ag(I) в полярен разтворител. Изчислените енергии на реакциите на образуване в разтвор са в съгласие с експеримента и показват, че Ni(II) е металът, който най-добре инхибира трансформацията на дитиокарбаматите в почви, следван от Cu(II), Zn(II) и Ag(I). Теоретичното вибрационно изследване доказва убедително, че броят на ивиците в областта 1060-920 cm⁻¹ не е показателен за типа на свързването, както беше предсказано в наши предишни вибрационни изследвания на тази група съединения [1,2,9]. Единствената вибрационна характеристика, която може

да се използва за разграничаване на моно- от бидентатното свързване при комплексите на Ag(I) и Cu(II) е интензитета на $\nu(\text{C-S})$ в Рамановия спектър, в областта 1060-920 cm^{-1} : той е висок за монодентатното свързване и нисък при бидентатното свързване [35].

Б. МЕТАЛНИ КОМПЛЕКСИ С ОПТИЧНИ СВОЙСТВА

Б.1. DFT изследване на механизма на солватохромно и йонохромно отместване на Fe(II)бис(1,10-фенантролин)дициан в различни разтворители и в присъствие на метални йони [45]

С DFT молекулно моделиране и изчисления на абсорбционните спектри на моделни системи в различни разтворители (H_2O , ацетонитрил) и в присъствие на Mg^{2+} йони, симулирайки микро- и глобално солватиране, е изучен механизмът на солватохромното и йонохромното отместване за комплекса $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$, чиито фотофизични свойства са в основата на ново поколение сензори за околната среда [45]. Приложен е иновативен изчислителен подход, който включва солватиращите ефекти в теорията на функционала на плътността и дава възможност да се симулират фотофизични явления в разтвор. Установен е характерът на електронните преходи и е доказана решаващата роля на *циано* групите за солватохромните и йонохромните свойства на комплекса. Изведената корелация между електронната структура и абсорбционните свойства на комплекса може да се използва при бъдещи синтети на метални комплекси с променящи се оптични свойства.

Б.2. Квантово химично моделиране на структурата и абсорбционните свойства на ацетилацетонатни комплекси на Zr(IV) с методите на функционала на електронната плътност [50]

С DFT молекулно моделиране е предсказан типът и молекулната структура на ацетилацетонатни комплекси на Zr(IV), образувани в хода на получаването на хибридни циркониеви зол-гел материали от прекурсор циркониев бутоксид ($\text{Zr}(\text{OBu})_4$) и ацетилацетон (AcAc) в разтвор [50]. С помощта на време-зависима теория на функционала на електронната плътност са симулирани и интерпретирани абсорбционните спектри на възможните моделни комплекси. Проведеното молекулно моделиране предсказва, че структурите съдържат два бидентантно координирани AcAc лиганда с един Zr атом или съседни Zr атоми, а бутоксидните групи не участват в структурата. Сравнението на изчислените абсорбционни и инфрачервени спектри с експерименталните спектри на оптично активния циркониев зол-гел материал показва най-добро съвпадение със спектрите на димерен дихидроксо-мостови комплекс на цирконий и димерен монооксо-мостови комплекс на цирконий. Тези комплекси са предложени като най-вероятни градивни единици на полимерния гел материал.

В. МЕТАЛНИ КОМПЛЕКСИ С КАТАЛИТИЧНИ СВОЙСТВА

В.1. DFT молекулно моделиране на платинови комплекси със силсескиоксани, използвани в хомогенния и хетерогенния катализ [46,51]

С молекулно моделиране в рамките на теорията на функционала на електронната плътност е уточнена структурата на платинови комплекси със силсескиоксан, за които липсват X-гау данни [46,51]. Изучени са пространствената структура, вибрационните и ЯМР характеристики на нови комплекси на платина със силсескиоксани: моноядрени с обща формула, $\text{trans-}[\text{Pt}\{\text{O}_{10}\text{Si}_7(\text{R})_7(\text{OH})_2\}(\text{Ph})(\text{L})_2]$, където $\text{R} = \text{cyclo-C}_5\text{H}_9, \text{iso-C}_4\text{H}_9, \text{CH}_3$

и $L = \text{PEt}_3, \text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PPh}_2\text{Me}, \text{PPh}_3$) и диядрен $[(\text{Pt}(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2)_2\{\text{O}_{11}\text{Si}_7(\text{c}-\text{C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})\}]$. Изчисленията на структурата са направени на две нива на теорията: DFT/OPW91/6-31G(d) (за моноядрените комплекси) и DFT/MPW1PW91/DZ (ADF2008) (за диядрения комплекс). Скаларните релативистични ефекти са отчетени в рамките на ZORA приближението. Изчисленията на OPW91/6-31G(d,p) ниво на теорията $^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}$ и ^{31}P изотропни константи на екраниране за оптимизираните моделни структури (в рамките на GIAO метода) са трансформирани в химични отмествания, които са използвани за интерпретиране на експерименталните ЯМР сигнали на комплексите, а доброто съвпадение с експеримента потвърждава предсказаните структури.

V.2. DFT моделиране на структурата и стабилността на нитрозилни комплекси на Co(II) и предсказване на вибрационните им свойства. Компютърни симулации на адсорбцията на NO върху кобалт(II) обменен в зеолити [44]

С теорията на функционала на плътността (код VASP) са предсказани активните места в зеолити, подходящи за заселване с Co(II) йони и е изучена способността на последните да образуват нитрозилни комплекси с различен брой NO молекули. Изчисленията на честоти на адсорбираните NO молекули позволиха надеждно интерпретиране на наблюдаваните ИЧ спектри. Анализът на вибрационните спектри показва, че мононитрозилни комплекси се образуват както на α -, така и на β - място за Co(II) в различни зеолити (морденит, феририт и ZSM-5), докато динитрозилни комплекси се образуват само при Co(II) обменен на α -място в зеолита. Получените резултати са важни за осветляване на механизма на редукция на NO до N_2 [44].

Г. Периодични структури

Електронна структура, магнитни, оптични и поляризационни свойства на модифициран с La^{3+} и Mn^{3+} BiFeO_3 с мултифероични характеристики [52]

Предложен е теоретичен подход за регистриране на промените в структурните параметри, електронната структура, магнитните, оптичните и поляризационните свойства на модифициран с La^{3+} и Mn^{3+} BiFeO_3 с мултифероични характеристики [52]. Изчисленията са проведени с теорията на функционала на електронната плътност в рамките на GGA приближението с корекция на Hubbard (Dudarev (GGA+U)) и приближението на псевдопотенциали на плоски вълни (програмен код VASP). Структурите на реално синтезирани модифицирани структури, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ и $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ са моделирани теоретично чрез заместване на един, два и три атома Bi^{3+} или Fe^{3+} с La^{3+} или Mn^{3+} в орторомбична BiFeO_3 структура. В съгласие с експерименталните резултати, изчисленията показват, че замествания на Bi^{3+} с La^{3+} не променят съществено първоначалната структура. Заместването на един Bi^{3+} с La^{3+} увеличава енергията на забранената зона, докато заместването с повече от един La^{3+} я намалява. Заместването на един, два и три Fe^{3+} с Mn^{3+} не променя енергията на забранената зона. Поради различните магнитни моменти на Fe^{3+} и Mn^{3+} за системата $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ е предсказан феримагнетизъм, който е най-голям за модела $\text{BiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$. Поляризацията на $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ е по-голяма в сравнение с тази на BiFeO_3 и тя се увеличава с увеличаване на концентрацията на Mn. По тази причина се очакват подобрени мултифероични свойства за $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ при съдържание на Mn = 0.1, 0.2.

Заклучение

Проведените научни изследвания обединяват възможностите на различни групи теоретични методи (*MM, EHMO, аб иницио (HF) и пост-аб иницио (MPn, CCSD(T), CC2), DFT (TDDFT, periodic DFT)*) и изчислителни схеми (*NCA, NBO, NPA, AIM, EPA, CDA,*) в теоретичен подход за: надеждно предсказване на структурата и свойствата на метални комплекси в газова фаза, разтвор и твърда фаза; за изучаване на структурата и молекулните свойства на лигандите в основно и възбудено състояние, в газова фаза и разтвор; за предсказване на координационните им свойства към метални йони чрез изчисляване на енергетични, глобални и локални характеристики; за оценяване на силата и характера на взаимодействието метал-лиганд чрез изчисляване и анализ на: разпределението на електронната плътност, енергиите на образуване на металните комплекси в газова фаза и разтвор, енергетичните приноси на метал-лиганд взаимодействията и донорно-акцепторните взаимодействия.

В резултат на теоретичните изследвания са получени нови данни за геометричната и електронната структура и за спектроскопските свойства на изучаваните обекти; оценено е влиянието на вътрешно- и междумолекулни взаимодействия (водородни връзки и М...М) върху структурата и свойствата; изчислени са енергии на свързване метал-лиганд, деформационни енергии на лигандите; оценена е стабилността на комплексите чрез енергиите на реакциите на образуване в газова фаза и разтвор, обяснени са процеси, които протичат във възбудено състояние (пренос на протон); изучени са механизмите на хидролиза на цисплатина и аналози и на солватохромни и йнохромни явления наблюдавани за някои от металните комплекси; оценена е ролята на средата и присъствието на метални йони за специфичните оптични свойства. Тези данни допълват експеримента, но не могат да бъдат получени от него. На тяхна основа надеждно са предсказани структури на координационните полиедри, интерпретирани са електронни, ИЧ, Раманови и ЯМР спектри, предложени са нови хипотези и са коригирани съществуващи такива за начина на координиране на лигандите към метални йони.