На правах рукописи

ЖИГУЛИН ГРИГОРИЙ ЮРЬЕВИЧ

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСАХ МЕДИ (II) И ГЕРМАНИЯ (II) С N- И O-КООРДИНИРУЮЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Специальность 02.00.04 – Физическая химия
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2021

Работа выполнена в Лаборатории строения металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук
Кетков Сергей Юлиевич

Официальные оппоненты: **Игнатов Станислав Константинович**
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», профессор кафедры физической химии

Субботин Андрей Юрьевич
кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», доцент кафедры «Технология электрохимических производств и химии органических веществ»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «14» мая 2021г. в 13.00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.165.06, созданного при Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева и на сайте https://www.nntu.ru/frontend/web/ngtu/files/org_structura/instit_fakul_kaf_shkoly/fsvk/dissertacii/2021/zhigulin_g_yu.pdf

Автореферат разослан «02» апреля 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Соколова Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень ее разработанности. В последние годы возрастает интерес к использованию полиядерных комплексов Cu(II) с N-,O-донорными лигандами в качестве биомиметических катализаторов, контрастных агентов для МРТ-диагностики и прекурсоров наноразмерных металлоксидных систем. С этой целью активно синтезируются и исследуются комплексы Cu(II) с аминофенолятными основаниями Манниха, многие из которых являются функциональными аналогами фермента катехолоксидазы (КО), а также α-аминогидроксиматные 15-металлакрауны-5 (15-МС-5), обладающие уникальными структурными, магнитными и релаксационными свойствами.

В живой природе КО, активный центр которой содержит два катиона Cu^{2+}, участвует в процессе защиты поврежденных тканей растений от воздействия патогенных микроорганизмов и насекомых. Известные на сегодняшний день особенности функционирования КО, а также моно- и биядерных биомиметических комплексов на основе Cu(II) выявляют особую роль методов квантовой химии в качестве инструмента поиска наиболее вероятных каталитических интермедиатов с целью интерпретации наблюдаемой активности биомиметиков и их дальнейшего совершенствования. При этом для понимания механизмов функционирования вновь синтезируемых аналогов КО необходим анализ природы донорно-акцепторных взаимодействий металл-лиганд, а также учет влияния среды и противоионов. С другой стороны, реакции более сложных аналогов КО – полиядерных комплексов Cu(II) – к настоящему моменту теоретически исследованы не были. Этим обусловлена актуальность квантово-химического изучения особенностей электронного строения таких объектов. Высока потребность и в исследовании природы связей металл-лиганд в полиядерных α-аминогидроксиматных производных Cu(II), которые образуют необычные металламакроциклы, обладающие набором ценных физико-химических свойств, обеспечивающих широкие возможности их практического использования в биомедицине и химии материалов. Квантово-химическое исследование таких систем позволяет ответить на важнейшие вопросы, связанные с формированием уникальной структуры 15-металлакраунов-5, их относительной устойчивостью и особенностями реакционной способности.

С точки зрения фундаментальной физической химии принципиальный интерес представляет сопоставление природы и количественных характеристик донорно-акцепторных взаимодействий с участием *d*- и *p*-элементов. Из элементов *p*-блока 4-го Периода, в котором находится медь, наиболее близкими к Cu геометрическими, энергетическими и физико-химическими параметрами атома и двухзарядного катиона обладает германий. Изучение новых производных Ge(II) – гермиленов со стерически нагруженными N,N-донорными борагуанидинатными лигандами – методами квантовой химии позволяет провести такое сопоставление. Электронное строение соединений данного класса активно исследуется в последние годы, что связано с их способностью эффективно активировать непредельные органические соединения. Таким образом, квантово-химическое исследование новых гермиленов не только важно с точки зрения сравнения

донорно-акцепторных взаимодействий с участием *d*- и *p*-элементов, но и актуально для развития представлений о зависимости реакционной способности соединений Ge(II) от их строения, что необходимо для современного органического синтеза.

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 аминофенолятных, α-аминогидроксиматных и борагуанидинатных лигандов с использованием методов квантовой химии.

Задачи исследования.

1. Квантово-химическое изучение природы донорно-акцепторных взаимодействий и топологии электронной плотности в новых полиядерных биомиметических комплексах Cu(II) на основе аминофенолятных лигандов.
2. Теоретическое исследование влияния внутри- и межмолекулярных взаимодействий на катехолазную активность би- и полиядерных аминофенолятных комплексов Cu(II).
3. Выявление структурных, электронных и термодинамических закономерностей формирования полиядерных α-аминогидроксиматных металламакроциклов на основе Cu(II) и РЗЭ, а также влияния состава и строения металлакраунов 15-МС-5 на их относительную устойчивость.
4. Квантово-химическое исследование природы донорно-акцепторных взаимодействий и топологии электронной плотности в новых борагуанидинатных гермиленах, а также интермедиатах и продуктах 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).

Научная новизна работы. Впервые реализовано комбинированное исследование различными методами квантовой химии электронного строения и природы донорно-акцепторных взаимодействий в новых би- и полиядерных комплексах Cu(II) на основе аминофенолятных и α-аминогидроксиматных лигандов, а также в борагуанидинатных производных Ge(II). На примере аминофенолятных комплексов Cu(II) впервые предложены механизмы каталитической активности биомиметиков КО с учетом среды и влияния противоионов, впервые исследовано влияние донорно-акцепторных взаимодействий на такие процессы. Впервые методами квантовой химии исследованы самоорганизация и относительная устойчивость α-аминогидроксиматных комплексов 15-МС-5. На примере борагуанидинатных производных Ge(II) впервые методами квантовой химии исследованы механизмы формирования конечных продуктов с четырехчленными и шестичленными германийсодержащими циклами в реакциях присоединения и внедрения непредельных органических молекул, а также проведен анализ донорно-

акцепторных взаимодействий в ключевых интермедиатах. Впервые выполнен сравнительный анализ топологических и энергетических параметров донорно-акцепторных взаимодействий Cu(II)–N и Ge(II)–N в координационных соединениях на одинаковых уровнях DFT.

Теоретическая значимость работы заключается в расчетах и сопоставлении количественных и топологических характеристик электронного строения новых комплексов Cu(II) и Ge(II) с хелатными лигандами. Полученные характеристики имеют принципиальное значение для понимания и прогнозирования структурных особенностей и физико-химических свойств координационных соединений меди (II) и германия (II).

Практическая значимость работы. Результаты диссертационного исследования представляют научную основу для дальнейшего совершенствования биомиметических катализаторов – функциональных аналогов КО. Найденные закономерности формирования металламакроциклов могут стать основой для получения новых металлакраунов. На основе наших расчетных данных экспериментаторами уже был успешно реализован альтернативный метод синтеза α-аминогидроксиматных 15-МС-5. Теоретические результаты, полученные при исследовании борагуанидинатных производных Ge(II), будут востребованы при дизайне новых гермиленовых агентов, способных активировать кратные связи в органических молекулах.

Методология и методы исследования. В основе методологии диссертационной работы лежит комбинированное исследование строения и свойств комплексов Cu(II) и Ge(II) с помощью широкого набора методов квантовой химии.

1. Теория функционала плотности (Density Functional Theory, DFT): оптимизация геометрий, расчет энергетических параметров и термодинамических функций (энтальпия, энергия Гиббса), МО Кона-Шэма. Основные функционалы: PBE, B3LYP, M06, M062X; базисные наборы: DGDZVP, TZ2P, Def2-TZVP.
2. Квадратичный синхронный транзит (Quadratic Synchronous Transit 3, QST3): оптимизация геометрий переходных состояний.
3. Модель поляризованного континуума Томаси (Polarizable Continuum Model, PCM): учет неспецифической сольватации в DFT расчетах.
4. Метод натуральных орбиталей (Natural Bond Orbitals, NBO), включая анализ природы донорно-акцепторных орбиталей и энергий их взаимодействия $E^{(2)}$ (также $\sum E^{(2)}$), рассчитываемых на основе теории возмущений второго порядка.
5. 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 контактов на основе отношений модуля плотности потенциальной энергии к плотности кинетической энергии $|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c)$ в связевых критических точках и энергий взаимодействий E_{int} по формуле Эспинозы.

Положения, выносимые на защиту.

1. Количественные и топологические характеристики донорно-акцепторных взаимодействий с участием Cu(II) и Ge(II) в новых комплексах на основе аминофенолятных, α-аминогидроксиматных и борагуанидинатных лигандов. Анализ влияния этих взаимодействий на структурные особенности и физико-химические свойства комплексов.
2. Механизмы реакций, определяющих катехолазную активность комплексов Cu(II) с основаниями Манниха. Интерпретация наблюдаемого в эксперименте влияния противоионов и растворителя на каталитическую активность комплексов.
3. Концепция ключевой роли центрального катиона при формировании металламакроциклической структуры α-аминогидроксиматных 15-MC-5. Интерпретация влияния природы центрального катиона на относительную устойчивость 15-MC-5.
4. Механизмы активации алкинов и изоцианатов борагуанидинатными гермиленами, электронное строение интермедиатов и участников реакций.
5. Сравнительный анализ топологических и энергетических параметров донорно-акцепторных взаимодействий Cu(II)-O/Cu(II)-N и Cu(II)-N/Ge(II)-N в исследованных комплексах.

Степень достоверности результатов. Высокая степень достоверности результатов обеспечивается использованием комбинированного подхода, в котором сочетаются современные квантово-химические методы, использующие различные принципы (теория функционала плотности, анализ топологии электронной плотности) и сопоставлением теоретических данных с экспериментальными. Рассчитанные параметры, характеризующие строение и физико-химические свойства исследованных соединений, полностью согласуются с закономерностями, наблюдаемыми в экспериментах.

Апробация результатов. Результаты диссертационной работы представлены автором на конференциях различного уровня: XX, XXII и XXIII Нижегородские сессии молодых учёных (Нижний Новгород, 2015, 2017, 2018); IX и X Международные конференции молодых ученых по химии «Менделеев» (Санкт-Петербург, 2015, 2017); IV Всероссийская конференция по органической химии и XVIII Молодежная школа-конференция по органической химии (Москва, 2015); X Международная конференция «Механизмы каталитических реакций» (Светлогорск, Калининградская область, 2016); XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии и IV Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Нижний Новгород, 2017); IX Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2018); Всероссийская конференция с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019» (Москва, 2019).

Публикации по теме диссертации. По результатам диссертационной работы опубликовано 7 научных статей в изданиях, индексируемых в Web of Science и

Scopus [1–7], включая 5 статей в международных журналах [1–5], а также 12 тезисов докладов на конференциях различного уровня [8–19].

Личный вклад автора. Поиск, сбор и анализ литературных данных; планирование и проведение всех квантово-химических расчетов в полном объеме (за исключением каталитического цикла на основе $[Cu_2(Cl\text{-}L)_2(NO_3)]^+$, моделирование которого выполнено к.х.н. Е.А. Рычаговой (ИМХ РАН), рисунок 47 диссертации); интерпретация экспериментальных закономерностей на основе полученных теоретических результатов; подготовка публикаций в соавторстве с экспериментаторами. Исходные экспериментальные данные по комплексам Cu(II) с основаниями Манниха получены группой проф. Д. Даса (D. Das, University of Calcutta, Kolkata, India); по α-аминогидроксиматным 15-МС-5 – группой к.х.н. М.А. Катковой (ИМХ РАН, Нижний Новгород); по борагуанидинатным производным Ge(II) – группой проф. Л. Досталя (L. Dostál, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic).

Структура работы. Введение; основная часть, которая состоит из литературного обзора (раздел 1), обсуждения полученных результатов (раздел 2) и методологии квантово-химических расчетов (раздел 3); список сокращений и условных обозначений; библиографический список. **Объем работы** составляет 207 страниц, 88 рисунков и 24 таблицы; библиографический список содержит 333 наименования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-43-02285, 16-03-01109, 18-33-01252) и РНФ (проект № 18-13-00356).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Раздел 1 посвящен обзору литературных данных. В разделе 1.1 изложены принципы квантово-химических методов, используемых при теоретических исследованиях донорно-акцепторных взаимодействий металл-лиганд. В последующих разделах рассмотрены выявленные методами квантовой химии особенности донорно-акцепторных взаимодействий Cu(II)–N и Cu(II)–O (раздел 1.2), Ge(II)–N и Ge(II)–Ge(II) (разделы 1.5, 1.6), пространственное и электронное строение моно-, би- и полиядерных комплексов Cu(II) и Ge(II), включая синтетические аналоги катехол оксидазы (раздел 1.3), аминогидроксиматные металламакроциклы (раздел 1.4) и синглетные N,N-хелатные гермилены (разделы 1.5–1.7), а также ряд важных химических свойств указанных соединений. В таблице 1 приведены известные характеристики атомов меди и германия, а также их двухзарядных катионов, которые являются весьма близкими.

Таблица 1. Экспериментальные характеристики атомов Cu^0, Ge^0 и катионов Cu^{2+}, Ge^{2+}.

	r, Å	ПИ, эВ	СЭ, эВ	ЭО, эВ по Малликену	Жесткость/мягкость по Пирсону, эВ	E^0, В $M^{2+} + 2e^- \rightarrow M^0$
Cu^0	1.12	7.726	1.236	4.48	3.25 / 0.31	–
Ge^0	1.21	7.899	1.233	4.57	3.33 / 0.30	
Cu^{2+}	0.73	36.841	20.292	28.57	8.27 / 0.12	0.341
Ge^{2+}	0.73	34.058	15.935	25.00	9.06 / 0.11	0.240

Теоретические оценки энергий обсуждаемых в литературном обзоре экваториальных связей составляют 226–351 кДж/моль (NBO) для Cu(II)–O; 133–288 (NBO) и 187–188 кДж/моль (QTAIM) для Cu(II)–N; 795 (NBO) и 249–328 кДж/моль (QIAIM) для Ge(II)–N. Известные экспериментальные оценки энергий связей Cu(II)–O и Cu(II)–N равны 155–176 и 158–163 кДж/моль соответственно; для Ge(II)–N экспериментальных данных нет.

В **разделе 2** представлены научные результаты полученные в рамках настоящей диссертационной работы. В **разделах 2.1–2.3** рассматриваются электронное строение и каталитические свойства новых функциональных аналогов катехол оксидазы. Таковыми являются комплексы Cu(II) **I–V** с аминофенолятными основаниями Манниха $(Cl\text{-}L)^-$, $(Me\text{-}L)^-$ и $bomp^-$ (рисунок 1). Они проявляют каталитическую активность (таблица 2) в реакции аэробного окисления 3,5-ди-*трет*-бутилкатехола (3,5-DTBC или $CatH_2$) до соответствующего *орто*-хинона (3,5-DTBQ или Q), см. уравнение 1 в таблице 3.

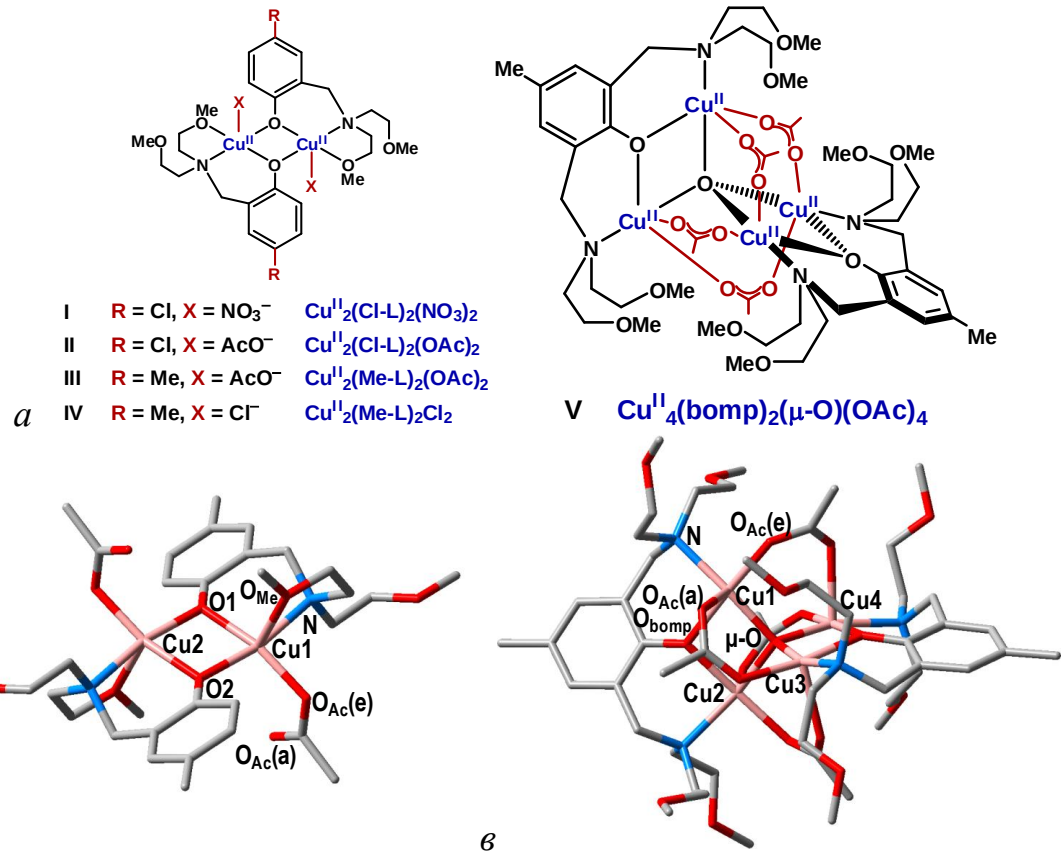

Рисунок 1. Структурные формулы комплексов Cu(II) с основаниями Манниха (*а*); оптимизированные на уровне PCM(MeCN)-B3LYP/DGDZVP геометрии **III** в триплетном состоянии (*б*) и **V** в квинтетном (*в*). Индексы *e* и *a* отвечают соответственно экваториальным и аксиальным атомам O.

В диссертационной работе показано, что межатомные расстояния (*d*) структур комплексов, оптимизированных на уровнях PBE/TZ2P и B3LYP/DGDZVP как в газовой фазе, так и с учетом PCM (MeCN, H_2O), хорошо согласуются с данными РСА. Координационное окружение Cu^{2+} во всех производных представляет искаженную квадратную пирамиду. Здесь и далее для классификации типов химических связей использовано отношение $|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c)$, получаемое в рамках

QTAIM: $|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c) < 1$ описывает ионные связи, $|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c) > 2$ соответствует ковалентным, а $1 < |V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c) < 2$ отвечает «промежуточным» взаимодействиям.

QTAIM анализ комплексов **I**–**V**, выполненный на уровне PCM(MeCN)-B3LYP/DGDZVP, классифицирует связи Cu^{2+} с азотом как более ковалентные ($|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c)$ = 1.365–1.435; d = 2.098–2.162 Å), чем экваториальные связи с кислородом ($|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c)$ = 1.284–1.350; d = 1.969–2.042 Å). Однако значения E_{int} предсказывают более прочные взаимодействия Cu^{2+} с экваториальными атомами кислорода (172–219 кДж/моль) по сравнению с азотом (133–160 кДж/моль). При этом энергии удлиненных (d = 2.334–2.469 Å) аксиальных связей O_{Me} в **I**–**IV** и $O_{Ac}(a)$ в **V** в несколько раз меньше (41–66 кДж/моль), чем экваториальных, а ионный характер выражен больше ($|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c)$ = 0.912–1.042).

Помимо характерных для биядерных комплексов **I**–**IV** взаимодействий Cu с мостиковыми фенолятными атомами O оснований Манниха, структуру тетраядерного комплекса **V** формируют связи меди с четырехкоординационным мостиковым анионом O^{2-}. Распределение ДЭП в комплексе **V** (рисунок 2, *а–в*) выявляет более диффузный характер плотности в окрестности центрального кислорода μ-O по сравнению с фенолятными атомами O_{bomp}. Топология ДЭП согласуется с более ковалентным характером связи Cu1–(μ-O) ($|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c)$ = 1.350; d = 1.980 Å) относительно Cu1–O_{bomp} ($|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c)$ = 1.303; d = 2.014 Å). Вместе с тем в плоскости экваториальных связей Cu1 с основанием Манниха bomp (рисунок 2, *г*) взаимодействие с азотом (d = 2.162 Å) описывается более высоким максимумом ДЭП в окрестности ядра N (0.13 ат.ед.) по сравнению с таковым для O_{bomp} (0.07 ат.ед.). Аналогичная закономерность характерна и для биядерных комплексов **I**–**IV**.

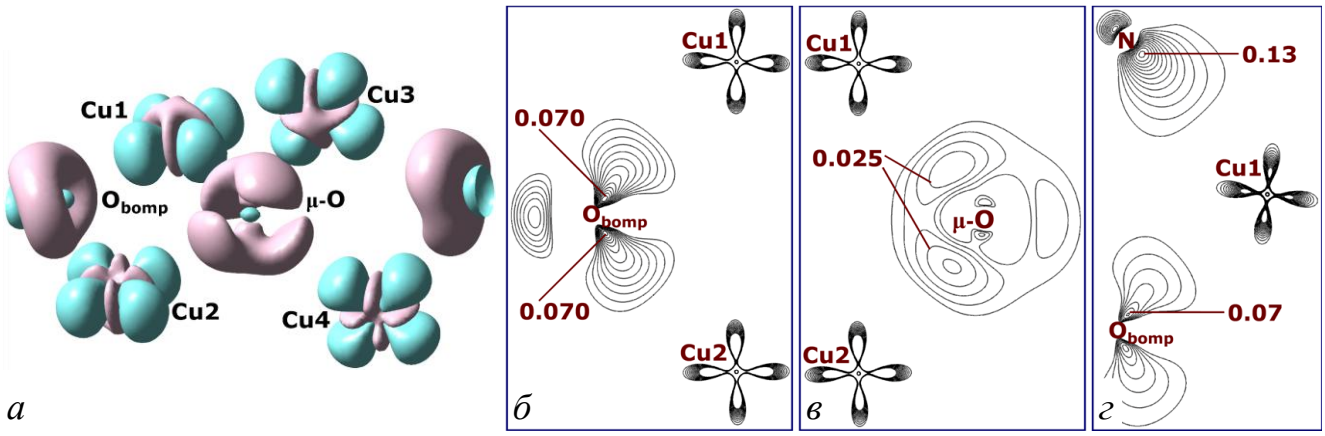

Рисунок 2. Изоповерхности ДЭП комплекса **V** $Cu_4(bomp)_2(\mu\text{-}O)(OAc)_4$ при +0.02 (розовый) и −0.02 (голубой) ат.ед. в области связей Cu–(μ-O) и Cu–O_{bomp} (*а*); карты положительной ДЭП в плоскостях атомов Cu1, Cu2, O_{bomp} (*б*), Cu1, Cu2, μ-O (*в*) и Cu1, N, O_{bomp} (*г*), контуры от 0.010 ат.ед. с шагом 0.005 ат.ед. (*б*, *в*) и от 0.01 ат.ед. с шагом 0.01 ат.ед. (*г*), карты *б* и *в* построены в одинаковом масштабе. Уровень расчетов PCM(MeCN)-B3LYP/DGDZVP.

Согласно экспериментальным данным, каталитическая активность комплексов **I** и **IV** с неорганическими противоионами (NO_3^-, Cl^-) повышается при увеличении полярности среды, в то время как ацетатные производные **II** и **III** проявляют себя неоднозначно (таблица 2).

Таблица 2. Экспериментальные каталитические константы k_{cat} (c^{-1}) реакции аэробного окисления 3,5-DTBC до 3,5-DTBQ [1, 2].

Комплекс	MeCN	MeOH	Комплекс	10% H_2O 90% MeCN	25% H_2O 75% MeCN
$Cu_2(Cl\text{-}L)_2(NO_3)_2$	0.0003	0.0033	$Cu_2(Me\text{-}L)_2(OAc)_2$	0.0051	0.0087
$Cu_2(Cl\text{-}L)_2(OAc)_2$	0.0102	0.0076	$Cu_2(Me\text{-}L)_2Cl_2$	0.0053	0.0083

Расчеты изменений электронной энергии реакций (ΔE) предсказывают, что нитратный и хлоридный комплексы **I** и **IV** более склонны к ионной диссоциации (ΔE = 69 и 63 кДж/моль соответственно), чем ацетатные **II** и **III** (ΔE = 103 и 108 кДж/моль соответственно), см. уравнения 2–5 в таблице 3. Координация катехола ионными формами димеров на примере $[Cu_2(Me\text{-}L)_2(OAc)]^+$ и $[Cu_2(Me\text{-}L)_2Cl]^+$ не требует значительных затрат электронной энергии (ΔE = 21 и 3 кДж/моль соответственно, реакции 6–7). Однако образование нейтральных интермедиатов оказывается наиболее предпочтительным лишь в случае ацетатных комплексов (ΔE = 55 и 196 кДж/моль для **III** и **IV** соответственно, реакции 8–9), причем данный процесс может конкурировать с диссоциацией. Таким образом, следует полагать, что биядерные комплексы с неорганическими противоионами **I** и **IV** реализуют «ионный» вариант катализа (с участием ионных интермедиатов). Этим можно объяснить наблюдаемое увеличение их активности в более полярной среде. Биядерные ацетатные комплексы могут осуществлять как «ионный» катализ, так и катализ с участием нейтральных частиц, когда в более полярном растворителе активность ингибируется.

Таблица 3. Изменения электронной энергии для реакций с участием комплексов **I**–**V**, рассчитанные на уровне PCM(MeCN)-B3LYP/DGDZVP.

№	Уравнение реакции	ΔE, кДж/моль
1	$2(3,5\text{-DTBC}) + O_2 \rightarrow 2(3,5\text{-DTBQ}) + 2H_2O$	−184
2	$Cu_2(Cl\text{-}L)_2(NO_3)_2 \rightarrow [Cu_2(Cl\text{-}L)_2(NO_3)]^+ + NO_3^-$	69
3	$Cu_2(Me\text{-}L)_2Cl_2 \rightarrow [Cu_2(Me\text{-}L)_2Cl]^+ + Cl^-$	63
4	$Cu_2(Cl\text{-}L)_2(OAc)_2 \rightarrow [Cu_2(Cl\text{-}L)_2(OAc)]^+ + AcO^-$	103
5	$Cu_2(Me\text{-}L)_2(OAc)_2 \rightarrow [Cu_2(Me\text{-}L)_2(OAc)]^+ + AcO^-$	108
6	$[Cu_2(Me\text{-}L)_2(OAc)]^+ + CatH_2 \rightarrow [Cu_2(Me\text{-}L)_2(OAc)]^+\cdot CatH_2$	21
7	$[Cu_2(Me\text{-}L)_2Cl]^+ + CatH_2 \rightarrow [Cu_2(Me\text{-}L)_2Cl]^+\cdot CatH_2$	3
8	$Cu_2(Me\text{-}L)_2(OAc)_2 + CatH_2 \rightarrow Cu_2(Me\text{-}L)_2(Cat) + 2AcOH$	55
9	$Cu_2(Me\text{-}L)_2Cl_2 + CatH_2 \rightarrow Cu_2(Me\text{-}L)_2(Cat) + 2HCl$	196
10	$Cu_4(bomp)_2(\mu\text{-}O)(OAc)_4 + CatH_2 \rightarrow$ $\rightarrow Cu_2(bomp)(OAc)_2(CatH)$ [**A**] $+ Cu_2(bomp)(OAc)_2(OH)$ [**B**]	−23
11	$Cu_4(bomp)_2(\mu\text{-}O)(OAc)_4 + H_2O \rightarrow 2Cu_2(bomp)(OAc)_2(OH)$ [**B**]	−42

Тетраядерный комплекс **V** состава $Cu_4(bomp)_2(\mu\text{-}O)(OAc)_4$ примечателен повышенной активностью в чистом MeCN (k_{cat} = 0.0218 c^{-1}), которая хотя и снижается при увеличении содержания H_2O в MeCN до 25% (k_{cat} = 0.0206 c^{-1} при 10% H_2O и 0.0118 c^{-1} при 25% H_2O), но в целом остается выше относительно **III** и

IV. Согласно расчетам алкоголиз комплекса **V** под действием катехола приводит к образованию биядерных каталитических частиц **A** (реакция 10, таблица 3). При гидролизе **V** генерируются лишь интермедиаты **B** (реакция 11), существование которых подтверждено данными ESI-MS. Интермедиат **A** уже содержит координированный катехолатный фрагмент, что обеспечивает более высокую каталитическую активность **A** по сравнению с **B**, поскольку в отличие от **B** нет необходимости в координации субстрата. Альтернативные пути с сохранением тетраядерной структуры требуют значительных энергетических затрат как на начальной стадии связывания катехолата с образованием AcOH (ΔE = 108–115 кДж/моль), так и при ионной диссоциации **V** (ΔE = 88 кДж/моль). Уменьшение концентрации частиц типа **A**, по-видимому, является причиной более низкой активности **V** при увеличении содержания воды до 25% в растворе с MeCN. В целом каталитический процесс на основе **A** и **B** представляет координацию и окисление первой молекулы катехола с восстановлением катионов Cu^{2+} до Cu^{+}, а затем последующее присоединение O_2, который окисляет металл и вторую молекулу катехола (рисунок 3).

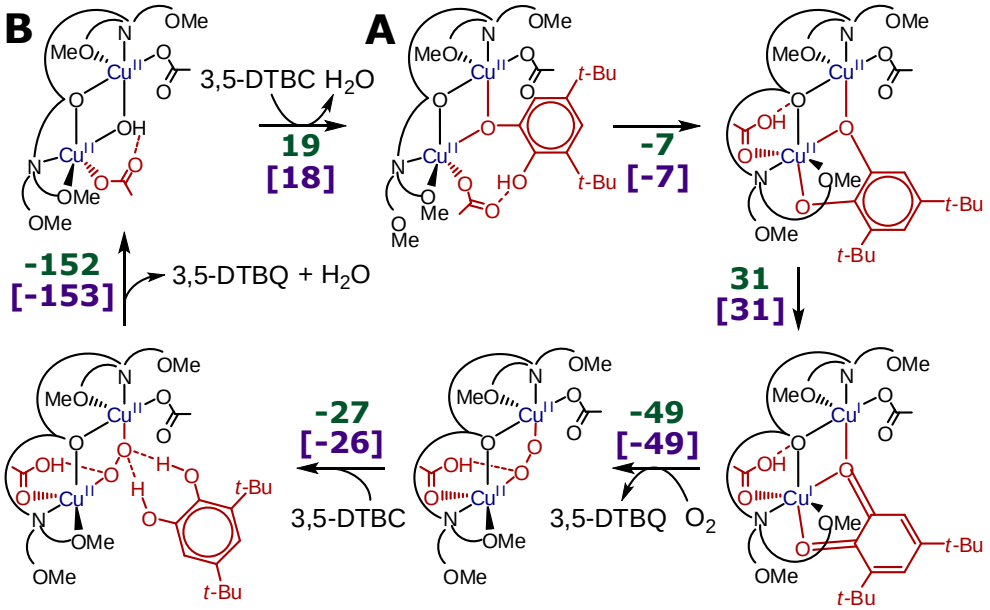

Рисунок 3. Каталитический цикл аэробного окисления 3,5-DTBC на основе биядерных интермедиатов **A** и **B** с учетом AcOH. Указанные значения ΔE (кДж/моль) рассчитаны на уровнях PCM-B3LYP/DGDZVP в MeCN (без скобок) и H_2O (в скобках).

В диссертации предложены и подробно обсуждаются также механизмы для биядерных комплексов **I** (катализ на основе ионной формы $[Cu_2(Cl\text{-}L)_2(NO_3)]^+$) и **II** (катализ на основе нейтральной формы). Следует отметить, что именно в настоящей работе для каталитических процессов катехолазной активности на примере AcO^- впервые проанализирована роль сохранения кислоты (AcOH) в координационной сфере интермедиатов после переноса протона от катехола к противоиону. Например, в случае механизма на основе **A** и **B** (рисунок 3) сохранение AcOH в координационной сфере интермедиатов способствует понижению ΔE наиболее затратной стадии Cu^{II}_2(bomp)(OAc)(Cat) → Cu^{I}_2(bomp)(OAc)(Q) от 41 до 31 кДж/моль. Кроме того, следующая стадия

присоединения O_2 и отщепления первой молекулы *орто*-хинона сопровождается более значительным выделением энергии: ΔE = −49 кДж/моль вместо −9 кДж/моль. Комбинированный анализ связей Cu–O методами NBO и QTAIM на уровне PCM(MeCN)-B3LYP/DGDZVP показал уменьшение суммарной энергии донорно-акцепторных взаимодействий катионов меди с субстратом при переходе от Cu^{II}_2(bomp)(OAc)(Cat) к Cu^{I}_2(bomp)(OAc)(Q). Оно составляет 140 кДж/моль, исходя из значений $\sum E^{(2)}$, или 120 кДж/моль, исходя из величин E_{int}. Для аналогичного превращения $Cu^{II}_2(Me\text{-}L)_2$(Cat) в $Cu^{I}_2(Me\text{-}L)_2$(Q) уменьшение оценивается в 237 и 202 кДж/моль, исходя из значений $\sum E^{(2)}$ и E_{int} соответственно. Иными словами, в последнем случае необходимо больше затрат, чтобы ослабить донорно-акцепторные связи меди с субстратом. Это может быть одной из причин более низкой каталитической активности комплекса **III** по сравнению с **V**.

Иным типом биологически активных лигандов являются производные гидроксамовых кислот. В **разделах 2.4–2.5** обсуждаются закономерности формирования, электронного строения и устойчивости 15-металлакраунов-5 (15-MC-5, рисунок 4, *а–г*), впервые выявленные с использованием методов квантовой химии. Такие металламакроциклические комплексы легко образуются при добавлении 1 экв. соли РЗЭ или Ca(II) после смешивания 5 экв. соли Cu(II) и 5 экв. α-аминогидроксамовой кислоты $NH_2CH(R)C(O)NHOH$ в водном растворе.

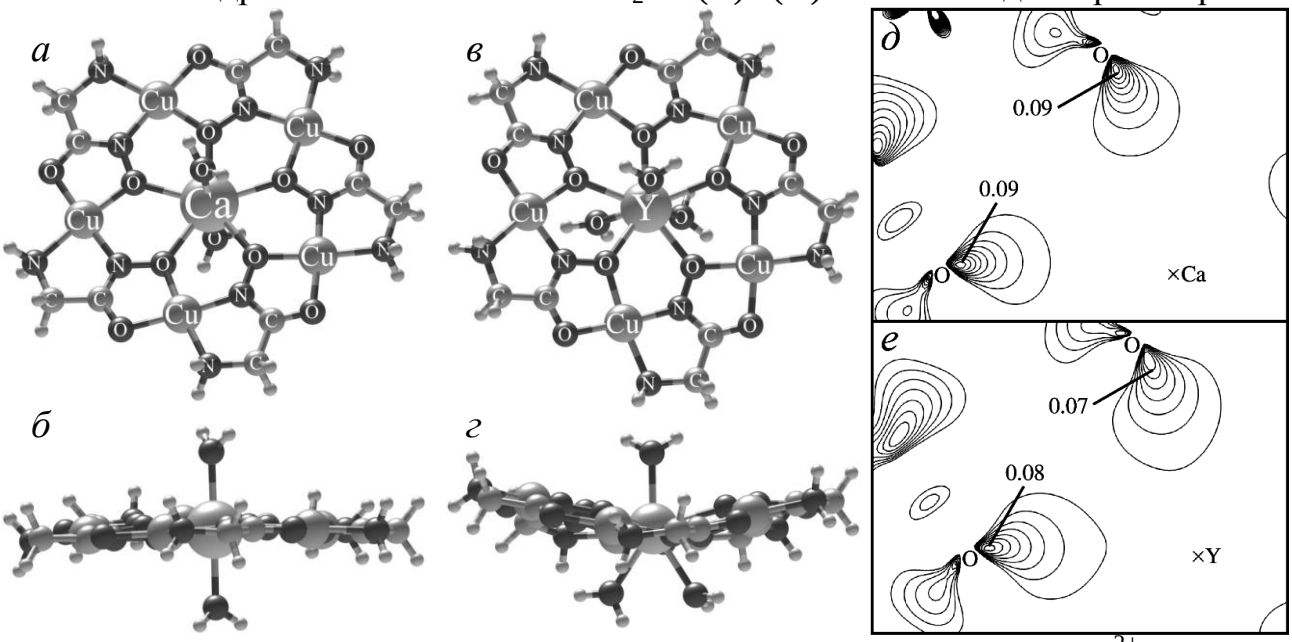

Рисунок 4. Структуры комплексов $[Ca(H_2O)_2(15\text{-}MC_{Cu(II)Glyha}\text{-}5)]^{2+}$ (*а*, *б*) и $[Y(H_2O)_3(15\text{-}MC_{Cu(II)Glyha}\text{-}5)]^{3+}$ (*в*, *г*), оптимизированные в секстетном состоянии; карты ДЭП оксимовых (ox) атомов кислорода в плоскостях $O_{ox}CaO_{ox}$ (*д*) и $O_{ox}YO_{ox}$ (*е*), контуры от 0.01 ат.ед. с шагом 0.01 ат.ед., масштаб карт одинаков. Уровень расчетов PCM(H_2O)-M06/Def2-TZVP.

Для изучения движущих сил процесса самоорганизации α-аминогидроксиматных 15-MC-5 впервые проведен сравнительный анализ относительной устойчивости изомерных *цис*-, *транс*-конфигураций и конформаций структурных единиц 15-MC-5, а именно моно-, би-, трехъядерных комплексов Cu(II) с N,N- и O,O-типами координации лигандов, а также гетерометаллических комплексов Cu(II) с гидратированным катионом РЗЭ.

Соответствующие PCM(H_2O)-B3LYP/DGDZVP расчеты проведены на примере комплексов с анионами глицингидроксамовой кислоты ($NH_2CH_2C(O)NHOH$, $GlyhaH_2$) и Y^{3+} в качестве катиона РЗЭ; наиболее важные оптимизированные структуры (обозначены как в диссертации) показаны на рисунках 5 и 6. Простыми аналогами структурных единиц 15-МС-5 являются нейтральные моноядерные плоско-квадратные комплексы **1a**, **1c**, **1d**, **1h** состава $Cu(GlyhaH)_2$ (рисунок 5). В ряду этих изомеров наблюдается повышение относительных значений энтальпии (H_{rel}) и энергии Гиббса (G_{rel}) при переходе от координационных узлов типа (N,N)Cu(N,N) к (O,O)Cu(O,O) через промежуточный тип (N,N)Cu(O,O), который реализуется в 15-МС-5. Полученные результаты согласуется с экспериментом в том плане, что из рассмотренных изомеров **1a**–**1h** известен лишь один, который охарактеризован РСА, а именно самый устойчивый *транс*-(N,N)Cu(N,N) **1a**.

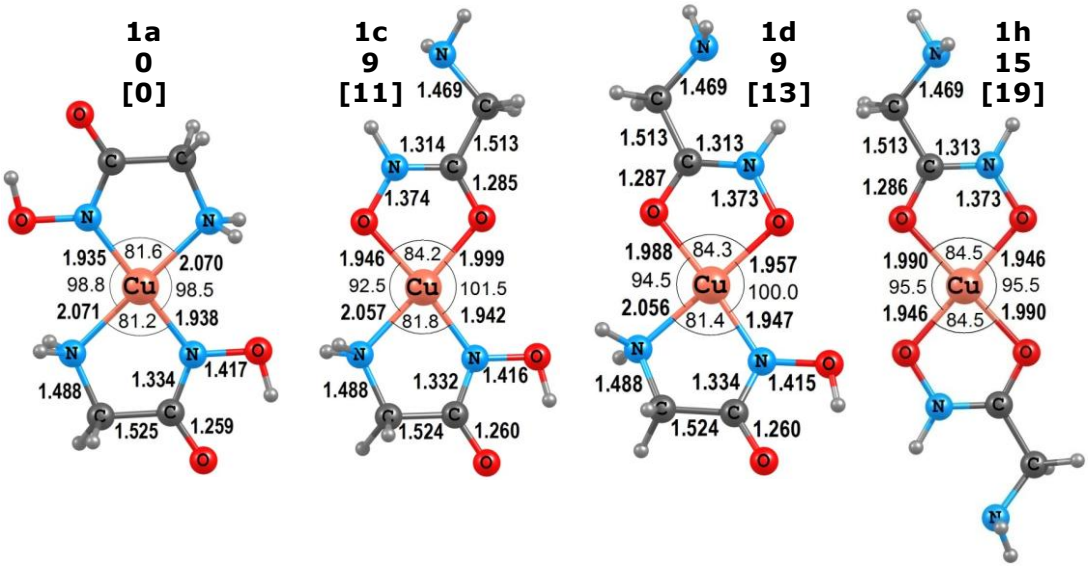

Рисунок 5. Оптимизированные на уровне PCM(H_2O)-B3LYP/DGDZVP структуры нейтральных моноядерных комплексов $Cu(GlyhaH)_2$ (мультиплетность 2) с указанием в кДж/моль относительных значений H_{rel} (без скобок) и G_{rel} (в скобках), межатомных расстояний (в Å) и углов (в градусах).

Анализ относительной устойчивости биядерных комплексов (GlyhaH)CuGlyhaCu(GlyhaH), включая **2a**, **2e**, **2f** (рисунок 6), и трехъядерных состава (GlyhaH)CuGlyhaCuGlyhaCu(GlyhaH) прогнозирует аналогичную тенденцию, а именно развитие олигомерных структур медных глицингидроксиматных хелатов от наиболее стабильного *транс*-(N,N)Cu(N,N) центра путем последовательного образования единиц (N,N)Cu(O,O). Таким образом, формирование замкнутого металламакроцикла Cu_5Glyha_5 с регулярной геометрией звеньев (N,N)Cu(O,O) и без центрального катиона РЗЭ в качестве единственного основного продукта маловероятно. Особый интерес представляют гетерометаллические производные **4a**–**4e** (рисунок 6), которые следует рассматривать как результат взаимодействия нейтральных биядерных комплексов Cu(II) и гидратированного катиона Y(III). В комплексах **4a**–**4e** три атома O медных хелатов и пять молекул H_2O организуют координационное окружение Y^{3+} (КЧ = 8), которое представляет квадратную антипризму. Именно реализация дополнительной координации оксимовых атомов O на катион РЗЭ препятствует

развитию цепочечных олигомеров медных хелатов, обеспечивая формирование регулярной геометрии координационных узлов (N,N)Cu(O,O) 15-металлакраунов-5. Об этом свидетельствует стабилизация соответствующего производного **4a** относительно остальных возможных изомеров **4b**–**4e** более чем на 27 кДж/моль по энтальпии и энергии Гиббса. Данный вывод позволяет ожидать, что 15-МС-5 могут быть получены в результате любой последовательности смешивания исходных реагентов, а не только путем известного синтеза – добавления 1 экв. соли РЗЭ после смешивания 5 экв. соли Cu(II) и 5 экв. α-аминогидроксамовой кислоты. Действительно, на основе этих теоретических результатов экспериментаторами были получены 15-МС-5 при добавлении 5 экв. соли Cu(II) после смешивания 1 экв. соли РЗЭ и 5 экв. α-аминогидроксамовой кислоты [Eur. J. Inorg. Chem. 2019. №39–40. P. 4328–4335].

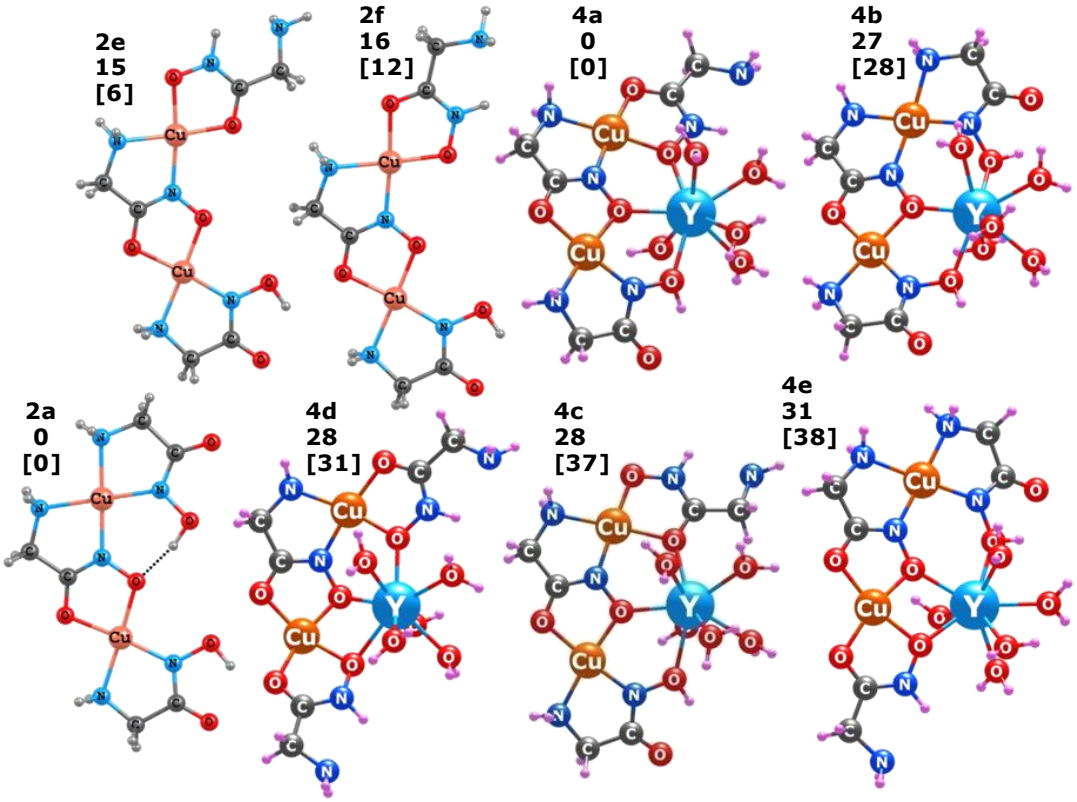

Рисунок 6. Оптимизированные структуры нейтральных биядерных комплексов (GlyhaH)CuGlyhaCu(GlyhaH) (мультиплетность 3) и гетерометаллических комплексов Cu(II)–Y(III) (заряд +3, мультиплетность 3) с указанием в кДж/моль относительных значений H_{rel} (без скобок) и G_{rel} (в скобках). Уровень расчетов PCM(H_2O)-B3LYP/DGDZVP.

Карты ДЭП показывают, что взаимодействие медных хелатов с катионом РЗЭ заметно влияет на плотность неподеленных пар оксимовых атомов O (рисунок 7). Соответствующие области положительной ДЭП деформируются в направлении к катиону Y^{3+}, приобретая более диффузный характер. Вместе с тем, по данным QTAIM, заряд на каждом из оксимовых атомов O становится более отрицательным на ~0.1*e* из-за поляризации металламакроциклического кольца катионом Y^{3+}. В целом же, металламакроциклическое кольцо приобретает положительный эффективный заряд +0.489*e*, что отвечает донированию электронной плотности на Y^{3+}.

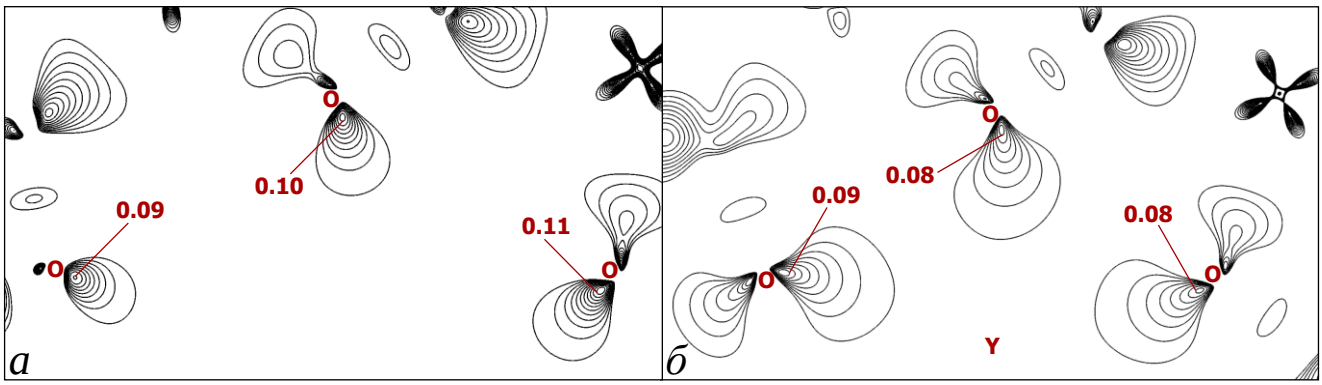

Рисунок 7. Карты ДЭП в плоскости трех оксимовых атомов O комплекса **2f** (*а*) и $[Y(H_2O)_3(15\text{-}MC_{Cu(II)Glyha}\text{-}5)]^{3+}$ (*б*). Контуры от 0.01 ат.ед. с шагом 0.01 ат.ед., масштаб карт одинаков. Уровень расчетов PCM(H_2O)-B3LYP/DGDZVP.

На более высоком уровне DFT, а именно PCM(H_2O)-M06/Def2-TZVP, впервые исследовано влияние размера и заряда центрального катиона на электронное строение и устойчивость глицингидроксиматных 15-металлакраунов-5 Ca(II) (ионный радиус Ca^{2+} 1.060 Å при КЧ = 7) и Y(III) (ионный радиус Y^{3+} 1.019 Å при КЧ = 8), рисунок 4, *а–г*. Формы металламакроциклов существенно не изменяются в ходе оптимизации: как и в структурах РСА, Ca^{2+} и металламакроцикл находятся в одной плоскости, а комплекс с Y^{3+} является искаженным. QTAIM анализ обоих комплексов описывает связи Cu^{2+} с иминовым азотом как наиболее прочные донорно-акцепторные взаимодействия с относительно высокой ковалентной составляющей, что следует из максимальных значений $|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c)$ = 1.265–1.269 и E_{int} = 240–251 кДж/моль (таблица 4). Вместе с тем, при сравнении комплексов не обнаруживается значительных изменений в геометрических и энергетических параметрах координационных связей Cu^{2+}. Также методами QTAIM, NBO, ДЭП выявлена π-делокализация в системе атомов N_{im}–C–O_{carb} глицингидроксиматных лигандов, причем в обоих комплексах π-вклад выражен сильнее в случае связей C–N_{im} по сравнению со смежными C–O_{carb}.

Таблица 4. Межатомные расстояния *d* (Å), параметры QTAIM и энергии E_{int} (кДж/моль) донорно-акцепторных взаимодействий в глицингидроксиматных 15-MC-5. Уровень расчетов PCM(H_2O)-M06/Def2-TZVP. Индексы ox, carb отвечают оксимовым и карбонильным атомам O; im, am – иминовым и аминовым атомам N.

Связь	$[Ca(H_2O)_2(15\text{-}MC_{Cu(II)Glyha}\text{-}5)]^{2+}$			$[Y(H_2O)_3(15\text{-}MC_{Cu(II)Glyha}\text{-}5)]^{3+}$		
	d	$\lvert V(\mathbf{r}_c)\rvert/G(\mathbf{r}_c)$	E_{int}	*d*	$\lvert V(\mathbf{r}_c)\rvert/G(\mathbf{r}_c)$	E_{int}
M–O_{ox}	2.427-2.437	0.870-0.877	39-41	2.346-2.425	1.002-1.021	55-71
Cu–O_{ox}	1.921-1.923	1.201-1.203	219-222	1.932-1.945	1.190-1.194	203-214
Cu–O_{carb}	1.941-1.943	1.194-1.195	207-209	1.930-1.935	1.194-1.196	213-217
Cu–N_{im}	1.908-1.910	1.267-1.268	240-242	1.897-1.905	1.265-1.269	243-251
Cu–N_{am}	2.041-2.043	1.235-1.236	156	2.025-2.032	1.242-1.244	161-164

Длины связей M–O_{ox} закономерно уменьшаются при переходе от Ca^{2+} к Y^{3+}: от 2.419–2.470 до 2.372–2.410 Å по данным РСА и от 2.427–2.437 до 2.346–2.425 Å по данным DFT. В отличие от взаимодействий промежуточного типа Y–O_{ox} связи Ca–O_{ox} классифицируются как более ионные и менее прочные: $|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c)$ =

1.002–1.021, E_{int} = 55–71 кДж/моль и $|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c)$=0.870–0.877, E_{int} = 39–41 кДж/моль соответственно. Согласно расчетам по формуле Эспинозы, суммарная энергия донорно-акцепторных связей центрального катиона с пятью оксимовыми атомами O увеличивается от 198 до 312 кДж/моль при переходе от Ca^{2+} к Y^{3+}. Метод NBO закономерно прогнозирует увеличение суммарной энергии $\sum E^{(2)}$ пяти взаимодействий M–O_{ox}: от 1451 кДж/моль (M = Ca) до 2253 кДж/моль (M = Y).

Карты ДЭП показывают, что при переходе от Ca^{2+} к Y^{3+} деформационная плотность оксимовых атомов O приобретает более диффузный характер, что свидетельствует об усилении донорно-акцепторных взаимодействий с центральным катионом (рисунок 4, *д–е*). Увеличение переноса электронной плотности на центральный катион подтверждается возрастанием эффективного положительного заряда металламакроциклического кольца от +0.236*e* в $[Ca(H_2O)_2(15\text{-}MC_{Cu(II)Glyha}\text{-}5)]^{2+}$ до +0.469*e* в $[Y(H_2O)_3(15\text{-}MC_{Cu(II)Glyha}\text{-}5)]^{3+}$. Термодинамические расчеты закономерно предсказывают стабильность в водном растворе иттриевого 15-MC-5 по сравнению с кальциевым (ΔH = −63, ΔG = −68 кДж/моль для реакции обмена), что подтверждено экспериментально.

$$[Ca(H_2O)_2(15\text{-}MC_{Cu(II)Glyha}\text{-}5)]^{2+} + [Y(H_2O)_8]^{3+} \rightarrow$$
$$\rightarrow [Y(H_2O)_3(15\text{-}MC_{Cu(II)Glyha}\text{-}5)]^{3+} + [Ca(H_2O)_7]^{2+}$$

Несмотря на близкие значения экспериментальных характеристик как атомов Cu^0, Ge^0, так и катионов Cu^{2+}, Ge^{2+} (таблица 1), между Cu^{2+} и Ge^{2+} существует принципиальное различие, связанное с заполнением 3*d* и 4*s* уровней в электронной конфигурации Ge^{2+}: [Ar]3d^9 в Cu^{2+} и [Ar]3d^{10}4s^2 в Ge^{2+}. По этой причине для катиона Ge^{2+} и его производных типичны не только акцепторные, но и донорные свойства, которые в совокупности определяют разнообразие реакционных возможностей германиленов. В **разделах 2.6–2.8** представлены рассчитанные на уровне M062X/DGDZVP в газовой фазе и в растворе (PCM) термодинамические и кинетические характеристики взаимодействия синглетного борагуанидинатного германилена (рисунок 8) с диметилацетиленом и *трет*-бутилизоцианатом, обсуждается электронное строение участников, интермедиатов и переходных состояний реакций, а также предложены наиболее предпочтительные механизмы формирования конечных продуктов.

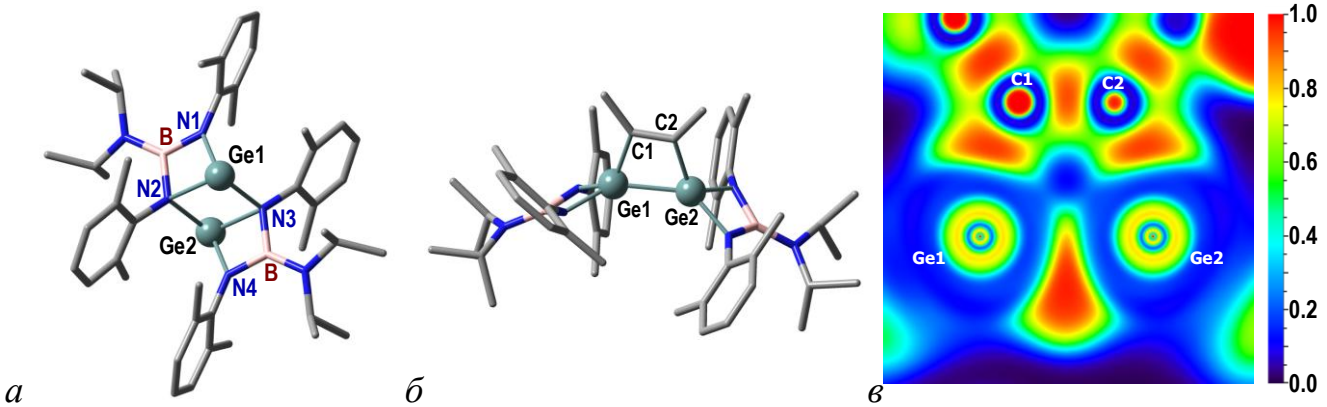

Рисунок 8. Оптимизированные в синглетном состоянии структуры борагуанидинатного дигермилена **D1** (*а*) и 3,4-диметил-1,2-дигермациклобут-3-енового комплекса **FP** (*б*); карта распределения ELF в плоскости атомов C1, Ge1, Ge2 **FP** (*в*). Уровень расчетов M062X/DGDZVP.

В кристаллической фазе германилен с двухзарядными борагуанидинатными лигандами существует в виде димеров **D1**, которые формируются за счет межхелатных донорно-акцепторных взаимодействий Ge1–N3 и Ge2–N2 (рисунок 8, *а*). Межатомные расстояния в оптимизированных структурах **D1** хорошо согласуются с РСА, указывая на неэквивалентность парных связей Ge–N неплоских циклов :GeN_2B (таблица 5). Значения $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) > 0$ и $1 < |V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c) < 2$ классифицируют связи Ge–N как промежуточные взаимодействия. Величины $\sum E^{(2)}$ и E_{int} закономерно предсказывают большую прочность укороченной связи Ge1–N1 по сравнению с удлиненной Ge1–N2. Межхелатное взаимодействие Ge1–N3 по геометрическим, топологическим и энергетическим параметрам весьма близко к внутрихелатному Ge1–N2. Расстояние Ge1–Ge2 составляет 2.972 Å по данным РСА и 3.017 Å по данным DFT в газовой фазе, при этом анализ топологии функции $\rho(\mathbf{r}_c)$ не выявил связевого пути и критических точек между Ge1 и Ge2.

Таблица 5. Межатомные расстояния (*d*), параметры QTAIM (ат.ед.) и энергетические характеристики (кДж/моль) связей Ge(II) в комплексе **D1**.

Атомы	*d*, Å РСА	*d*, Å PCM	M062X/DGDZVP в газовой фазе					
			d, Å	$\sum E^{(2)}$	E_{int}	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$\lvert V(\mathbf{r}_c)\rvert/G(\mathbf{r}_c)$
Ge1–N1	1.942	1.960	1.961	639	214	0.104	0.278	1.405
Ge1–N2	2.088	2.126	2.125	354	130	0.075	0.216	1.286
Ge1–N3	2.109	2.111	2.112	406	130	0.076	0.217	1.286

В реакции 1 экв. **D1** с 1 экв. диметилацетилена, проводимой в толуоле без облучения, образуется 3,4-диметил-1,2-дигермациклобут-3-еновый комплекс **FP** (рисунок 8, *б*). **FP** выделен экспериментаторами и охарактеризован РСА. Данные ^{1}H ЯМР свидетельствуют о наличии в растворе **D1** моноядерных германиленов (**M1**). По-видимому, в растворе реализуется равновесие между мономерной и димерной формами. Согласно PCM(C_6H_6)-M062X/DGDZVP расчетам, триплетное состояние **M1** лежит на 237 кДж/моль выше по энергии синглета с закрытой оболочкой. Поэтому возможные пути реакции исследованы на поверхности потенциальной энергии в синглетном состоянии (рисунок 9). В частности, **M1**, взаимодействуя с молекулой алкина, образует предреакционный комплекс **M2**, в котором согласно NBO происходит слабое донирование π-связи на вакантную $4p_z$ орбиталь Ge. Далее могут протекать как минимум два превращения: циклизация в трехчленный германирен **M3** или присоединение второй молекулы **M1** с образованием **D3**. Термодинамически предпочтительным оказывается второй вариант, а энергетический барьер стадии **D3** → **FP** значительно меньше ($E_{a,sol}$ = 66, $\Delta G^{\neq}_{sol}$ = 80 кДж/моль, **TS3**), чем для **M2** → **M3** ($E_{a,sol}$ = 103, $\Delta G^{\neq}_{sol}$ = 109 кДж/моль, **TS1**). Это объяснило неудачные попытки экспериментаторов выделить **M3** даже при проведении реакции в соотношении 1:1 между **M1** и C_2Me_2.

В диссертации рассмотрены альтернативные пути образования **FP** с участием других изомерных форм биядерных интермедиатов (**D2**, **D4**–**D8**). DFT анализ элементарных стадий реакции борагуанидинатного германилена с диметилацетиленом показывает, что среди множества возможных механизмов образования 3,4-диметил-1,2-дигермациклобут-3-енового продукта путь **M1** →

M2 → D3 → FP (рисунок 9) является наиболее термодинамически и кинетически обоснованным. Энергетические параметры, рассчитанные для газовой фазы, обнаруживают аналогичные тенденции, свидетельствуя в пользу данного механизма. Биядерный интермедиат **D3**, играющий ключевую роль в формировании конечного продукта **FP**, характеризуется как прямым, так и обратным донированием Ge–Ge (рисунок 10).

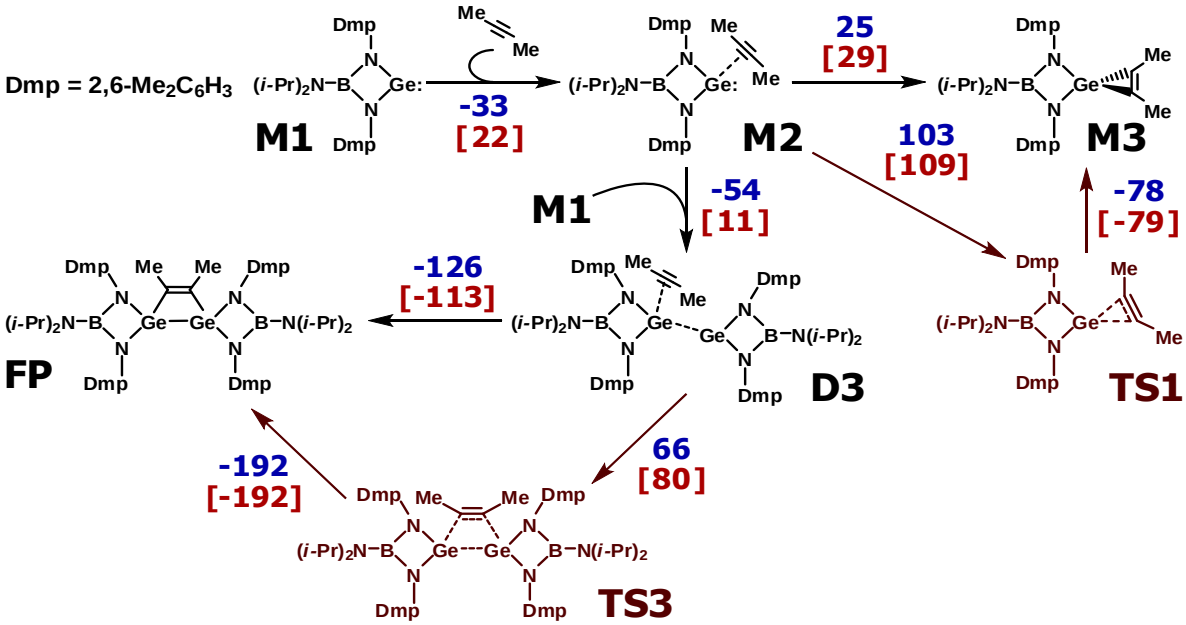

Рисунок 9. Пути взаимодействия борагуанидинатного германилена и диметилацетилена с указанием в кДж/моль изменений электронной энергии (ΔE_{sol}, без скобок) и энергии Гиббса (ΔG_{sol}, в скобках). Уровень расчетов PCM(C_6H_6)-M062X/DGDZVP.

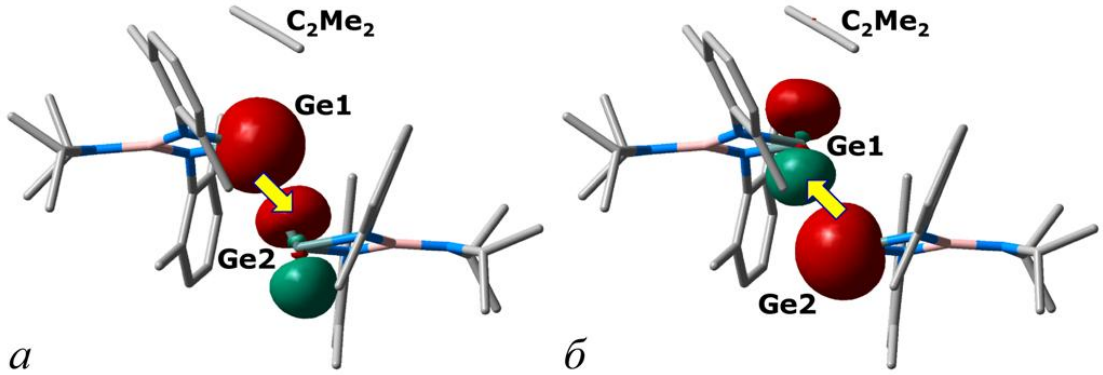

Рисунок 10. Изоповерхности натуральных орбиталей, описывающих прямое ($E^{(2)}$ = 241 кДж/моль, *а*) и обратное ($E^{(2)}$ = 190 кДж/моль, *б*) донирование между атомами Ge в интермедиате **D3**. Уровень расчетов M062X/DGDZVP.

Сопоставление ВЗМО **D3**, **FP** и переходного состояния **TS3** стадии **D3 → FP** показывает деформацию орбитали в направлении образования связей Ge–Ge и Ge–C (рисунок 11). При переходе от **D3** через **TS3** к **FP** происходит сокращение расстояния Ge–Ge (2.918, 2.598, 2.442 Å в газовой фазе) наряду с увеличением значения $\rho(\mathbf{r}_c)$ в связевой критической точке (0.031, 0.057, 0.078 ат.ед.), а также изменение знака лапласиана (0.009, −0.015, −0.064 ат.ед.), что является признаком образования ковалентной связи. Отношение $|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c)$ при этом закономерно

увеличивается: 1.750, 2.214 и 2.938 соответственно. Ковалентный тип взаимодействия Ge–Ge в **FP** наглядно демонстрирует распределение ELF (рисунок 8, *в*): соответствующая область максимальной локализации электронов симметрична и смещена относительно прямой, соединяющей ядра Ge1 и Ge2, что выявляет неполярную природу связи Ge–Ge и ее «банановый» характер.

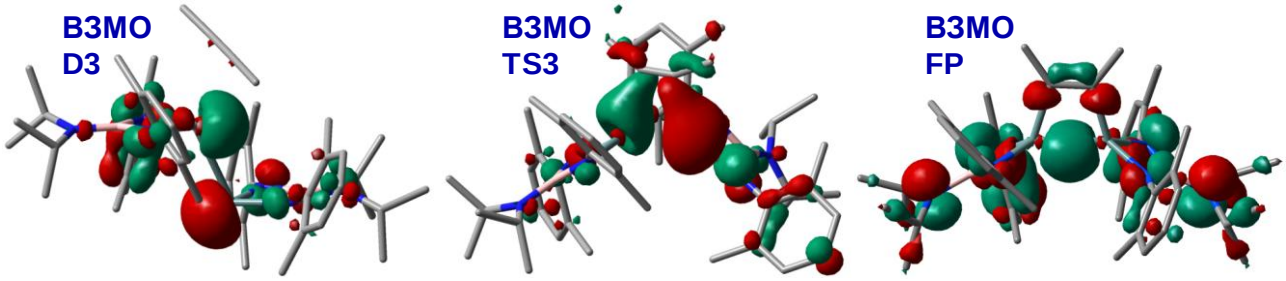

Рисунок 11. Изменение изоповерхности ВЗМО при переходе от **D3** через **TS3** к **FP** (энергии −6.70, −6.46 и −7.04 эВ соответственно); уровень расчетов M062X/DGDZVP.

Взаимодействие с *трет*-бутилизоцианатом протекает в бензоле без облучения при соблюдении соотношения между **M1** и субстратом 1:1 (рисунок 12, *а*). Продуктом этой необычной реакции является шестичленный моноядерный гермилен **FM**, который выделен экспериментаторами и охарактеризован РСА.

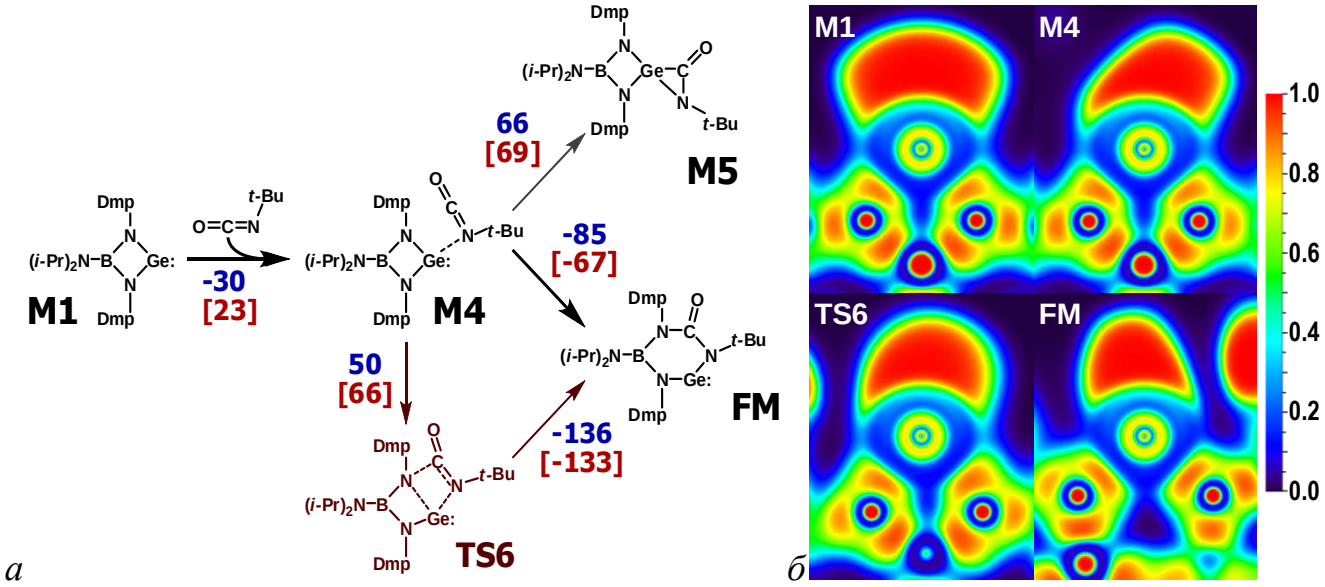

Рисунок 12. Элементарные стадии взаимодействия борагуанидинатного гермилена с *трет*-бутилизоцианатом с указанием в кДж/моль изменений энтальпии (ΔH_{sol}, без скобок) и энергии Гиббса (ΔG_{sol}, в скобках), рассчитанных на уровне PCM(C_6H_6)-M062X/DGDZVP (*а*); распределение ELF в плоскости NGeN комплексов **M1**, **M4**, **TS6** и **FM** (*б*), карты построены в одинаковом масштабе на уровне M062X/DGDZVP.

Расчетные данные показывают, что наиболее устойчивый предреакционный комплекс (**M4**) формирует донорно-акцепторная связь Ge–N (ΔH_{sol} = –30 кДж/моль), а не Ge–O (ΔH_{sol} = –24 кДж/моль). Образование бициклического интермедиата **M5** с трехчленным циклом GeCN энергетически невыгодно (ΔH_{sol} = 66 кДж/моль) в отличие от непосредственного внедрения *t*-Bu−N=C=O по связи

Ge–N (ΔH_{sol} = –85 кДж/моль) через переходное состояние **TS6** с энтальпией активации 50 кДж/моль. Методы NBO и QTAIM согласованно прогнозируют относительно небольшое увеличение суммарной энергии взаимодействий Ge–N при переходе от **M1** к **FM**: 1582 кДж/моль в **M1** и 1743 кДж/моль в **FM** по данным NBO; 564 кДж/моль в **M1** и 580 кДж/моль в **FM** по данным QTAIM. Энергия МО с вкладом неподеленной пары атома Ge уменьшается от −7.08 эВ в **M1** (ВЗМО) до −7.86 эВ в **FM** (ВЗМО−2). С другой стороны, карты ELF демонстрируют последовательное увеличение стерического экранирования неподеленной пары Ge алкильными группами в ряду **M1**, **M4**, **TS6**, **FM** (рисунок 12, *б*). Описанные изменения электронного строения, вызванные внедрением изоцианатного фрагмента и формированием более устойчивого по правилу Чугаева шестичленного хелата, позволяют прогнозировать уменьшение донорной способности неподеленной пары Ge в **FM** по сравнению с **M1**. Иными словами, **FM** следует рассматривать как более слабое основание Льюиса, чем **M1**.

В **разделе 2.9** выполнено количественное сравнение топологических и энергетических параметров экваториальных донорно-акцепторных взаимодействий Cu(II)–N и Ge(II)–N методами QTAIM, ДЭП и ELF, аналогов которому в литературе до настоящей диссертационной работы не было (таблица 6, рисунок 13).

Таблица 6. Параметры донорно-акцепторных связей Cu(II)–N и Ge(II)–N, уровень расчетов B3LYP/DGDZVP.

	$Cu_2(Me\text{-}L)_2(OAc)_2$	$[Y(H_2O)_3(15\text{-}MC\text{-}5)]^{3+}$		**M1**	**FM**	
	Cu1–N	$Cu–N_{am}$	$Cu–N_{im}$	$Ge–N_B$	$Ge–N_B$	$Ge–N_C$
d, Å	2.129	2.066	1.922	1.898	1.887	1.899
$\rho(\mathbf{r}_c)$, ат.ед.	0.072	0.081	0.107	0.122	0.126	0.122
$\lvert V(\mathbf{r}_c)\rvert/G(\mathbf{r}_c)$	1.403	1.412	1.392	1.465	1.476	1.446
E_{int}, кДж/моль	146	173	259	264	278	267
ε	0.031	0.008	0.052	0.106	0.121	0.133

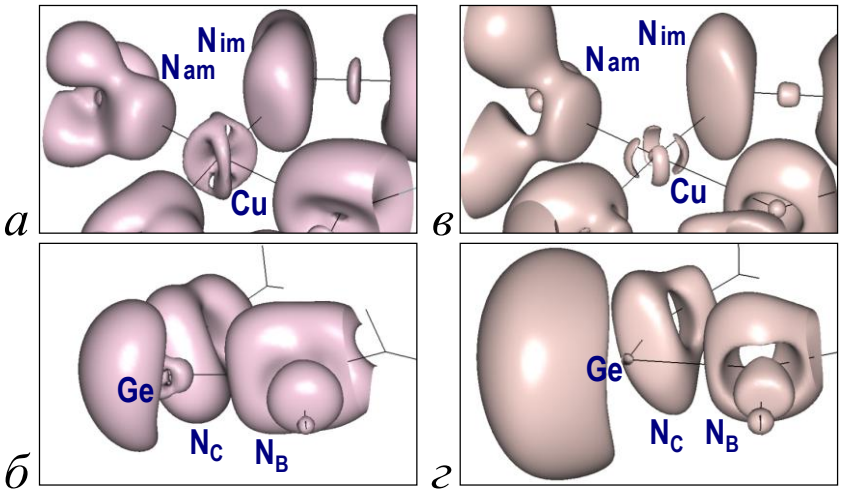

Рисунок 13. Изоповерхности ДЭП при 0.01 ат.ед. (*а*, *б*) и ELF при η(**r**) = 0.78 (*в*, *г*) в областях донорно-акцепторных связей $[Y(H_2O)_3(15\text{-}MC_{Cu(II)Glyha}\text{-}5)]^{3+}$ (*а*, *в*) и **FM** (*б*, *г*). Масштаб рисунков одинаков; уровень расчетов B3LYP/DGDZVP.

Сопоставление донорно-акцепторных взаимодействий Ge(II)–N в борагуанидинатных моногермиленах (**M1**, **FM**) и Cu(II)–N в комплексе с основаниями Манниха **III** $Cu_2(Me\text{-}L)_2(OAc)_2$ и глицингидроксиматном 15-металлакраунe-5 $[Y(H_2O)_3(15\text{-}MC_{Cu(II)Glyha}\text{-}5)]^{3+}$ однозначно выявляет более ковалентный характер связей Ge(II)–N, на что указывают повышенные значения $\rho(\mathbf{r}_c)$ и $|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c)$ (таблица 6). В дополнение к этому QTAIM анализ обнаруживает существенную разницу между эллиптичностями ε в связевых критических точках Cu(II)–N и Ge(II)–N, прогнозируя более выраженный вклад π-взаимодействий в случае Ge(II)–N. На примере $[Y(H_2O)_3(15\text{-}MC_{Cu(II)Glyha}\text{-}5)]^{3+}$ и **FM** изоповерхности ДЭП и ELF (рисунок 13) выявляют эллиптическую симметрию этих функций в областях донорных неподеленных пар атомов N_{im}, N_B, N_C относительно оси, соединяющей ядра атомов азота и металла, что согласуется со значениями ε = 0.052–0.133. Симметрия изоповерхностей ДЭП и ELF в области неподеленной пары аминового атома N_{am} близка к цилиндрической, что указывает на σ-характер связи Cu–N_{am} и отвечает значению ε близкому к нулю.

Энергии донорно-акцепторных взаимодействий E_{int}, рассчитанные по формуле Эспинозы (таблица 6), предсказывают более прочный характер связей Ge(II)–N по сравнению со связями между Cu(II) и аминовыми атомами N. Вместе с этим энергии связей Ge(II)–N и связей Cu(II) с иминовыми атомами N имеют весьма близкие значения. С одной стороны, достаточно очевидный тезис о более ковалентной природе связей Ge(II)–N по сравнению с Cu(II)–N получает количественное обоснование в рамках расчетов на одинаковом уровне DFT, причем вклад π-взаимодействий в случае Ge(II)–N выражен сильнее; с другой – обнаруживается интересный факт эквивалентности связей Cu(II)–N и Ge(II)–N по энергии в координационных соединениях разной природы, таких как 15-металлакрауны-5 и борагуанидинатные гермилены. Данные закономерности были подтверждены дополнительными расчетами функционалами M062X, M06, TPSSh и TPSS в сочетании с базисом DGDZVP, а также на уровне M06/Def2-TZVP.

В **разделе 3** обоснован выбор методов теоретического исследования, а также подробно изложены процедуры проведенных вычислений. В частности, координаты атомов для оптимизации геометрий исходных комплексов заимствованы из данных РСА. Структуры интермедиатов рассмотренных реакций получены путем последовательной модификации оптимизированных геометрий исходных комплексов. Все значения энтальпий и энергий Гиббса в работе рассчитаны при температуре 298.15 K и давлении 101325 Па.

ВЫВОДЫ

1. Методами квантовой химии определено электронное строение широкого круга новых комплексов меди (II) и германия (II) с N- и O-координирующими лигандами. Получены количественные топологические и энергетические характеристики донорно-акцепторных взаимодействий, а также установлен характер влияния этих взаимодействий на структурные особенности и физико-химические свойства комплексов Cu(II) и Ge(II).

2. С помощью квантово-химических расчетов количественно охарактеризованы связи Cu(II)–O и Cu(II)–N в неисследованных ранее биядерных и тетраядерном комплексах меди с основаниями Манниха. На базе 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 DFT впервые проведены расчеты молекулярного и электронного строения моно- и полиядерных α-аминогидроксиматных комплексов Cu(II), на основе которых формируется металламакроциклическая структура 15-MC-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 катиона 15-MC-5 с оксимовыми атомами кислорода α-аминогидроксиматных лигандов при увеличении заряда катиона 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 органических молекул 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-амигидроксиматных 15-MC-5 – связи Cu(II) с иминовыми атомами азота. Впервые получены количественные характеристики увеличения ковалентного вклада в связь элемент-азот при переходе от Cu(II) к Ge(II) в рамках расчетов на одинаковых уровнях DFT. Показано, что взаимодействия Cu(II) с иминовыми атомами азота в 15-MC-5 близки по энергии к связям Ge(II)–N борагуанидинатных гермиленов.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Sanyal, R. Catecholase activity of Mannich-based dinuclear Cu^{II} complexes with theoretical modeling: new insight into the solvent role in the catalytic cycle / R. Sanyal, P. Kundu, E. Rychagova, **G. Zhigulin**, S. Ketkov, B. Ghosh, S.K. Chattopadhyay, E. Zangrando, D. Das // New Journal of Chemistry. – 2016. – V. 40. – P. 6623–6635.
2. Sanyal, R. Nuclearity dependent solvent contribution to the catechol oxidase activity of novel copper(II) complexes derived from Mannich-base ligand platforms: synthesis, crystal structure and mechanism / R. Sanyal, S. Ketkov, S. Purkait, F.A.

Mautner, **G. Zhigulin**, D. Das // New Journal of Chemistry. – 2017. – V. 41. – P. 8586–8597.

3. Böserle, J. Facile activation of alkynes with a boraguanidinato-stabilized germylene: a combined experimental and theoretical study / J. Böserle, **G. Zhigulin**, P. Štěpnička, F. Horký, M. Erben, R. Jambor, A. Růžička, S. Ketkov, L. Dostál // Dalton Transactions. – 2017. – V. 46. – P. 12339–12353.
4. Böserle, J. Diverse reactivity of a boraguanidinato germylene toward organic pseudohalides / J. Böserle, **G. Zhigulin**, S. Ketkov, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál // Dalton Transactions. – 2018. – V. 47. – P. 14880–14883.
5. Katkova, M.A. New insights into water-soluble and water-coordinated copper 15-metallacrown-5 gadolinium complexes designed for high-field magnetic resonance imaging applications / M.A. Katkova, G.S. Zabrodina, E.V. Baranov, M.S. Muravyeva, E.A. Kluev, A.S. Shavyrin, **G.Yu. Zhigulin**, S.Yu. Ketkov // Applied Organometallic Chemistry. – 2018. – V. 32. – P. e4389.
6. **Жигулин, Г.Ю.** Квантово-химическое изучение образования металламакроциклических комплексов Cu^{II}–Y^{III} на основе глицингидроксиматных лигандов / **Г.Ю. Жигулин**, Г.С. Забродина, М.А. Каткова, С.Ю. Кетков // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2018. – № 7. – С. 1173–1181. (**Zhigulin, G.Yu.** Quantum chemical study of formation of Cu^{II}–Y^{III} metallamacrocyclic complexes based on glycinehydroximate ligands / **G.Yu. Zhigulin**, G.S. Zabrodina, M.A. Katkova, S.Yu. Ketkov // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2018. – V. 67. – № 7. – P. 1173–1181.)
7. **Жигулин, Г.Ю.** Исследование методом DFT распределения электронной плотности и донорно-акцепторных взаимодействий в водорастворимых аминогидроксиматных металламакроциклических комплексах Ca^{II} и Y^{III} / **Г.Ю. Жигулин**, Г.С. Забродина, М.А. Каткова, С.Ю. Кетков // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2019. – № 4. – С. 743–750. (**Zhigulin, G.Yu.** DFT studies of the electron density distribution and donor-acceptor interactions in water-soluble aminohydroximate metallamacrocyclic Ca^{II} and Y^{III} complexes / **G.Yu. Zhigulin**, G.S. Zabrodina, M.A. Katkova, S.Yu. Ketkov // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2019. – V. 68. – № 4. – P. 743–750.)
8. **Zhigulin, G.Yu.** DFT modeling of the catecholase activity of new multicopper(II) complexes with Mannich-base ligands / **G.Yu. Zhigulin**, E.A. Rychagova, S.Y. Ketkov // IX International conference of young scientists on chemistry «Mendeleev 2015»: Book of Abstracts. – Saint Petersburg, 2015. – P. 363.
9. **Жигулин, Г.Ю.** Моделирование катехолазной активности новых медных полиядерных комплексов методами теории функционала плотности / **Г.Ю. Жигулин**, Е.А. Рычагова, С.Ю. Кетков // XX Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки: материалы докладов. – Княгинино, 2015. – С. 80.
10. **Жигулин, Г.Ю.** DFT исследование новых каталитических систем на базе моно- и полиядерных комплексов меди с основаниями Манниха / **Г.Ю. Жигулин**, Е.А. Рычагова, С.Ю. Кетков, Д. Дас // IV Всероссийская конференция по органической химии и XVIII Молодежная школа-конференция по органической химии: сборник тезисов.– Москва, 2015.– С.145.

11. **Zhigulin, G.Yu.** Theoretical Investigation of Solvent Influence on Catalytic Activity of New di- and tetraNuclear Copper(II) Complexes with Mannich-Base Ligands / **G.Yu. Zhigulin**, R. Sanyal, S.Yu. Ketkov, D. Das // Mechanisms of Catalytic Reactions. X International Conference (MCR-X): Book of Abstracts. – Novosibirsk, 2016. – P. 109.
12. **Zhigulin, G.Yu.** Self-assembly of lanthanide-copper metallacrowns bearing glycinehydroximate ligands / **G.Yu. Zhigulin**, M.A. Katkova, S.Yu. Ketkov // X Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев-2017»: сборник тезисов докладов. – Санкт-Петербург, 2017. – С. 406.
13. **Жигулин, Г.Ю.** Компьютерное моделирование самоорганизации металламакроциклов на основе иттрия, меди и глицингидроксамовых лигандов / **Г.Ю. Жигулин**, М.А. Каткова, С.Ю. Кетков // XXII Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки: материалы докладов. – Княгинино, 2017. – С. 99–100.
14. **Zhigulin, G.** Formation of 15-metallacrowns-5 with glycinehydroximate ligands in water solutions / **G. Zhigulin**, M. Katkova, S. Ketkov // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School «Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds»: Book of Abstracts. – Nizhny Novgorod, 2017. – P. P244.
15. **Zhigulin, G.** Mechanisms of carbon-carbon triple bond activation by new germylenes bearing N_2BGe rings / **G. Zhigulin**, S. Ketkov, J. Vrána, J. Böserle, L. Dostál // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School «Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds»: Book of Abstracts. – Nizhny Novgorod, 2017. – P.Y28.
16. **Жигулин, Г.Ю.** Квантово-химический анализ взаимодействия борагуанидинатных гермиленов с ненасыщенными субстратами / **Г.Ю. Жигулин**, С.Ю. Кетков // XXIII Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные, математические науки): материалы докладов. – Княгинино, 2018. – Т.2. – С. 70–71.
17. **Жигулин, Г.Ю.** Влияние центрального катиона на формирование полиядерных аминогидроксиматных металламакроциклов меди и РЗЭ / **Г.Ю. Жигулин** // Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул: IX Всероссийская молодежная школа-конференция: сборник научных статей. – Иваново, 2018. – С. 76–79.
18. **Zhigulin, G.** Stability and reactivity of the binuclear germylenes bearing N,N- and N,O-donor ligands / **G. Zhigulin**, A. Lukoyanov, S. Ketkov // International conference «Chemistry of Organoelement compounds and Polymers 2019»: Book of Abstracts. – Moscow, 2019. – P. 104.
19. **Жигулин, Г.Ю.** Механизмы реакций борагуанидинатных гермиленов с алкинами и изоцианатами / **Г.Ю. Жигулин**, С.Ю. Кетков // «ИНЭОС OPEN SELECT»: ежегодный рецензируемый сборник кратких научных сообщений по химии элементоорганических соединений и полимеров. – Москва, 2019. – С. 118–121.