

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИН-АНТИ-ИЗОМЕРИЗАЦИИ В МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ НИКЕЛЯ(II)

Ф.О. Данилов, студент, Р.С. Шамсиев, старший научный сотрудник

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина,
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
e-mail: Shamsiev.R@gmail.com

Методом функционала плотности DFT-PBE проведено моделирование син-анти-изомеризации в бис- η^3 -аллильных комплексах никеля (аллил – C_3H_5 , 2- $CH_3C_3H_4$, 1- $CH_3C_3H_4$). Расчеты показали, что во всех рассмотренных случаях изомеризация протекает в три стадии по η^3 - η^1 - η^3 -механизму с лимитирующей стадией поворота винильного фрагмента в η^1 -аллильном интермедиате.

Ключевые слова: син-анти-изомеризация, аллильные комплексы никеля, метод функционала плотности, DFT-PBE.

Введение

π -Аллильные комплексы переходных металлов имеют важное значение в металлокомплексном катализе. Бис-(η^3 -аллил)никель ($Ni(\eta^3-C_3H_5)_2$, БАН) и его гомологи являются прекурсорами в каталитических синтезах, а также широко используются в качестве модельных объектов для изучения механизмов реакций, протекающих с образованием аллильных интермедиатов [1–4]. Заметное влияние на строение продуктов реакций с участием η^3 -аллильных комплексов переходных металлов может оказывать присущая им *цис-транс*-изомеризация (псевдобрращение) аллильного ли-

ганда, что в свою очередь может повлиять на строение продуктов их последующих превращений. В работах [5–7] методами функционала плотности показано, что данная изомеризация в аллилпалладиевых комплексах протекает по η^3 - η^1 - η^3 -механизму и включает в себя η^3 - η^1 -перегруппировку одного из аллильных лигандов, поворот винильного фрагмента и обратную η^1 - η^3 -перегруппировку (рис. 1). Было также показано, что способность к координации на металле молекул растворителя (**Solv**) оказывает решающее влияние на устойчивость η^1 комплексов и, как следствие, на скорость изомеризации в целом.

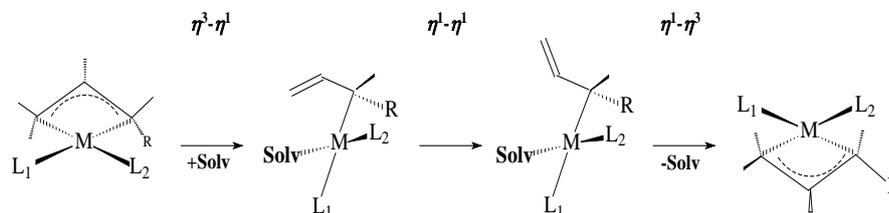


Рис. 1. Схема *цис-транс*-изомеризации в аллильных комплексах.

Бис-(η^3 -аллил)никель может существовать в растворе в *цис*- и *транс*-формах, соотношение между ними составляет 1:3 [8]. В кристаллах БАН представлен только в *транс*-форме [4]. Аллильные комплексы никеля существуют только при низких температурах и в инертной атмосфере, что создает определенные трудности в изучении их свойств. В связи с этим становится актуальным исследование реакций с их участием методами квантовой химии. В данной работе методом функционала плотности изучено влияние заместителя при аллильном лиганде в БАН на энергетические параметры *цис-транс*-изомеризации.

Методика расчета

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) с помощью программы

Priroda [9], с использованием неэмпирического обменно-корреляционного функционала PBE [10] и базисного набора TZ2P. Основные базисные наборы функций гауссова типа имели следующие размеры (сжатые/сжатые): (5s1p)/[3s1p] для атома H, (11s6p2d)/[6s3p2d] для атома C и (17s13p8d)/[12s9p4d] для атома Ni. Данная методика ранее применялась нами при расчетах норборнадиеновых комплексов никеля [11, 12]. Оптимизация геометрии проводилась без ограничений на симметрию молекулы.

Тип найденных стационарных точек (локальный минимум или переходное состояние) был определен на основе аналитически рассчитанных вторых производных энергии и частот нормальных колебаний. Для проверки прямой связи найденных переходных состояний с локальными минимумами выполнялась процедура спуска по внутренней координате

реакции (IRC). Влияние растворителя учитывалось как в явном виде – одна молекула растворителя (тетрагидрофуран, ТГФ) на комплекс, так и в континуальной модели РСМ-SMD. Расчеты в РСМ-континууме проводились с помощью программы Gaussian 09 Rev B.02 [13].

Результаты и их обсуждение

В качестве исходных структур выбраны комплексы с *транс*-конфигурацией аллильных лигандов (табл. 1.) в присутствии одной молекулы ТГФ во внешней координационной

сфере. Моделирование первой стадии изомеризации – η^3 - η^1 -перегруппировки одного из аллильных лигандов – в отсутствие молекулы растворителя не привело к минимумам, отвечающим структурам η^1 -аллильных комплексов. Очевидно, это следствие координационной ненасыщенности этих интермедиатов. Расчеты показали, что молекула растворителя входит во внутреннюю сферу металла на этапе η^3 - η^1 -изомеризации и возвращается во внешнюю координационную сферу на стадии η^1 - η^3 -изомеризации.

Таблица 1. Относительные свободные энергии Гиббса (кДж·моль⁻¹) и структуры комплексов Ni(η^3 -C₃H₅)₂ и Ni(2-CH₃C₃H₄)₂

Комплекс	Точечная группа симметрии	ΔG_{298}	Оптимизированная структура*
<i>транс</i> -Ni(η^3 -C ₃ H ₅) ₂	C _{2h}	0.0	
<i>цис</i> -Ni(η^3 -C ₃ H ₅) ₂	C _{2v}	5.9	
<i>транс</i> -Ni(2-CH ₃ C ₃ H ₄) ₂	C _{2h}	0.0	
<i>цис</i> -Ni(2-CH ₃ C ₃ H ₄) ₂	C _{2v}	0.8	

* Молекула растворителя находящаяся во внешней координационной сфере не показана.

В отличие от комплексов Ni(η^3 -C₃H₅)₂ и Ni(2-CH₃C₃H₄)₂, имеющих одинаковую точечную группу симметрии, добавление заместителя на концевой атом углерода аллильной группы понижает симметрию. Это приводит к существованию у комплекса

Ni(1-CH₃C₃H₄)₂ 12 изомеров. Свободные энергии этих изомеров различаются не более, чем на 4.3 ккал·моль⁻¹. Наиболее термодинамически стабильным является *транс*-комплекс **I**, в котором оба заместителя в аллильных лигандах имеют *син*-расположение (**I**, рис. 2). Эта

структура с симметрией C_i , была выбрана в качестве исходной для моделирования *син-анти* изомеризации в комплексе $Ni(1-CH_3C_3H_4)_2$. Как показали расчеты, во всех рассмотренных случаях механизм изомеризации является трех-стадийным и полностью согласуется с механизмом, приведенным на рис. 1. Поскольку структура комплекса **I** не является симметричной относительно плоскости, возможно протекание реакции по двум маршрутам.

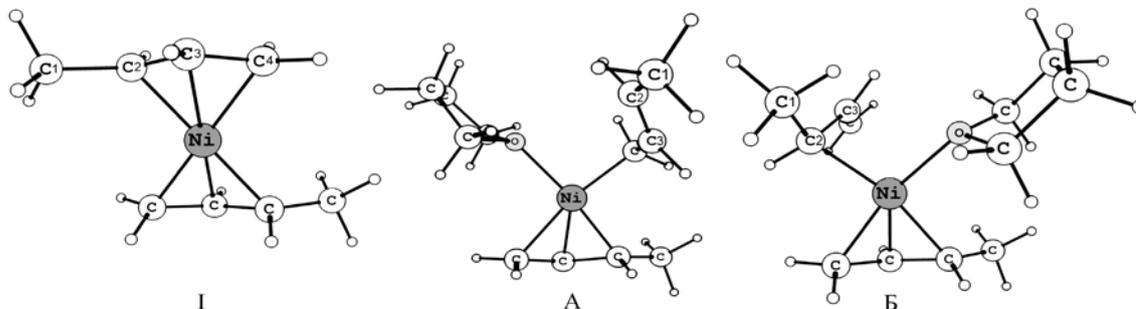


Рис. 2. Структуры наиболее термодинамически стабильного изомера (**I**) $Ni(1-CH_3C_3H_4)_2$ и η^1 -аллильных интермедиатов маршрутов **A** и **Б** реакции изомеризации комплекса **I**.

Активационные барьеры маршрутов **A** и **Б** для комплекса **I** заметно отличаются. Направление **Б**, связанное с участием интермедиатов, в которых η^1 -аллильная группа связана с металлом через наиболее замещенный атом углерода, имеет существенно более высокие активационные параметры. Так, в лимитирующей стадии маршрута **Б** реагирующей системе необходимо преодолеть барьер $139.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что на $24.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ превышает значение ΔG^\ddagger для маршрута **A**.

На рис. 3 приведены энергетические профили реакции изомеризации различных бис-аллильных комплексов. Как видно из рис. 3, во всех рассмотренных случаях максимальными значениями свободной энергии активации характеризуется стадия поворота винильного фрагмента ($\eta^1-\eta^1$). Следовательно, данная стадия является лимитирующей. При этом значения свободной энергии активации реакции изомеризации возрастают в ряду: $Ni(2-CH_3C_3H_4)_2 < Ni(1-CH_3C_3H_4)_2 < Ni(\eta^3-C_3H_5)_2$. Стоит отметить, что в случае $Ni(2-CH_3C_3H_4)_2$,

Отличие этих маршрутов связано с первой стадией. В одном случае происходит разрыв связи между атомом Ni и наиболее замещенным атомом углерода C2 (маршрут **A**), а в другом – между атомом Ni и наименее замещенным атомом углерода C4 (η^3 -маршрут **Б**). Соответственно протекание $\eta^3-\eta^1$ -перегруппировки приводит к η^1 аллильным интермедиатам различного строения (рис. 2).

на активационный барьер вращения фрагмента аллильной группы оказывает заметное влияние направление этого вращения. Если в процессе поворота сближаются метильная группа η^1 -аллильного лиганда с метильной группой η^3 -аллильного лиганда (рис. 4), то активационный барьер составляет $123.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Поворот в обратном направлении позволяет снизить энергетические затраты на $11.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Для $Ni(C_3H_5)_2$, в отсутствие у лиганда объемных заместителей, направление вращения играет меньшую роль и разница в ΔG^\ddagger составляет всего $7.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

По сравнению с исходными *транс*-изомерами свободная энергия *цис*-изомеров во всех трех комплексах ненамного выше, что согласуется с экспериментальными данными – в растворах аллильных комплексов Ni (растворитель – толуол) концентрация *транс*-изомеров примерно втрое больше концентрации *цис*-изомеров [8].

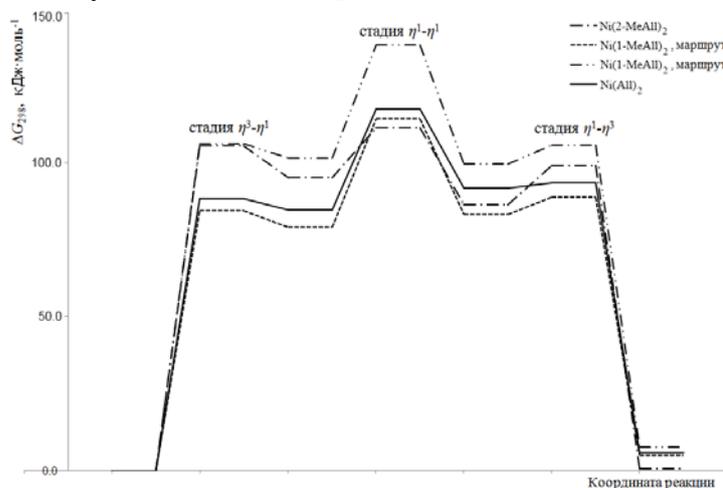


Рис. 3. Энергетические профили *син-анти*-изомеризации в различных аллильных комплексах.

Сравнение свободных энергий активации рассчитанных без учета (ΔG^\ddagger_{298}) и с учетом неспецифических сольватационных эффектов в рамках модели РСМ ($\Delta G^\ddagger_{298, \text{РСМ}}$) приведено в табл. 2. Из таблицы следует, что дополнительный учет сольватационных эффектов в континуальной модели позволяет уменьшить разницу (до 15 кДж·моль⁻¹) между рассчитанными и экспериментальными активационными параметрами.

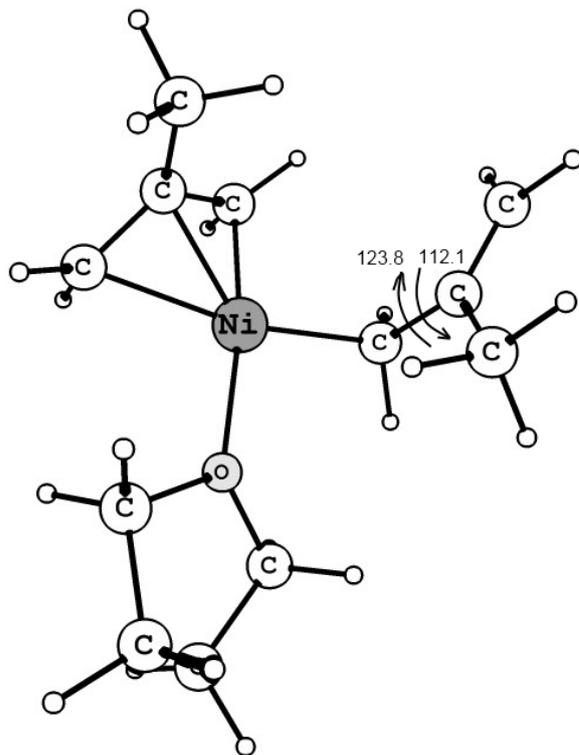


Рис. 4. Структура η^1 -аллильного интермедиата реакции изомеризации комплекса $\text{Ni}(2\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$.

Стрелкой показаны возможные направления поворота фрагмента аллильного лиганда и соответствующие им значения ΔG^\ddagger в кДж·моль⁻¹.

Таблица 2. Сравнение рассчитанных активационных параметров изомеризации с экспериментальными данными [14]

Комплекс, направление реакции, растворитель	ΔG^\ddagger_{298}	$\Delta G^\ddagger_{298, \text{РСМ}}$	$\Delta G^\ddagger_{\text{эксп.}}$
	кДж·моль ⁻¹		
$\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ транс-цис, ТГФ	118.4	113.4	98.3 (30°C, ТГФ)
$\text{Ni}(2\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ транс-цис, ТГФ	112.1	109.2	98.7 (50°C, бензол)
$\text{Ni}(1\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ маршрут А, ТГФ	115.1	108.8	–
$\text{Ni}(1\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ маршрут Б, ТГФ	139.3	134.3	–

Выводы

Впервые выполнено квантово-химическое моделирование *син-анти*-изомеризации в метилзамещенных бис-аллильных комплексах никеля. Механизм изомеризации в комплексах $\text{Ni}(2\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ и $\text{Ni}(1\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ не отличается от описанной в литературе $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ -перегруппировки аллильного лиганда. Во всех рассмотренных случаях переходное состояние стадии вращения винильного фрагмента аллильного лиганда имеет самое высокое значение энергии Гиббса, в связи с чем эта стадия является лимитирующей. При этом положение метильного заместителя у аллильного лиганда оказывает заметное влияние на свободную энергию активации. Рассчитанные активационные параметры хорошо согласуются с экспериментальными данными (различие не более 15.1 кДж·моль⁻¹).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Herath-Mudiyansela Ananda H.B. Development of nickel-catalyzed cycloaddition and coupling reactions : PhD Thesis. – The University of Michigan, 2008. 332 p.
2. Tobisch S. Ni⁰-Catalyzed cyclotrimerization of 1,3-butadiene: A comprehensive density functional investigation on the origin of the selectivity // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 1217–1232.
3. Consiglio G., Waymouth R.M. Enantioselective homogeneous catalysis involving transition-metal-allyl intermediates // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 257–276.
4. Alberti D., Goddard R., Ruffinska A., Pörschke K.-R. π -Allyl nickelate(II) and palladate(II) complexes // Organometallics. 2003 V. 22. P. 4025–4029.
5. Solin N., Szabó K.J. Mechanism of the $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ isomerization in allylpalladium complexes: Solvent coordination, ligand, and substituent effects // Organometallics. 2001. V. 20. P. 5464–5471.
6. Шамсиев Р.С., Белов А.П. Исследование механизма син/анти изомеризации в хлор- и гидроксизамещенных η^3 -аллильных комплексах палладия на основе 1,3-бутадиена методом функционала плотности (DFT) // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 7. С. 1118–1122.
7. Шамсиев Р.С., Белов А.П. Влияние сольватного лиганда на механизм син/анти изомеризации η^3 -аллильных комплексов палладия: исследование методом функционала плотности (DFT) // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 9. С. 1499–1503.

8. Boennemann H., Bogdanovic B., Wilke G. *Cis-* and *trans*-bis-(π -allyl)nickel systems // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1967. V. 6. P. 804.
9. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. P. 151–156.
10. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865–3868.
11. Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р. Квантово-химическое исследование механизма каталитической димеризации норборнадиена в присутствии гидридного комплекса Ni(I) // *Журн. орган. химии.* 2013. № 3. С. 358–362.
12. Шамсиев Р.С., Тхиен Х.Н., Флид В.Р. Проблемы стереоселективности в реакциях [2+2]-циклодимеризации норборнадиена, катализируемой гидридными комплексами никеля(I). Теоретические аспекты // *Изв. АН. Сер. хим.* № 7. 2013. С. 1553–1557.
13. Флид В.Р. Физико-химические основы каталитических синтезов с участием норборнадиена и аллильных производных : дис. ... д-ра хим. наук. – М., 2000. 258 с.
14. Gaussian 09, Revision B.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
15. Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р. Квантово-химическое моделирование *цис-транс* изомеризации аллильного лиганда в Ni(η^3 -C₃H₅)₂ в присутствии норборнадиена // *Изв. АН. Сер. хим.* № 7. 2013. С. 1549–1552.

QUANTUM CHEMICAL MODELLING OF SYN-ANTI ISOMERIZATION IN SUBSTITUTED ALLYL-NICKEL COMPLEXES

F.O. Danilov, R.S. Shamsiev[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: Shamsiev.R@gmail.com

The *syn-anti* isomerization of bis-(η^3 -allyl)nickel complexes (allyl – C₃H₅, 2-CH₃C₃H₄, 1-CH₃C₃H₄) has been studied using the density functional theory (DFT-PBE). Calculations indicated that in all cases isomerization goes through 3 steps according to η^3 - η^1 - η^3 -mechanism. The rate-limiting step of that is vinyl fragment rotation in η^1 -allyl ligand.

Key words: *syn-anti* isomerization, allylnickel complexes, density functional theory, DFT-PBE.