

Аннотация: Была предпринята попытка расчета механизма сложной реакции с участием α -Аминофосфина, предложено несколько путей протекания реакции, с помощью квантовохимических расчетов был установлен наиболее оптимальный механизм протекания.

Тема: Необычная трансформация α -аминофосфина с фотоактивным бензотиазольным заместителем в координационной сфере комплексов платины и палладия

Состав коллектива: студент ФЕН НГУ, мл. науч. сотрудник Павел Александрович Мартыненко¹, ст. науч. сотрудник к.х.н. Таусия Сергеевна Сухих¹, ст. науч. сотрудник к.х.н. Михаил Юрьевич Афонин¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

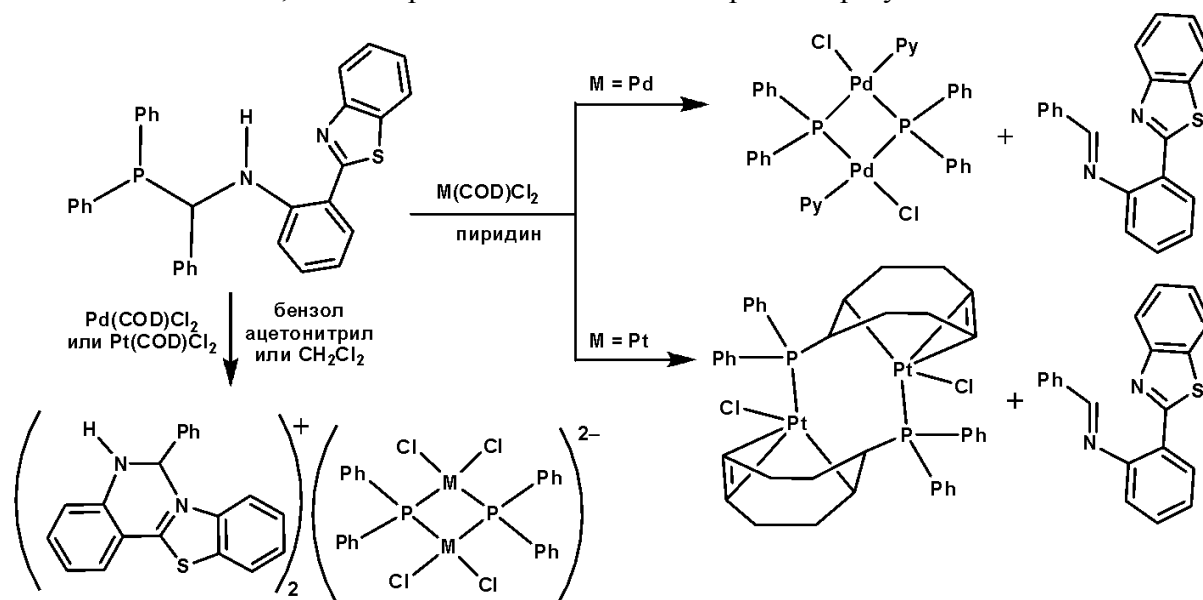
Информация о гранте: Грант РФФИ 21-73-10096 (28.07.2021-30.06.2024) Дизайн новых люминесцентных фосфиноаминов и фосфиноиминов и их координационных соединений.

Современное состояние проблемы: Нами было установлено, что в реакциях $[M(COD)Cl_2]$ ($M = Pd, Pt$; COD = 1,5-циклооктадиен) с α -аминофосфином $Ph_2PCH(Ph)NH-pbt$ ($pbt = 2$ -фенилбензотиазол) происходит гетеролитический разрыв связи P–C фрагмента $\{P-C-N\}$ с образованием частицы $\{Ph_2P\}^-$ (см. рис). Такая частица либо координируется к атомам металла (комплекс **c Pd**), либо взаимодействует с циклооктадиеном (COD), приводя к $\{Ph_2PCOD\}^-$, зафиксированному в виде лиганда в комплексе **c Pt**. Продуктами трансформации гетероциклической части являются либо катионная частица с замкнутым циклом (по типу дигидрохиназолина), либо (в присутствии основания – пиридина) ее депротонированный вариант $PhC=N-pbt$ с раскрытым циклом. Однако механизм циклизации может быть очень сложным. Его и предстояло определить в ходе данной работы.

Задача: Рассчитать механизм реакции образования сложного органического катиона с помощью квантовохимических методов

α -Аминофосфины, в которых атомы P и N разделены углеродным мостиком, являются перспективным классом бидентных лигандов способных координироваться к различным ионам металлов – как жестким, так и мягким кислотам Льюиса. Кроме того модификация α -аминофосфинов за счёт введения хромофорных групп и исследование

их координационной способности по отношению к таким активным металлам, как платина и палладий, может приводить к весьма интересным результатам.



С помощью квантово-химических расчетов был установлен наиболее вероятный механизм образования органического циклического катиона (в случае комплекса с Pd). Был рассчитан энергетический барьер реакции. Информация о механизме, и о данных превращениях может послужить основой для разработки новых методов синтеза гетероциклических производных в мягких условиях. Образующиеся в результате соединения, в частности, производные хиназолинового типа, могут обладать рядом полезных свойств, например, лекарственными.

Детали расчетов

Мы провели реакцию пролиганда с $\text{PdCl}_2(\text{COD})$. Структуру конечного продукта предсказать сложно, поэтому нас интересовал возможный механизм таких реакций. Во всех расчетах использовался функционал B3LYP с базисными наборами def2-TZVP и def2/J, ECP для палладия и коррекция дисперсии D3. Для ускорения расчетов были применены приближения RIJCOSX и KDIIIS.

Механизм реакции

На первом этапе атом фосфора пролиганда занимает одно координационное место в координационном окружении палладия. Возможна также координация пролиганда к атому металла азотом группы -NH- или азотом гетероцикла. Однако, согласно расчетам, интермедиат с P-координацией более выгоден примерно на 20 ккал/моль. Далее удаляется COD и образуется соединение (6) (рис. 1), которое на 21 ккал/моль стабильнее. Далее мы предположили 4 возможных пути реакции. Давайте поговорим о каждом из них.

Первый вариант:

Сначала происходит перенос протона между двумя молекулами (6) с образованием соединения (7а), более высокого по энергии на 25,4 ккал/моль, затем образуется двойная связь и цикл замыкается (рис. 1).

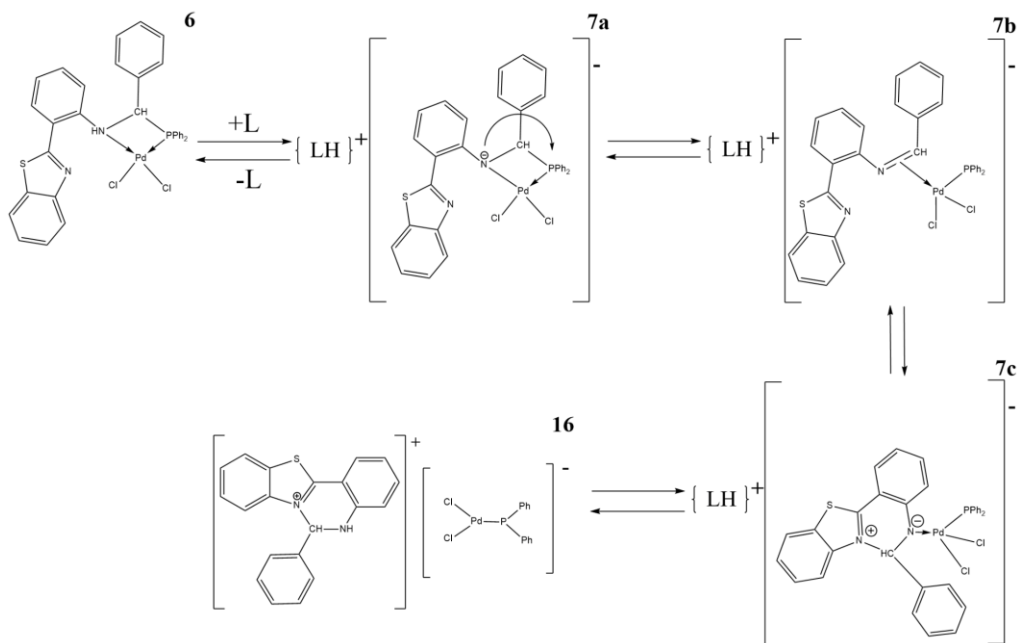


Рис. 1 Первый путь протекания реакции

Второй вариант:

Сначала протон переносится на азот гетероцикла. Структура (8) мало отличается по энергии от структуры (6): вполне вероятно, что в структуре (6) действительно присутствует делокализация заряда. Затем образуется двойная связь и цикл замыкается. Дальнейшие перегруппировки в анионе происходят, как и в случае 1. Самый высокоэнергетический интермедиат (7б) имеет энергию 19,1 ккал/моль относительно (6) (рис. 2).

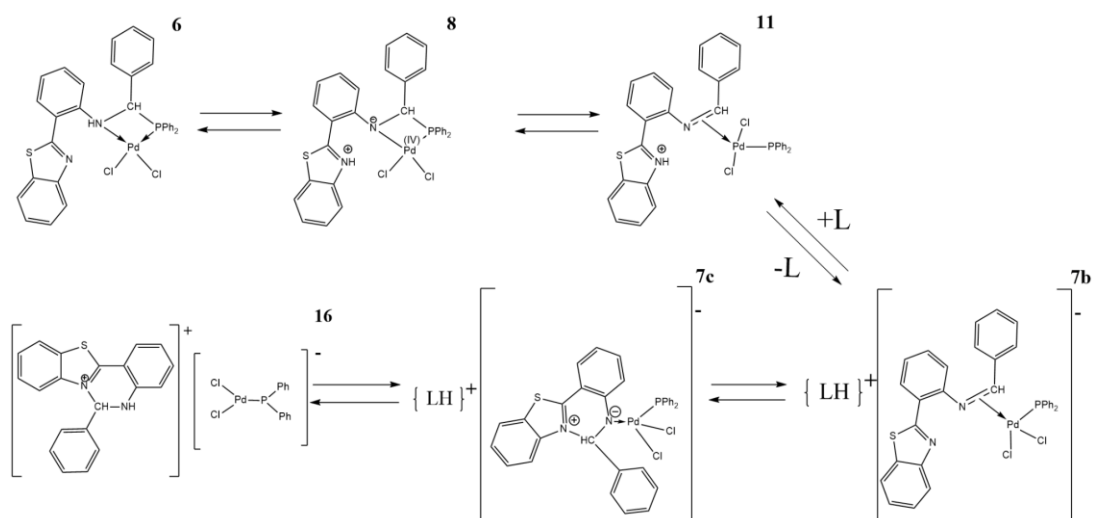


Рис. 1 Второй путь протекания реакции

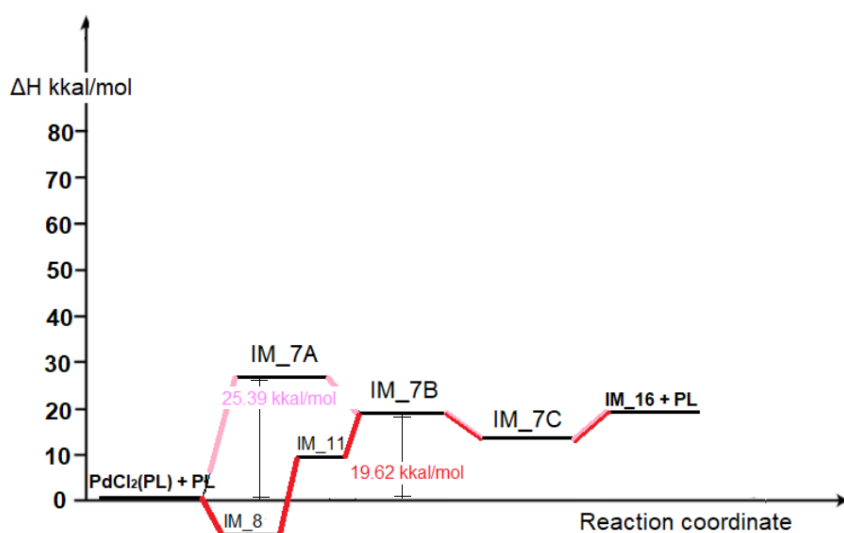


Рис. 3 Относительные энтальпии при 0 К интермедиатов для 1 и 2 пути.

Третий вариант:

Сначала протон переходит к палладию, затем происходит наиболее высокоэнергетическая стадия (45,6 ккал/моль) - координация к палладию (неблагоприятные структуры (9) и (10) объясняются нехарактерной для металла координационной сферой). Затем образуется цикл, КЧ металла также равен 5 (рис. 4).

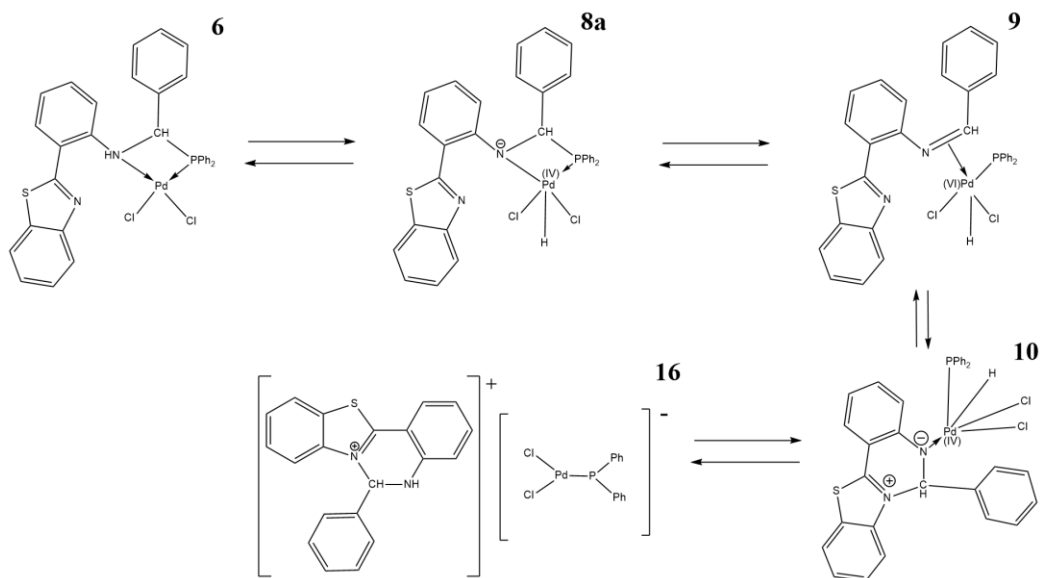


Рис. 4 Третий путь протекания реакции

Четвертый вариант:

Сначала происходит перенос протона к азоту гетероцикла, затем координация к палладию, как и в первом пути. Далее происходит обратный перенос протона (очень невыгодная структура (12) с барьером, относительно (6) 94,1 ккал/моль, объясняется тем, что на азоте нет электронов, координирующихся к атому металла (рис. 5).

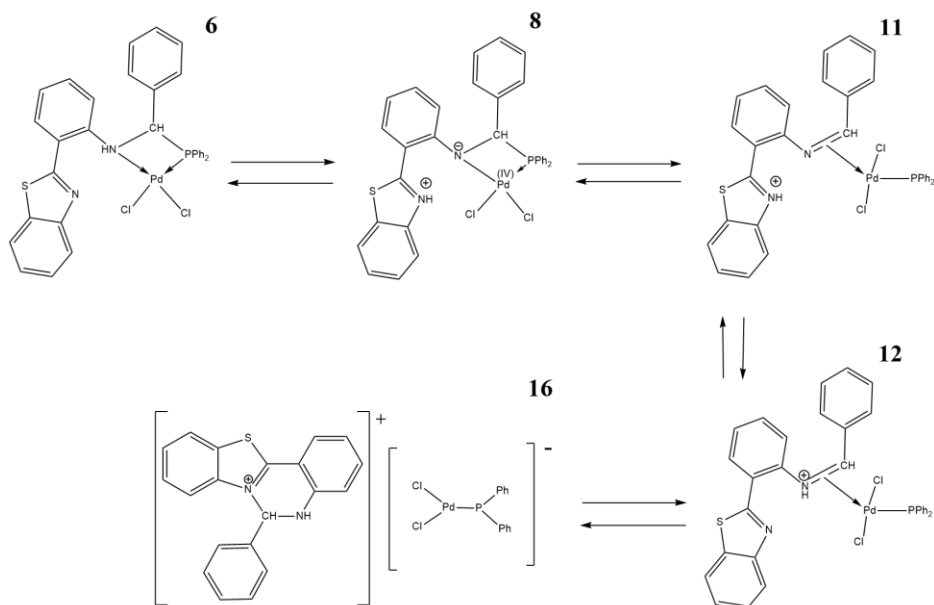


Рис. 5 Четвертый путь протекания реакции

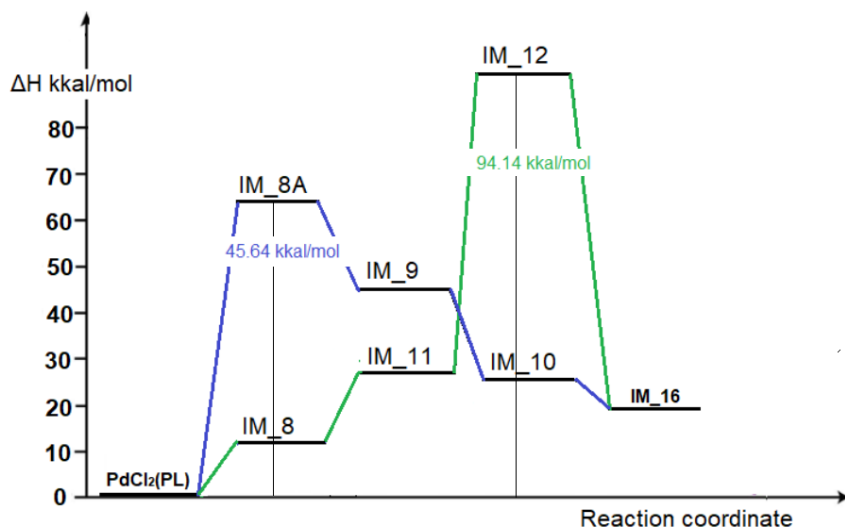


Рис. 6 Относительные энтальпии при 0 К интермедиатов для 1 и 2 пути.

Расчеты позволяют сделать вывод о маловероятности механизмов 3 и 4. Скорее всего, структура (13) получается из структуры (6) по механизму 1 или 2 через структуры 7б и 7в. Затем анион в структуре (13) димеризуется с образованием конечного продукта, структура которого определена методом РСА.