

УДК 541.632:541.636:541.49

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ ТРЕХОСМИЕВЫХ КЛАСТЕРОВ С ХИРАЛЬНЫМ μ -1-NH ПИНАНОВЫМ ЛИГАНДОМ© 2007 В.А. Потемкин¹, В.А. Максаков^{2*}, В.С. Корнев³¹Челябинский государственный университет²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск³Новосибирский государственный университет

Статья поступила 9 октября 2006 г.

Проведено теоретическое исследование конформаций трехосмиевых кластеров с хиральным пинановым лигандом $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NHC}_{10}\text{H}_{17})$. В кластерных комплексах определены потенциальные кривые внутреннего вращения органического лиганда относительно связи N—C. Рассмотрены структуры возможных конформеров, выявлены причины их устойчивости. В кристаллическом состоянии барьер вращения терпеноида относительно связи N—C составляет 186,6 кДж/моль, а в растворах — ~140 кДж/моль, что в обоих случаях препятствует свободному вращению лиганда. Рассмотрено влияние внутри- и межмолекулярных взаимодействий на конформационное состояние кластерного комплекса.

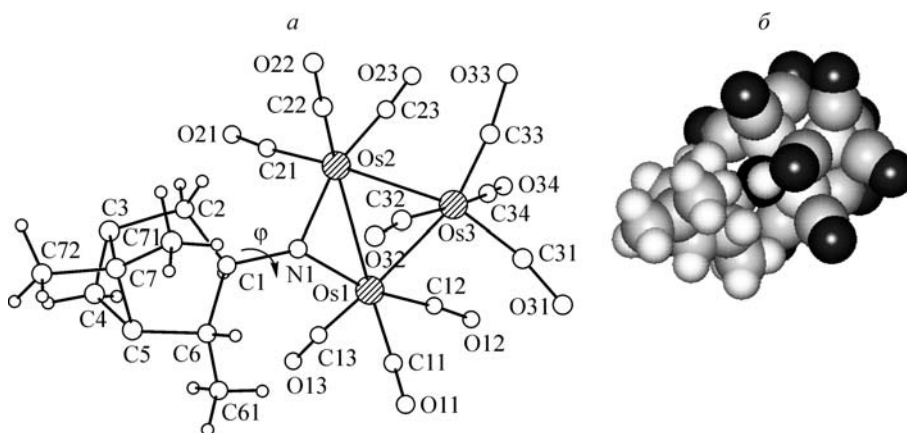
Ключевые слова: конформационный анализ, кластерные комплексы, осмий, хиральные лиганды и комплексы.

Систематизация и обобщение конформационных закономерностей строения соединений является важнейшей составляющей структурных исследований; данной проблеме посвящено достаточно много исследований. Не менее важным является исследование влияния симметрии и хиральности молекулы на структуру и свойства кристаллов. Результаты таких исследований подробно описаны в работах [1, 2]. Подобные исследования выполнены для многих рядов органических соединений. Менее изученными на настоящий момент являются конформационные состояния хиральных неорганических и металлоорганических комплексов, особенно включающих элементы высших периодов (в частности, *d*- и *f*-элементы). Во многом это обусловлено объективными сложностями расчета таких систем неэмпирическими квантовыми методами и отсутствием параметризации данных элементов во многих полуэмпирических методах и методах молекулярной механики. При этом имеются и серьезные сложности в экспериментальном исследовании таких систем. В то же время данные комплексы вызывают серьезный интерес как с точки зрения фундаментальных исследований и систематизации закономерностей строения, так и с позиций практического использования.

Следует отметить, что стереохимические особенности строения молекулярных карбонильных кластерных комплексов с органическими лигандами $M_n(\text{CO})_mL$ исследованы достаточно слабо. Стереохимические факторы в таких комплексах играют более существенную роль, чем в моноядерных соединениях, так как каждый из атомов металла в кластерах связан с двумя и более объемными металлофрагментами. Особо значимы внутримолекулярные межлигандные взаимодействия при координации объемных стереохимически жестких органических лигандов на нескольких атомах металла (μ_n -координация). Высокая поляризуемость *d*- или *f*-элементов

* E-mail: maksakov@che.nsk.su

Рис. 1. Структура трехосмиевого кластерного комплекса с пинановым лигандом (а) и зарядовое распределение по его поверхности (б)



и высокая полярность таких систем обуславливают (так же, как до этого говорилось о внутримолекулярных взаимодействиях) значительную энергию межмолекулярных взаимодействий с их участием. Указанные эффекты являются определяющими для осуществления реакций с участием этих комплексов (как правило, хиральных или оптически активных) в стереоселективном или стереоспецифическом режимах [3—5]. Поэтому исследования межлигандных и межмолекулярных взаимодействий, а также конформационных превращений в кластерных комплексах требуют комбинированного подхода с использованием как экспериментальных данных, так и результатов теоретических исследований.

В настоящей работе проведен теоретический анализ конформационного состояния трехосмиевого кластерного комплекса $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-NHC}_{10}\text{H}_{17})$ (I) с пинановым лигандом (рис. 1).

Для рассматриваемого кластера (комплекс I) характерен наибольший дисбаланс положительно и отрицательно заряженных фрагментов поверхности в экспериментально наблюдаемой конформации среди всех ранее рассмотренных кластеров. Доли положительно и отрицательно заряженных поверхностей в различных кластерах приведены в таблице. В этом отношении комплекс I похож на ранее рассмотренные [6] кластеры с аминокислотными лигандами. Существенная доля отрицательно заряженной поверхности должна приводить к заметному вкладу взаимодействий отталкивания в кристалле. Кроме того, амидный атом водорода кластера I достаточно сильно экранирован терпеноидом, что препятствует его участию в межмолекулярных водородных связях. То есть, в лиганде отсутствуют группы, способные обеспечить специфические межмолекулярные контакты. Поэтому конформационное состояние данного комплекса должно определяться по большей части внутримолекулярными взаимодействиями, прежде всего, наличием или отсутствием напряжений в структуре в целом и взаимодействиями между органическим лигандом и неорганической частью. Это же предполагает и конформационная жесткость карбобиицикла.

Конформационный анализ соединений осуществляли следующим образом: производили поворот относительно связи N—C с шагом 15° (см. рис. 1). Затем для каждого из вариантов полученных конформеров проводили конформационный поиск по поворотам относительно всех остальных связей по алгоритму, описанному в [7, 8], с целью нахождения конформера, отвечающего минимуму потенциальной энергии для данного торсионного угла φ (торсионный угол

Доли положительно (S_+) и отрицательно (S_-) заряженных поверхностей в различных кластерах

Лиганд	Формула	S_+ , %	S_- , %
Этиловый эфир глицина	$(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)$	37,5	62,5
Этиловый эфир аланина	$(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NHCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5)$	38,3	61,7
3-SH, 4-NOH-карен	$(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-SC}_{10}\text{H}_{15}\text{NOH})$	44,0	56,0
3= CH_2 , 4-NOH-карен	$(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-ONC}_{10}\text{H}_{14})$	41,1	58,9
2- CH_3 , 1-NH-пинен	$(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NHC}_{10}\text{H}_{17})$	36,1	63,9

H—N—C—H). Расчет энергий во всех случаях выполняли в силовом поле MERA [9—13] с вероятностным учетом межмолекулярных взаимодействий в веществе. Потенциальная энергия взаимодействий в системе в рамках данного подхода представляется в виде суммы внутри- и межмолекулярных кулоновских и ван-дер-ваальсовых взаимодействий:

$$E_{\text{tot}} = E_Q + E_V + E_{QI} + E_{VI},$$

где E_Q и E_V — энергии внутримолекулярных кулоновских и ван-дер-ваальсовых взаимодействий соответственно; E_{QI} и E_{VI} — энергии межмолекулярных кулоновских и ван-дер-ваальсовых взаимодействий соответственно.

Энергия внутримолекулярных кулоновских взаимодействий рассчитывается по обычной формуле

$$E_Q = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}},$$

где N — число атомов в кластере; q_i, q_j — заряды на атомах i и j ; R_{ij} — расстояние между атомами i и j ; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Энергия внутримолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий рассчитывается с использованием потенциала Леннарда—Джонса:

$$E_V = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(-2U_{ij} \left(\frac{R_{ij}^e}{R_{ij}} \right)^6 + U_{ij} \left(\frac{R_{ij}^e}{R_{ij}} \right)^{12} \right),$$

где R_{ij}^e — равновесное расстояние ван-дер-ваальсова контакта атомов i и j , равное сумме их ван-дер-ваальсовых радиусов, рассчитанных в рамках модели MERA [9]; U_{ij} — глубина минимума потенциальной энергии взаимодействия атомов i и j , рассчитывается в рамках модели MERA в соответствии с формулой

$$U_{ij} = \frac{7kR_{ij}^e}{48\alpha},$$

где α — постоянная, равная $6,662 \cdot 10^{-14}$ м/К; k — постоянная Больцмана.

Энергия межмолекулярных кулоновских взаимодействий рассчитывается по формуле

$$E_{QI} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{p_{ij} q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}},$$

где M — число атомов в системе (т.е., например, в кластере и молекуле растворителя); p_{ij} — вероятность контакта атома i рассматриваемой молекулы с атомом j молекулы окружения, рассчитывается в рамках модели MERA согласно формуле

$$p_{ij} = \frac{\chi_i \chi_j n_{ij} S_i \exp(-E_{ij} / kT)}{1 + \sum_{k=1}^M \exp(-E_{ik} / kT)},$$

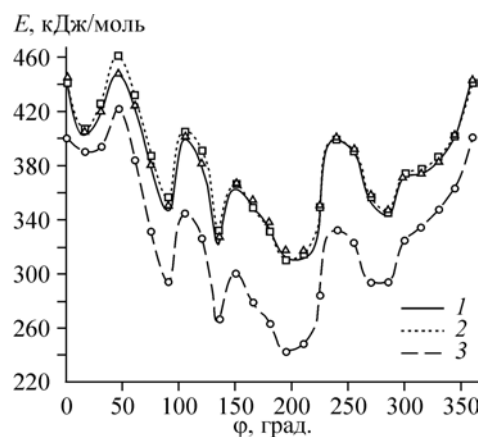
где χ_i и χ_j — мольные доли компонентов системы, к которым относятся атомы i и j ; n_{ij} — максимальное количество атомов j , размещаемых вокруг атома i ; E_{ij} — энергия атом-атомного взаимодействия i и j (сумма кулоновской и ван-дер-ваальсовой составляющих); S_i — доля доступной поверхности атома i ; T — абсолютная температура.

Энергия межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий рассчитывается по формуле

$$E_{VI} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M p_{ij} \left(-2U_{ij} \left(\frac{R_{ij}^e}{R_{ij}} \right)^6 + U_{ij} \left(\frac{R_{ij}^e}{R_{ij}} \right)^{12} \right).$$

Применимость данного подхода для описания структурообразования и термодинамических характеристик как органических, так и неорганических систем, включая d - и f -элементы, была

Рис. 2. Потенциальная кривая внутреннего вращения кластерного комплекса: 3 — в кристаллическом состоянии; 2 — в диоксане, $t=80^\circ\text{C}$; 1 — в смеси гексан—хлористый метилен (4:1)



показана в работах [9—13]. Важной особенностью данного метода является возможность учета межмолекулярных эффектов, так как именно они и определяют конформации молекул в конденсированных фазах.

Проведенный конформационный анализ показал следующие результаты. На потенциальной кривой внутреннего вращения (рис. 2) для кристаллического состояния комплекса I наблюдается глобальный минимум при $\varphi = 195^\circ$. Локальные минимумы при $\varphi = 15, 90, 135$ и 270° существенно отличаются по энергии от глобального на 153,5, 53,4, 24,6 и 53,0 кДж/моль соответственно. Барьер перехода в ближайший локальный минимум ($195^\circ \rightarrow 135^\circ$) составляет 60,1 кДж/моль, что допускает возможность перехода в альтернативную структуру с $\varphi = 135^\circ$.

Для конформации, соответствующей глобальному минимуму потенциальной энергии (рис. 3, а), характерно отсутствие напряжений во взаимодействии органического лиганда с системой $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$. Благодаря этому практически отсутствуют искажения структуры карбобипцикла. Метильная группа С61 располагается в пространстве между экваториальной и псевдоэкваториальной группами $\text{C13}=\text{O13}$ и $\text{C11}=\text{O11}$. Расстояние $\text{C61}\dots\text{C13}$ составляет 3,21 Å, а $\text{C61}\dots\text{C11}$ — 3,68 Å. Минимальное расстояние от метильного атома водорода до O13 — 2,85 Å. Отсутствует и напряжение во взаимодействии метильной группы С71, а также атомов водорода при С2 с атомом водорода амидогруппы. Расстояние от ближайшего атома водорода метильной группы С71 до атома водорода амидогруппы составляет 2,61 Å, а от ближайшего атома водорода метильной группы С2 до атома водорода амидогруппы — 2,60 Å. Таким образом, устойчивость данной конформации во многом определяется не столько наличием выгодных внутримолекулярных контактов, сколько отсутствием напряжений. Тем не менее, наблюдается достаточно короткий контакт атома водорода при С2 карбобипцикла с атомом кислорода O21 (расстояние $\text{H}\dots\text{O21}$ составляет 2,49 Å). Такой контакт отсутствует в, казалось бы, "удобной" конформации с $\varphi = 180^\circ$, что и определяет ее более высокую энергию.

Конформация, соответствующая локальному минимуму с $\varphi = 135^\circ$, характеризуется несколькими короткими контактами (см. рис. 3, б). Атомы водорода метильной группы С61 взаимодействуют с атомом кислорода O13 — расстояния $\text{H}\dots\text{O13}$ составляют 2,38 и 2,68 Å. С этим же атомом кислорода взаимодействует и атом водорода при С6. Расстояние $\text{H}\dots\text{O13}$ составляет 2,62 Å. Такие взаимодействия должны были бы сделать данную конформацию весьма выгодной, однако в ней возникает серьезное напряжение при взаимодействии атома водорода метильной группы С71 с атомом водорода амидогруппы. Расстояние между этими атомами сос-

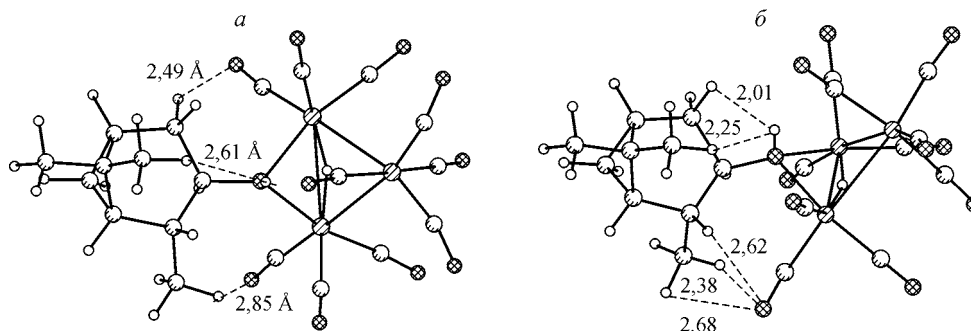


Рис. 3. Кластерный комплекс I: конформация $\varphi = 195^\circ$ (а) и $\varphi = 135^\circ$ (б)

травляет $2,25 \text{ \AA}$, что существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Кроме того, значительную долю взаимодействия составляет кулоновское отталкивание. При этом метильная группа С71 не может изменить конформацию и избежать напряжений вследствие высокой жесткости карбобипцикла, а также ограниченной возможности внутреннего вращения относительно связи С7—СН₃ из-за наличия соседней метильной группы С72. Еще большее напряжение наблюдается для взаимодействия атома водорода при С2 с атомом водорода амидной группы. Расстояние между этими атомами составляет $2,01 \text{ \AA}$.

Отталкивание атомов водорода при С71 и С2 от атома водорода амидогруппы обеспечивает барьер между локальным минимумом при $\varphi = 135^\circ$ и глобальным минимумом. Для конформации, соответствующей локальному максимуму при $\varphi = 150^\circ$, характерно возникновение напряжений во взаимодействиях С71—Н...Н—N и С2—Н...Н—N. При этом, в отличие от локального минимума при $\varphi = 135^\circ$, имеется лишь один выгодный короткий контакт С61—Н...О13.

Существенно менее выгодными являются конформации с $\varphi = 90$ и 270° . В данных конформациях можно отметить достаточно удачное расположение метильных групп С71 и С61 между карбонильными лигандами. В конформации $\varphi = 90^\circ$ метильная группа С61 оказывается точно между группами С13=О13 и С21=О21; метильная группа С71 оказывается точно посередине между группами С11=О11 и С13=О13. Наблюдается короткий контакт атома водорода при С6 с атомом кислорода О13 (расстояние $2,19 \text{ \AA}$). Однако "наполнение" метиленовой группы С2 на атом водорода амидогруппы приводит к достаточно высокой энергии данной структуры. Расстояние С2...Н—N составляет $2,36 \text{ \AA}$, что существенно меньше типичного равновесного расстояния ван-дер-ваальсова контакта. Максимум при 105° обеспечивается прохождением метильной группы С61 через лиганд С13=О13.

В конформации $\varphi = 270^\circ$ напряжения, возникающие при взаимодействии метильной группы С61 с лигандами С11=О11 и С22=О22, минимальны; метильная группа С71 оказывается точно между группами С21=О21 и С22=О22. Имеется короткий контакт атома водорода при С2 с атомом кислорода О21 (расстояние С2—Н...О21 составляет $2,09 \text{ \AA}$), а также атома водорода при С61 с атомом кислорода О32 (расстояние С61—Н...О32 $2,58 \text{ \AA}$). В то же время имеется напряжение во взаимодействии данной метильной группы с атомом водорода амидогруппы. Расстояние С61...Н—N составляет $2,66 \text{ \AA}$, что существенно меньше типичного равновесного расстояния ван-дер-ваальсова контакта. Один из атомов водорода этой метильной группы находится на расстоянии $2,11 \text{ \AA}$ от атома водорода амидогруппы, что также существенно меньше типичного равновесного расстояния ван-дер-ваальсова контакта. Барьер перехода $195^\circ \rightarrow 270^\circ$ обусловлен прохождением метиленовой группы С2 через карбонильную группу С21=О21.

Глобальный максимум при $\varphi = 45^\circ$ обусловлен одновременным прохождением метильной группы С61 через карбонильный лиганд С21=О21 и метильной группы С71 через карбонильный лиганд С13=О13. Кроме того, на достаточно близком расстоянии оказываются атомы водорода при С1 и амидной группы. Разница энергий глобального максимума и минимума составляет $186,5 \text{ кДж/моль}$.

Моделирование конформационного состояния кластера в условиях синтеза (диоксан, 80°C) показало следующее. Сольватация кластера не изменяет принципиальный вид потенциальной кривой внутреннего вращения (см. рис. 2). Сохраняются минимумы и максимумы, характерные для индивидуального соединения в кристалле. Слегка смещается положение локального минимума с $\varphi = 270^\circ$. В диоксане данный локальный минимум наблюдается при $\varphi = 285^\circ$, при этом происходит некоторое сглаживание потенциальной функции внутреннего вращения. Так, существенно уменьшается отличие локальных минимумов от глобального. Энергетическое отличие конформеров $\varphi = 15, 90, 135$ и 285° от глобального минимума составляет $100,1, 47,4, 22,9$ и $36,5 \text{ кДж/моль}$ соответственно. При этом барьер конформационного перехода $195^\circ \rightarrow 135^\circ$ в диоксане снижается незначительно и составляет $58,8 \text{ кДж/моль}$. Наиболее эффективно молекула кластера I сольватируется в конформации с $\varphi = 15^\circ$, когда атом водорода аминогруппы

слегка приоткрывается для межмолекулярных взаимодействий. Это обеспечивает довольно заметное "углубление" данного локального минимума.

Более серьезные изменения потенциальной кривой внутреннего вращения терпеноидного лиганда относительно связи C—NH наблюдаются в смеси гексан—хлористый метилен (4:1) (см. рис. 2) в условиях получения монокристалла (комплекса). Положения минимумов и максимумов на данном графике в общем соответствуют наблюдаемым в индивидуальном веществе. Так же, как в диоксане, происходит смещение локального минимума, наблюдаемого для кристаллической фазы — $\varphi = 270^\circ$. В смеси гексан—хлористый метилен данный локальный минимум наблюдается при $\varphi = 285^\circ$. Происходит и некоторое смещение глобального минимума. В смеси гексан—хлористый метилен данный локальный минимум наблюдается при $\varphi = 210^\circ$. Наличие в смеси растворителей хлористого метилена с достаточно "кислыми" атомами водорода приводит к некоторому сглаживанию потенциальной кривой внутреннего вращения в сравнении с кристаллической фазой. Энергетическое отличие конформеров с $\varphi = 15, 90, 135$ и 285° от глобального минимума составляет 91,7, 35,4, 11,2 и 31,9 кДж/моль соответственно. При этом барьер конформационного перехода $210^\circ \rightarrow 135^\circ$ в смеси гексан—хлористый метилен составляет 51,6 кДж/моль. Наблюдаемая величина барьера, а также различие энергий конформеров всего на 11,2 кДж/моль допускает возможность возникновения кристаллической фазы с минимумом энергии при $\varphi = 135^\circ$. При этом получаемый кристалл вряд ли может быть достаточно устойчивым, поскольку после его образования обратный переход $135^\circ \rightarrow 195^\circ$ требует преодоления энергетического барьера всего в 35,5 кДж/моль. В случае образования альтернативной кристаллической структуры или смешанного кристалла в условиях перекристаллизации в принципе может произойти самопроизвольный переход к более стабильному конформационному состоянию.

Таким образом, рассмотрено конформационное состояние трехосмиевых кластеров $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NHC}_{10}\text{H}_{17})$ с хиральным пинановым лигандом и влияние на их строение внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Определена связь конформационного и кристаллического строения кластера. Установлены потенциальные функции внутреннего вращения в растворах и кристаллическом состоянии. Рассмотрены структуры наиболее вероятных конформеров, выявлены причины их устойчивости. Определены энергии барьеров внутреннего вращения в кластерах относительно связи C—N.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-33041) и Суперкомпьютерной программы СКИФ Союзного государства России и Белоруссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zorky P.M., Potekhin K.A., Dashevskaya E.E. // Acta Chim. Hung. – 1993. – **130**. – P. 221 – 234.
2. Zorky P.M. // J. Mol. Struct. – 1996. – **374**. – P. 9 – 28.
3. Süß-Fink G., Jenke T., Heitz H. // J. Organomet. Chem. – 1989. – **379**. – P. 311 – 324.
4. Максаков В.А., Курин В.П., Головин А.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 1995. – № 10. – С. 2021 – 2025.
5. Максаков В.А., Подберезская Н.В., Голубовская Е.В. и др. // Журн. неорганической химии. – 1996. – **41**. – С. 64 – 70.
6. Максаков В.А., Потемкин В.А., Курин В.П. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**. – С. 811 – 817.
7. Nakamura S., Hirose H., Ikeguchi M., Doi J. // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**. – P. 8374 – 8378.
8. Ponder J.W., Richards F.M. // J. Comp. Chem. – 1987. – **8**. – P. 1016 – 1024.
9. Потемкин В.А., Барташевич Е.В., Белик А.В. // Журн. физ. химии. – 1998. – **72**, № 4. – С. 650 – 656.
10. Потемкин В.А., Барташевич Е.В., Белик А.В. // Там же. – 1996. – **70**, № 3. – С. 448 – 452.
11. Потемкин В.А., Белик А.В., Красильников В.Б. // Журн. структур. химии. – 1995. – **36**, № 3. – С. 564 – 567.
12. Sukharev Y.I., Potemkin V.A., Markov B.A. // Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2001. – **194**. – Issue 1—3. – P. 75 – 84.
13. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Марков Б.А. и др. // Мат. моделир. – 1999. – **1**, № 12. – С. 77 – 86.