

УДК 546.72+544.778.4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА С ХОЛЕСТЕРИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.Ю. Ермилов, Е.С. Лукьянова, Я.А. Громова, Т.И. Шабатина*

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химической кинетики; *e-mail: tsh@kinet.chem.msu.ru; tatyana-shabatina@yandex.ru)

Методами функционала плотности и теории возмущений 2-го порядка Меллера–Плесета (MP2) рассчитаны структуры малых кластеров серебра (Ag_2 , Ag_3 , Ag_{13}) и их взаимодействие с лигандами холестеринного ряда – холестерином (Ch) и тиохолестирином (TCh). Оценены тенденции в геометрическом строении и энергии взаимодействия кластера серебро-холестериновый лиганд в зависимости от размера металлического кластера и замещения холестерина на серосодержащий аналог. Для систем Ch– Ag_{13} и TCh– Ag_{13} геометрическое строение металлической подсистемы представляет собой слегка искаженный икосаэдр с длинами связей Ag–Ag в пределах 2,8–3,0 Å. Холестерин координируется к грани икосаэдра, так что кратчайшие расстояния Ag–O варьируются в пределах 2,3–2,4 Å. В случае тиохолестерина более предпочтительна конфигурация, в которой лиганд координируется по ребру икосаэдра с двумя примерно одинаковыми расстояниями Ag–S (2,537 и 2,547 Å).

Ключевые слова: кластеры серебра, гибридные материалы, мезогенные системы, метод функционала плотности, холестерин, тиохолестерин.

Системы с холестеринными лигандами, представляющие большой интерес как мезогенные образования, обладают набором уникальных свойств. Наночастицы серебра размером 1–2 нм могут взаимодействовать с молекулами холестерина, образуя гибридные линейные агрегаты длиной в несколько микрон, обладающие способностью к коллективному плазмонному поглощению в видимом диапазоне длин волн [1, 2]. Практический интерес к таким системам стимулирует необходимость теоретических работ с привлечением современных квантово-химических расчетов. Настоящая работа посвящена неэмпирическим расчетам систем малых кластеров серебра (Ag_2 , Ag_3 , Ag_{13}) и их комплексов с холестерином (Ch) и его серосодержащим аналогом тиохолестирином (TCh).

Экспериментальная часть

Методика расчета. Выбранный метод расчета обеспечил наиболее правильное описание структуры и энергии взаимодействия в серебросодержащих системах, прежде всего в молекулах димера и тримера серебра. Экспериментальное значение расстояния Ag–Ag в димере составляет 2,53 Å [3], а частота колебаний (ω_e) равна 192,4 cm^{-1} [4, 5]. В табл. 1 приведены результаты тестовых расчетов молекулы димера серебра разными методами (DFT, MP2). Во всех случаях для описания атома серебра использовали Штуттгартский остовный

потенциал ECP28MDF [6]. Методы функционала плотности (DFT), за исключением двойного гибридного функционала B2PLYP, дают примерно одинаковые результаты, слегка завышая (около 0,05 Å) межъядерное расстояние и несколько занижая частоты колебаний. Это справедливо как для гибридных (PW91, B3LYP), так и GGA-функционалов (PBE), причем вычислительные затраты весьма разумные. Лучшие оценки R_e и ω_e дает подход в рамках теории возмущений Меллера–Плесета 2-го порядка (MP2, схема A). Как показано в работе [7], базис def2-svp недостаточен для описания электронной корреляции атома серы, в связи с чем нами выбран более полный базис – def2-svpd [8]. Однако на большие системы подход MP2 масштабируется хуже, чем метод функционала плотности, поэтому расчеты MP2 использовали только для комплексов с небольшими кластерами серебра (Ag_n –Ch, Ag_n –TCh, $n = 1, 3$). Двойной гибридный функционал B2PLYP для рассматриваемых систем не очень подходит для моделирования расчетов больших систем, в особенности комплексов Ag_{13} с обоими холестеринными лигандами, поэтому расчеты проводили методом DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP и базисом def2-svp. Для атома серы использовали базис def2-svpd [8]. Данная схема расчета обозначена как схема B или просто DFT-B3LYP. Все расчеты выполнены с помощью программного пакета GAMESS-US

Т а б л и ц а 1

Межъядерное расстояние и частота колебаний молекулы Ag_2 , рассчитанные по теории возмущений 2-го порядка (MP2) и методом функционала плотности (DFT) с различными функционалами

Метод/Базис	$R_e, \text{Å}$	ω_e, cm^{-1}	Вычислительные затраты ¹
MP2/ECP28MDF_VDZ	2,5442	190,8	20
MP2/def2-tzvppd	2,5063	200,0	6
MP2/def2-tzvp	2,5397	190,4	1,4
MP2/def2-svpd	2,5415	190,3	1
MP2/def2-svp ²	2,5511	191,6	0,8
DFT-B3LYP/def2-tzvp	2,5964	175,3	0,9
DFT-PBE/def2-tzvp	2,5820	176,6	0,8
DFT-PW91/def2-tzvp	2,5746	175,4	0,8
DFT-B2PLYP/def2-tzvp	2,4319	246,4	5,6
DFT-B3LYP/def2-svp ³	2,6002	175,1	0,5
Experiment	2,5310	192,4	

¹ Соответствует времени CPU (в мин) на одиночном компьютере типа Pentium4-2400-Quad; ² Схема расчета А; ³ Схема расчета В.

Т а б л и ц а 2

Значения энергии (ккал/моль) модельных реакций взаимодействия холестеринного и тиохолестеринного лигандов с кластерами серебра

$Ch-H + Ag_n \rightarrow Ch-Ag_n + 1/2 H_2$			
$n = 1$		$n = 3$	
Схема А	Схема В		
13,7	14,9	2,1	-3,5*
$TCh-H + Ag_n \rightarrow TCh-Ag_n + 1/2 H_2$			
$n = 1$		$n = 3$	
Схема А	Схема В		
-17,7	-8,6	-17,6	-19,9**

* Для указанной системы найден изомер, лежащий по энергии выше на 16,1 ккал/моль.

** Для указанной системы имеется изомер, лежащий по энергии выше на 2,2 ккал/моль.

[8] при использовании вычислительного кластера МГУ Чебышев [9].

Результаты и их обсуждение

Кластеры серебра Ag_n ($n = 1-3$, $n = 13$)

Молекула Ag_2 . Димер серебра (Ag_2), согласно экспериментальным данным [5], имеет энергию диссоциации (D_0), равную $38,4 \pm 2,5$ ккал/моль. Воспроизведение частоты колебания ω_e и длины связи представлено в табл. 1. Согласно расчетам MP2, энергия диссоциации D_e оценивается по схеме А и В в 36,8 и 35,0 ккал/моль соответ-

ственно. Поправка на энергию нулевых колебаний не превышает 0,3 ккал/моль. В целом, оценка MP2 лучше укладывается в диапазон экспериментальной ошибки, чем расчет DFT-B3LYP, но и последний является вполне удовлетворительным.

Молекула Ag_3 . Тример серебра искажен по Яну-Теллеру в основном состоянии, и частоты колебаний оценены как ~ 180 и 67 cm^{-1} для валентной симметричной и деформационной частот соответственно. Расчет в рамках схемы А дает значения частот $179,5$ и $69,4 \text{ cm}^{-1}$ соответственно, что

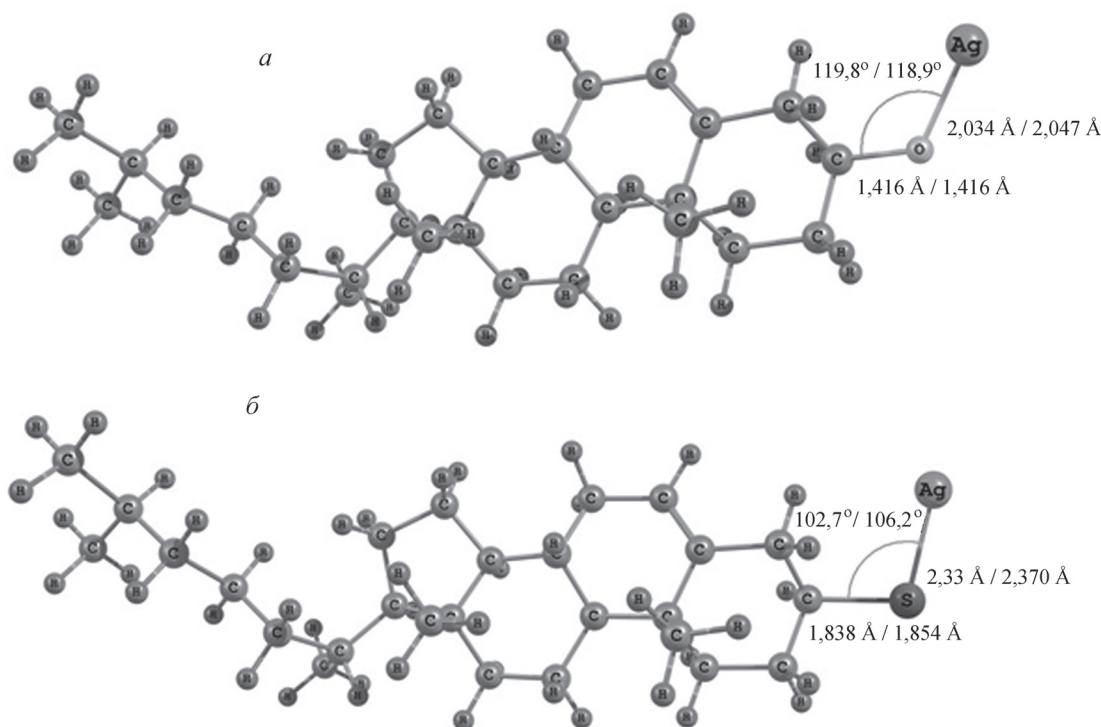


Рис. 1. Строение комплексов холестерин–серебро (Ch–Ag) (а) и тиохолестерин–серебро (TCh–Ag) (б). Приведены значения ключевых структурных параметров, согласно расчетам MP2 и DFT (схемы А и В)

хорошо согласуется с экспериментом [10]. Результаты, полученные по схеме В ($169,5$ и $49,4$ см^{-1}), дают несколько худшее согласие. Пример серебра (схема А, MP2) имеет вид равнобедренного треугольника с валентным углом $67,7^\circ$. Энергия связи молекулы в пересчете на атом составляет $16,4$ ккал/моль, согласно расчетам MP2, и $16,7$ ккал/моль при расчете DFT (схема В).

Молекула Ag_{13} . Система Ag_{13} представляет собой первый объемный кластер серебра, обладающий повышенной устойчивостью и имеющий структуру правильного икосаэдра с дополнительным атомом в центре. Важно, что в данной конфигурации столь высокой симметрии 5 неспаренных электронов формируют наполовину заполненную оболочку, что можно считать причиной повышенной устойчивости кластера. Согласно оценкам MP2 (схема А), расстояние Ag–Ag между центральным и поверхностным атомами составляет $2,722$ Å, в то время как в рамках расчетов DFT-B3LYP оно достигает $2,846$ Å. Расчет гессиана (схема В) подтверждает отсутствие мнимых частот и устойчивость икосаэдрической конфигурации кластера. Система Ag_{13} стабильна: согласно расчетам MP2, энергия связи на атом достигает $39,2$ ккал/моль, при оценке DFT-B3LYP получено $27,4$ ккал/моль, что также превышает значения для димера и тримера серебра.

Строение холеsterинового и тиохолестеринового лигандов

Молекула холестерина (Ch) может существовать в разных конформациях. В качестве исходной структуры мы выбрали развернутую конформацию, после чего выполнили локальную оптимизацию по схемам А и В. Молекула тиохолестерина имеет аналогичное строение. Валентный угол CSH ($97,1^\circ$, схема В) существенно ближе к прямому, нежели угол COH ($108,3^\circ$, схема В) в исходном холестерине. Длина связей и значения других геометрических параметров молекул холестерина и тиохолестерина, рассчитанные по схемам А и В, приведены в табл. 1, 2.

Взаимодействие холестерина и тиохолестерина с системами Ag_n ($n = 1, n = 3, n = 13$)

Для молекул Ch– Ag_n и TCh– Ag_n ($n = 1, n = 3, n = 13$) рассмотрена координация металлического кластера по атому водорода в группах –OH и –SH соответственно. Строение простейшего комплекса Ch–Ag близко к исходному холеsterиновому лиганду и затрагивает только ближайшее окружение атома металла. Значение расстояния Ag–O составляет $2,034$ Å (схема А) и $2,047$ Å (схема В), а ва-

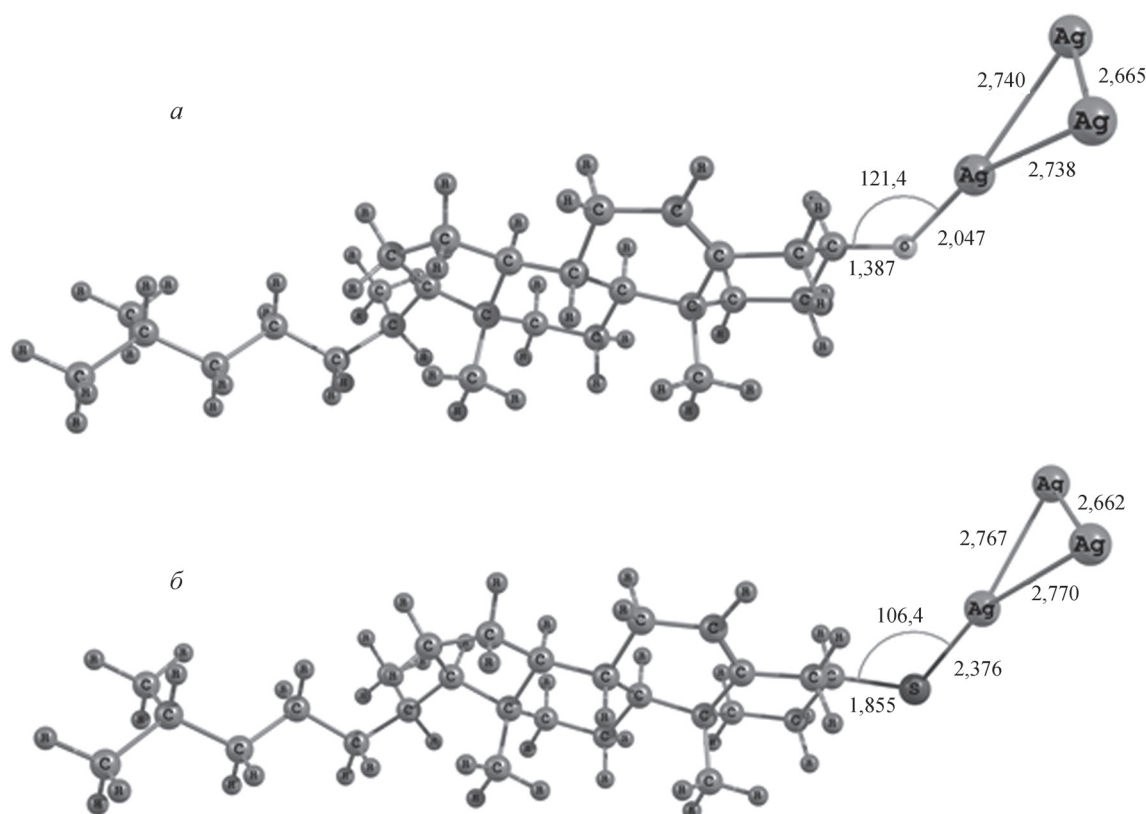
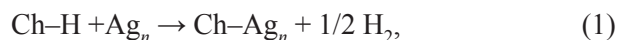


Рис. 2. Строение комплексов холестерин–серебро (Ch-Ag_3) (а) и тиохолестерин–серебро (TCh-Ag_3) (б). Приведены значения ключевых структурных параметров, согласно расчетам DFT (схема В)

лентный угол AgOC имеет значения $119,8^\circ$ (схема А) и $118,9^\circ$ (схема В). Расстояние Ag-O немного меньше, чем в оксиде серебра ($2,040$ и $2,041$ Å по схемам А и В соответственно). Другие геометрические параметры холестеринного лиганда меняются незначительно, в том числе расстояние CO , которое для свободного холестерина составляет $1,416$ и $1,417$ Å (схемы А и В соответственно), что лишь немного выше, чем в комплексе Ch-Ag ($1,390$ и $1,389$ Å по схемам А и В соответственно). Тиохолестериновый аналог комплекса (TCh-Ag) устроен аналогично, структурные параметры лиганда меняются лишь в месте координации атомом металла. Так, значение расстояния Ag-S составляет $2,33$ и $2,370$ Å (схемы А и В), а значения валентного угла AgSC равны $102,7^\circ$ и $105,2^\circ$. Расчеты по теории возмущений и методу DFT (схемы А и В соответственно) разумно согласуются между собой, однако различие результатов для серосодержащего аналога незначительно выше. Значение расстояния CS в изолированной молекуле лиганда составляет $1,832$ и $1,851$ Å (схемы А и В). Это расстояние слегка увеличивается при образовании комплекса, составляя $1,838$ и $1,854$ Å (схемы А и В).

Стабильность образующихся комплексов можно сравнить косвенно, как энергию реакций обмена, т.е. сравнить прочность связывания холестеринного остатка с атомом серебра по отношению к исходному атому водорода:



Для систем с $n = 1$ удается непосредственно сравнить методики расчета А и В. Для энергии реакции (1) получены значения $13,8$ и $14,9$ ккал/моль (схемы А/В), для реакции (2) с тиохолестериновым лигандом различие заметно выше, и значения энергии составляют $-17,7$ и $-8,6$ ккал/моль (схемы А и В). В то же время общие закономерности согласуются между собой: обе схемы расчета указывают на экзотермичность модельной реакции (2), так что для тиохолестерина относительная прочность комплекса выше. Строение комплексов Ch-Ag и TCh-Ag приведено на рис. 1, а, б.

Системы с $n = 3$ (Ch-Ag_3 , TCh-Ag_3) имеют характерную особенность в строении. Металлическая подсистема Ag_3 отдает электрон на связь с лигандом и перестает быть ян-теллеровской системой. Поэтому отклонение структуры Ag_3 от равно-

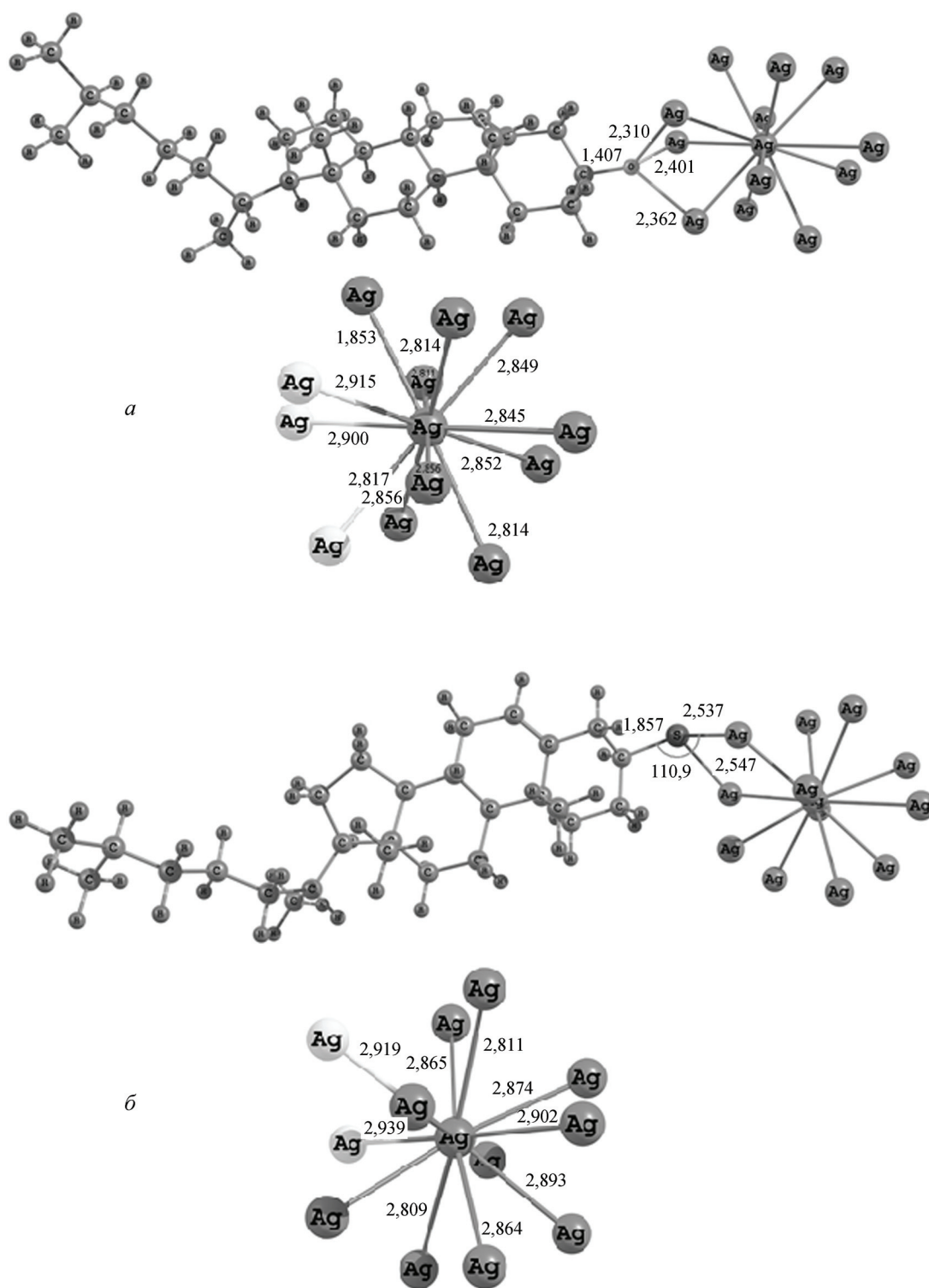


Рис. 3. Строение комплекса Ch-Ag_{13} и его металлической подсистемы (а), а также комплекса TCh-Ag_{13} и его металлической подсистемы (б), согласно расчетам DFT-B3LYP (Схема В)

стороннего треугольника в комплексе значительно меньше, чем в изолированном тримере. Как и в случае единственного атома металла, структура лиганда меняется лишь в ближайшей окрестности места координации. Строение комплексов с тримером серебра приведено на рис. 2, а, б. Значения длины связей Ag-O и Ag-S практически не отли-

чаются от таковых в комплексах с атомом металла. Диапазон изменения длины связей Ag-Ag (от 2,662 до 2,770 Å) составляет около 0,1 Å.

Энергия реакции (1) для тримера серебра ($n = 3$) составляет 2,1 ккал/моль и указывает на увеличение прочности комплексов с ростом размера металлического кластера. Аналогичный

расчет для реакции (2) с тиохолестерином ($n = 3$) дает $-17,6$ ккал/моль. Эта величина примерно на 9 ккал/моль ниже, чем для реакции с $n = 1$ и указывает на увеличение прочности комплекса. Приведенные оценки выполнены только в рамках схемы В.

Прочность связывания лиганда с кластером серебра продолжает увеличиваться с ростом размера кластера. Расчеты систем с $n = 13$ показывают, что энергия реакций (1) и (2) составляют $-3,5$ и $-19,9$ ккал/моль соответственно. Значения энергии реакций (1) и (2) для систем с $n = 1,3$ и $n = 13$ приведены в табл. 2. Следует отметить, что строение комплексов Ch-Ag_{13} и TCh-Ag_{13} различно. Так, строение комплекса Ch-Ag_{13} характеризуется координацией лиганда по грани икосаэдра, тогда как для тиохолестеринового комплекса более стабилен изомер, в котором лиганд присоединен по ребру икосаэдрического кластера Ag_{13} . Для обеих систем (Ch-Ag_{13} и TCh-Ag_{13}) дополнительно найдены изомеры, расположенные выше по энергии с другими вариантами координации лигандов. Строение комплекса Ch-Ag_{13} и его металлической подсистемы приведено на рис. 3, а. Указанные атомы находятся на следующих расстояниях от центра икосаэдрического кластера серебра: 2,897; 2,900 и 2,919 Å соответственно. Комплекс TCh-Ag_{13} отличается типом координации металлического кластера. Строение комплекса TCh-Ag_{13} и его металлического кластера приведено на рис. 3, б.

Таким образом, в строении комплекса тиохолестерина с кластером серебра Ag_{13} имеет место другой тип координации лиганда – к ребру исходного икосаэдра, а не по грани, как происходит в случае холестеринного лиганда. Данный результат, на

наш взгляд, связан с повышенной прочностью фрагмента сульфида серебра (Ag_2S) в сравнении с оксидом серебра (Ag_2O). Расстояния от координированных атомов серебра (рис. 3, б) до центра кластера составляют 2,939 и 2,919 Å. Несомненно, что изменение типа координации приводит к заметным изменениям в оценках энергии связывания.

Заключение

Проведенные квантовохимические расчеты демонстрируют основные особенности строения малых комплексов холестерина и тиохолестерина с кластерами серебра Ag_n ($n = 1, n = 3, n = 13$). Показано, что наиболее устойчивый кластер Ag_{13} координируется к молекулам холестерина и тиохолестерина различным образом. В случае TCh-Ag_{13} атом серы присоединяется по ребру икосаэдра Ag_{13} , и эта система имеет наибольшую стабильность среди рассмотренных комплексов. Для исходного холестеринного лиганда координация происходит по треугольной грани исходного икосаэдра. Прочность связывания лиганд – кластер серебра монотонно увеличивается с ростом n для систем как Ch-Ag_n , так и TCh-Ag_n .

Авторы выражают благодарность суперкомпьютерному центру СКИФ-МГУ [9] за предоставленные вычислительные ресурсы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00730), Российского научного фонда (проект № 16-13-10365) и с использованием научного оборудования, приобретенного по Программе развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belyaev A.A., Shabatina T.I., Sergeev G.B. Self-assembled nanostructures formation in silver/cholesterol and silver/thiocholesterol systems // *BioNanoScience*. 2013. Vol. 3. P. 289.
2. Shabatina T.I., Belyaev A.A., Sergeev G.B. Silver/thiocholesterol and silver/cholesterol nanosized aggregates formation in liquid crystalline mesophase // *Mol. Cryst. Liq.* 2011. Vol. 540. P. 169.
3. The bond length of silver dimer // B. Simard et al. *Chem. Phys. Lett.* 1991. Vol. 186. P. 415.
4. NIST Chemistry Webbook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)
5. Краснов К.С. Молекулярные постоянные неорганических соединений: справочник / Краснов К.С., Филипенко Н.В., Бобкова В.А. Под. ред. К.С. Краснова. Л., 1979.
6. EMSL Basis Set Library (<https://bse.pnl.gov/bse/portal>)
7. Ermilov A.Yu., Shabatina T.I. A Comparative computational study of the systems Ag-Cholesterol and Ag-Thiocholesterol at low temperatures // *Chemistry and Physics at Low Temperatures, Book of Abstract, Suzdal', Russia, 24–29 August 2014*.
8. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // *J. Comput. Chem.* 1993. Vol. 14. P. 1347. (<http://www.msg.ameslab.gov/gamess>).
9. Суперкомпьютерный центр МГУ (<http://www.parallel.ru>).
10. Ellis A.M., Robles E.S.J., Miller T.A. // *Chem. Phys. Lett.* 1993. Vol. 201. P. 132.

INTERACTION OF SILVER CLUSTERS WITH CHOLESTEROL LIGANDS**A.Yu. Ermilov, E.S. Lukyanova, Ya.A. Gromova, T.I. Shabatina****(M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Division of Chemical Kinetics; *e-mail: tsh@kinet.chem.msu.ru; tatyashabatina@yandex.ru)***The structures of small silver clusters (Ag_2 , Ag_3 , Ag_{13}) and their interaction with cholesteric ligands – cholesterol (Ch) and thiocholesterol (TCh) were calculated by the density functional methods and the second-order perturbation theory of Møller-Plesset (MP2).****Key words:** clusters of silver, hybrid materials, mesogenic systems, density functional method, cholesterol, thiocholesterol.

Сведения об авторах: *Ермилов Александр Юрьевич* – доцент кафедры физической химии МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (sanchik-u@yandex.ru); *Лукьянова Елизавета Сергеевна* – мл. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (anistratova_es@mail.ru); *Громова Яна Андреевна* – мл. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (chemyaninka@mail.ru); *Шабатина Татьяна Игоревна* – зав. лабораторией химии низких температур, вед. научный сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доцент, докт. хим. наук (tatyashabatina@yandex.ru).