

УДК 547.1'13

DOI: 10.23885/2500-0640-2017-13-1-29-34

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИС-О-ИМИНОБЕНЗОХИНОНОВОГО КОМПЛЕКСА ОЛОВА(IV) С АЛЛИЛИОДИДОМ

© 2017 г. М.Г. Чегерев¹, А.Г. Стариков², А.В. Пискунов¹

Аннотация. С целью изучения механизма взаимодействия бис-*o*-амидофенолятного комплекса олова(IV) с йодистым аллилом проведено компьютерное моделирование этого процесса методом теории функционала плотности (DFT B3LYP/DGDZVP). Как показали расчеты, лимитирующей стадией исследуемой реакции является разрыв связи йод–аллил и последующее присоединение аллильной группы к атому углерода иминохинонового лиганда. Энергетические характеристики данного этапа реакции существенно зависят от эффектов сольватации, учет которых приводит к понижению барьера на 5 ккал/моль. Далее происходит вхождение йода во внутреннюю координационную сферу металла с образованием связи Sn–I. Последующая диссоциация тетрагидрофурана, координированного к олову в исходном бис-*o*-амидофенолятном комплексе, реализуется с преодолением барьера 1,3 ккал/моль. На завершающей стадии реакции происходит низкобарьерное вращение аллильной группы в термодинамически наиболее предпочтительное положение.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, механизм реакции, комплексы олова, *o*-иминобензохиноновые лиганды, аллилиодид.

MECHANISM OF INTERACTION OF TIN(IV) BIS-*O*-IMINOBENZOQUINONE COMPLEX WITH ALLYL IODIDE

M.G. Chegerev¹, A.G. Starikov², A.V. Piskunov¹

Abstract. With the aim of studying the interaction mechanism of tin(IV) bis-*o*-amidophenolate complex with allyl iodide, a computational modeling of this process by using density functional theory method (DFT B3LYP/DGDZVP) was performed. As follows from the calculations, the limiting stage of the process under consideration is the rupture of iodine-allyl bond with the subsequent addition of allyl group to the carbon atom of iminoquinone ligand. Energy characteristics of this step of the reaction depend considerably on the solvation effects, the accounting of which results in lowering of the barrier by 5 kcal/mol. Then the iodine enters into the inner coordination sphere of the metal with the formation of Sn-I bond. The following dissociation of tetrahydrofuran coordinated to tin in the initial bis-*o*-amidophenolate complex is realized with the overcoming of 1.3 kcal/mol energy barrier. Low-energy rotation of allyl group to the most thermodynamically preferable position occurs at the final stage of the reaction.

Keywords: quantum chemical calculations, reaction mechanism, tin complexes, *o*-iminobenzoquinone ligands, allyl iodide.

ВВЕДЕНИЕ

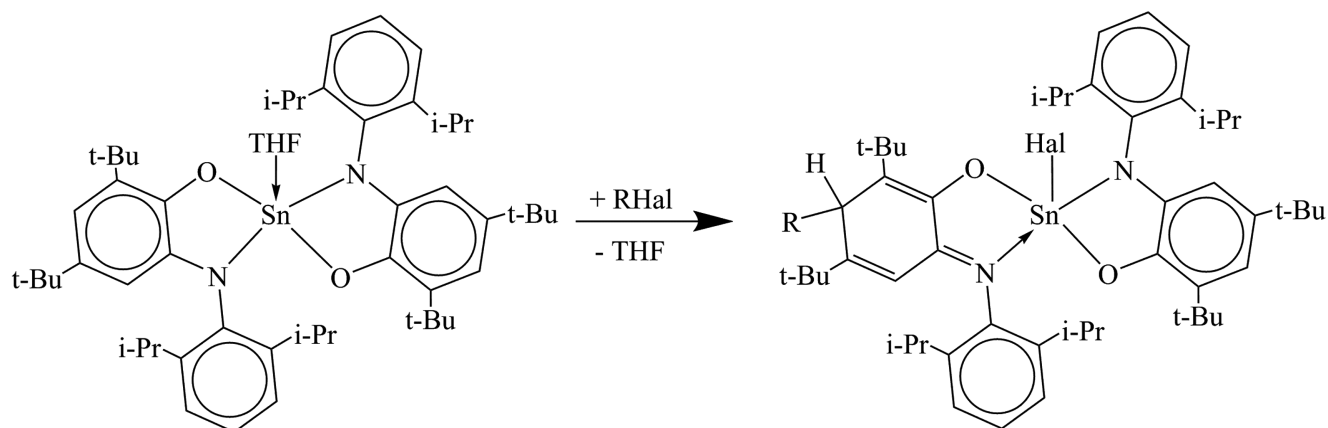
Поиск реакций, приводящих к активации связи углерод–галоген, является актуальным направлением

органической химии. Как правило, такие процессы протекают в присутствии комплексов металлов платиновой группы, которые способны подвергаться одноступенчатому двухэлектронному окисле-

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russian Federation), Российская Федерация, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49

² Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: andr@ipoc.sfedu.ru

Схема I



нию/восстановлению [1–3]. В то же время высокая токсичность и стоимость такого типа катализаторов заставляет искать альтернативные способы активации связей углерод–галоген. Перспективным путем решения поставленной задачи является использование координационных соединений непереходных элементов с редокс-активными лигандами, способными изменять окислительное состояние в составе комплекса. Данный подход обеспечивает смещение каталитического центра на лиганды, его эффективность была продемонстрирована на примере взаимодействия *o*-иминохиноновых комплексов металлов с галоидными алкилами [4–7].

Недавно была обнаружена способность бис-*o*-амидофенолятов олова(IV) присоединять аллилгалогениды в мягких условиях. Наблюдаемое лиганд-центрированное окислительное присоединение заключается в замещении координированного тетрагидрофурана (ТГФ) на анион йода и образовании связи углерод–углерод [6] (схема I).

Присутствие в комплексе координированного растворителя и объемистых трет-бутильных и изопропильных групп блокирует концертный механизм присоединения аллилгалогенида. Это позволяет предположить два канала данной реакции.

Таблица 1. Энергетические характеристики реакции присоединения иодистого аллила к бис-*o*-амидофеноляту олова(IV), рассчитанные методом DFT B3LYP/DGDZVP

Table 1. Energy characteristics of the addition reaction of allyl iodide to tin(IV) bis-*o*-amidophenolate complex calculated by the DFT B3LYP/DGDZVP method

| Структура Structure | $E_{\text{полн}}$, ат. ед. | ΔE , ккал/моль | $E_{\text{полн}}^{\text{ZPE}}$, ат. ед. | ΔE^{ZPE} , ккал/моль | $E_{\text{солв}}$, ат. ед. | $\Delta E_{\text{солв}}$, ккал/моль |
|------------------------|-----------------------------|---------------------------|---|--|-----------------------------|---|
| | E_{total} , а. у. | ΔE , kcal/mol | $E_{\text{total}}^{\text{ZPE}}$, а. у. | ΔE^{ZPE} , kcal/mol | E_{solv} , а. у. | ΔE_{solv} , kcal/mol |
| 1 | -15580,79262 | 0,0 | -15579,45312 | 0,0 | -15580,81553 | 0,0 |
| 2 | -15580,74587 | 29,3 | -15579,40620 | 29,4 | -15580,77616 | 24,7 |
| 3 | -15580,76376 | 18,1 | -15579,42081 | 20,3 | -15580,80301 | 7,9 |
| 4 | -15580,75995 | 20,5 | -15579,41541 | 23,7 | -15580,78845 | 17,0 |
| 5 | -15580,78116 | 7,2 | -15579,43811 | 9,4 | -15580,80529 | 6,4 |
| 6 | -15580,77916 | 8,5 | -15579,43611 | 10,7 | -15580,80277 | 8,0 |
| 7 | -15580,80619 | -8,5 | -15579,46477 | -7,3 | -15580,83337 | -11,2 |
| 8 | -15580,80235 | -6,1 | -15579,46146 | -5,2 | -15580,82943 | -8,7 |
| 9 | -15580,80888 | -10,2 | -15579,46736 | -8,9 | -15580,83633 | -13,1 |

Примечание. Полная энергия ($E_{\text{полн}}$) и относительная энергия (ΔE), полная энергия ($E_{\text{полн}}^{\text{ZPE}}$) и относительная энергия (ΔE^{ZPE}) с учетом энергии нулевых гармонических колебаний, полная энергия ($E_{\text{солв}}$) и относительная энергия ($\Delta E_{\text{солв}}$) с учетом неспецифической сольватации (IEFPCM, растворитель – толуол) структур 1–9

Note. Total energy (E_{total}) and relative energy (ΔE), total energy ($E_{\text{total}}^{\text{ZPE}}$) and relative energy (ΔE^{ZPE}) taking into account the zero harmonic vibrations, total energy ($E_{\text{солв}}$) and relative energy ($\Delta E_{\text{солв}}$) taking into account the nonspecific solvation (IEFPCM, solvent – toluene) of structures 1–9

В первом случае процесс начинается с замещения координированного тетрагидрофурана анионом йода; исходной стадией второго маршрута служит присоединение аллильной группы. Целью настоящего исследования является изучение второго пути при помощи квантово-химических расчетов.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Все расчеты проведены с применением программы Gaussian 09 [8] методом теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP [9], хорошо воспроизводящего механизмы

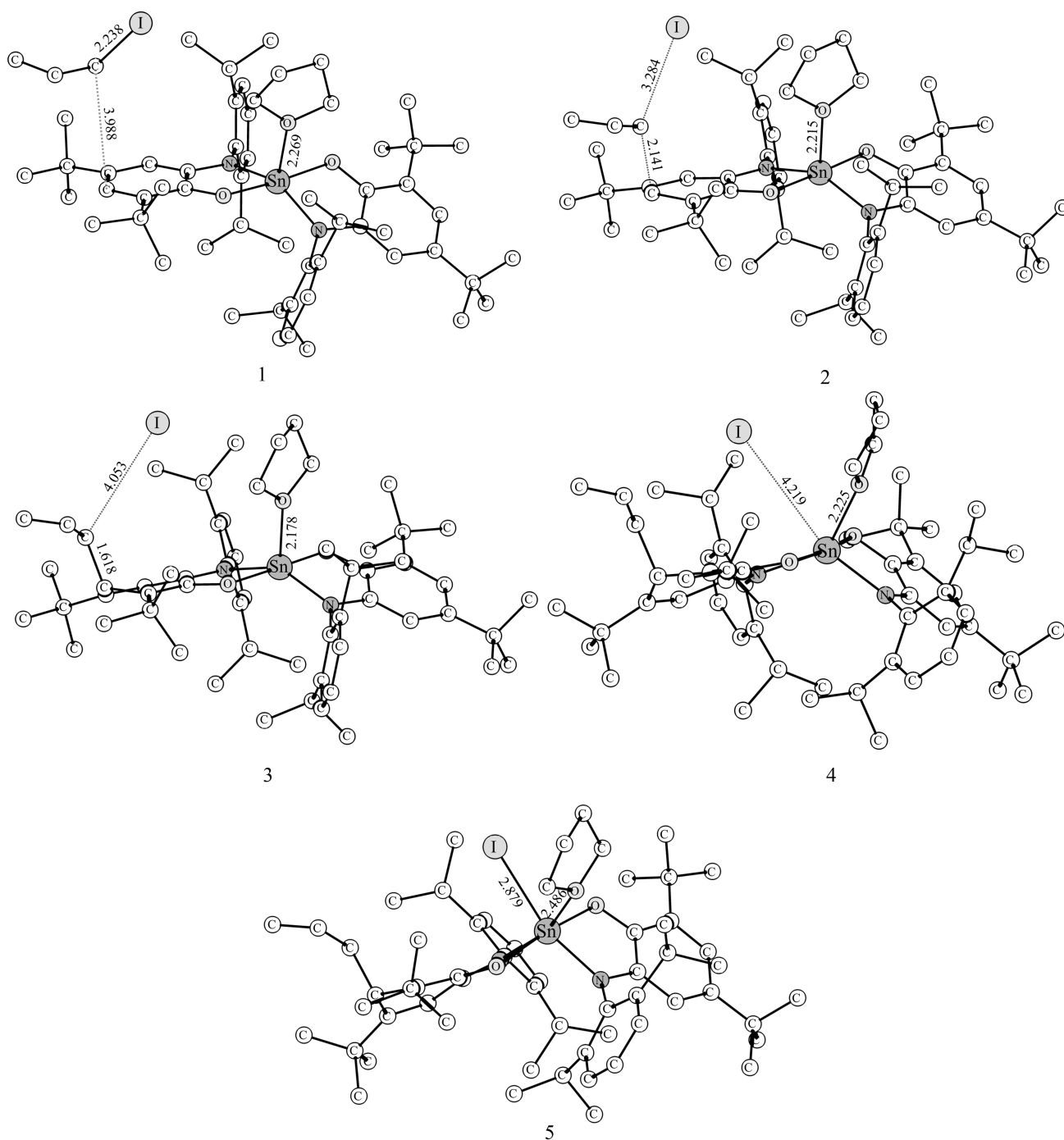


Рис. 1. Геометрические характеристики структур 1–5, вычисленные методом DFT B3LYP/DGDZVP. Длины связей даны в Å, атомы водорода опущены для ясности

Fig. 1. Optimized geometries of the structures 1–5 calculated by the DFT B3LYP/DGDZVP method. Bond lengths are given in Å and hydrogen atoms are omitted for clarity

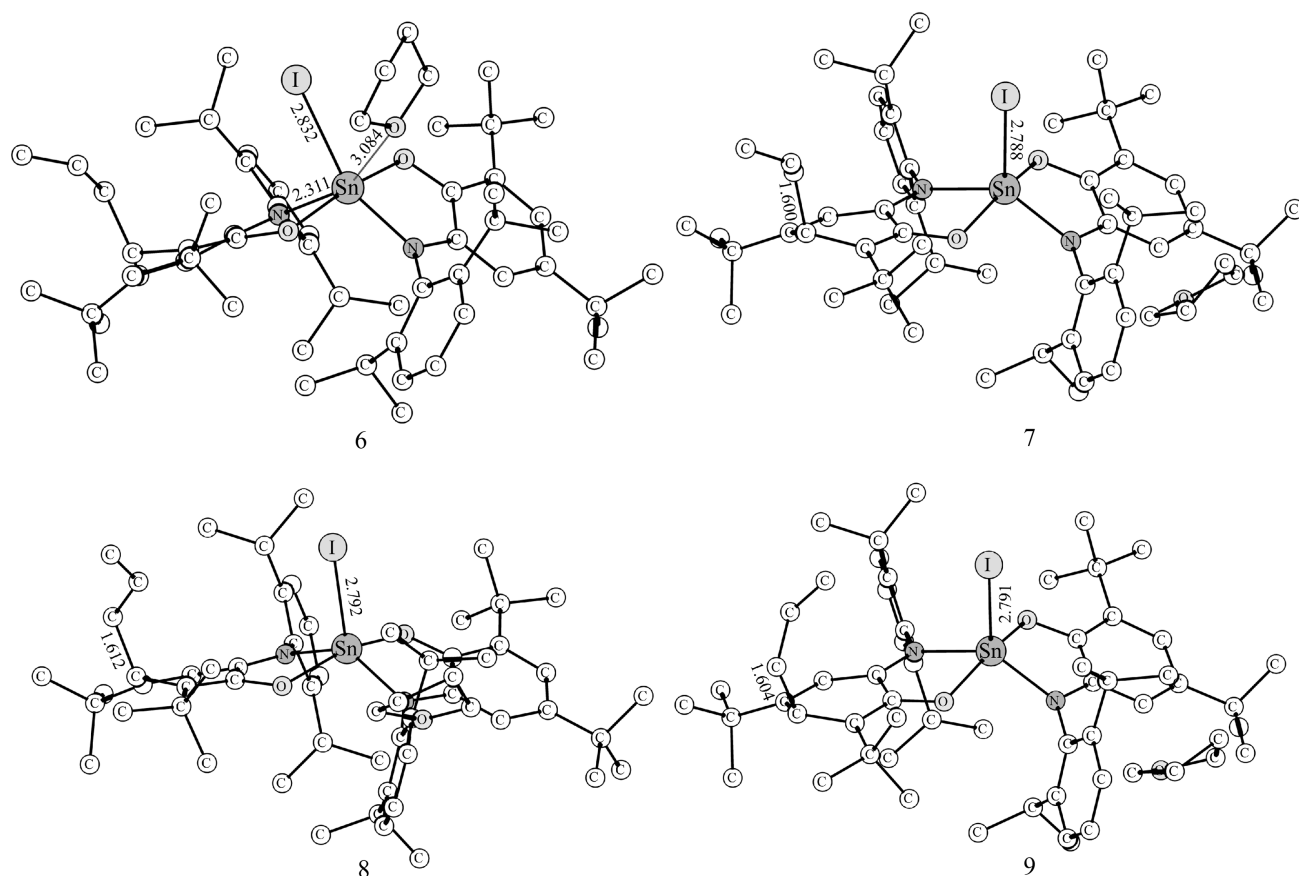


Рис. 2. Геометрические характеристики структур 6–9, вычисленные методом DFT B3LYP/DGDZVP. Длины связей даны в Å, атомы водорода опущены для ясности

Fig. 2. Optimized geometries of the structures 6–9 calculated by the DFT B3LYP/DGDZVP method. Bond lengths are given in Å and hydrogen atoms are omitted for clarity

реакций координационных соединений [10–12], и полноэлектронного базиса DGDZVP. Учет неспецифической сольватации выполняли в рамках модели поляризационного континуума (IEFPCM, растворитель – толуол) [13]. Для установления характера стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) осуществлена полная оптимизация геометрии молекулярных структур с последующим расчетом колебательного спектра. Структуры, относящиеся к энергетическим минимумам на ППЭ, находили методом наискорейшего спуска (движением по градиентной линии) из седловой точки до соседней стационарной точки [14]. Графические изображения молекулярных структур, представленные на рисунках 1 и 2, получены при помощи программы ChemCraft [15], в качестве входных параметров для которой использованы соответствующие декартовы координаты атомов, полученные в квантово-химических расчетах.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЙОДИСТОГО АЛЛИЛА К БИС-О-АМИДОФЕНОЛЯТУ ОЛОВА(IV)

Согласно результатам проведенных расчетов, предреакционному комплексу соответствует структура 1, которая предпочтительнее исходных соединений (комплекс + йодистый аллил) на 1,7 ккал/моль (табл. 1). Небольшая энергия стабилизации данной структуры связана с наличием только слабых дисперсионных взаимодействий, на что указывает отсутствие перекрывания ван-дер-ваальсовых радиусов исходных молекул. На первом этапе изучаемой реакции происходит диссоциация молекулы йодистого аллила. Переходному состоянию (ПС) этого процесса соответствует структура 2, дестабилизированная относительно предреакционного комплекса 1 на 29,3 ккал/моль. Учет неспецифической сольватации в модели поляризационного континуума способствует пониже-

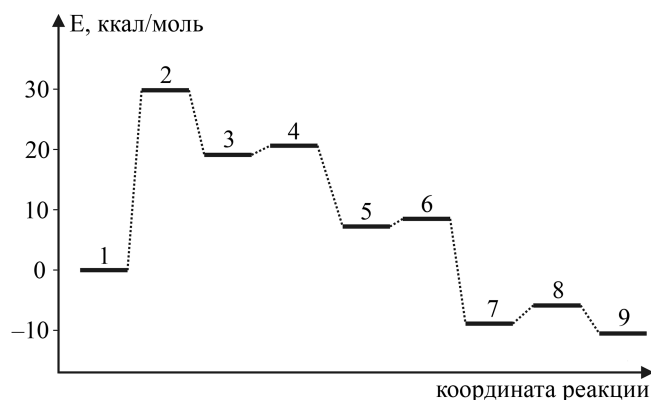


Рис. 3. Энергетический профиль реакции йодистого аллила с бис-*o*-амидофенолятным комплексом Sn(IV) по результатам расчетов методом DFT B3LYP/DGDZVP

Fig. 3. Energy profile of the reaction of allyl iodide with Sn(IV) bis-*o*-amidophenolate complex according to the data of DFT B3LYP/DGDZVP calculations

нию барьера до 24,7 ккал/моль. Градиентный спуск из переходной структуры 2 приводит в локальный минимум 3, в котором аллильная группа связана с наиболее доступным по стерическим соображениям атомом углерода иминобензохинонового лиганда, а анион йода находится над комплексом.

Вхождение йода во внутреннюю координационную сферу металла происходит через переходное состояние 4. Разность энергий между структурами 3 и 4 составляет 2,4 ккал/моль, что указывает на низкобарьерное протекание данного процесса. Движение по переходному вектору из ПС 4 приводит к структуре 5, в которой к иону металла координированы молекула ТГФ и анион йода. Эти монодентатные лиганды создают значительное стерическое напряжение в координационном узле, приводящее к удлинению одной из связей Sn–N до 2,33 Å.

Диссоциация ТГФ реализуется через переходную структуру 6 с преодолением барьера 1,3 ккал/моль. Градиентный спуск из данного переходного состояния приводит к структуре 7, энерге-

тическая предпочтительность которой по отношению к предреакционному комплексу 1 составляет 8,5 ккал/моль. Как следует из рисунка 2, эта структура характеризуется координацией аниона йода к катиону металла, в то же время молекула ТГФ находится на значительном расстоянии от комплекса.

На завершающей стадии реакции происходит низкобарьерное вращение аллильной группы ($\Delta E = 2,4$ ккал/моль) через переходную структуру 8, приводящее к продукту реакции – структуре 9. Эта структура является глобальным минимумом изучаемой системы, она на 10,2 ккал/моль предпочтительнее структуры 1. На рисунке 3 представлено схематическое изображение реакционного пути изученного процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенное методом DFT (B3LYP/DGDZVP) изучение механизма взаимодействия йодистого аллила с бис-*o*-амидофенолятным комплексом Sn(IV) показало, что лимитирующей стадией реакции является разрыв связи йод–аллил и последующее присоединение аллильной группы к атому углерода иминохинонового лиганда. Энергетические характеристики этого этапа процесса существенно зависят от эффектов сольватации, учет которых приводит к понижению барьера на 5 ккал/моль. Далее происходит присоединение йода к металлу, за которым следует выход ТГФ из внутренней координационной сферы комплекса. Последней стадией изучаемой реакции является вращение аллильной группы в термодинамически наиболее предпочтительное положение.

Исследование проведено в рамках реализации Государственного задания на 2016 г. № 007-01114-16 ПР 0256-2014-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bates R. 2012. *Organic Synthesis Using Transition Metals, 2nd Edition*. Chichester, UK, John Wiley & Sons, Ltd.: 462 p.
2. Johansson Seechurn C.C., Kitching M.O., Colacot T.J., Snieckus V. 2012. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51(21): 5062–5085. doi: 10.1002/anie.201107017
3. Beletskaya I.P., Ananikov V.P. 2011. Transition-Metal-Catalyzed C–S, C–Se, and C–Te Bond Formation via Cross-Coupling and Atom-Economic Addition Reactions. *Chem. Rev.* 111(3): 1596–1636. doi: 10.1021/cr100347k
4. Piskunov A.V., Ershova I.V., Fukin G.K., Shavyrin A.S. 2013. Addition of allyl halides to the new bis-*o*-amidophenolate gallium(III) complex. *Inorg. Chem. Comm.* 38(12): 127–130. doi: 10.1016/j.inoche.2013.10.029
5. Piskunov A.V., Meshcheryakova I.N., Fukin G.K., Shavyrin A.S., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. 2013. The new C–C bond formation in the reaction of *o*-amidophenolate indium(III) complex with alkyl iodides. *Dalton Trans.* 42(29): 10533–10539. doi: 10.1039/c3dt50934f
6. Пискунов А.В., Пискунова М.С., Черевев М.Г. 2014. Образование новой связи углерод–углерод в реакции аллилгалогенидов с бис-*o*-амидофенолятом олова(IV). *Известия Академии наук. Серия химическая.* 4: 912–915.

7. Piskunov A.V., Chegerev M.G., Fukin G.K. 2016. Redox-induced C–C bond formation reaction between mono-o-amidophenolate tin complexes and allylhalides. *J. Organomet. Chem.* 803(1): 51–57. doi: 10.1016/j.jorganchem.2015.12.012
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. 2013. *Gaussian 09, Revision D.01*. Wallingford CT: Gaussian, Inc.
9. Becke A.D. 1986. Density functional calculations of molecular bond energies. *J. Chem. Phys.* 84(8): 4524–4529. doi: 10.1063/1.450025
10. Стариков А.Г., Миняев Р.М., Старикова А.А., Минкин В.И. 2010. Квантовохимическое исследование реакции присоединения пиридина к β-дикетонатным комплексам Ni(II). *Координационная химия*. 36(8): 601–608.
11. Стариков А.Г., Миняев Р.М., Старикова А.А., Минкин В.И. 2011. Механизм аддуктообразования пиридина с β-дикетонатами Zn(II) и Cu(II). *Вестник Южного научного центра*. 7(2): 27–34.
12. Старикова А.А., Миняев Р.М., Стариков А.Г., Минкин В.И. 2012. Теоретическое изучение механизма аддуктообразования β-дикетонатов Co(II) с пиридином. *Вестник Южного научного центра*. 8(3): 32–37.
13. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. 2005. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* 105(8): 2999–3094. doi: 10.1021/cr9904009
14. Миняев Р.М. 1994. Градиентные линии на многомерных поверхностях потенциальной энергии и механизмы химических реакций. *Успехи химии*. 63(11): 939–961.
15. *ChemCraft*. URL: <http://www.chemcraftprog.com>.
4. Piskunov A.V., Ershova I.V., Fukin G.K., Shavyrin A.S. 2013. Addition of allyl halides to the new bis-o-amidophenolate gallium(III) complex. *Inorg. Chem. Comm.* 38(12): 127–130. doi: 10.1016/j.inoche.2013.10.029.
5. Piskunov A.V., Meshcheryakova I.N., Fukin G.K., Shavyrin A.S., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. 2013. The new C–C bond formation in the reaction of o-amidophenolate indium(III) complex with alkyl iodides. *Dalton Trans.* 42(29): 10533–10539. doi: 10.1039/c3dt50934f.
6. Piskunov A.V., Piskunova M.S., Chegerev M.G. 2014. Formation of a new carbon-carbon bond in the reaction of allyl halides with tin(IV) bis-o-amidophenolate. *Russian Chemical Bulletin*. 63(4): 912–915. doi: 10.1007/s11172-014-0527-5
7. Piskunov A.V., Chegerev M.G., Fukin G.K. 2016. Redox-induced C–C bond formation reaction between mono-o-amidophenolate tin complexes and allylhalides. *J. Organomet. Chem.* 803(1): 51–57. doi: 10.1016/j.jorganchem.2015.12.012
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. 2013. *Gaussian 09, Revision D.01*. Wallingford CT: Gaussian, Inc.
9. Becke A.D. 1986. Density functional calculations of molecular bond energies. *J. Chem. Phys.* 84(8), 4524–4529. doi: 10.1063/1.450025
10. Starikov A.G., Minyaev R.M., Starikova A.A., Minkin V.I. 2010. Quantum chemical study of pyridine addition to Ni(II) β-diketonate complexes. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 36(8): 597–604. doi: 10.1134/S1070328410080075
11. Starikov A.G., Minyaev R.M., Starikova A.A., Minkin V.I. 2011. Mechanism of pyridine addition to Zn(II) and Cu(II) β-diketonate complexes. *Vestnik Yuzhnogo nauchnogo tsentra*. 7(2): 27–34. (In Russian).
12. Starikova A.A., Minyaev R.M., Starikov A.G., Minkin V.I. 2012. Theoretical studying of adduct formation mechanism of Co(II) β-diketonate with pyridine. *Vestnik Yuzhnogo nauchnogo tsentra*. 8(3): 32–37. (In Russian).
13. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. 2005. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* 105(8): 2999–3094. doi: 10.1021/cr9904009
14. Minyaev R.M. 1994. Gradient lines on multidimensional potential energy surfaces and chemical reaction mechanisms. *Russian Chemical Reviews*. 63(11): 883–903. doi: 10.1070/RC1994v063n11ABEH000124
15. *ChemCraft*. Available at: <http://www.chemcraftprog.com>.

REFERENCES

1. Bates R. 2012. *Organic Synthesis Using Transition Metals, 2nd Edition*. Chichester, UK, John Wiley & Sons, Ltd.: 462 p.
2. Johansson Seechurn C.C., Kitching M.O., Colacot T.J., Snieckus V. 2012. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51(21): 5062–5085. doi: 10.1002/anie.201107017
3. Beletskaya I.P., Ananikov V.P. 2011. Transition-Metal-Catalyzed C–S, C–Se, and C–Te Bond Formation via Cross-Coupling and Atom-Economic Addition Reactions. *Chem. Rev.* 111(3): 1596–1636. doi: 10.1021/cr100347k

Поступила 09.11.2016