

УДК 544.182.24+547.26'11

**ДЕФОРМАЦИЯ СИСТЕМЫ СОПРЯЖЕНИЯ ЛИГАНДА
МЕТАЛЛОЦЕНТРОМ – ПРИЧИНА ИЗМЕНЕНИЯ
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КООРДИНИРОВАННЫХ
1-ГЕТЕРО-1,3-ДИЕНОВ**

А.И. Курамышин, Е.В. Колпакова, Р.А. Черкасов, В.И. Галкин
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

Аннотация

Квантовохимические расчеты, привлеченные для объяснения обнаруженной экспериментально реакционной способности 1-гетеро-1,3-диенов, моно- и бидентатно координированных с атомом переходного металла, показали, что причиной различия направлений гидрофосфорилирования свободной органической молекулы и этой же молекулы, вовлеченной в координационную сферу комплекса переходного металла, может являться ослабление или утрата сопряжения между фрагментами С=С и С=X вследствие координации.

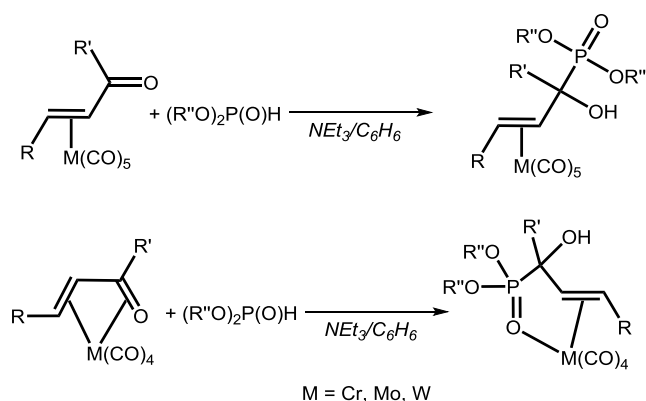
Предположено, что в случае монодентатной координации гетеродиена с переходным металлом по $\eta^2(\text{C},\text{C})$ -типу ослабление сопряжения максимально для переходного металла с наименьшей электроотрицательностью, предопределяющей увеличение вклада граничной резонансной металлоциклопропановой структуры в общую картину связывания; для металлоорганических соединений, в которых гетеродиеновый лиганд связывается с металлом бидентатно, ослабление сопряжения происходит параллельно увеличению радиуса металла-комплексобразователя.

Ключевые слова: квантовохимические расчеты, металлоорганические производные металлов группы хрома, функционал плотности (DFT), сопряжение, энергия деформации

Одним из подходов к регулированию реакционной способности непредельных органических соединений является их вовлечение в координационную сферу переходного металла с последующей внутрисферной функционализацией. В первых сообщениях, посвященных гидрофосфорилированию α -енона, η^2 -координированного с тетракарбонилжелезным комплексом [1], роль металла, связанного с кратной связью С=С трактовалась в рамках концепции защитной группы, блокирующей взаимодействие по кратной связи углерод – углерод и позволяющей диалкилфосфиту атаковать связь С=О енона.

Однако последующие работы, посвященные внутрисферному гидрофосфорилированию 1-оксо-1,3-диенов, 1-аза-1,3-диенов, 1-тиоксо-1,3-диенов и кроссопрыхтенных диенонов [2–9], координированных с атомами металлов 6-й группы и железа, находящихся в различном лигандном окружении, показали, что независимо от типа металла-комплексобразователя и связанных с ним лигандов

атака диалкилфосфита протекает по связи C=X гетеродиенового лиганда при любом типе его координации.



Так, например, в работе [3] сообщается, что внутрисферное гидрофосфорилирование в малополярных растворителях в присутствии каталитических количеств слабых оснований и $\eta^2(\text{C,C})$ -(1-оксо-1,3-диен)пентакарбонилметалла(0), и $\eta^2(\text{C,C}), \eta^2(\text{C,O})$ -(1-оксо-1,3-диен)тетракарбонилметалла(0) приводит к образованию металлоорганических α -гидроксифосфонатов. Для 1-аза-1,3-диенов, 1-тиоксо-1,3-диенов и кросс-сопряженных диенов также наблюдались подобные результаты.

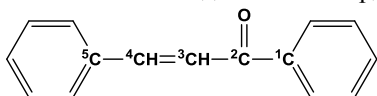
Очевидно, что участие взаимодействующей с переходным металлом связи углерод – гетероатом во внутрисферной функционализации, равно как и одинаковая региоселективность гидрофосфорилирования 1-гетеро-1,3-диенов, как моно- (за счет π -системы связи C=C), так и бидентатно- (за счет π -системы связи C=C и π -системы связи C=O для 1-оксо-1,3-диенов и за счет π -системы связи C=C и НЭП гетероатома для 1-аза- или 1-тиоксо-1,3-диенов) не могут быть объяснены блокированием металлом реакционноспособных центров координированной молекулы.

Для объяснения полученных экспериментально результатов было решено, во-первых, изучить то, каким образом координация гетеродиена с металлоцентром меняет его геометрическое и электронное строение, а во-вторых, установить, могут ли такие изменения влиять на реакционную способность органической молекулы, входящей в координационную сферу переходного металла. Для решения этих задач рассчитаны электронные и геометрические характеристики координированных 1-гетеро-1,3-диенов с помощью метода функционала плотности, применимость которого к соединениям, объектам экспериментальных исследований обсуждалось ранее [10, 11].

Квантовохимическое определение порядков связей между атомами углерода 1,3-дифенилпропен-2-она-1 (халкона), выполненное при использовании для расчета функционала B3LYP и базиса LANL2DZ, показывает значительное увеличение межатомного расстояния между атомами связей, взаимодействующих с переходным металлом, изменение их порядка, а также изменение валентных и торсионных углов, приводящие в конечном итоге к потере планарной ориентации связей C=C и C=O (рассчитанные значения порядков связей и торсионные углы C=C–C=O приведены в табл. 1).

Табл. 1

Значения порядков связей и торсионного угла между кратными связями фрагмента $C=C-C=O$ свободного и координированного 1,3-дифенилпропен-2-она-1 (халкона)



Комплекс	Порядок связи			Угол ${}^4C-{}^3C-{}^2C-O$, °
	${}^4C-{}^3C$	${}^3C-{}^2C$	${}^2C-O$	
некоординированный	1.940	0.906	2.047	0
$\eta^2(\text{халкон})Fe(CO)_4$	0.951	1.012	1.831	15.5
$\eta^2(\text{халкон})Cr(CO)_5$	1.580	0.899	2.014	32.1
$\eta^2(\text{халкон})Mo(CO)_5$	1.791	0.863	2.021	29.8
$\eta^2(\text{халкон})W(CO)_5$	1.831	0.911	2.016	2.4
$\eta^4(\text{халкон})Fe(CO)_3$	1.085	1.485	1.141	3.2
$\eta^4(\text{халкон})Cr(CO)_4$	1.487	0.933	1.090	9.1
$\eta^4(\text{халкон})Mo(CO)_4$	1.563	0.881	1.741	11.7
$\eta^4(\text{халкон})W(CO)_4$	1.241	0.886	1.642	73

Подобные результаты, то есть удлинение связей во фрагменте $C=C-C=X$, увеличение их порядка и искажение планарной ориентации двух фрагментов с кратными связями, были получены для 1,3-дифенилпропен-2-тиона-1 (тиохалкона) и 1,3-дифенилпропен-2-имина-1 (иминохалкона). Рассчитанные значения порядков связей и торсионных углов между кратными связями фрагмента $C=C-C=X$ свободных и координированных тиохалкона и иминохалкона приводятся в табл. 2 и 3 соответственно. Следует отметить, что экспериментальное изучение химических свойств тиохалкона проводилось ранее [8], а 1,3-дифенилпропен-2-имин-1 был выбран для упрощения квантовохимического моделирования геометрических и электронных характеристик сопряженных 1-аза-1,3-диенов с более сложной структурой [5].

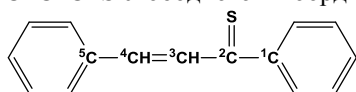
Изменения значений длин и порядков связей, а также потеря планарной ориентации между фрагментами $C=C$ и $C=X$ координированного гетеродиена, в ряде случаев обуславливающая невозможность перекрывания π -орбиталей кратных связей, позволяют предположить, что причиной изменения реакционной способности координированного гетеродиена является ослабление (а в ряде случаев и полная утрата) сопряжения между кратными связями углерод – углерод и углерод – гетероатом. Вызванное координацией прекращение взаимодействия между этими связями позволяет рассматривать их как изолированные химические связи, в которых наиболее электрофильным центром становится атом углерода связи $C=X$, по которому и происходит нуклеофильная атака диалкилфосфита в ходе внутрисферного гидрофосфорилирования.

Для проверки этих предположений относительно ослабления или утраты сопряжения между фрагментами $C=C$ и $C=X$ мы рассчитали энергетическую величину, названную энергией деформации гетеродиенового лиганда металлоцентром (E_{stress}). Она может дать оценку дестабилизации координированного с переходным металлом гетеродиена. Величину E_{stress} рассчитывали по следующей формуле:

$$E_{\text{stress}} = \Delta G_{\text{free}} - \Delta G_{\text{coord}},$$

Табл. 2

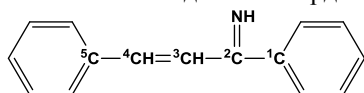
Значения порядков связей и торсионного угла между кратными связями фрагмента C=C-C=S свободного и координированного 1,3-дифенилпропен-2-тиона-1 (тиохалкона)



Комплекс	Порядок связи			Угол ${}^4\text{C}-{}^3\text{C}-{}^2\text{C}-\text{S}$, °
	${}^4\text{C}-{}^3\text{C}$	${}^3\text{C}-{}^2\text{C}$	${}^2\text{C}-\text{S}$	
некоординированный	1.792	1.078	1.715	0
η^2 (тиохалкон)Fe(CO) ₄	1.551	1.003	1.855	16.2
η^2 (тиохалкон)Cr(CO) ₅	1.530	0.998	1.965	28.6
η^2 (тиохалкон)Mo(CO) ₅	1.624	0.973	1.882	24.4
η^2 (тиохалкон)W(CO) ₅	1.801	0.911	2.000	9.5
η^3 (тиохалкон)Fe(CO) ₃	1.238	1.333	1.227	4.8
η^3 (тиохалкон)Cr(CO) ₄	1.366	0.873	1.183	10.1
η^3 (тиохалкон)Mo(CO) ₄	1.427	0.822	1.441	13.6
η^3 (тиохалкон)W(CO) ₄	1.183	0.848	1.453	57

Табл. 3

Значения порядков связей и торсионного угла между кратными связями фрагмента C=C-C=N свободного и координированного 1,3-дифенилпропен-2-имина-1 (иминохалкона)



Комплекс	Порядок связи			Угол ${}^4\text{C}-{}^3\text{C}-{}^2\text{C}-\text{N}$, °
	${}^4\text{C}-{}^3\text{C}$	${}^3\text{C}-{}^2\text{C}$	${}^2\text{C}-\text{N}$	
некоординированный	1.850	1.014	1.890	0
η^2 (иминохалкон)Fe(CO) ₄	1.462	0.987	2.011	7.7
η^2 (иминохалкон)Cr(CO) ₅	1.481	0.934	1.987	26.9
η^2 (иминохалкон)Mo(CO) ₅	1.547	1.003	2.018	21.8
η^2 (иминохалкон)W(CO) ₅	1.602	0.986	2.002	11.1
η^3 (иминохалкон)Fe(CO) ₃	1.383	1.205	1.176	5.9
η^3 (иминохалкон)Cr(CO) ₄	1.244	0.941	1.232	17.8
η^3 (иминохалкон)Mo(CO) ₄	1.373	0.985	1.311	21.3
η^3 (иминохалкон)W(CO) ₄	1.333	0.984	1.122	32

где ΔG_{coord} – свободная энергия 1-гетеро-1,3-диена в геометрическом состоянии, принимаемом молекулой в координационной сфере металла; ΔG_{free} – свободная энергия некоординированного 1-гетеро-1,3-диена в наиболее предпочтительной конформации.

Значения энергий ΔG_{coord} и ΔG_{free} рассчитывали квантовохимически с помощью функционала плотности (функционал B3LYP, базис LANL2DZ). Значение ΔG_{coord} определяли следующим образом. Проводили полную геометрическую оптимизацию модельного металлоорганического комплекса π -, π,π - или π,π -типа, после оптимизации по структуре металлоорганического соединения определяли координаты, описывающие положение в нем атомов 1-гетеро-1,3-диена в металлокомплексе, после чего по этим координатам задавали геометрическое состояние гетеродиена, характерное для того или иного металлокомплекса. После этого

Табл. 4

Рассчитанные (B3LYP-LANL2DZ) значения энергии деформации гетеродиенового лиганда металлоцентром (E_{stress}) для различных комплексов

Комплекс	E_{stress} , кДж/моль
некоординированный	0
$\eta^2(\text{халкон})\text{Fe}(\text{CO})_4$	20.6
$\eta^2(\text{халкон})\text{Cr}(\text{CO})_5$	32.0
$\eta^2(\text{халкон})\text{Mo}(\text{CO})_5$	30.0
$\eta^2(\text{халкон})\text{W}(\text{CO})_5$	9.5
$\eta^4(\text{халкон})\text{Fe}(\text{CO})_3$	50.1
$\eta^4(\text{халкон})\text{Cr}(\text{CO})_4$	45.9
$\eta^4(\text{халкон})\text{Mo}(\text{CO})_4$	65.3
$\eta^4(\text{халкон})\text{W}(\text{CO})_4$	59.3
$\eta^2(\text{тиохалкон})\text{Fe}(\text{CO})_4$	7.0
$\eta^2(\text{тиохалкон})\text{Cr}(\text{CO})_5$	15.0
$\eta^2(\text{тиохалкон})\text{Mo}(\text{CO})_5$	12.0
$\eta^2(\text{тиохалкон})\text{W}(\text{CO})_5$	4.0
$\eta^3(\text{тиохалкон})\text{Fe}(\text{CO})_3$	38.9
$\eta^3(\text{тиохалкон})\text{Cr}(\text{CO})_4$	26.9
$\eta^3(\text{тиохалкон})\text{Mo}(\text{CO})_4$	51.4
$\eta^3(\text{тиохалкон})\text{W}(\text{CO})_4$	46.7
$\eta^2(\text{иминохалкон})\text{Fe}(\text{CO})_4$	17.0
$\eta^2(\text{иминохалкон})\text{Cr}(\text{CO})_5$	27.0
$\eta^2(\text{иминохалкон})\text{Mo}(\text{CO})_5$	24.5
$\eta^2(\text{иминохалкон})\text{W}(\text{CO})_5$	9.5
$\eta^3(\text{иминохалкон})\text{Fe}(\text{CO})_3$	44.7
$\eta^3(\text{иминохалкон})\text{Cr}(\text{CO})_4$	38.1
$\eta^3(\text{иминохалкон})\text{Mo}(\text{CO})_4$	56.6
$\eta^3(\text{иминохалкон})\text{W}(\text{CO})_4$	50.7

вычисляли свободную энергию неопределенного соединения в этой конфигурации. Полученные значения E_{stress} показывают, что дестабилизация координированного 1-гетеро-1,3-диена может составлять от 4.0 до 65.0 кДж/моль (значения E_{stress} приведены в табл. 4).

Более детальное изучение факторов, определяющих значение энергии деформации гетеродиенового лиганда металлоцентром, показало, что, несмотря на дестабилизацию 1-гетеро-1,3-диена и возможную потерю сопряжения между кратными связями, во всех случаях для моно- и бидентатных комплексов гетеродиенов значение E_{stress} зависит от различных факторов.

Так, для комплексов, в которых реализуется монодентатная координация халкона, тиохалкона или иминохалкона с атомом металла ($\eta^2(\text{C,C})$ -координация), энергия деформации уменьшается параллельно увеличению абсолютной электроотрицательности металла-комплексобразователя (электроотрицательности по Пирсону [12]).

Зависимость E_{stress} для металлоорганического производного с монодентатной координацией 1-гетеро-1,3-диена приведена на рис. 1.

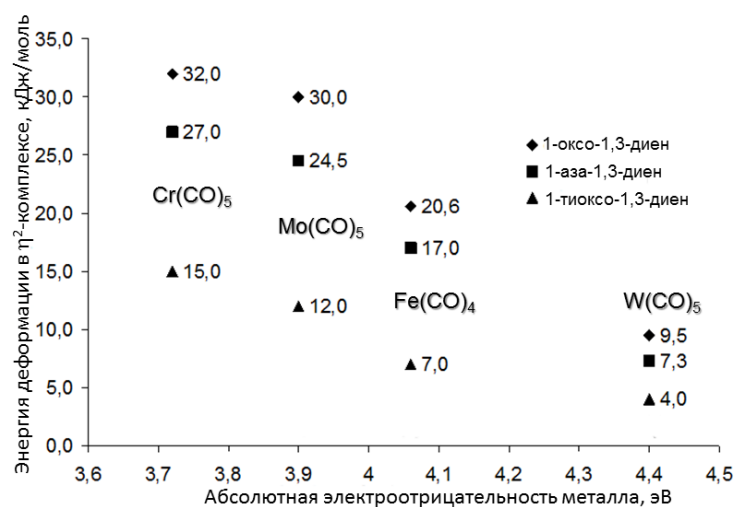


Рис. 1. Зависимость энергии деформации гетеродиенового лиганда металлоцентром от электроотрицательности металла

Такой характер дестабилизации для $\eta^2(\text{C,C})$ -координированных с атомом металла гетеродиенов может быть объяснен тем, что при такой координации степень искажения непредельного лиганда – максимальное изменение длин и порядков связей, а также валентных углов – увеличивается, когда химическое связывание непредельного фрагмента с металлом реализуется преимущественно за счет переноса электронов π -системы непредельного лиганда на металлоцентр и большего вклада металлоциклопропановой структуры в строение комплекса. В соответствии с теорией химической связи в π -комплексах переходных металлов, разработанной Дьюаром, Чаттом и Данкансоном [13], вклад металлоциклопропановой структуры в общую картину связывания непредельный лиганд – металл понижается при увеличении электроотрицательности металла-комплексобразователя, что вполне адекватно может объяснять понижение энергии дестабилизации непредельного лиганда в $\eta^2(\text{C,C})$ -комплексе 1-гетеро-1,3-диена, параллельное электроотрицательности металла-комплексобразователя.

Для металлоорганических соединений, в которых реализовывалась бидентатная координация непредельного лиганда с металлоцентром ($\eta^2(\text{C,C}), \eta^2(\text{C,O})$ -тип координации для халкона и $\eta^2(\text{C,C}), \eta^1(\text{N(S)})$ -координация для имино- или тиохалкона соответственно), E_{stress} зависит от атомного радиуса металла-комплексобразователя.

Зависимость E_{stress} для металлоорганического соединения металлов группы хрома с бидентатной координацией 1-гетеро-1,3-диена приведена на рис. 2.

В этом случае увеличение значения E_{stress} параллельно с увеличением валентного радиуса металла можно объяснить тем, что образование комплекса π, π - или π, n -типа должно сводиться к эффективному перекрытию орбиталей металла-комплексобразователя и гетеродиенового лиганда. Очевидно, что увеличение радиуса металла должно приводить к более значительной структурной и электронной перестройке 1-гетеро-1,3-диена и, следовательно, к большей его дестабилизации и ослаблению сопряжения вплоть до его полной потери.

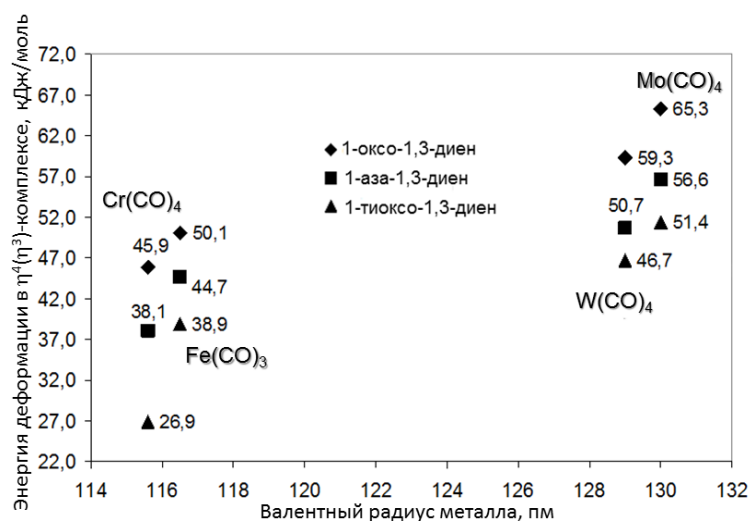
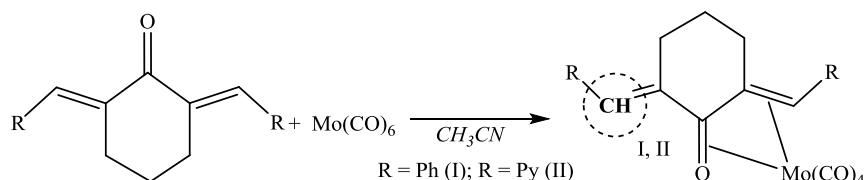


Рис. 2. Зависимость энергии деформации гетеродиенового лиганда металлоцентром от валентного радиуса металла

В пользу этих рассуждений о влиянии электроотрицательности и атомного радиуса на величину энергии деформации гетеродиена свидетельствуют и те обстоятельства, что для комплекса халкона, $\eta^2(\text{C},\text{C}),\eta^2(\text{C},\text{O})$ -координированного с металлдикарбонилфенантролиновым остовом, были получены практически те же величины $E_{\text{stress}} - 46.1, 59.1$ и 65.3 кДж/моль для хрома, молибдена и вольфрама соответственно, что и для комплекса, в котором халкон реализует $\eta^2(\text{C},\text{C}),\eta^2(\text{C},\text{O})$ -тип координации с хром-, молибден- или вольфрамтетракарбонильным остовом (см. табл. 4), поскольку радиус металла-комплексобразователя не зависит от его лигандного окружения.

В то же самое время вычисленное значение энергии дестабилизации для $\eta^2(\text{C},\text{C})$ - (халкон)дикарбонилфенантролинметаллов(0) (в этом случае E_{stress} равно 26.7, 23.8 и 3.3 кДж/моль для хрома, молибдена и вольфрама соответственно) отличается от значений, полученных при изучении продуктов координации диенона с гомокарбонильным металлоцентром. В этом случае замена двух молекул монооксида углерода на один фенантролиновый лиганд может изменить электроотрицательность металлоцентра, вызвать иной тип структурной перестройки непередельного лиганда и, следовательно, привести к другому значению энергии деформации гетеродиена.

Экспериментально теоретические рассуждения можно подтвердить ПМР-спектрами металлорганических соединений молибдена с кросс-сопряженными диенонами, описанными в работе [9]. Координация диенонов в описанном случае происходит за счет π -электронов связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$,



а химический сигнал в ПМР-спектре некоординированного с молибденом олефинового фрагмента (6.75 и 6.98 м.д. для соединений I и II соответственно) не соответствует сигналу атома водорода кратной связи, находящейся в состоянии сопряжения, и может быть отнесен к сигналу атома водорода изолированной двойной связи.

Результаты приведенного исследования позволяют предсказать, что наибольшее изменение химических свойств координированных гетеродиенов в случае монодентатной координации будет проявляться для комплексов хрома, а для бидентатной – для металлоорганических производных молибдена.

Квантовохимические расчеты проводили с помощью программы Gaussian-98 [14] на персональных ЭВМ Intel Core2Quad Q9400 4x2,66 GHz DDR3 4x1Gb и Intel Core2Quad Q6600 4x2,4 GHz DDR2 4x1Gb.

Литература

1. Галкин В.И., Галкина И.В., Курди Х.А., Денисов Б.В., Черкасов Р.А. Реакции диалкилфосфитов с α -енонами, координированными в π -комплексах карбониллов железа // *Металлоорган. хим.* – 1990. – Т. 3, № 6. – С. 1429–1431.
2. Курамышин А.И., Карпенко Е.А., Черкасов Р.А. Получение аддуктов 1,3-дифенилпропен-2-она-1 и 1-метил-3-фенилпропен-2-она-1 с карбонильными комплексами металлов VI-Б группы и их гидрофосфорилирование // *Журн. общ. химии.* – 1999. – Т. 69, Вып. 7. – С. 1221–1222.
3. Курамышин А.И., Карпенко Е.А., Черкасов Р.А. Гидрофосфорилирование 1,3-дифенил-2-пропен-1-она и 1-метил-3-фенил-2-пропен-1-она в координационной сфере карбонильных комплексов металлов VIБ группы // *Журн. общ. химии.* – 2001. – Т. 71, Вып. 2 – С. 215–220.
4. Курамышин А.И., Курамышина Е.А., Черкасов Р.А. Получение π -комплексов окиси мезитила с металлами подгруппы хрома и железом. Теоретическое и экспериментальное изучение энергии лигандной диссоциации // *Журн. орган. химии.* – 2005. – Т. 41, Вып. 5. – С. 665–671.
5. Курамышин А.И., Курамышина Е.А., Черкасов Р.А. Синтез, строение и реакции гидрофосфорилирования π -комплексов трет-бутил-(1,3-диметил-2-бутенилиден)аминна с гомолигандными карбонилами железа и металлов VI Б группы // *Журн. орган. химии.* – 2004. – Т. 40, Вып. 9. – С. 1315–1323.
6. Курамышин А.И., Павлова И.В., Черкасов Р.А. Синтез и строение π -комплексов циклопропенона с карбонилами железа(0) и вольфрама(0). Гидрофосфорилирование циклопропенона в координационной сфере переходного металла // *Журн. орган. химии.* – 2004. – Т. 40, Вып. 1. – С. 54–58.
7. Курамышин А.И., Асафьева Е.В., Черкасов Р.А. Получение комплексов η^4 -(1,3-дифенил-2-пропен-1-он)- η^3 -(1,3,5-триорганил-1,3,5-триазациклогексан)-карбонилвольфрама(0) и их реакции с диэтилфосфитом // *Журн. орган. химии.* – 2005. – Т. 41, Вып. 5. – С.793–797.
8. Курамышин А.И., Колтакова Е.В., Курамышина Е.А., Черкасов Р.А., Галкин В.И. Синтез π , η -комплексов 1-тио-1,3-диенов с металлами подгруппы хрома. Внутрисферное гидрофосфорилирование α -энтенонов // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки.* – 2015. – Т. 157, кн. 2. – С. 143–161.
9. Курамышин А.И., Вацадзе С.З., Галкин В.И., Черкасов Р.А. Синтез и гидрофосфорилирование π -комплексов дибензилиденацетона и циклических сопряженных дие-

- нонов с гомокарбонильными и карбонилциклопентадиенильными производными молибдена // Журн. общ. химии. – 2016. – Т. 86, Вып. 3. – С. 505–517.
10. Jones R.O., Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects // Rev. Mod. Phys. – 1989. – V. 61, No 3. – P. 689–746.
 11. Курамшин А.И., Зималиев М.В., Колпакова Е.В., Галкин В.И. Подбор квантовохимической модели для расчетов свойств комплексов металлов группы хрома методом DFT // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2016. – Т. 158, кн. 1 – С. 34–43.
 12. Pearson R.G. Absolute Electronegativity and Absolute Hardness of Lewis Acids and Bases // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – V. 107, No 24. – P. 6801–6806.
 13. Frenking G. Understanding the nature of the bonding in transition metal complexes: from Dewar's molecular orbital model to an energy partitioning analysis of the metal-ligand bond. // J. Organomet. Chem. – 2001. – V. 635, No 1. – P. 9–23.
 14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. Gaussian 98, Revision A.9. – Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., 1998.

Поступила в редакцию
11.03.16

Курамшин Аркадий Искандерович, кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: fea_naro@mail.ru

Колпакова Елена Владимировна, ассистент кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: argironet@gmail.com

Черкасов Рафаэль Асхатович, доктор химических наук, профессор кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: Rafael.Cherkasov@kpfu.ru

Галкин Владимир Иванович, доктор химических наук, профессор, директор Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: Vladimir.Galkin@kpfu.ru

The Conjugation Stress of Ligand via Metal Core as the Cause of Changes in the Reactivity of Coordinated 1-Hetero-1,3-DienesA.I. Kuramshin^{*}, E.V. Kolpakova^{**}, R.A. Cherkasov^{***}, V.I. Galkin^{****}

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

E-mail: ^{*}fea_naro@mail.ru, ^{**}argironet@gmail.com, ^{***}Rafael.Cherkasov@kpfu.ru,
^{****}Vladimir.Galkin@kpfu.ru

Received March 11, 2016

Abstract

Using quantum-chemical calculations carried out for interpretation of the experimentally discovered reactivity of 1-hetero-1,3-dienes that are mono- and bidentally coordinated with the transition metal core, we have revealed that the difference in hydrophosphorylation directions of the free organic molecule and the same molecule involved in the coordination sphere of the transition metal can be explained by either weakening or complete loss of conjugation between the C=C and C=X fragments as a result of coordination.

In the case of monodentate coordination of heterodiene with the transition metal according to the $\eta^2(\text{C,C})$ -type, the conjugation weakening is suggested to be maximum for the transition metal characterized by the minimum electronegativity, which predetermines the increased contribution of the metal-cyclopropane resonance structure into the general bonding mode. Organometallic compounds having the heterodiene ligand bidentally coordinated demonstrate the conjugation weakening parallel to the metal radius.

Keywords: quantum-chemical calculations, metal-organic derivatives of chromium group metals, density functional (DFT), conjugation, stress energy

Figure captions

Fig. 1. Dependence of the energy of heterodiene ligand stress via the metal core on the electronegativity of the metal.

Fig. 2. Dependence of the energy of heterodiene ligand stress via the metal core on the valent radius of the metal.

References

1. Galkin V.I., Galkina I.V., Courdi Kh.A., Denisov B.V., Cherkasov R.A. The reactions of dialkylphosphites with α -enones coordinated in π -complexes of iron carbonyls. *Metallorg. Khim.*, 1990, vol. 3, no. 6, pp. 1429–1431. (In Russian)
2. Kuramshin A.I., Karpenko E.A., Cherkasov R.A. Synthesis and hydrophosphorylation of adducts of 1,3-diphenylprop-2-en-1-one and 4-phenylbut-3-en-2-one with carbonyl complexes of group VIB metals. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1999, vol. 69, no. 7, pp. 1176–1177.
3. Kuramshin A.I., Karpenko E.A., Cherkasov R.A. Hydrophosphorylation of 1,3-diphenyl-2-propen-1-one and 4-phenyl-3-buten-2-one in the coordinational sphere of carbonyl complexes of group VIB metals. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2001, vol. 71, no. 2, pp. 191–195.
4. Kuramshin A.I., Kuramshina E.A., Cherkasov R.A. Synthesis of mesityl oxide π -complexes with metals of chromium subgroup and with iron. Theoretical and experimental investigation of the ligand dissociation energy. *Russ. J. Org. Chem.*, 2005, vol. 41, no. 5, pp. 649–655.

5. Kuramshin A.I., Kuramshina E.A., Cherkasov R.A. Synthesis, structure, and hydrophosphorylation of π -complexes derived from *tert*-butyl(1,3-dimethyl-2-butenylidene)amine and homoligand iron(0) and group VIb metal carbonyls. *Russ. J. Org. Chem.*, 2005, vol. 40, no. 9, pp. 1265–1273.
6. Kuramshin A.I., Pavlova I.V., Cherkasov R.A. Synthesis and structure of cyclopropenone π -complexes with pentacarbonyliron(0) and hexacarbonyltungsten(0). Hydrophosphorylation of cyclopropenone in the transition metal coordination sphere. *Russ. J. Org. Chem.*, 2004, vol. 40, no. 1, pp. 45–49.
7. Kuramshin A.I., Asafyeva E.V., Cherkasov R.A. Preparation of complexes η^4 -4-(1,3-diphenyl-2-propen-1-one)- η^3 -3-(1,3,5-triorganyl-1,3,5-triazacyclohexane)carbonyltungsten(0) and their reactions with diethyl phosphite. *Russ. J. Org. Chem.*, 2005, vol. 41, no. 5, pp. 779–783.
8. Kuramshin A.I., Kolpakova E.V., Kuramshina E.A., Galkin V.I., Cherkasov R.A. The synthesis of π , n -complexes of 1-thio-1,3-dienes with chromium group metals. The inner-sphere hydrophosphorylation of α -enethiones. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2015, vol. 157, no. 2, pp. 143–161. (In Russian)
9. Kuramshin A.I., Vatsadze S.Z., Galkin V.I., Cherkasov R.A. Synthesis and hydrophosphorylation of π -complexes of dibenzylideneacetone and cyclic conjugated dienones with homocarbonyl and carbonylcyclopentadienyl molybdenum compounds. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no. 3, pp. 645–655.
10. Jones R.O., Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 1989, vol. 61, no. 3, pp. 689–746.
11. Kuramshin A.I., Zimaliev M.V., Kolpakova E.V., Galkin V.I. The selection of appropriate quantum-chemical model for calculations of properties of chromium group complexes via DFT. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2016, vol. 158, no. 1, pp. 34–43. (In Russian)
12. Pearson R.G. Absolute electronegativity and absolute hardness of lewis acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, vol. 107, no. 24, pp. 6801–6806.
13. Frenking G. Understanding the nature of the bonding in transition metal complexes: from Dewar's molecular orbital model to an energy partitioning analysis of the metal-ligand bond. *J. Organomet. Chem.*, 2001, vol. 635, no. 1, pp. 9–23.
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. Gaussian 98, Revision A.9. Pittsburgh, PA, Gaussian Inc., 1998.

Для цитирования: Курамышин А.И., Колпакова Е.В., Черкасов Р.А., Галкин В.И. Деформация системы сопряжения лиганда металлоцентром – причина изменения реакционной способности координированных 1-гетеро-1,3-диенов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2016. – Т. 158, кн. 2. – С. 176–186.

For citation: Kuramshin A.I., Kolpakova E.V., Cherkasov R.A., Galkin V.I. The conjugation stress of ligand via metal core as the cause of changes in the reactivity of coordinated 1-hetero-1,3-dienes. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2016, vol. 158, no. 2, pp. 176–186. (In Russian)