

Жигулин Григорий Юрьевич,
аспирант 4-го года подготовки ИМХ РАН

Научный доклад

"Квантово-химическое исследование донорно-акцепторных взаимодействий с участием Cu(II) и Ge(II) на примере аминифенолятных, α -аминогидроксиматных и борагуанидинатных комплексов"

Актуальность работы.

В последние годы в мире возрастает интерес к использованию полиядерных комплексов меди(II) с N,O-донорными лигандами в качестве биомиметических катализаторов, контрастных материалов для МРТ-диагностики и прекурсоров наноразмерных металлоксидных систем. В частности, интенсивно исследуются комплексы меди(II) с аминифенолятами (основаниями Манниха) и α -аминогидроксиматные металламатроциклы, обладающие уникальным строением. Несмотря на активное развитие данных направлений, опубликовано очень мало систематических теоретических исследований влияния распределения электронной плотности и донорно-акцепторных взаимодействий металл-лиганд на процессы формирования таких соединений и их реакционную способность. Вместе с тем принципиальное значение имеет сопоставление характеристик донорно-акцепторных взаимодействий с участием металлов разной природы. В качестве объектов такого исследования особый интерес представляют борагуанидинатные комплексы германия(II), который, как и медь, находится в 4-м периоде Периодической системы. Недавние исследования показали, что такие комплексы способны эффективно активировать кратные связи в органических соединениях.

Цель работы.

Исследование взаимосвязи топологических и энергетических характеристик донорно-акцепторных взаимодействий с участием Cu(II) и Ge(II) со структурными особенностями и физико-химическими свойствами комплексов на основе аминифенолятных, α -аминогидроксиматных и борагуанидинатных лигандов с использованием методов квантовой химии.

Задачи.

1. Изучение характера донорно-акцепторных взаимодействий Cu(II) и топологии электронной плотности в новых полиядерных биомиметических комплексах на основе аминифенолятных лигандов методами квантовой химии.

2. Теоретическое исследование влияния внутри- и межмолекулярных взаимодействий на катехолазную активность полиядерных аминифенолятных комплексов Cu(II).

3. Выявление структурных, электронных и термодинамических закономерностей формирования полиядерных α -аминогидроксиматных металамакроциклов на основе Cu(II) и РЗЭ.

4. Квантово-химическое исследование характера донорно-акцепторных взаимодействий и топологии электронной плотности новых борагуанидинатных гермиленов, а также интермедиатов и продуктов их реакций с ненасыщенными субстратами - алкинами и изоцианатами.

5. Поиск предпочтительных механизмов активации непредельных соединений борагуанидинатными гермиленами на основе изучения электронного строения участников реакций.

6. Сравнительный анализ топологических и энергетических параметров переноса электронной плотности между лигандами и металлоцентром в исследованных комплексах Cu(II) и Ge(II).

Методы исследования.

1. Теория функционала плотности (Density Functional Theory, DFT): оптимизация геометрий, расчет энергетических и термодинамических параметров (энтальпия, энергия Гиббса), молекулярные орбитали.

Функционалы DFT: PBE, B3LYP, M06, M062X.

Базисные наборы: DGDZVP, TZ2P, Def2-TZVP.

2. Модель поляризованного континуума Томаси (Polarizable Continuum Model, PCM): учет неспецифической сольватации в DFT расчетах.

3. Метод натуральных орбиталей (Natural Bond Orbitals, NBO): анализ природы донорно-акцепторных взаимодействий, порядки связей.

4. Квантовая теория атомов в молекулах Бейдера (Quantum Theory of Atoms in Molecules, QTAIM), деформационная электронная плотность (ДЭП) и функция локализации электронов (Electron Localization Function, ELF): топологические особенности распределения электронной плотности, расчеты зарядов, анализ природы межатомных взаимодействий.

Основное содержание работы.

Первый тип объектов - полиядерные комплексы меди(II) **1-5** на основе аминифенолятов (оснований Манниха), в которых координационное окружение металла представляет квадратную пирамиду. Топологический анализ электронной плотности в связевых критических точках (уровень DFT B3LYP/DGDZVP PCM) предсказывает промежуточный между ионным и

ковалентным тип взаимодействия меди с донирующими атомами, кроме кислорода метоксигруппы. В последнем случае отношение модуля плотности потенциальной энергии к плотности кинетической $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ меньше единицы (0.939), что является признаком ионных контактов.

Анализ натуральных орбиталей на примере комплекса **3** прогнозирует наибольший вклад в донорно-акцепторные взаимодействия меди с основанием Манниха *sp*-гибридных орбиталей фенолятного кислорода (53-58% *s*, 47-42% *p*), *p*-орбиталей атомов азота с небольшой примесью *s*-характера (16-18%) и вакантных *p*-орбиталей металла (97-99%). При этом суммарная энергия донорно-акцепторного взаимодействия одного основания Манниха с двумя катионами меди(II) составляет 222.2 ккал/моль.

Тетраядерный комплекс **5** является производным фенолятных лигандов *btpr*, каждый из которых содержит по два аминоксодержащих заместителя. В отличие от димеров **1-4** ацетатные лиганды в тетрамере **5** координированы на медь обеими атомами кислорода. Топологический анализ характеризует связи меди с центральным мостиковым кислородом как наиболее ковалентные ($|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) = 1.350$) по сравнению с остальными контактами Cu-O ($|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) = 1.042-1.319$).

Это согласуется с характером распределения ДЭП и зарядов QTAIM: электронное окружение центрального кислорода делокализовано в большей мере по сравнению с электронными парами фенолятного кислорода лиганда *btpr*. NBO анализ донорно-акцепторных взаимодействий центрального кислорода с катионами меди(II) предсказывает наибольший вклад в донирование *s*-орбитали (100%).

Согласно экспериментальным данным в реакции аэробного окисления 3,5-ди-*трет*-бутилкатехола до соответствующего *орто*-хинона каталитическая активность комплексов **2** и **4** с неорганическими противоионами (нитрат, хлорид) повышается при увеличении полярности среды, в то время как ацетатные димеры **1** и **3** проявляют себя неоднозначно. Расчеты предсказывают, что нитратный и хлоридный комплексы **2** и **4** более склонны к ионной диссоциации ($\Delta E = 16.6$ и 15.1 ккал/моль), чем ацетатные **1** и **3** ($\Delta E = 24.6$ и 25.7 ккал/моль).

Это подтверждают и модельные реакции с учетом специфической сольватации, которые также прогнозируют увеличение степени диссоциации комплексов при переходе к более полярному растворителю. Согласно расчетам взаимодействие катехола с ионными формами димеров не требует значительных затрат энергии. Однако образование нейтральных

интермедиатов наиболее предпочтительно лишь в случае ацетатных комплексов, причем данный процесс может конкурировать с диссоциацией. Итак, мы предполагаем, что комплексы с неорганическими противоионами **2** и **4** реализуют ионный тип катализа. Этим можно объяснить наблюдаемое увеличение их активности в более полярной среде. Ацетатные комплексы могут осуществлять как ионный, так и нейтральный катализ, когда в более полярном растворителе активность ингибируется.

Алкоголиз тетраядерного комплекса под действием катехола приводит к образованию эффективных каталитических частиц **A**, с чем связана высокая активность тетрамера в ацетонитриле. При гидролизе генерируются лишь интермедиаты **B**, существование которых подтверждено данными масс-спектрометрии. Ионная диссоциация и взаимодействие целого тетрамера с катехолом - процессы энергетически менее выгодные (21.1 и 25.7-27.4 ккал/моль соответственно).

Частицы **B** ингибируют последующую стадию каталитического цикла, что вызывает снижение активности при увеличении содержания воды. В целом процесс представляет координацию и окисление молекулы катехола наряду с восстановлением катионов Cu(II) до Cu(I) и последующее присоединение кислорода, который окисляет металл и вторую молекулу катехола. Это не единственный каталитический цикл, всего было проведено более 280 расчетов димеров и тетрамеров и предложено 5 ионных и нейтральных циклов, которые были опубликованы в 2-х статьях.

Следующий тип объектов - производные биологически активных гидроксамовых кислот, которые представляют интерес разнообразием координационных возможностей. В реакциях с солями меди(II) и РЗЭ (вместо РЗЭ может быть щелочноземельный металл) в водных растворах α -аминогидроксамовые кислоты образуют металламикроциклические ансамбли с регулярной геометрией координационных узлов меди(II). Проблема самоорганизации таких комплексов на теоретическом уровне до настоящего времени исследована не была.

Всего было проведено более 100 расчетов *цис*-, *транс*-изомеров и их конформеров с целью анализа порядка их относительной термодинамической устойчивости (уровень DFT B3LYP/DGDZVP PCM). В частности, в ряду изомерных мооядерных глицингидроксаматных комплексов Cu(glyhaN)₂ **Ia-Ih** наблюдается повышение относительных энтальпий и энергий Гиббса при переходе от координационных узлов (N,N)Cu(N,N) к (O,O)Cu(O,O) через промежуточный тип (N,N)Cu(O,O), который реализуется в

металламакроциклах. При этом наиболее предпочтительный изомер **Ia** с *транс*-(N,N)Cu(N,N) конфигурацией - единственный пример подобных комплексов, который удалось выделить и охарактеризовать РСА. Стабильность **Ia** ($H_{\text{rel}} = 0.0$, $G_{\text{rel}} = 0.0$ ккал/моль) относительно структуры **Id** ($H_{\text{rel}} = 2.7$, $G_{\text{rel}} = 4.1$ ккал/моль) с геометрией и типом координации меди, характерными для металламакроциклов, подтверждена также многочисленными расчетами на более совершенных уровнях DFT.

Порядок относительной термодинамической устойчивости биядерных комплексов меди(II) **IIa-III** в принципе аналогичен моноядерным производным: вновь прослеживается повышение относительной энергии при переходе от координационных узлов (N,N)Cu(N,N) к (O,O)Cu(O,O) через промежуточный тип (N,N)Cu(O,O). Более того, разница по энтальпии между наиболее стабильным комплексом **IIa** и структурой **IIf**, характерной для металламакроциклов, увеличивается до 3.8 ккал/моль соответственно.

И только реализация дополнительной координации оксимовых атомов кислорода на катион РЗЭ (в данном случае иттрий(III)) препятствует развитию цепочечных олигомеров медных хелатов, обеспечивая формирование регулярной геометрии координационных узлов (N,N)Cu(O,O) металламакроцикла. Об этом свидетельствует устойчивость соответствующего гетерометаллического трехъядерного комплекса Cu(II)-Y(III) **IIIa** относительно остальных изомеров **IIIb-IIIe** более чем на 6 ккал/моль по энтальпии и энергии Гиббса.

Взаимодействие медных хелатов с катионом РЗЭ сопровождается выделением энергии ($\Delta H = -11.7$ ккал/моль) и значительными структурными изменениями: при переходе от **IId** к **IIIa** или к металламакроциклу $[Y(15\text{-MC-5})(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ наблюдается сближение соседних оксимовых атомов кислорода более чем на 0.3 Å, а также искажение валентных углов меди(II) на 8-9°.

При комплексообразовании с иттрием(III) области положительной ДЭП, соответствующие неподеленным парам оксимовых атомов кислорода, деформируются в направлении к центральному катиону, приобретая менее локализованный характер. Теория Бейдера прогнозирует при этом увеличение отрицательного заряда на атомах кислорода.

Для иминовых и оксимовых атомов лиганда NBO анализ предсказывает высокий *s*-характер орбиталей, которые вносят наибольший вклад в донирование (40 и 61% соответственно) на вакантные *s*- и *p*-орбитали меди в металламакроцикле. Аминовые и карбонильные атомы реализуют донорно-акцепторные связи с медью главным образом за счет орбиталей с высоким *p*-

характером (81%). Исходя из энергий взаимодействия орбиталей наиболее прочные контакты меди в металламикроцикле реализуется с иминовыми атомами, что согласуется с расчетными порядками связей.

Топологический анализ α -аминогидроксиматных металламикроциклов кальция(II) $[\text{Ca}(15\text{-MC-5})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и иттрия(III) $[\text{Y}(15\text{-MC-5})(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ на более высоком уровне DFT (M06/Def2-TZVP PCM) также прогнозирует связи меди с иминовым азотом как наиболее прочные взаимодействия с относительно высокой ковалентной составляющей, что следует из сопоставления локальных плотностей потенциальной энергии $V(\mathbf{r})$ и отношений $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$. В отличие от контактов промежуточного типа Y-O(оксим) связи Ca-O(оксим) классифицируются как ионные ($|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) = 1.002\text{-}1.021$ и $0.870\text{-}0.877$ соответственно). Анализ ДЭП показывает, что при переходе от кальция к иттрию электронные пары оксимовых атомов кислорода приобретают более диффузный характер, что свидетельствует об увеличении донорно-акцепторного взаимодействия. Вместе с тем максимумы плотности уменьшаются, а отрицательные заряды QTAIM увеличиваются. Мы предполагаем, что данный эффект обусловлен поляризацией металламикроциклического кольца центральным катионом. Подтверждением этому является увеличение положительного заряда на более удаленных атомах меди и карбонильных атомах кислорода. Суммарная энергия донорно-акцепторного взаимодействия центрального катиона с пятью оксимовыми атомами кислорода увеличивается от 346.9 до 538.4 ккал/моль при переходе от кальция(II) к иттрию(III). С этим согласуются термодинамические расчеты, предсказывающие стабильность иттриевого металламикроцикла по сравнению с кальциевым в водном растворе ($\Delta H = -15.0$, $\Delta G = -16.2$ ккал/моль), что подтверждено экспериментально.

Третий тип исследованных объектов - комплексы борагуанидинатных лигандов с германием. В кристаллической форме борагуанидинатный гермилен **D1** существует в виде димеров, стабильность которых достигается за счёт межхелатных донорно-акцепторных взаимодействий Ge1-N3 и Ge2-N2 с высокой энергией (97.1 ккал/моль, уровень DFT M062X/DGDZVP). При этом наиболее прочными являются хелатные связи Ge1-N1 и Ge2-N4 (152.7 ккал/моль).

Метод NBO предсказывает наибольший вклад в донорно-акцепторные взаимодействия металла с лигандом внутри одного хелата от одной p -орбитали каждого атома азота и вакантной p -орбитали атома германия, причём донирующие и вакантная орбитали имеют небольшую примесь s -характера (8-

9% и 15% соответственно). В то же время межжелатные контакты германия и азота интересны тем, что наибольший вклад в донирование вносят две ортогональные *p*-орбитали одного и того же атома азота. Также метод NBO описывает неподеленную пару атомов германия как *s*-орбиталь с малой примесью *p*-характера (15%) и с заселенностью 1.9239.

В реакциях с алкинами комплекс **D1** образует дигермациклобутены **FP** разнообразного строения. Согласно нашим расчетам и данным ЯМР димер диссоциирует в растворе на моногермилены **M1**, которые образуют с алкинами предреакционный комплекс **M2**. Далее могут протекать два превращения: либо циклизация в трехчленный гермирен **M3**, либо присоединение второй молекулы моногермилена. Обе возможности отмечаются в литературе. С точки зрения рассчитанных термодинамических и кинетических параметров (уровень M062X/DGDZVP PCM) наиболее предпочтительным оказывается второй вариант. Всего в ходе поиска наиболее вероятного механизма реакции нами было исследовано более 30 интермедиатов.

Интермедиат **D2** характеризуется как прямым, так и обратным донированием германий-германий с суммарной энергией 102.9 ккал/моль. Сопоставление высших занятых молекулярных орбиталей комплекса **D2** и переходного состояния **TS2** показывает деформацию изоповерхностей в направлении образования связей германий-германий и германий-углерод. При переходе от **D2** к конечному продукту **FP** происходит сокращение расстояния германий-германий от 2.918 до 2.442 Å наряду с увеличением электронной плотности в связевой критической точке от 0.031 до 0.078 а.е., а также изменение знака лапласиана (от +0.009 до -0.064 а.е.), что является признаком образования ковалентной связи.

Конечный продукт **FP** 3,4-диметил-1,2-дигермациклобут-3-ен выделен и охарактеризован РСА. Топологический анализ предсказывает ковалентный характер связей германий-германий и углерод-углерод цикла Ge₂C₂: отношение модуля плотности потенциальной энергии к плотности кинетической $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ более 2 (3.006 и 3.880 соответственно) при отрицательных значениях лапласиана (-0.063 и -0.974 а.е. соответственно). Связи германий-углерод и германий-азот классифицируются как промежуточные взаимодействия.

Топологический анализ дигермациклобутена **FP** согласуется с функцией локализации электронов. В случае связи германий-германий область максимальной локализации электронов симметрична и находится в стороне от

прямой, соединяющей ядра. По сути это неполярная "банановая" связь. В то же время связи германий-углерод являются полярными, т.к. соответствующие электронные пары смещены к атомам углерода.

Также нами исследован механизм уникальной реакции присоединения *трет*-бутилизотиоцианата к гермилену, которое протекает как внедрение по связи германий-азот. Конечный продукт **FM** существует в кристаллической форме в виде мономерных частиц. Стабильность моногермилена **FM** можно объяснить увеличением силы донорно-акцепторных взаимодействий германий-азот (416.5 ккал/моль) по сравнению с исходным моногермиленом **M1** (378.2 ккал/моль), понижением энергии неподеленной пары атома германия, а также ее стерическим экранированием, которое демонстрирует функция локализации электронов.

Сопоставление донорно-акцепторных взаимодействий германий-азот в гермиленах и медь-азот в комплексах с основаниями Манниха и α -аминогидроксиматных металламатроциклах в рамках анализа топологии и деформационных свойств электронной плотности прогнозирует более ковалентный характер связей германий-азот, на что указывают более высокие значения модуля плотности потенциальной энергии $|V(\mathbf{r})|$ и отношений $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$, а также уменьшение максимумов плотности в окрестностях ядер атомов азота.

Выводы.

1. Впервые получены количественные теоретические оценки топологических и энергетических характеристик донорно-акцепторных взаимодействий с участием Cu(II) и Ge(II) в комплексах на основе аминифенолятных, α -аминогидроксиматных и борагуанидинатных лигандов, а также установлен характер влияния этих взаимодействий на структурные особенности и физико-химические свойства комплексов.

2. С помощью квантово-химических расчетов количественно охарактеризованы связи Cu(II)-O и Cu(II)-N в новых биядерных и тетраядерном комплексах меди с основаниями Манниха. На основе полученных теоретических данных предложены механизмы реакций, определяющих катехолазную активность этих соединений. Предложенные модели объясняют влияние противоионов и растворителя на каталитическую активность комплексов, наблюдаемое в эксперименте.

3. В рамках теории функционала плотности впервые проведены расчеты молекулярного и электронного строения моно- и полиядерных α -аминогидроксиматных комплексов Cu(II), на основе которых формируется

металламакроциклическая структура 15-МС-5. Моделирование относительной термодинамической устойчивости изомерных форм таких соединений выявило определяющую роль дополнительной координации с редкоземельным ионом при образовании металламакроцикла. Получены количественные оценки усиления донорно-акцепторных взаимодействий центрального иона металламакроциклического комплекса с атомами кислорода α -аминогидроксиматных фрагментов при увеличении заряда иона и уменьшении его радиуса.

4. С помощью методов квантовой химии проведено количественное описание донорно-акцепторных взаимодействий в новых производных Ge(II) с N,N-координирующими борсодержащими лигандами. На основе расчетов энергетических характеристик реакций с участием этих соединений предложены механизмы активации непредельных субстратов борагуанидинатными гермиленами, согласующиеся с экспериментальными данными.

5. Проведен сравнительный анализ топологических и энергетических параметров донорно-акцепторных взаимодействий Cu(II)-O/Cu(II)-N и Cu(II)-N/Ge(II)-N. Наибольший вклад в связывание металла и лиганда в комплексах с основаниями Манниха вносят взаимодействия Cu(II)-O, а в α -аминогидроксиматных металламакроциклах взаимодействия Cu(II)-O и Cu(II)-N близки по энергии. Впервые получены количественные характеристики увеличения ковалентного вклада в связь с атомом азота при переходе от Cu(II) к Ge(II).

Дата

Жигулин Г.Ю.