

**Возможности комплексов  $R[OE(C_6F_5)_2]_2$  ( $E=B, Al$ ;  $R=C_2H_4, p-C_6H_4, m-C_6H_4$ ) с пиразином и 3,3'-бипиридином для активации молекул водорода**

А.С. Лисовенко, И.В. Казаков

*Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034,  
Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9; e-mail: i.v.kazakov@spbu.ru***Резюме.**

Методом квантово-химических расчетов (M06-2X/def2-TZVP) определены термодинамические характеристики процесса диссоциации донорно-акцепторных комплексов бидентатных кислот Льюиса  $R[OE(C_6F_5)_2]_2$  ( $E=B, Al$ ;  $R=C_2H_4, p-C_6H_4, m-C_6H_4$ ) с пиразином (pyz) и 3,3'-бипиридином (bipy). При комбинации бидентатной кислоты Льюиса и бидентатного основания Льюиса возможна координация с образованием одной или двух донорно-акцепторных связей. При образовании двух донорно-акцепторных связей может наблюдаться формирование комплексов типа гость-хозяин. Неоптимальные размеры донорной и акцепторной молекул приводят к напряженности образуемого циклического соединения, что может проявляться в способности к гетеролитическому разрыву молекулы водорода (на ионы  $H^+$  и  $H^-$ ) аналогично разведенным Льюисовым парам (Frustrated Lewis Pairs, FLP). Проведенные квантово-химические расчеты энергетических и термодинамических характеристик процессов активации молекулярного водорода комплексами  $R[OE(C_6F_5)_2]_2 \cdot LB$  ( $E=B, Al$ ;  $LB=pyz, bipy$ ;  $R=C_2H_4, p-C_6H_4, m-C_6H_4$ ) в газовой фазе указывают о перспективности дальнейшей оптимизации размеров и кислотно-основных свойств бидентатных донора и акцептора.

**Ключевые слова:** бидентатные кислоты Льюиса, Frustrated Lewis Pairs (FLP), донорно-акцепторный комплекс, квантово-химические расчеты.

## Введение

Бидентатные кислоты Льюиса на основе бора и алюминия привлекают внимание как эффективные катализаторы реакций Дильса-Альдера с обратным электронным переносом [1, 2] и перегруппировки Кляйзена для аллилвиниловых эфиров [3]. Уникальная каталитическая активность бидентатных кислот связана с возможностью координации с двумя акцепторными центрами. Два акцепторных центра позволяют осуществить селективное связывание в комплексы гость-хозяин [4, 5]. Можно предположить существование комбинаций бидентатных донора и акцептора, в которых будет протекать образование двух донорно-акцепторных связей напряженного типа, что вызвано неоптимальными значениями размеров донора и расстояния между акцепторными центрами. Такое напряжение может быть снято при взаимодействии с малыми молекулами, например водорода, путем их координации.

В 2006 году Д.В. Стефан ввел понятие Frustrated Lewis Pairs (FLP) при изучении связывания молекулярного водорода системой  $(C_6H_2Me_3)_2P(C_6F_4)B(C_6F_5)_2$  при комнатной температуре [6]. Дальнейшие исследования показали, что ключевая роль принадлежит стерическим межмолекулярным или скелетным внутримолекулярным затруднениям, не позволяющим комбинации сильных кислот и оснований Льюиса образовать классический донорно-акцепторный комплекс [7-10].

Активация молекулы водорода является актуальной задачей для многих химических процессов в синтетической химии. В настоящей работе предложена концепция активации молекулы водорода комплексами бидентатных кислот Льюиса  $R[OE(C_6F_5)_2]_2$  ( $E=B, Al$ ;  $R=C_2H_4, p-C_6H_4, m-C_6H_4$ ) с пиразином (pyz) и 3,3'-бипиридином (bipy). Методом квантово-химических расчетов (M06-2X/def2-TZVP) рассчитаны термодинамические характеристики процесса диссоциации донорно-акцепторных комплексов  $R[OE(C_6F_5)_2]_2 \cdot LB$  ( $E=B, Al$ ;  $LB=pyz, bipy$ ;  $R=C_2H_4, p-C_6H_4, m-C_6H_4$ ) в газовой фазе и процессов активации молекулярного водорода.

## Результаты и обсуждение.

В таблице 1 представлены термодинамические и энергетические характеристики процессов газофазной диссоциации комплексов на свободные фрагменты (на основании Льюиса и наиболее стабильный *cis*-изомер кислоты Льюиса). Так как рассматриваемые кислоты и основания Льюиса являются бидентатными, для некоторых случаев возможно образование комплексов как с одной, так и с двумя связями E-N (рис. 1 и 2).

Для соединений  $C_2H_4[OE(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz$  ( $E=B, Al$ ) наблюдается возможность образования только одной донорно-акцепторной связи, что объясняется небольшим расстоянием между акцепторными центрами бидентатной кислоты. Для  $C_2H_4[OAl(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz$  при оптимизации геометрии реализуется образование дополнительной связи Al-O (рис. 3), что приводит к наибольшей стабильности этого комплекса по отношению к процессу диссоциации среди всех других представленных в настоящей работе алюминий-содержащих комплексов.

Как можно заметить, среди алюминий-содержащих комплексов наиболее энергетически стабильны комплексы с двумя донорно-акцепторными связями. Для этих комплексов образование второй донорно-акцепторной связи компенсирует завышенную энергию перестройки акцепторного фрагмента ( $\Delta E_{LA}^{reorg}$  увеличена на 27-78 кДж/моль по сравнению с комплексами, содержащими одну донорно-акцепторную связь). Однако для бор-содержащих комплексов с пиразином наиболее энергетически стабильны комплексы с одной донорно-акцепторной связью. Для бор-содержащих комплексов  $\Delta E_{LA}^{reorg}$  увеличивается на 138-210 кДж/моль по сравнению с комплексами, содержащими одну донорно-акцепторную связь, поэтому образование второй донорно-акцепторной связи не компенсирует увеличение энергии перестройки акцепторного фрагмента. Рассчитанные длины связей E-N ( $E=B, Al$ ) для комплексов  $C_6H_4[OE(C_6F_5)_2]_2 \cdot bipy$  с одной связью E-N на 0.003 Å и 0.015 Å меньше, чем для комплекса с двумя связями E-N. Для комплексов с  $R[OE(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz$  ( $E=B, Al; R=p-C_6H_4, m-C_6H_4$ ) наблюдается увеличение длин связей E-N на 0.028-0.072 Å при сопоставлении комплексов с одной и двумя донорно-акцепторными связями. Это объясняется тем, что атомы азота в 3,3'-бипиридине принадлежат к различным ароматическим системам, в отличие от атомов азота пиразина.

В целом все алюминий-содержащие комплексы энергетически намного стабильнее бор-содержащих комплексов (на 78-232 кДж/моль). Несмотря на то, что величины энергий связей E-N не сильно отличаются для алюминий- и бор-содержащих комплексов (разница в  $E_{DA} \approx 0.4-22$  кДж/моль для однотипных комплексов), завышенная энергия перестройки акцепторного фрагмента для бор-содержащих комплексов (на 81-221 кДж/моль) приводит к меньшей устойчивости этих комплексов. Разница в энергетической стабильности комплексов, содержащих  $R=p-C_6H_4$  и  $R=m-C_6H_4$  невелика (разница в значениях  $\Delta_{diss} E^{\circ}_0$  от 0.1 до 6 кДж/моль), за исключением комплексов с пиразином с двумя донорно-акцепторными связями – в этом

случае существенно стабильнее (на 30-49 кДж/моль) оказываются комплексы с  $R=m-C_6H_4$  из-за повышенной энергии перестройки кислот Льюиса с  $R=p-C_6H_4$  при комплексообразовании. Комплексы с  $R=C_2H_4$  чуть менее энергетически устойчивы по сравнению  $R=p-C_6H_4$  и  $m-C_6H_4$ , за исключением комплекса  $C_2H_4[OAl(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz$  (рис. 3).

### Активация молекулы $H_2$ комплексами бидентатных кислот Льюиса.

Методом квантово-химических расчетов были оптимизированы продукты присоединения молекулы водорода рассматриваемыми комплексами (рис. 4,  $p-C_6H_4[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz \cdot H_2$  в качестве примера) и рассчитаны энергетические и термодинамические характеристики процессов активации молекулярного водорода согласно уравнению реакции в газовой фазе (табл. 2):



Как видно из данных, представленных в таблице 2, все рассмотренные процессы присоединения молекулы водорода комплексами термодинамически запрещены (все значения  $\Delta_r G^\circ_{298}$  сильно положительны). Были предприняты попытки оптимизировать переходные состояния для данных процессов, однако ввиду их термодинамической невыгодности все попытки не увенчались успехом.

Совместный анализ представленных результатов (табл. 1, 2) свидетельствует о том, что наиболее перспективными для активации водорода являются соединения  $R[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot bipy$  ( $R=C_2H_4, m-C_6H_4$ ). Энергия Гиббса для процесса (1) с участием этих соединений составляет 95.9 кДж/моль ( $R=C_2H_4$ ) и 98.7 кДж/моль ( $R=m-C_6H_4$ ). При этом для оптимизированных структур  $R[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot bipy$  ( $R=C_2H_4, m-C_6H_4$ ) наблюдается образование двух донорно-акцепторных связей в качестве наиболее устойчивых соединений. Согласно данным работы [11], наибольшее рассчитанное значение энергии Гиббса (M05-2X/6-31G(d) уровень теории) для экспериментально зарегистрированного процесса активации водорода принадлежит системе тритретбутилфосфина и трифенилборана [12] и составляет 76.2 кДж/моль. Достаточно близкие рассчитанные величины энергии Гиббса для процесса активации водорода системами  $B(C_6H_5)_3 \cdot tBu_3P$  [11] и  $R[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot bipy$  ( $R=C_2H_4, m-C_6H_4$ ) свидетельствуют перспективности дальнейшей оптимизации строения и

состава комплексов бидентатных кислот и оснований Льюиса с последующим экспериментальным исследованием.

### **Квантово-химические расчеты.**

Квантово-химические расчеты в газовой фазе выполнены с использованием стандартного пакета программ Gaussian 16 [13] в рамках теории функционала плотности методом M06-2X [14] с базисным набором def2-TZVP [15]. Структуры всех соединений в газовой фазе полностью оптимизированы с последующим колебательным анализом и отвечают минимуму на поверхности потенциальной энергии.

Энергия донорно-акцепторной связи  $E_{DA}$  рассчитывалась как сумма энергии диссоциации комплекса и энергий перестройки акцепторного (LA) и донорного (LB) фрагментов. Энергия перестройки фрагмента  $\Delta E^{reorg}$  – та энергия, которую необходимо затратить на переход от оптимизированной геометрии молекулы в газовой фазе в геометрию, которую она принимает в составе комплекса.

### **Выводы.**

Методом квантово-химических расчетов (M06-2X/def2-TZVP) для комплексов  $R[OE(C_6F_5)_2]_2 \cdot LB$  ( $E=B$ , Al;  $LB=pyz$ ,  $bipy$ ;  $R=C_2H_4$ ,  $p-C_6H_4$ ,  $m-C_6H_4$ ) показано, что в зависимости от комбинации донорной и акцепторной молекул может наблюдаться образование одной или двух донорно-акцепторных связей. Среди Al-содержащих комплексов наиболее энергетически стабильны комплексы с двумя донорно-акцепторными связями. В случае B-содержащих комплексов решающую роль играет природа основания Льюиса – для комплексов с пиперазином наиболее энергетически стабильны комплексы с одной связью E-N.

Для комплексов  $R[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot bipy$  ( $R=C_2H_4$ ,  $m-C_6H_4$ ) наблюдаются наименьшие рассчитанные значения энергии Гиббса для процесса активации водорода в газовой фазе среди рассматриваемых систем. Перспективен дальнейший поиск и оптимизация строения и состава комплексов бидентатных кислот и оснований Льюиса в качестве соединений для активации молекулярного водорода.

### **Приложение.**

Онлайн-версия приложения содержит значения полных энергий  $E^0$ , энтальпий  $H^0_{298}$ , энтропий  $S^0_{298}$  и оптимизированные XYZ координаты для рассмотренных соединений.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00597) с использованием

оборудования Ресурсного центра «Вычислительный центр» Санкт-Петербургского государственного университета.

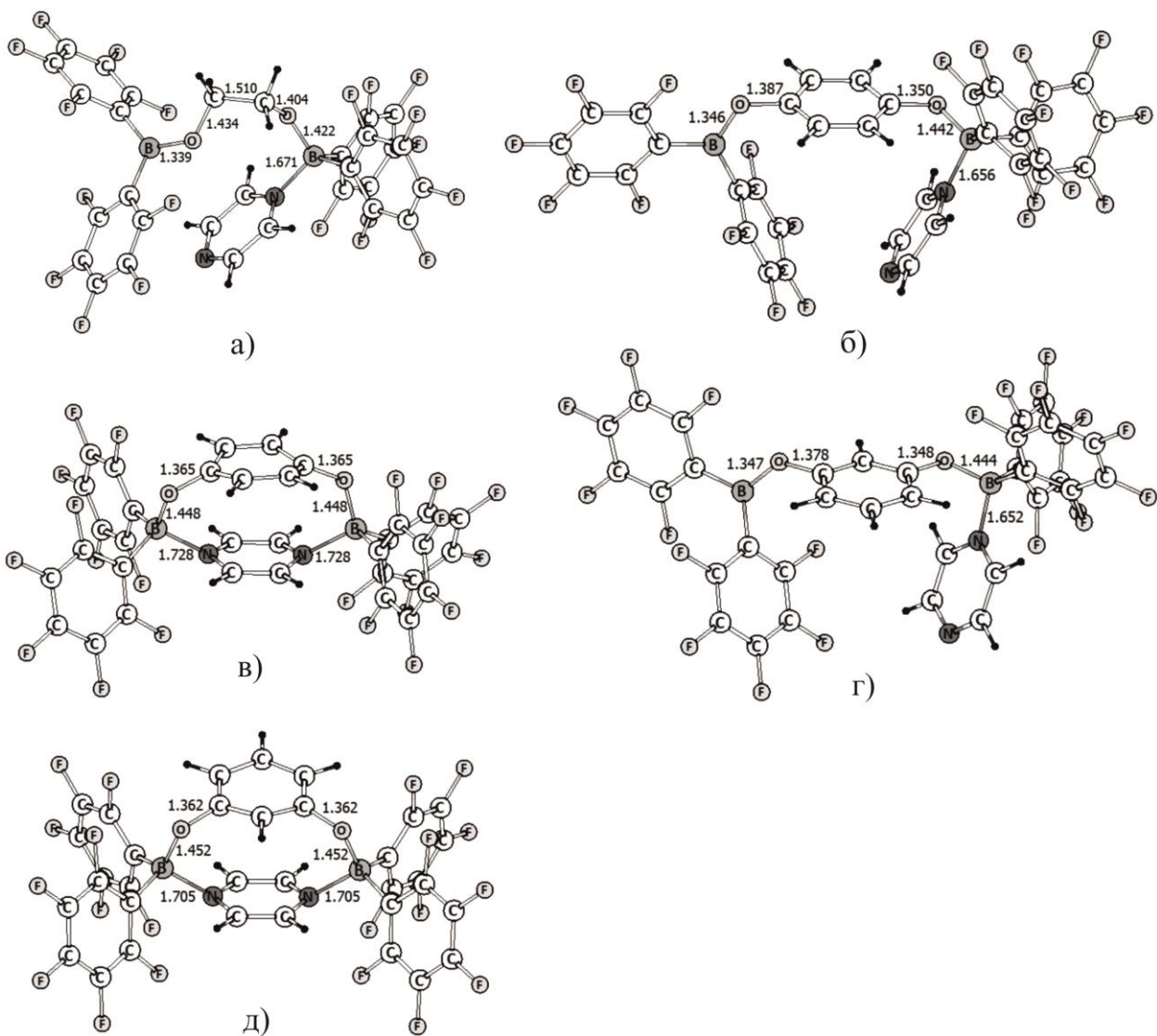
**Список литературы:**

1. Große M., Wegner H.A., *Synlett*, 2023, vol. 34, p. A–D. doi: 10.1055/a-2204-9522
2. Hong L., Ahles S., Heindl A.H., Tiétcha G., Petrov A., Lu Z., Logemann C., Wegner H.A., *Beilstein J. Org. Chem.*, 2018, vol. 14, p. 618. doi: 10.3762/bjoc.14.48
3. Maruoka K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2009, vol. 82(8), p. 917. doi: 10.1246/bcsj.82.917
4. Horstmann J., Hyseni M., Mix A., Neumann B., Stammler H.-G., Mitzel N.W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, vol. 56, p. 1. doi: 10.1002/anie.201701303
5. Beckmann J.L., Neumann B., Stammler H.-G., Mitzel N.W., *Chem. Eur. J.*, 2024, p. e202400081. doi: 10.1002/chem.202400081
6. Welch G.C., San Juan R.R., Masuda J.D., Stephan D.W., *Science*, 2006, vol. 314, p. 1124. doi: 10.1126/science.1134230
7. Stephan D.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137(32), p. 10018. doi: 10.1021/jacs.5b06794
8. Knitsch R., Özgün T., Chen G.-Q., Kehr G., Erker G., Hansen M.R., Eckert H., *Chem. Phys. Chem.*, 2019, vol. 20, p. 1837. doi: 10.1002/cphc.201900406
9. Dong S., Daniliuc C.G., Kehr G., Erker G., *Chem. Eur. J.*, 2020, vol. 26, p. 745. doi: 10.1002/chem.201904919
10. Stephan D.W., Erker G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, vol. 54, p. 6400. doi: 10.1002/anie.201409800
11. Rokob T.A., Hamza A., Pa'pai I., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, p. 10701. doi: 10.1021/ja903878z
12. Welch G.C., Stephan D.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, vol. 129(7), p. 1880. doi: 10.1021/ja067961j
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers

E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J., Gaussian 16, Revision A.03; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT. 2016.

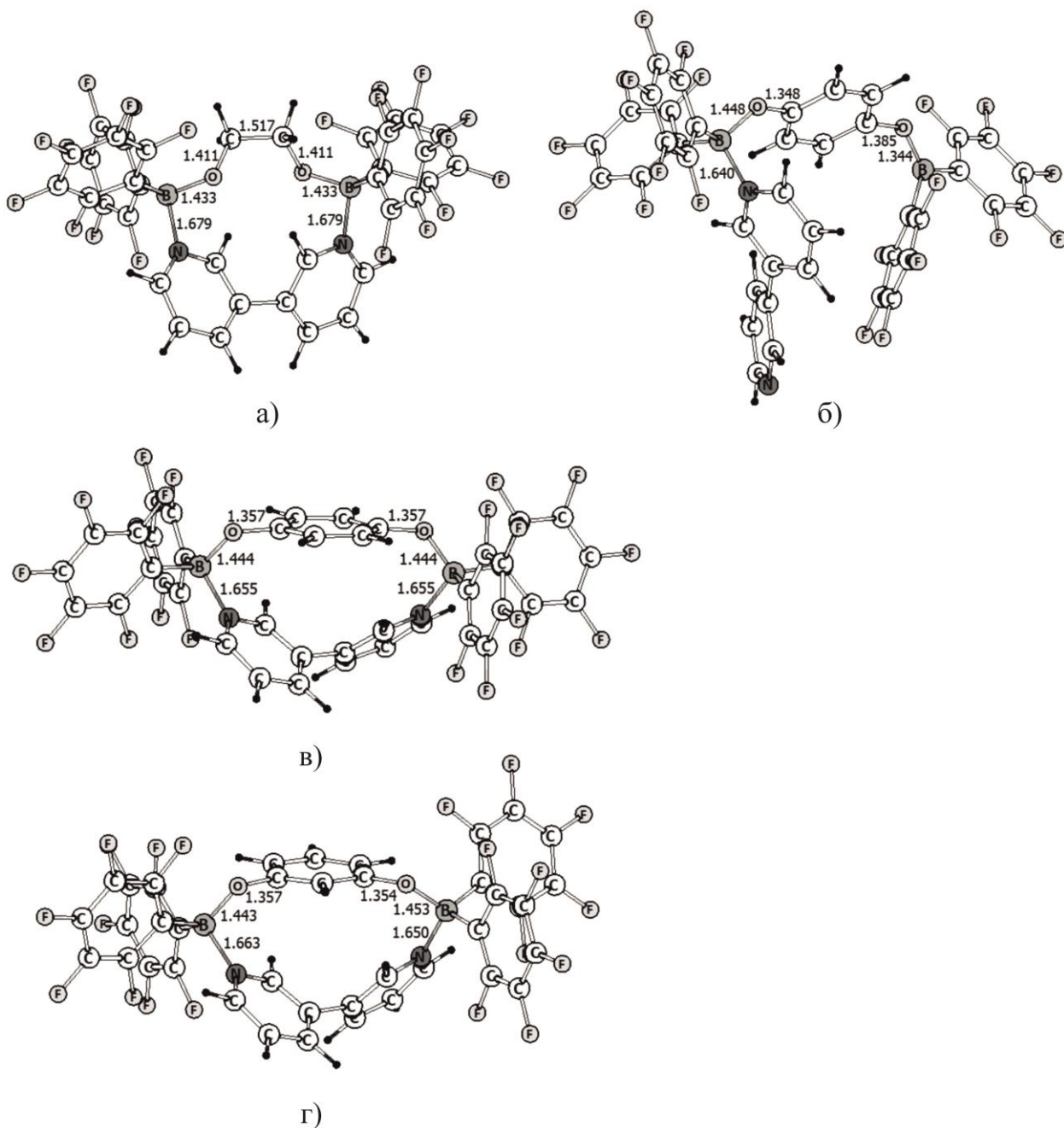
14. Zhao Y., Truhlar D.G., *Theor. Chem. Acc.*, 2008, vol. 120, p. 215. doi:10.1007/s00214-007-0310-x

15. Weigend F., Ahlrichs R., *Phys Chem. Chem. Phys.*, 2005, vol. 7, p. 3297. doi: 10.1039/B508541A

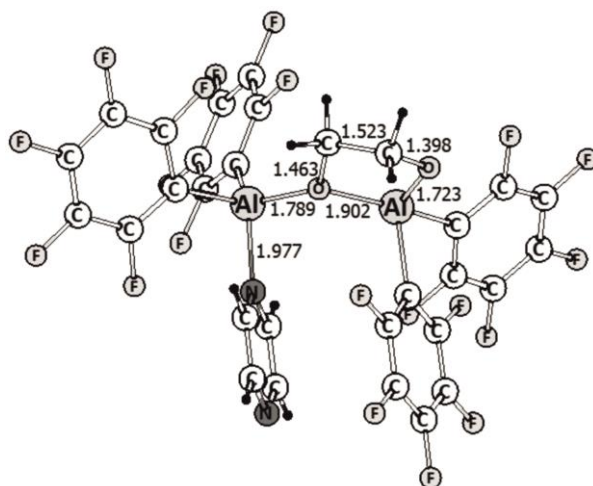


**Рисунок 1.** Оптимизированные структуры комплексов  $R[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot \text{пуз}$ : а)  $R=C_2H_4$ , б-в)  $R=p\text{-}C_6H_4$ , г-д)  $R=m\text{-}C_6H_4$ . M06-2X/def2-TZVP уровень теории.

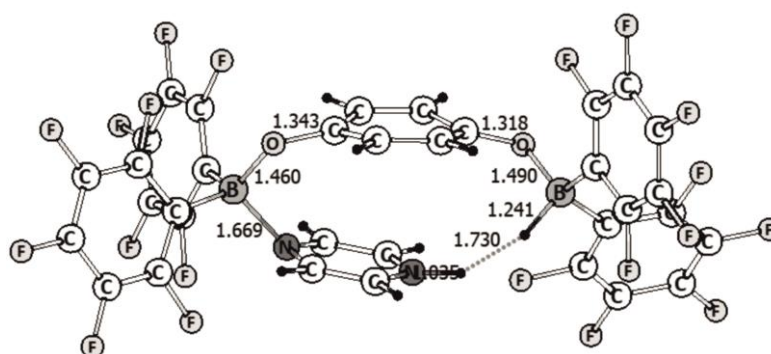




**Рисунок 2.** Оптимизированные структуры комплексов  $R[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot bipy$ : а)  $R=C_2H_4$ , б-в)  $R=p-C_6H_4$ , г)  $R=m-C_6H_4$ . M06-2X/def2-TZVP уровень теории.



**Рисунок 3.** Оптимизированная структура комплекса  $C_2H_4[OAl(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz$ .



**Рисунок 4.** Оптимизированная структура комплекса  $p-C_6H_4[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz \cdot H_2$ .

**Таблица 1.** Структурные (длины донорно-акцепторных связей  $R_{DA}$ ), энергетические (энергии диссоциации  $\Delta_{diss}E^{\circ}_0$ , энергии перестройки оснований  $\Delta E_{LB}^{reorg}$  и кислот Льюиса  $\Delta E_{LA}^{reorg}$ , энергии донорно-акцепторных связей  $E_{DA}$ ) и термодинамические (стандартные энтальпии  $\Delta_{diss}H^{\circ}_{298}$ , энтропии  $\Delta_{diss}S^{\circ}_{298}$  и энергии Гиббса  $\Delta_{diss}G^{\circ}_{298}$ ) характеристики процессов газофазной диссоциации комплексов  $R[OE(C_6F_5)_2]_2 \cdot LB$  ( $E=B, Al$ ;  $LB=pyz, bipy$ ;  $R=C_2H_4, p-C_6H_4, m-C_6H_4$ ) на свободные фрагменты.  $nDA$  - число донорно-акцепторных связей в исходном комплексе. M06-2X/def2-TZVP уровень теории.

E	LB	R	nDA	$R_{DA}, \text{Å}$	$\Delta_{diss}E^{\circ}_0, \text{кДж/моль}$	$\Delta_{diss}H^{\circ}_{298}, \text{кДж/моль}$	$\Delta_{diss}S^{\circ}_{298}, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$	$\Delta_{diss}G^{\circ}_{298}, \text{кДж/моль}$	$\Delta E_{LA}^{reorg}, \text{кДж/моль}$	$\Delta E_{LB}^{reorg}, \text{кДж/моль}$	$E_{DA}/n, \text{кДж/моль}$
B	pyz	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1	1.671	76.2	70.6	218.2	5.6	124.6	2.3	203.2
		p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	1.656	76.4	69.8	174.7	17.7	147.9	2.2	226.6
			2	1.728	-33.9	-37.3	246.7	-110.9	358.1	10.2	167.2
		m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	1.652	74.2	67.4	189.4	11.0	150.4	2.2	226.8
	2		1.705	15.0	8.9	266.8	-70.6	314.9	7.3	168.6	
	bipy	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2	1.679	78.1	71.4	281.9	-12.6	267.0	44.7	194.9
		p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	1.640	104.2	96.8	220.5	31.1	155.9	3.2	263.2
			2	1.655	108.7	101.0	256.2	24.6	294.1	24.3	213.5
		m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	1.650 1.663	108.8	100.8	271.8	19.7	293.2	33.3	217.7
	Al	pyz	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1	1.977	307.7	300.6	306.4	209.2	-48.2	2.2
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			1	2.002	157.7	151.0	174.8	98.9	57.0	1.7	216.4
			2	2.055 2.074	194.7	188.6	212.9	125.1	135.1	5.4	167.6
m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			1	1.998	152.2	145.8	152.3	100.4	58.5	1.9	212.5
		2	2.042	224.5	217.3	228.6	149.2	113.9	4.3	171.3	
bipy		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2	2.014	288.1	279.1	251.8	204.0	98.3	23.0	204.7
		p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	1.991	208.2	200.8	240.2	129.2	74.9	2.5	285.5
			2	1.988	304.1	296.1	224.8	229.1	101.5	14.8	210.2
		m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	2.002 2.015	305.0	296.2	226.2	228.7	108.7	7.1	210.4

**Таблица 2.** Энергетические и термодинамические характеристики процессов активации молекулярного водорода комплексами  $R[OE(C_6F_5)_2]_2 \cdot LB$  (E=B, Al; LB=pyz, bipy; R=C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). nDA - число донорно-акцепторных связей в исходном комплексе. M06-2X/def2-TZVP уровень теории.

E	LB	R	nDA	$\Delta_r E^0,$ кДж/моль	$\Delta_r H^{\circ}_{298},$ кДж/моль	$\Delta_r S^{\circ}_{298},$ Дж/моль·К	$\Delta_r G^{\circ}_{298},$ кДж/моль
B	pyz	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1	115.3	136.8	-165.5	186.2
		p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	137.6	155.5	-155.5	201.9
			2	27.2	48.4	-83.5	73.3
		m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	128.9	148.7	-149.6	193.4
			2	69.8	90.2	-72.3	111.8
		bipy	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2	46.2	68.0	-93.7
	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		1	62.5	85.8	-136.3	126.4
			2	67.0	89.9	-100.6	119.9
	2	50.0	71.9	-89.9	98.7		
Al	pyz	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1	215.4	230.6	-56.8	247.5
		p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	51.2	61.0	-153.7	106.9
			2	88.2	98.6	-115.7	133.1
	m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		-*				
	bipy	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2	103.3	115.5	-118.4	150.8
		p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	48.2	66.0	-104.8	97.3
			2	144.1	161.3	-120.2	197.2
		m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	114.2	126.2	-97.5	155.3

\* при оптимизации молекула H<sub>2</sub> отщепляется.