

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 530.145:541.27 + 539.21.072 : 546.56

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЛАСТЕРОВ МЕДИ С ХОЛЕСТЕРИНОМ
И ТИОХОЛЕСТЕРИНОМ. НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

Александр Юрьевич Ермилов¹, Яна Андреевна Громова², Татьяна Игоревна Шабатина³

¹⁻³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

³ Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Автор, ответственный за переписку: Татьяна Игоревна Шабатина, tatyanaashabatina@yandex.ru

Аннотация. Методом функционала плотности в параметризации B3LYP5 рассчитаны структуры малых кластеров меди (Cu_2 , Cu_3 , Cu_{13}) и их комплексы с холестериновым (Ch) и тиохолестериновым (TCh) лигандами. Оценены тенденции в геометрическом строении и энергии взаимодействия в системах «кластер меди – холестериновый лиганд» в зависимости от размера металлического кластера. Обнаружено существенное отличие в структурах комплексов меди от комплексов холестериновых лигандов с кластерами серебра. В комплексе Ch– Cu_{13} икосаэдрический фрагмент существенно вытянут вдоль одной из осей $n = 3$. Наиболее стабилен билигандный комплекс с икосаэдрическим кластером меди $(\text{TCh})_2\text{Cu}_{13}$.

Ключевые слова: кластеры меди, гибридные материалы, холестерин, тиохолестерин, метод функционала плотности

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-03-00730-а).

Для цитирования: Ермилов А.Ю., Громова Я.А., Шабатина Т.И. Взаимодействие кластеров меди с холестерином и тиохолестерином. Неэмпирическое исследование // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 64. № 1. С. 19–25.

ORIGINAL ARTICLE

**INTERACTION OF COPPER CLUSTERS WITH CHOLESTEROL
AND THIO-CHOLESTEROL. NON-EMPIRICAL STUDY**

Aleksander Yu. Ermilov¹, Yana A. Gromova², Tatiana I. Shabatina³

¹⁻³ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry

³ Bauman Moscow State Technical University

Corresponding author: Tatiana I. Shabatina, tatyanaashabatina@yandex.ru

Abstract. The structural geometries of small copper clusters (Cu_2 , Cu_3 , Cu_{13}) and of their complexes with Cholesterol (Ch) and Thio-Cholesterol (TCh) ligands were studied by DFT/ B3LYP5-method. General trends in evolution of complexes geometries and interaction energies of copper clusters of different nuclearity with Cholesterol (Thio-Cholesterol) ligands upon the copper cluster size (number of copper atoms). It was shown the significant deviations in the structures of copper clusters' complexes with cholesteric ligands in comparison to the silver-containing complex-

es studied previously. Thus, in Ch-Cu_{13} complex structure icosahedral fragment is significantly elongated in 3-order axis direction. The biligand complex of icosahedral copper cluster $(\text{TCh})_2\text{Cu}_{13}$ possessed the highest energy stability.

Keywords: copper clusters, hybrid materials, cholesterol, cholesterol, density functional method

Financial Support. This work was financially supported by Russian Foundation for Basic Research (RFBR grant 18-03-00730-a).

For citation: Ermilov A.Yu., Gromova Y.A., Shabatina T.I. Interaction of Copper Clusters with Cholesterol and Thio-Cholesterol. Non-empirical study // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 64. N 1. P. 19–25.

Системы с холестеринными лигандами, представляющие большой интерес как мезогенные образования, обладают набором уникальных свойств, в том числе способностью к формированию линейных и спиральных агрегатов, характеризующихся наличием селективного отражения видимого света с длиной волны, определяемой шагом периодичности формирующегося надмолекулярного агрегата. Наночастицы плазмонных металлов размером 1–2 нм могут взаимодействовать с молекулами и молекулярными комплексами холестерина и его производными, образуя гибридные линейные агрегаты длиной в несколько микрон, обладающие способностью к коллективному плазмонному поглощению в видимом диапазоне [1, 2]. Практический интерес к таким системам стимулирует необходимость теоретических разработок с привлечением современных квантово-химических расчетов. Настоящая работа посвящена неэмпирическим расчетам систем малых кластеров меди (Cu_2 , Cu_3 , Cu_{13}) и их комплексов с холестерином (Ch) и его серосодержащим аналогом тиохолестерином (TCh).

Экспериментальная часть

Методика расчета

Для расчета геометрического строения был выбран метод функционала плотности в параметризации B3LYP5, зарекомендовавший себя при моделировании различных металлсодержащих молекулярных систем [3–8], в том числе системы «холестерин (тиохолестерин) – серебро» [2]. Как на легких (C, O, H), так и на более тяжелых (S, Cu) атомах, выбран атомный базис def2-svp [10]. Приближение псевдопотенциала не использовали ни для атомов Cu, ни для атомов S. Исходные структуры комплексов с холестерином и тиохолестерином были построены аналогично серебро-содержащим комплексам [2]. Все расчеты выполнены с помощью программы Firefly [11]. Энергии модельных реакций рассчитывали как разность

суммы энергий продуктов реакции и суммы энергий реагентов.

Результаты расчетов

Кластеры Cu_n ($n = 2, n = 3, n = 13$)

Молекула Cu_2 . Димер меди (Cu_2), согласно экспериментальным данным NIST [12], имеет равновесное межъядерное расстояние 2,2197 Å и частоту колебаний 264,55 cm^{-1} . Расчеты по описанной выше методике дают значения 2,232 Å и 274 cm^{-1} соответственно. Экспериментальные и расчетные данные хорошо коррелируют, что указывает на достаточную точность выбранной методики.

Молекула Cu_3 . Структура тримера меди Cu_3 в основном состоянии искажена по Яну–Теллеру и представляет собой равнобедренный треугольник. Согласно расчету, длина связей составляет 2,296 Å, а валентный угол – 67,0°. Наиболее высокая частота колебаний оценена как 257 cm^{-1} и хорошо согласуется с экспериментальным значением из NIST (269,5 cm^{-1}). Согласие экспериментальных и расчетных данных является достаточным, что позволяет использовать выбранную методику.

Молекула Cu_{13} . Молекула Cu_{13} , согласно расчетам, представляет собой правильный икосаэдр с длиной связей Cu–Cu, равной 2,564 Å по поверхности икосаэдра и расстоянием 2,439 Å от периферийных атомов Cu до центра. Спиновая мультиплетность молекулы Cu_{13} , как и в случае аналогичного кластера серебра Ag_{13} , равна 6 (5 электронов заселяют пятикратно вырожденную орбиталь, образуя устойчивую полузаполненную оболочку). Расчет матрицы Гессе показал ее положительную определенность, что подтверждает высокосимметричную конфигурацию атомов меди в этом кластере.

Строение комплексов кластеров меди с холестерином

Комплекс Ch–Cu. Комплекс единственного атома меди с молекулой холестерина образует по-

нятную структуру, аналогично строению системы Ch–Ag. Атом меди замещает водород в спиртовой группе холестерина, в результате чего образуется структура, изображенная на рис. 1. Холестериновый фрагмент практически не изменяет своей структуры при образовании комплекса с металлом. Длина связи Cu–O составляет 1,806 Å, а валентный угол C–O–Cu близок к 120°. Энергия модельной реакции $\text{Cu} + \text{Ch-H} \rightarrow \text{Ch-Cu} + 1/2\text{H}_2$ оценивается в –7,8 ккал/моль.

Комплекс Ch–Cu₂. Комплекс димера меди с холестерином изображен на рис. 2. Длины обеих связей Cu–O практически одинаковы (1,952 и 1,953 Å), а весь фрагмент C–O–Cu₂ существенно неплоский. В рассматриваемом комплексе димер меди замещает атом водорода исходного холестерина, причем спин комплекса оказывается равным 1/2. Энергия модельной реакции $\text{Cu}_2 + \text{Ch-H} \rightarrow \text{Ch-Cu}_2 + 1/2\text{H}_2$ положительна (+4,8 ккал/моль). Это указывает на неустойчивость комплекса, в том числе по каналу отщепления одного из атомов меди.

Комплекс Ch–Cu₃. Расчеты показали, что комплекс молекулы холестерина с тримером меди имеет структуру, приведенную на рис. 3. Видно,

что лиганд координируется к ребру треугольника, так что обе связи O–Cu практически одинаковы, а третий атом меди связан в комплексе через два атома димера меди. Локальное окружение кластера с лигандом имеет симметрию, близкую к C_{2v}. Энергия модельной реакции $\text{Cu}_3 + \text{Ch-H} \rightarrow \text{Ch-Cu}_3 + 1/2\text{H}_2$ составляет –28,3 ккал/моль.

Комплекс Ch–Cu₁₃. Оптимальная геометрия комплекса Ch–Cu₁₃ характеризуется весьма сильным искажением икосаэдрического кластера Cu₁₃. Его строение изображено на рис. 4. Лиганд присоединяется к одной из граней икосаэдра и существенно искажает исходный металлический кластер, имея тенденцию к его разрушению. Так, три атома меди координируются возле кислородного атома с длинами связей Cu–O 2,072–2,078 Å, тогда как следующее окружение расположено на 2,5 Å дальше от первой координационной группы. Это сильно сказывается на значении энергии модельной реакции $\text{Cu}_{13} + \text{Ch-H} \rightarrow \text{Ch-Cu}_{13} + 1/2\text{H}_2$, которое составляет всего –23,9 ккал/моль. Эта величина ниже, чем в случае с тримером меди (–28,3 ккал/моль). Таким образом, следует вывод, что тенденция кластеров к присоединению лигандов сильно ослаблена.

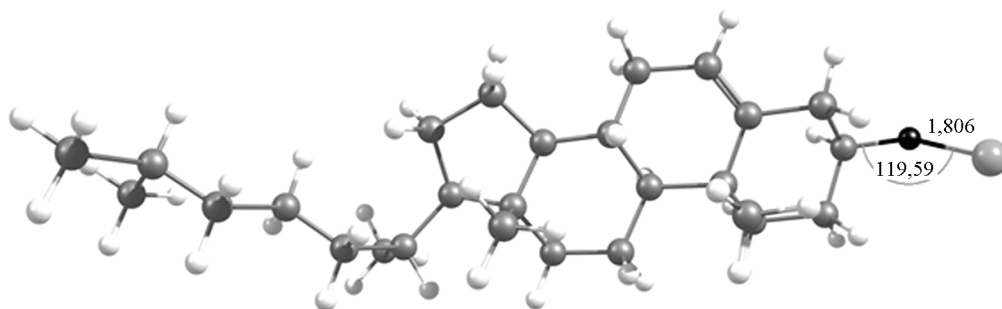


Рис. 1. Комплекс Ch–Cu

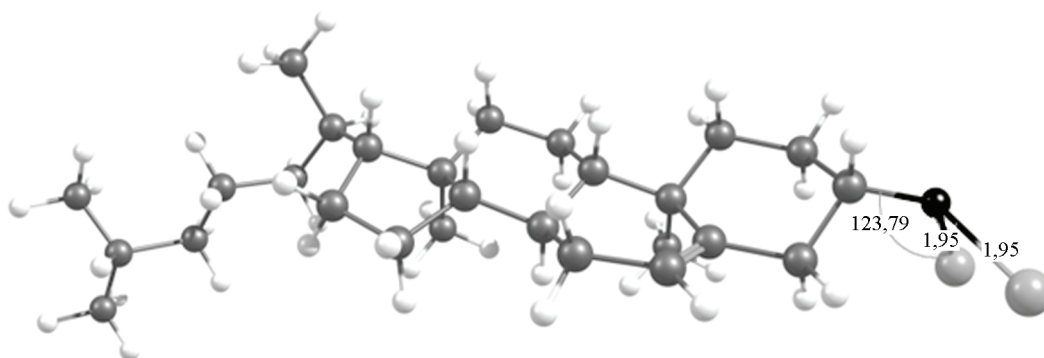
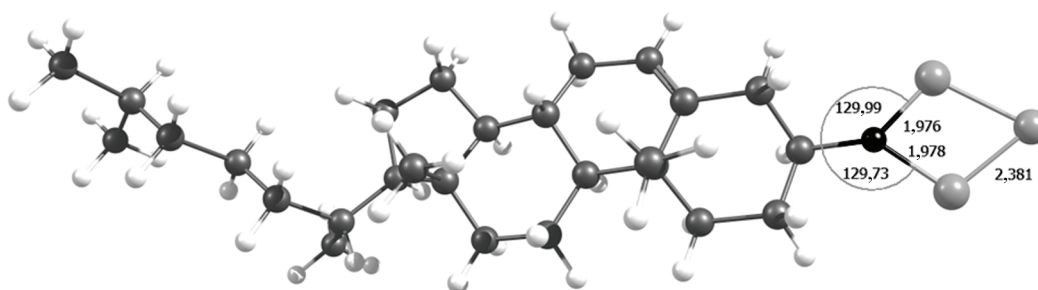
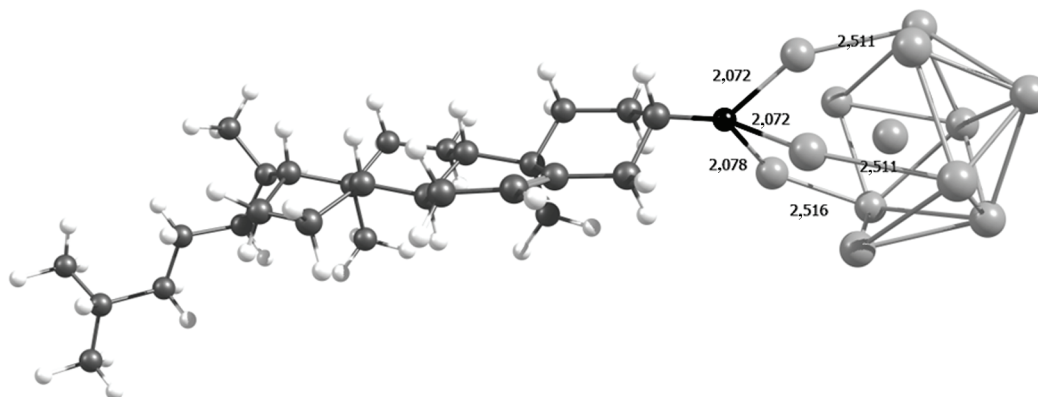


Рис. 2. Комплекс Ch–Cu₂

Рис. 3. Комплекс Ch-Cu₃Рис. 4. Комплекс Ch-Cu₁₃

Комплекс (Ch)₂-Cu₁₃. Начальная геометрия комплекса была построена исходя из тестовых расчетов комплексов меди с парой метокси-групп. Оказалось, что лиганды стремятся к расположению с противоположных сторон металлического кластера. Оптимальная конфигурация кластера Cu₁₃ с двумя холестеринowymi лигандами приводит к структуре, представленной на рис. 5. Видно, что атом кислорода в холестерине координируется почти симметрично к грани исходного икосаэдра, так что расстояния Cu-O лишь слегка варьируют от 2,38 до 2,40 Å. Энергия модельной реакции 2Ch-H + Cu₁₃ → (Ch)₂-Cu₁₃ + H₂ составляет -53,5 ккал/моль, что свидетельствует о большей прочности рассматриваемого комплекса и тенденции системы к агрегации.

Строение комплексов кластеров меди с тиохолестерином

Комплекс TCh-Cu. Геометрическое строение комплекса атома меди с тиохолестериновым лигандом приведено на рис. 6. Атом меди, так же как и в исходной молекуле холестерина, замещает атом водорода в SH-группе. Длина связи S-Cu составляет 2,145 Å, а валентный угол Cu-S-C равен -102,7°. Энергия модельной реакции Cu + TCh-H → TCh-Cu + 1/2H₂ оценивается в -27,3 ккал/моль, что намного больше

аналогичной величины в комплексе с исходным холестерином.

Комплекс TCh-Cu₂. Комплекс димера меди с тиохолестерином, согласно расчетам, имеет строение, представленное на рис. 7. Обе связи Cu-S практически одинаковы по длине (2,290 Å), тогда как связь Cu-Cu достигает 2,366 Å и, вероятно, существенно ослаблена. Энергия модельной реакции Cu₂ + TCh-H → TCh-Cu₂ + 1/2H₂ составляет -12,4 ккал/моль, что заметно ниже в сравнении с комплексом TCh-Cu. Сопоставление энергий модельных реакций свидетельствует о меньшей прочности комплекса с димером меди.

Комплекс TCh-Cu₃. Строение комплекса TCh-Cu₃ приведено на рис. 8. Видно, что исходный кластер Cu₃ сильно искажен и напоминает комплекс TCh-Cu₂, к которому дополнительно добавлен один атом меди на сравнительно большом расстоянии. В целом атом S координирован по одному из ребер треугольника. Энергия модельной реакции Cu₃ + TCh-H → TCh-Cu₃ + 1/2H₂ достигает -46,7 ккал/моль, что свидетельствует о большой прочности такого комплекса.

Комплекс TCh-Cu₁₃. Строение комплекса TCh-Cu₁₃ (рис. 9) аналогично комплексу с исходным холестерином. Геометрия кластера Cu₁₃ существенно отличается от правильного икосаэдра. Тиохолестериновый лиганд координирует

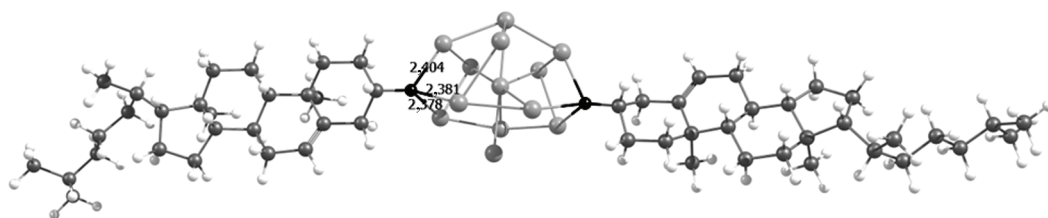


Рис. 5. Комплекс $(Ch)_2-Cu_{13}$

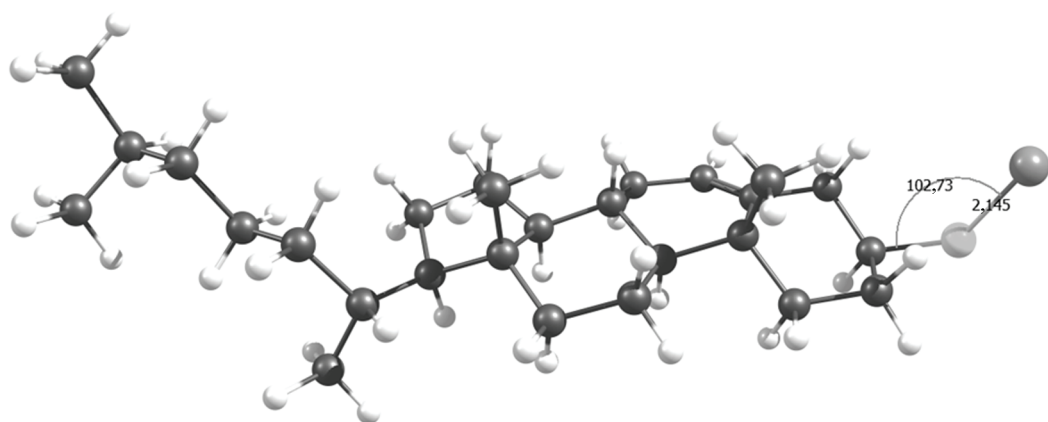


Рис. 6. Комплекс TCh-Cu

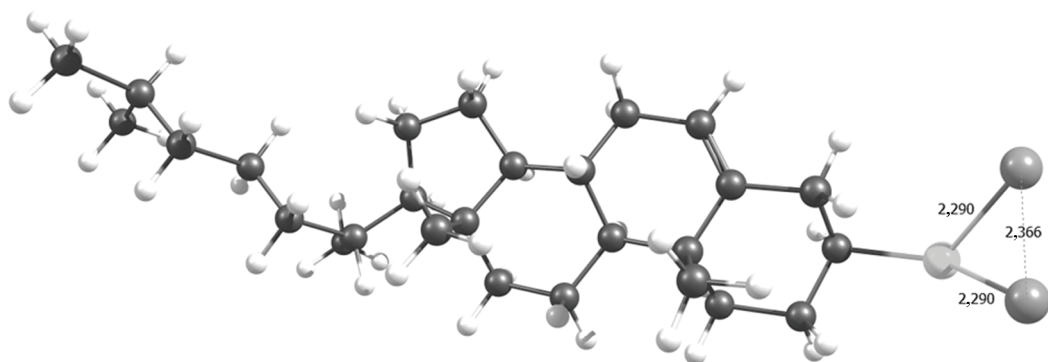


Рис. 7. Комплекс TCh-Cu₂

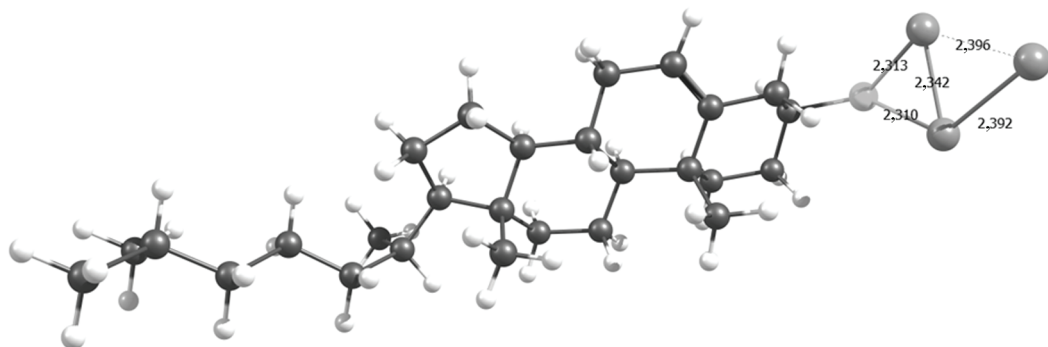
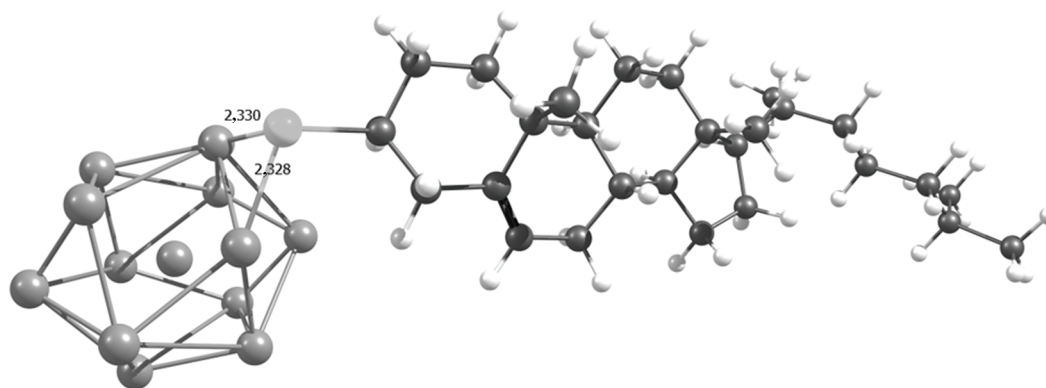
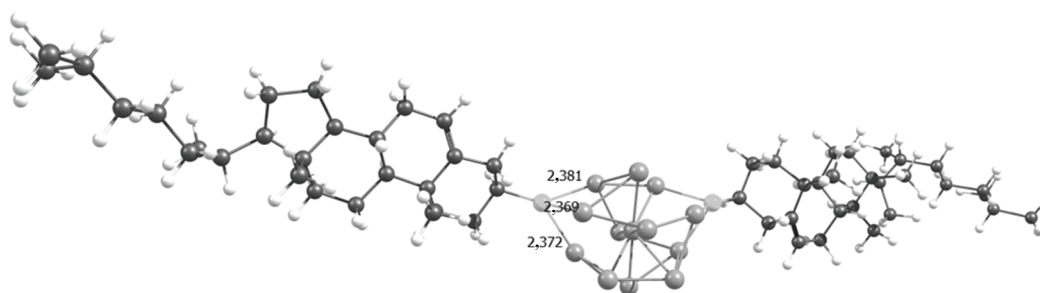


Рис. 8. Комплекс TCh-Cu₃

Рис. 9. Комплекс TCh-Cu₁₃Рис. 10. Комплекс (TCh)₂-Cu₁₃

ся атомом серы к грани икосаэдра, при этом длины связей Cu-S практически одинаковы и составляют 2,33 Å. Значение энергии модельной реакции $\text{Cu}_{13} + \text{TCh-H} \rightarrow \text{TCh-Cu}_{13} + 1/2\text{H}_2$ составляет всего -36,7 ккал/моль. Это намного ниже, чем значение для аналогичной реакции с исходным холестерином.

Комплекс (TCh)₂-Cu₁₃. Строение комплекса (TCh)₂-Cu₁₃ (рис. 10) аналогично комплексу с исходными молекулами холестерина. Геометрия кластера Cu₁₃ существенно отличается от правильного икосаэдра. Тиохолестериновые лиганды координируются атомом серы к грани икосаэдра, причем длины связей Cu-S практически одинаковы и варьируют в диапазоне 2,37–2,38 Å. Энергия модельной реакции $2\text{TCh-H} + \text{Cu}_{13} \rightarrow (\text{TCh})_2\text{Cu}_{13} + \text{H}_2$ достигает -78,1 ккал/моль, что свидетельствует о высокой прочности комплекса.

Обсуждение результатов

В настоящей работе проведен расчет энергии и структуры комплексов малых кластеров меди (Cu_n, n = 1–3, n = 13) с одним и двумя холеsterиновым (Ch) и тиохолестериновым (TCh) лигандами. Во всех рассчитанных комплексах структура лигандов Ch и TCh практически совпадает со строени-

ем свободных лигандов. Металлический кластер, напротив, достаточно сильно изменяется при комплексообразовании. Особенно это касается самой большой системы Cu₁₃, где отклонение от икосаэдрического строения весьма высоко. Результаты расчетов согласуются с литературными данными [13, 14]. В работе [15] проведен систематический обзор комплексов переходных металлов, включая медь с различными лигандами. Рассмотрены соединения, где атом меди координирует с атомами S и O, обсуждены магнитные свойства комплексов. В [16] проведены квантовохимические расчеты кластеров меди с кислородосодержащими радикалами методом функционала плотности в параметризации PBE0. Кратчайшее расстояние Cu-O составляет 1,96 Å, что согласуется с расчетными оценками (1,806 Å в комплексе Cu-Ch).

Согласно проведенным расчетам, с ростом размера металлического кластера и числа лигандов наблюдается тенденция к увеличению прочности системы. Комплексы с тиохолестериновым лигандом намного прочнее, чем с исходным холестерином. Вместе с тем для димера меди Cu₂ общая тенденция нарушается, так что для комплекса Ch-Cu₂ энергия модельной реакции $\text{Cu}_2 + \text{Ch-H} \rightarrow \text{Ch-Cu}_2 + 1/2\text{H}_2$ оказывается положительной. Среди рассчитанных объектов (также

нарушающих общую тенденцию) следует выделить комплекс TCh–Cu₁₃, который менее прочен, чем сравнительно небольшая система TCh–Cu₃. Максимальную стабильность имеет самый большой из рассчитанных комплексов – (TCh)₂Cu₁₃.

Заключение

С использованием метода функционала плотности (DFT/B3LYP5) рассчитаны структуры и энергии малых кластеров меди (Cu, Cu₂, Cu₃,

Cu₁₃) и их комплексов с холестериновым (Ch) и тиохolestериновым (TCh) лигандами. Оценены тенденции в геометрическом строении и энергии взаимодействия «кластер меди – холестериновый лиганд» в зависимости от размера металлического кластера. Наиболее стабильным оказывается самый большой из рассчитанных комплексов – (TCh)₂Cu₁₃. Эта же система характеризуется максимальным отклонением структуры кластера Cu₁₃ от исходной икосаэдрической конфигурации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shabatina T.I., Belyaev A.A., Sergeev G.B. // *Mol. Cryst. Liq.* 2011. Vol. 540. P. 169–174.
2. Ермилов А.Ю., Лукьянова Е.С., Громова Я.А., Шабатина Т.И. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2018. Т. 59. № 5, С. 377–382.
3. Шабатина Т.И., Масцетти Дж., Огден Дж.С., Сергеев Г.Б. // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. № 12. С. 1202–1217.
4. Mascetti J., Galan F., Papai I. // *Coord. Chem. Rev.* 1999. Vol. 190–192. P. 557–576.
5. Yu Kang Lee, Manceron L., Papai I. // *J. Phys. Chem. A.* 1997. Vol. 101. P. 9650–9659.
6. Hannachi Y., Mascetti J., Stirling A., Papai I. // *J. Phys. Chem. A.* 2003. Vol. 107. P. 6708.
7. Elustondo F., Mascetti J., Papai I. // *J. Phys. Chem. A.* 2000. Vol. 104. N 16. P. 3572.
8. Dobrogorskaya Y., Mascetti J., Papai I., Nemukhin A., Hannachi Y. // *J. Phys. Chem. A.* 2003. Vol. 107. P. 2711.
9. Dobrogorskaya Y., Mascetti J., Nemukhin A., Papai I., Hannachi Y. // *J. Phys. Chem. A.* 2005. Vol. 109. P. 7932.
10. EMSL Basis Set Library (<https://bse.pnl.gov/bse/portal>, <https://www.basissetexchange.org>).
11. Granovsky A.A. Firefly version 8 (<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>).
12. NIST Chemistry Webbook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
13. Joyes P., Leleyter M. // *J. Phys. B.*, 1973. Vol. 6. P. 150–154.
14. Zwanziger J.W., Whetten R.L., Grant E.R. // *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90. N 15. P. 3298–3301.
15. Попов Л.Д., Морозов А.Н., Щербаков И.Н., Туполова Ю.П., Луков В.В., Коган В.А. // *Успехи химии*, 2009. Т. 78. № 7. С. 697–713.
16. Зубанова Е.М. / Дис. ... канд. хим. наук. М., 2015. С. 121.

Информация об авторах

Ермилов Александр Юрьевич – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук, sanchik-u@yandex.ru;

Громова Яна Андреевна – науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук, chemyaninka@mail.ru;

Шабатина Татьяна Игоревна – зав. лабораторией химии низких температур, вед. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор кафедры химии МГТУ имени Н.Э. Баумана, докт. хим. наук, доцент, tatyana-shabatina@yandex.ru.

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 05.09.2022;

одобрена после рецензирования 12.10.2022;

принята к публикации 14.10.2022.