

МИНИСТЕРСТВО НА ОБРАЗОВАНИЕТО И НАУКАТА
УНИВЕРСИТЕТ „ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ”- гр. Бургас

Факултет по Технически науки
КАТЕДРА БИОТЕХНОЛОГИЯ

Виктория Трифонова Трифонова

ПОЛУЧАВАНЕ, ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ И
ПРИЛОЖЕНИЕ НА ПОЛИМЕРМЕТАЛНИ КОМПЛЕКСИ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд за присъждане на
образователната и научна степен „Доктор” по научна област 5. Технически
науки, професионално направление 5.10. Химични технологии,
научна специалност 01.05.06 Химия на високомолекулните съединения

Научни ръководители: Проф. д-р Красимир Георгиев Василев
Доц. д-р Анифе Исмаилова Ахмедова

Рецензенти: Проф. д-р Ивайло Владимиров Димитров
Проф. д-р Стойко Петров Петров

Бургас, 2019

Представеният дисертационен труд е обсъден на разширен катедрен съвет на катедра “Биотехнология”, в Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас, на заседание, състояло се на 13.11.2019 г. и е насочен за защита пред научно жури, определено със заповедна Ректора на Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас.

Дисертантката е докторант на самостоятелна подготовка в катедра „Биотехнология” при Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас.

Дисертационният труд съдържа 136 страници, 39 фигури, 23 таблици и 7 схеми. В библиографията са включени 163 заглавия. В приложенията са включени 3 фигури и 6 таблици.

Защитата на дисертационния труд ще се състои наг. отчаса, в на Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас, на заседание на научното жури.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в деловодството на Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас.

Автор: Виктория Трифонова Трифонова

Заглавие: ПОЛУЧАВАНЕ, ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ И ПРИЛОЖЕНИЕ НА ПОЛИМЕРМЕТАЛНИ КОМПЛЕКСИ

Изказвам сърдечната си благодарност към научните си ръководители– проф. д-р Красимир Василев и доц. д-р Анифе Ахмедова за ценните съвети, подкрепа, знания и опит по време на работата по дисертационния труд.

Благодаря също за подкрепата на всички колеги от катедра „Биотехнология“, специално на проф. д-р Ц. Годжевъргова, както и на проф. д-р В. Шивачева при Университет „Проф. д-р Асен Златаров“. Специални благодарности на всички колеги, с които сме съавтори на част от публикациите, използвани в дисертацията.

Благодаря и на моето семейство за безусловната подкрепа и търпение.

СЪДЪРЖАНИЕ

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ И СИМВОЛИ	1
ВЪВЕДЕНИЕ.....	2
I. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД.....	4
II. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ	5
II. 1. Теоретично и експериментално изследване на структурата и каталитичната активност на молибденилни комплекси на дендример Д-8 и на модифицирани дендримери.....	5
II. 2. Теоретично и експериментално изследване на структурата и каталитичната активност на молибденилни комплекси на глицилглицин	16
II. 3. Теоретично и експериментално изследване на структурата и каталитичната активност на комплекси на лизин и метионин	30
II. 4. Теоретично и експериментално изследване на структурата и каталитичната активност на комплекси на глутатион	37
III. ИЗВОДИ	42
IV. НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ	44
V. НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ, СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД И УЧАСТИЯ В КОНФЕРЕНЦИИ	46

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ И СИМВОЛИ

- Д8 – Дендритна молекула с 8 първични аминогрупи
- Д32 – Дендритна молекула с 32 първични аминогрупи
- Д8-ПЕГ-2000 – Модифициран дендример, съдържащ 8-първични аминогрупи с ПЕГ с молекулна маса 2000
- Д32-ПЕГ-2000 – Модифициран дендример, съдържащ 32-първични аминогрупи с ПЕГ с молекулна маса 2000
- ЕПР – Електронен парамагнитен резонанс
- ИЧ-ФТ – Инфрачервена спектроскопия с Фурие-трансформация
- МО – Молекулна орбитала
- ММПЕГ – Монометоскиполиетилен гликол
- ПЕГ – Полиетилен гликол
- ПЕГ-СООН-2000 – ПЕГ с молекулна маса 2000, модифициран с янтърен анхидрид
- ПЕГ-СООН-5000 – ПЕГ с молекулна маса 5000, модифициран с янтърен анхидрид
- СЕММПЕГ – Сукцинатен естер на монометокси полиетилен гликол
- ТГА – Термогравиметричен анализ
- ХП – Хидропероксид
- В3LYP – трипараметричен хибриден функционал на Веске
- DFT – Теория на функционала на плътността
- GSH – Глутатион
- ML или MX_n – Комплекс метал-лиганд
- NBO – Естествено заселени орбитали
- NPA – Анализ на естествените заряди
- PPI – Поли (пропиленимин) дендример
- ZINDO/1 – Полуемпиричен квантово-химичен метод
- Å – ангстрьом
- T, % – пропускливост
- δ_{as} – деформационни трептения
- ν_{as} , ν_{sym} – валентни асиметрични и симетрични трептения
- ψ – вълнова функция

ВЪВЕДЕНИЕ

Полимерната химия и технологиите обикновено се фокусират върху линейни полимери, които са намерили широко приложение. Някои от линейните полимери могат да съдържат и къси разклонения. Установено е, че свойствата на разклонените макромолекули могат да бъдат различни от конвенционалните полимери.

Дендримерите са пример за нов клас полимерни материали, които представляват силно разклонени макромолекули. Терминът дендример произлиза от „dendron”, което на гръцки език означава „корона на дърво”. Структурата на тези полимери оказва голямо влияние върху техните физични и химични свойства. Поради своето уникално поведение дендримерите са подходящи за широк спектър от биомедицински и промишлени приложения.

Дендримерите могат да се използват за подобряване на много промишлени процеси. Комбинацията от силно развита повърхност и висока разтворимост прави дендритните молекули подходящи като наноразмерни катализатори. Те съчетават предимствата на хомогенните и хетерогенните катализатори.

Макромолекулните органични носители, за разлика от неорганичните, притежават следните по-важни особености: наличие на многофункционални групи податливи на лесно модифициране, широк диапазон на отделни повърхности и размери на порите, контролирана разтворимост и набъбване в реакционната среда, регулирана подвижност на функционалните групи. Освен това макролигандите имат ниска хигроскопичност, устойчивост в широки интервали на рН, слаба или нулева склонност да адсорбират реагенти или субстрати на повърхността.

От друга страна, комплексообразуването на полимерни макромолекули, включително и биомолекули, с йони на преходни метали продължава да буди засилен научен и научно-приложен интерес поради уникалните свойства на получените комплекси и техният широк потенциал за разнообразни приложения. Трябва да се отчете, че някои от йоните на преходните метали изпълняват изключително важна роля в много и разнообразни биохимични процеси свързани с каталитичното им действие. Една голяма част от тези процеси изискват точно определени йони за осъществяване на строго специфични реакции. При това, металният йон е необходимо да бъде в строго определена степен на окисление, за да съответства на необходимите каталитични и структурни

изисквания. Процесите, които се регулират от йоните на преходни метали се отличават с изключителна специфичност. Например, йоните на желязото, кобалта, медта, молибдена и цинка влизат в състава на ензимните системи, които катализират процеси, като пренос на функционални групи, окислително-редукционни реакции или хидролизни процеси. Тези примери не изчерпват всички метали, които вземат участие в биологичните процеси.

Очевидно е, че каталитичната и биохимична роля на йоните на преходните метали представляват значителен интерес. Изясняването на точните механизми на каталитичното им действие е нелека задача и често обединява усилията на специалисти от различни области – химици, теоретици, биолози и технолози. Адаптирането и използването за технологични цели на процеси аналогични на биокаталитичните е авангардна тема, която разглежда различни биомиметици, както от структурна така и от каталитична гледна точка, с цел пълно изясняване на вътрешномолекулните фактори определящи каталитичното им действие.

Ето защо, настоящата дисертация е фокусирана върху каталитично активни метални комплекси на малки полимерни или биомолекули. Описаните в дисертационния труд резултати целят пълното охарактеризиране на нови метални комплекси с полидентатни лиганди, като дендримери и олигопептиди, с оглед на практичното им приложение за селективно окисление на алкени. Получените експериментални данни са корелирани с проведени теоретични изследвания за структурните (геометрични и електронни) характеристики на комплексите. Направени са предположения за вероятните механизми на протичане на изследвания каталитичен процес.

I. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Целта на настоящата дисертация е да се изследват посредством експериментални и теоретични (квантово-химични) методи комплекси на високомолекулни съединения с йони на преходни метали, които представляват интерес за приложението им като катализатори за окислението на алкени с органични хидропероксиди. За постигане на поставената цел следва да се изпълнят следните основни задачи:

1. Получаване и спектрално охарактеризиране на молибденилни комплекси с немодифицирания дендример, съдържащ 8 първични аминогрупи (Д8), както и на молибденилни и ванадилни комплекси с модифицирани дендримери с полиетиленгликол, получени от дендримерите с 8 и 32 аминогрупи (Д8 и Д32).

2. Получаване и спектрално охарактеризиране на серия комплексни съединения с йоните на преходните метали с избрани аминокиселини и олигопептиди като структурни елементи на белтъчните биополимери.

3. Провеждане на изследвания за каталитичната активност на получените комплекси, в реакцията на окисление на циклохексен с *трет*-бутилхидропероксид при аеробни условия, за които няма такива литературни данни.

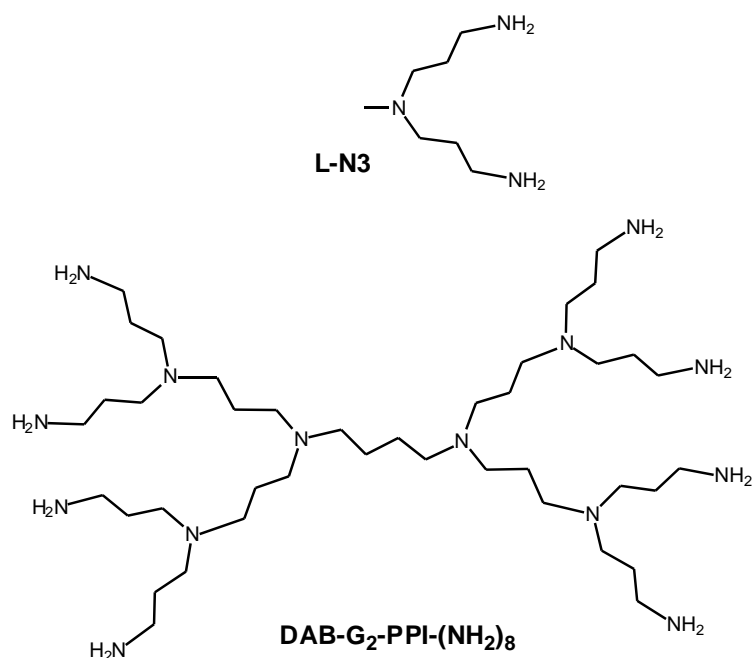
4. Използване на квантово-химични методи за описание на електронната и пространствена структура на получените комплекси и търсене на корелация с експерименталните данни за техния състав и каталитична активност.

II. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

II. 1. Теоретично и експериментално изследване на структурата и каталитичната активност на молибденилни комплекси на дендример Д-8 и на модифицирани дендримери

С оглед на бъдещото внедряване на хелатиращи фрагменти от дендритни макромолекули за образуване на полимерни метални комплекси като високоефективни катализатори, настоящото теоретично изследване е насочено към подробно структурно описание на Mo(VI) комплекси с поли-(пропиленимин) дендример от второ поколение (G₂), (PPI). В настоящата дисертационна работа е оптимизирана структурата на различни възможни геометрии на комплекси на MoO₂²⁺-йона с поли-(пропиленимин) дендримери чрез квантово-химични (DFT) изчисления, за да се установи най-вероятната структура на съответните металодендримери.

За целта беше моделирана координацията на MoO₂²⁺-йон с най-малкия тридентатен фрагмент на дендримера – бис(пропиленимин)-метиламин (означен като L-N3, Фиг. 1), като са взети предвид моделни структури на комплекси с различен състав и начини на координиране на L-N3. Беше проведена геометрична оптимизация за три вида моделни структури, получени при различен начин на координиране на MoO₂²⁺ с най-малкия тридентатен фрагмент на дендримера, L-N3, и със състав [MoO₂(L-N3)]²⁺. За тази цел бяха използвани DFT функционалите B3LYP, B2LYP, O3LYP, M05 и M06 в различна комбинация със следните базисни функции: 6-31G (d,p), 6-311G, 6-311G(d,p), D95 и D95V за всички неметали, и LANL2DZ за Mo. За всички оптимизирани геометрии бяха изчислени вибрационните честоти и техните интензитети, използвайки същото теоретично ниво, и доказаха че оптимизираните геометрии са локални минимума. Методът M06/6-31G(d,p)-(Mo; LANL2DZ) беше използван за изчисляване на комплексите със следния състав [MoO₂(L-N3)]²⁺, [MoO₂(L-N3)Cl]⁺, MoO₂(L-N3)Cl₂ и [(MoO₂)₄(DAB-G₂)]⁸⁺, където DAB-G₂ е използваното по-нататък означение за дендримера DAB-G₂-PPI-(NH₂)₈. Заради получаваната по-добра конвергенция с B3LYP функционала при оптимизирането на Mo(VI) комплекси с координирани водни молекули, този метод беше използван за изчисляване на моделните структури със състав [MoO₂(L-N3)(H₂O)]²⁺, използвайки 6-31G(d,p) или 6-311G(d,p) базисни функции за всички тежки елементи.

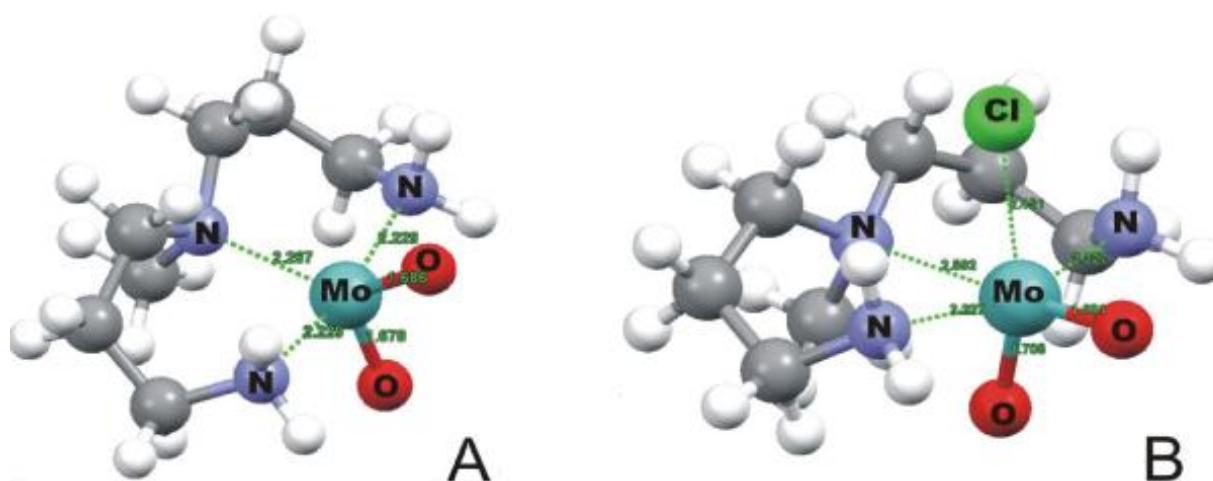


Фигура 1. Структура на най-малкия дендримерен фрагмент **L-N3** и на поли(пропилен-имин) дендример от второ поколение, **DAB-G₂-PPI-(NH₂)₈**.

В дисертационната работа е извършено моделиране и оптимизиране на всички вероятни структури на комплекси на *цис*-диоксо Mo(VI) на поли(пропиленимин) дендримери (**Trifonova, Vassilev, Ahmedova, 2017**), използвайки най-малкия дендритен фрагмент L-N3, за моделирането на комплекси с различен състав и заряд. Първоначалната цел беше да се оцени достоверността на предполагаемите структури на пет-координирани комплекси на Mo(VI) с DAB-G₂-PPI-(NH₂)₈ и DAB-G₄-PPI-(NH₂)₃₂ дендримери, съгласно получените за тях спектроскопски данни и приложимостта им като катализатори за епоксидиране на алкени. Задължителната начална стъпка беше да се избере най-подходящият теоретичен модел за изследваните системи. За целта бяха сравнени наличните кристалографски данни за подобни *цис*-диоксо Mo(VI) комплекси с изчислените структурни параметри с пет различни DFT функционала (B3LYP, B2LYP, O3LYP, M05 и M06) и пет различни базисни функции (6-31G(d,p), 6-311G, 6-311G(d,p), D95 и D95V за всички неметали). В литературата няма данни за кристални структури на MoO₂²⁺ комплекси с дендримери.

Основните заключения от нашите изчисления предполагат, че най-подходящият за целта метод е M06/6-31G(d, p)-(Mo; LANL2DZ), който дава приемливи разстояния на връзката Mo-N. Само този метод дава дължини на връзки Mo-N по-къси от 2.230 Å (за

терминалните аминогрупи) и дължина на връзката Mo-Nm (с третичната аминогрупа) по-малка от 2.270 Å (Таблица 1 и Фигура 2).



Фигура 2. Оптимизирани структури на пет- и шест-координирани *цис*-диоксо Mo(VI) комплекси с метода (M06/6-31G(d,p)-(Mo;LANL2DZ)), със състав: А) $[\text{MoO}_2(\text{L-N}_3)]^{2+}$ и В) $[\text{MoO}_2(\text{L-N}_3)\text{Cl}]^+$. Прекъснатите линии представляват координационните връзки Mo-N или Mo-Cl, като числата дават съответните разстояния, поместени също и в Табл.1.

С помощта на предложения от нас теоретичен подход беше потвърдено реализирането на пет-координирани центрове на *цис*-диоксо Mo(VI) комплекс с тридентатните алкиламинови лиганди и бяха получени допълнителни детайли за геометрията и електронните структури на моделните комплекси, които са съгласувани със съответните спектроскопски (ИЧ) характеристики.

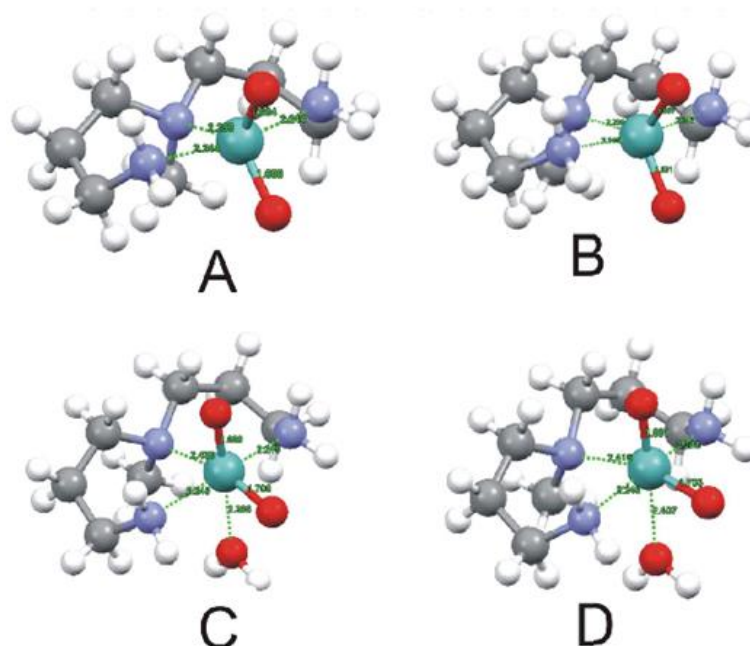
За допълнителна проверка на принципно по-вероятната структура на шест-координирани комплекси на Mo(VI), изчислихме и модела с координирана водна молекула, $[\text{MoO}_2(\text{L-N}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. В този случай се постига успешна конвергенция при използване на функционала B3LYP, поради което той беше използван оптимизиране на водно-свързания комплекс. Получените резултати с методите B3LYP/6-31G (d,p) и B3LYP/6-311G (d,p) за пет- и шест-координирани комплекси на Mo(VI) са сравнени в Таблица 1. Оптимизираните геометрии на съответните моделни комплекси са изобразени на Фигура 3.

В заключение от получените резултати може да се предположи, че оптимизираните пет-координирани Mo(VI) комплекси на изследвания дендример, макар и стабилни, имат потенциал да координират допълнително и молекула на O-донорния разтворител. *Ето защо, може да се предположи, че молибденовите центрове на моделния*

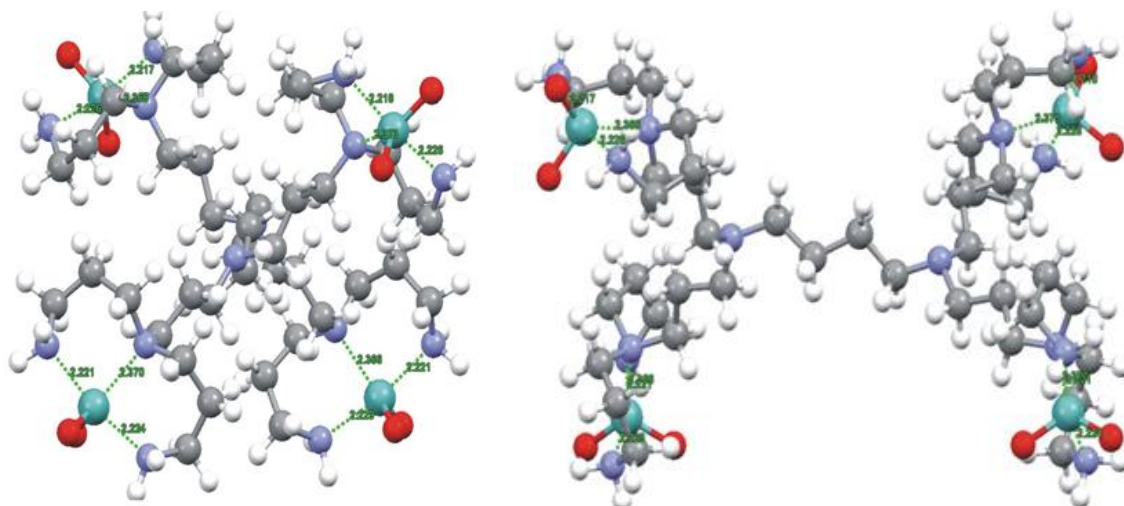
металодендример са способни да координират и молекула хидропероксид, който се използва като източник на кислород за каталитичното епоксидиране на алкени. Тази потенциална възможност е в добро съответствие с данните за каталитичната активност на дендримерни комплекси, както и с описаните в литературата каталитични стъпки от механизма на епоксидиране на алкени с ТБХП в присъствие на молибденилни комплекси.

Таблица 1. Изчислени (M06 и B3LYP) дължини на връзки (в Å) на комплексите диоксида Mo(VI) с дендримера DAB-G₂-PPI-(NH₂)₈, [(MoO₂)₄DAB-G₂]⁸⁺, или с техния най-малък тридентатен фрагмент (L-N3), със следните състави: [(MoO₂(L-N3)]²⁺, [MoO₂(L-N3)Cl]⁺ или [MoO₂(L-N3)(H₂O)]²⁺, за Mo са използвани базисните функции LANL2DZ. В шест координираните комплекси аксиалният лиганд е или вода (Ow) или хлорид (Cl). Nm означението е използвано за третичния амин от тридентатния фрагмент на дендримера.

Изчислителен метод	M06 оптимизирана структура			B3LYP оптимизирана структура			
	6-31G(d,p)			6-31G(d,p)/		6-311G(d,p)/	
Структури							
дължини на връзки	[MoO ₂ (L-N3)] ²⁺	[MoO ₂ (L-N3)Cl] ⁺	[(MoO ₂) ₄ DAB-G ₂] ⁸⁺	[MoO ₂ (L-N3)] ²⁺	[MoO ₂ (L-N3)(H ₂ O)] ²⁺	[MoO ₂ (L-N3)] ²⁺	[MoO ₂ (L-N3)(H ₂ O)] ²⁺
Mo-O1	1.686	1.705	1.674 ÷ 1.681	1.694	1.700	1.697	1.703
Mo-O2	1.678	1.691	1.675 ÷ 1.680	1.688	1.689	1.691	1.691
Mo-N	2.229	2.227	2.217 ÷ 2.229	2.244	2.249	2.245	2.248
Mo-Nm	2.267	2.592	2.366 ÷ 2.373	2.293	2.430	2.289	2.416
Mo-Ow					2.396		2.407
Mo-Cl		2.451					



Фигура 3. Сравнение на оптимизираните геометрии на пет- и шест-координирани *цис*-диоксо Mo(VI) комплекси с метода B3LYP със състав: $[\text{MoO}_2(\text{L-N3})]^{2+}$ (в А и В) и $[\text{MoO}_2(\text{L-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (в С и D), използвайки различни базисни функции за леките елементи - 6-31G(d,p) в А и С или 6-311G(d,p) в В и D. Пунктирните линии представят координационните връзки Mo-N и Mo-OH₂, а цифрите даващи съответните разстояния са поместени и в Таблица 1. Използван е същият цветови код за всички хетероатоми като на Фиг. 2.



Фигура 4. Две различни изображения на получената с метода M06/6-31G(d,p)-(Mo; LANL2DZ) оптимизирана структура на тетрамерния *цис*-диоксо Mo(VI) комплекс на дендримера DAB-G₂-PPI-(NH₂)₈ със състав $[(\text{MoO}_2)_4 (\text{DAB-G}_2)]^{8+}$. Изгледът вдясно е ориентиран перпендикулярно към основната диаминобутанова верига, а този вляво показва изглед на структурата ориентиран по тази верига. Прекъснатите линии представляват Mo-N координационните връзки и съответните разстояния са поместени и в Табл. 1. Използван е същият цветови код за всички хетероатоми като на Фиг. 3.

Използвайки избраният най-подходящ метод за изследваната от нас система M06/6-31G(d,p)-(LANL2DZ; Mo) оптимизирахме структурата на комплекса на Mo(VI) с дендримера DAB-G₂-PPI-(NH₂)₈, означен като [(MoO₂)₄DAB-G₂]⁸⁺. Две изображения на оптимизирана структура на [(MoO₂)₄DAB-G₂]⁸⁺ са представени на Фиг. 4 и избрани дължини на връзки са представени в Таблица 1. Четирите метални центъра имат почти еднаква геометрия. Получените малки вариации в дължините на координационните връзки с участието на молибденилните йони са в рамките на диапазона, посочен в таблицата.

В заключение, изследваният рядко срещан случай на пет-координиран комплекс на Mo(VI) се явява най-правдоподобната структура на Mo(VI) комплекси с PPI дендримери, което беше потвърдено с настоящото подробно теоретично изследване. Освен това, предложената структура е в съгласие с наличните кристалографски данни за подобна система на *цис*-диоксо Mo(VI) комплекси с лиганди с два или три N-донорни атома. Получената оптимизирана структура на [(MoO₂)₄(DAB-G₂)]⁸⁺ може да бъде допълнително разработена за оценка на етапите на каталитично епоксидиране на циклохексен, за което изучената система е с доказана отлична каталитична активност.

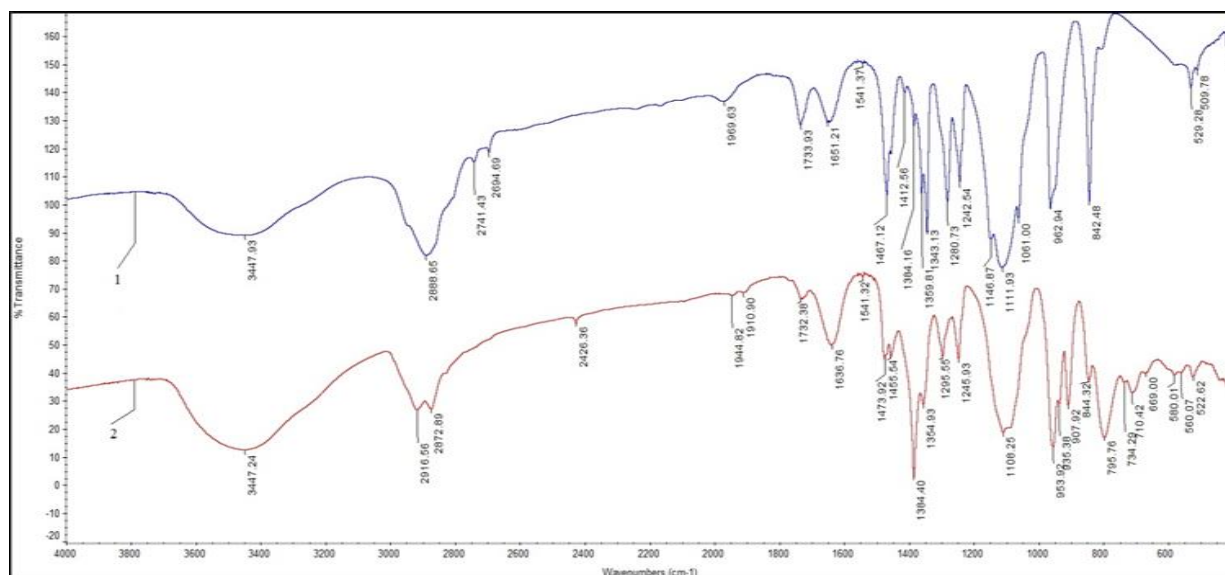
Получаване и изследване на модифицирани дендримери и техни метални комплекси

Получени са модифицирани дендримери с 8 и 32 крайни amino групи със сукцинатния естер на монометоксиполиетилен гликол. За модифициране на дендримерите Д8 и Д32 със сукцинатния естер на монометоксиполиетилен гликол е използван дициклохексилкарбодиимид (ДЦХКД) като конюгиращ агент. Предимството на този метод е, че след реакцията страничният продукт дициклохексилкарбамид се отделя чрез обикновено филтруване. Недостатък на метода е вероятността за получаване на симетричен анхидрид в зависимост от условията на реакцията, т.е. ДЦХКД може да бъде потенциален ацилиращ реагент. В нашия случай протичането на странични реакции не се наблюдава.

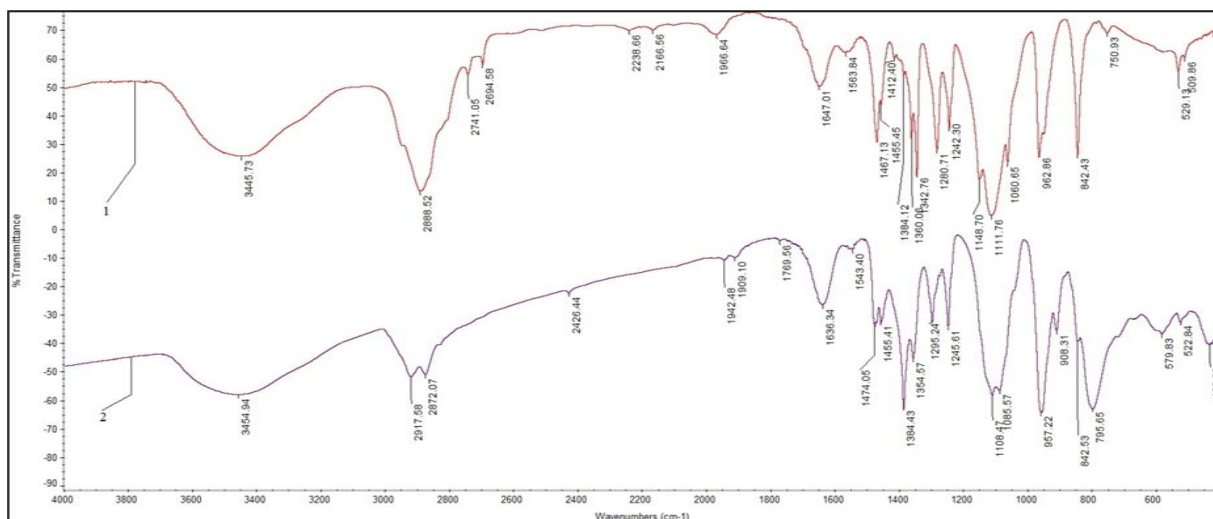
Всички молибденилни комплекси бяха получени при едни и същи условия – във водно-кисели разтвори на натриев молибдат при стайна температура. Това беше необходимо, за да се сравнят както комплексобразователните свойства на двата вида

модифицирани дендримера, така и активността на комплексите в реакцията на окисление.

При разтваряне на натриев молибдат във вода се получават полимерни аниони, които при подкисляване деполимеризират с получаване на молибденилен катион MoO_2^{2+} . При взаимодействие между лигандите и катиона се получават хелатни комплекси. Тези комплекси са доказани чрез ИЧ-спектри. На Фиг. 5 е представен ИЧ-спектър на модифицирания монометоксиполиетиленгликол с молекулна маса 5000. Наблюдават се ивици при 1733 cm^{-1} , която можем да отнесем за $\text{C}=\text{O}$ (естер) и при 1108 cm^{-1} характерна за етиленокисното звено. Вижда се, че след взаимодействието с молибденилените катиони се получават нови ивици при 430 , 907 и 953 cm^{-1} , които съответно можем да отнесем към координационната връзка между молибдена и азота и валентните трептения на $\text{Mo}=\text{O}$ връзката. Наблюдава се и ивица при 795 cm^{-1} , която е характерна за $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ връзката. Аналогично са доказани и останалите комплекси. На Фиг. 6 са представени ИЧ-спектрите на модифицирания дендример Д8-ПЕГ-5000 преди и след комплексообразуване. Преди комплексообразуване се наблюдават ивици при 1647 cm^{-1} (амид-I) и при 1563 cm^{-1} (амид-II). Ивицата при 1111 cm^{-1} можем да отнесем за етиленокисното звено ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) от полиетиленгликол. След образуването на комплекс се наблюдават нови ивици при 908 , 957 cm^{-1} ($\text{Mo}=\text{O}$), 432 cm^{-1} ($\text{N}\rightarrow\text{Mo}$) и при 795 cm^{-1} ($\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$).

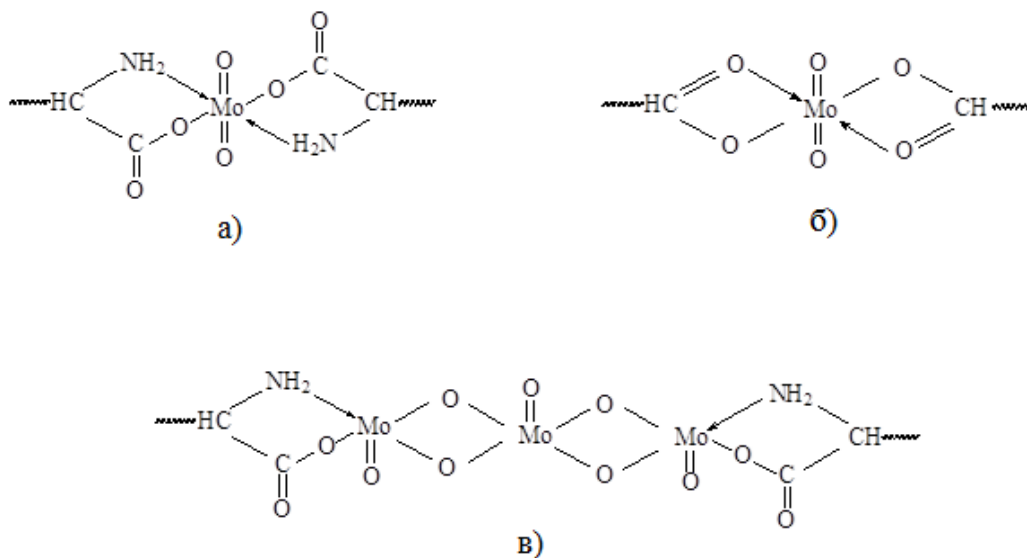


Фигура 5. ИЧ-спектър на ПЕГ-СООН-5000 преди (1) и след комплексообразуване (2) с молибденилените катиони.



Фигура 6. ИЧ-спектър на Д8-ПЕГ-5000 преди (1) и след комплексобразуване (2) с молибденилните катиони.

Всички комплекси показват вибрационни ивици от 405 до 430 cm^{-1} , характерни за $\nu(\text{N} \rightarrow \text{Mo})$, както и в интервала 900 – 980 cm^{-1} , които можем да отнесем за $\text{Mo}=\text{O}$ от молибденилния катион. Въз основа на елементен анализ, количествено определен молибден, ИЧ-спектри и други литературни данни за аналогични комплекси са предложени следните вероятни начини на координиране на молибденилния катион в получените комплекси (Фиг. 7).



Фигура 7. Вероятни начини на координиране на молибденилните йони с полиамидни лиганди: а) хелатообразуване с координиране на amino- и карбоксилни групи; б) хелатообразуване с карбоксилна група; в) мостово свързване в полимерен комплекс с образуване на $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ връзки.

За комплексите са предложени структури със и без кислородни мостове в съотношение лиганд : метал = 2:1. За комплекса със сукцинатния естер на ПЕГ-СООН е предложен дикарбоксилатен комплекс.

Така получените и охарактеризирани комплекси са изследвани като катализатори в реакцията окисление на циклохексен с *трет*-бутилхидропероксид. Експерименталните резултати са представени на Таблица 2. Всички експерименти са проведени при едни и същи условия, за да може да се направи сравнителна характеристика за влиянието на различните лиганди и вида на металния йон.

Таблица 2. Окисление на циклохексен с *трет*-бутилхидропероксид в присъствие на полимерметални комплекси. (непубликувани резултати)

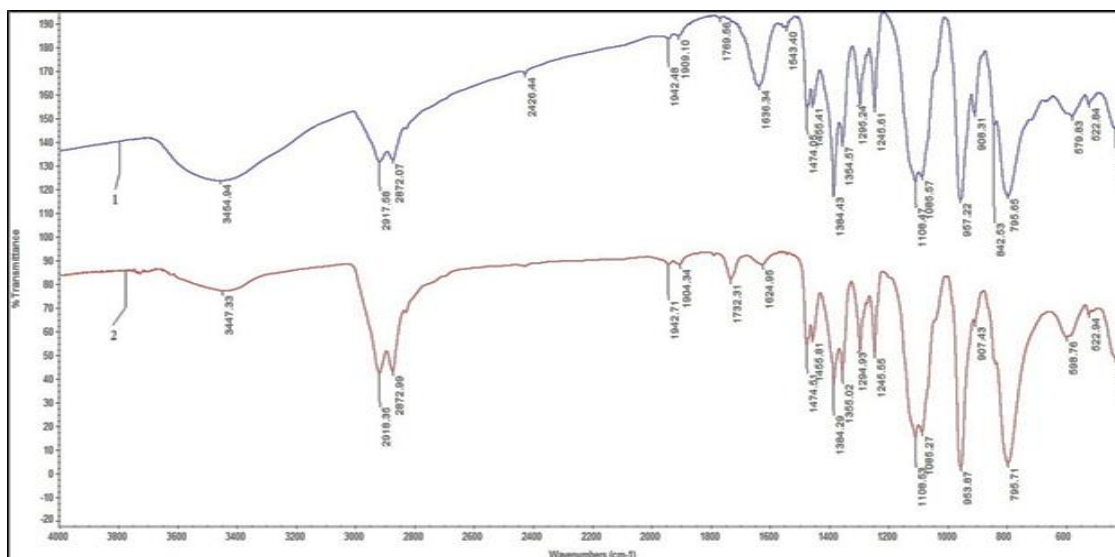
№	Комплекс	Циклохексенов оксид, %	2-циклохексен- 1-ол, %	2-циклохексен- 1-он, %
1	ПЕГ-СООН- 2000+Mo	31,4	1,2	1,5
2	ПЕГ-СООН- 2000+V	21,5	4,5	9,8
3	ПЕГ-СООН- 5000+Mo	28,5	3,2	4,3
4	ПЕГ-СООН- 5000+V	18,4	10,8	6,4
5	Д8-ПЕГ- 2000+Mo	37,4	2,8	1,3
6	Д8-ПЕГ- 5000+Mo	21,2	3,5	4,8
7	Д32-ПЕГ- 2000+Mo	25,8	1,5	2,8
8	Д32-ПЕГ- 5000+Mo	20,4	2,8	7,4

Условия на реакцията: T= 80 °C; C_{оМе} = 1×10⁻³ mmol/l; C_{хп} = 0.2 M; C_{о циклохексен} = 2.0 M/l. Продължителност – 90 мин, разтворител – толуен, общ обем - 5 ml.

Както се вижда от Таблица 2, по-високи добиви на циклохексенов оксид се получават при използването на молибденилните комплекси като катализатори в сравнение с ванадиевите катализатори. Изследваните молибденилни комплекси, при които координацията се осъществява чрез карбоксилните групи (в комплексите № 1 и № 3), показват по-ниски активности отколкото аналогични комплекси с немодифицираните дендримери Д8 и Д32, в които координацията на металния йон е с първични и/или третични амини. За сравнение, добивите на циклохексенов оксид с катализаторите № 1 и № 3 са съответно 31,4 % и 28,5 %, докато докладваните по-рано стойности за молибденилните комплекси на Д8 и Д32 са съответно 90,3 % и 70,4 %. С модифицираните дендримери се установи, че по-високи добиви на циклохексенов оксид се получават, когато ПЕГ е с по-ниска молекулна маса. Например, когато ПЕГ е с молекулна маса 2000 добивът е 37,4 % (№ 5), а когато е с молекулна маса 5000 добивът е 21,2 % (№ 6).

Получените експериментални резултати съответстват на литературните данни за влиянието на вида на металния йон, а именно силните окислителни благоприятстват хомолитичното разпадане на органичните хидропероксида и понижават селективността на реакцията епоксидиране, докато метали с нисък окислителен потенциал благоприятстват хетеролитичното разпадане и катализират реакцията епоксидиране.

Бяха проведени и ИЧ анализи на комплексите преди и след използването им в каталитичния процес. Представително сравнение на ИЧ спектрите на комплекса Д8-ПЕГ-5000+Мо преди и след реакцията на окисление е показано на Фиг. 8. Това беше направено с цел да се установи дали използваният метало-катализатор търпи процеси на разлагане или дисоциация на металния йон по време на каталитичния процес. ИЧ спектралният анализ установи (Фиг. 8), че ивиците при 957 cm^{-1} и 432 cm^{-1} , характерни съответно за връзките Mo=O и Mo-N, не се променят след използване на комплекса в реакцията на каталитично окисление на циклохексен. Това показва, че молибденилният йон е здраво свързан към полимерния лиганд и по време на реакцията не се “отмива“ от полимерния носител и не преминава в разтвора. На практика и другите характеристични честоти на комплекса остават непроменени, което потвърждава, че цялостната структура на комплекса остава непроменена.



Фигура 8. ИЧ-спектър на комплекса Д8-ПЕГ-5000+Мо преди (1) реакцията и след (2) реакцията окисление.

Описаните данни от експерименталните изследвания дават основание да се предположи, че каталитичният процес протича по механизма, представен на Схема 1. Основната реакция е епоксидиране. Поради това, че реакцията се провежда при аеробни условия, съществува вероятност циклохексенът да се окисли до циклохексенил хидропероксид, след което да се разпадне на циклохексенов оксид, 2-циклохексен-1-ол и 2-циклохексен-1-он.

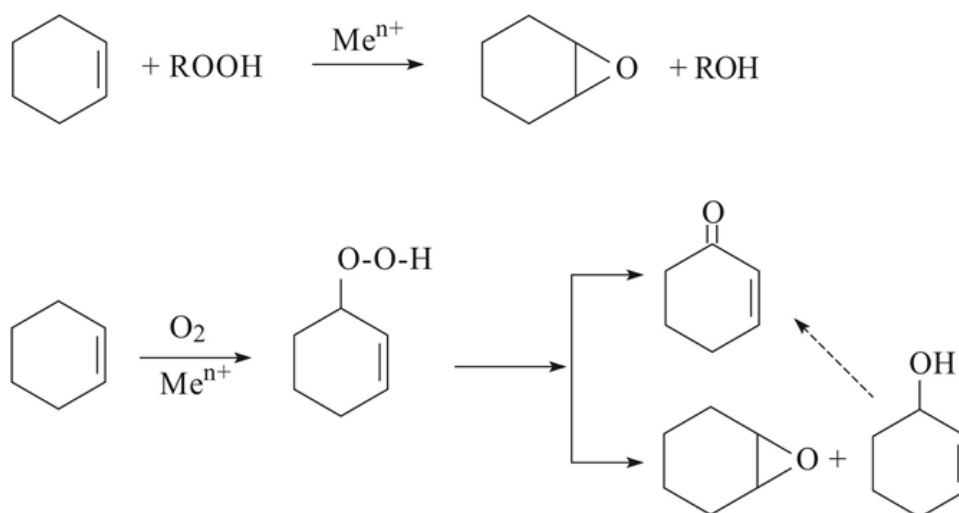


Схема 1. Механизъм на реакцията окисление на циклохексен.

Както се вижда от данните обобщаващи каталитичните резултати в Таблица 2, използваните полимерметални катализатори се характеризират със значима селективност като катализират процеса на преимуществено получаване на циклохексенов оксид при реакцията на окисление на циклохексен с *трет*-бутилхидропероксид. С увеличаване на молекулното тегло на полимерния носител се установява, че селективността на комплексите намалява. Причина за това би могло да бъде по-ограничената достъпност на молекулите на окислителя до всички каталитични центрове от метало-катализатора.

Така описаните резултати допринасят за по-пълното познаване на връзката структура-активност на комплекса, което от своя страна дава възможност да се предскаже резултатът на една предварително планирана реакция, както и да се предвидят оптималните реакционни условия за ефективното ѝ протичане.

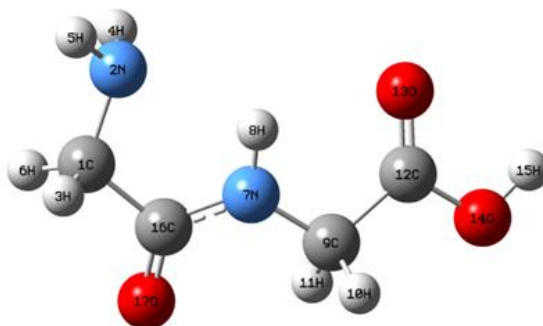
II. 2. Теоретично и експериментално изследване на структурата и каталитичната активност на молибденилни комплекси на глицилглицин

Целта на настоящото изследване е с помощта на квантово-химични методи да се изследва координационната способност на глицилглицина с Mo(VI). (**Yankova, Trifonova, Vassilev, 2019**) Получените резултати спомагат за верифициране структурата на синтезияния диоксо-молибденов(VI) комплекс с глицилглицин - $[MoO_2^{2+}(\text{глицилглицин})_2]$ и описване на геометрията, електронните свойства и вибрационните спектри на полученото комплексно съединение.

Използваният лиганд (глицилглицин) и полученият диоксо-молибденов(VI) комплекс с глицилглицин са охарактеризирани квантово-химично с помощта на програмния пакет Gaussian 16. При теоретичните изчисления е използван трипараметричния хибриден функционал на Becke, комбиниран с корелационния функционал на Lee-Yang-Parr – B3LYP от Теорията на функционала на плътността в комбинация с базисен набор за N, C, O и H – 6-31G(d,p), а за Mo е използван псевдопотенциалът LANL2DZ.

Теоретичното моделиране на молекулната структура на глицилглицина беше направено в газова фаза с B3LYP/6-31G(d,p) ниво на теорията. Оптимизираната геометрична структура и номерацията на атомите са представени на Фигура 9. Всички изчислени дължини на връзките и големини на валентните ъгли (Таблица 3) са в добро съвпадение с данните от рентгеноструктурния анализ. Най-голямата разлика между

експерименталната и изчислена дължина на връзка и големина на валентен ъгъл е съответно 0.08 Å и 2.8 градуса. Това показва, че избраният изчислителен метод е достоверен и подходящ.



Фигура 9. Оптимизирана (B3LYP/6-31G(d,p)) геометрична структура и номерация на атомите на глицилглицин.

Таблица 3. Сравнение на експериментални и изчислени данни (B3LYP/6-31G(d,p)) за избрани структурни параметри (дължини на връзките и големина на валентни ъгли) за глицилглицина.

Параметър	Дължини на връзките (Å)		Параметър	Валентни ъгли (градуса)	
	Изчисл.	Експ.		Изчисл.	Експ.
C ¹ -N ²	1.465	1.51	N ² -C ¹ -C ¹⁵	112.8	110
C ¹ -C ¹⁵	1.533	1.53	C ¹ -C ¹⁵ -O ¹⁶	121.6	121
C ¹⁵ -O ¹⁶	1.227	1.23	C ¹ -C ¹⁵ -N ⁷	114.3	114
C ¹⁵ -N ⁷	1.358	1.29	O ¹⁶ -C ¹⁵ -N ⁷	124.0	125
N ⁷ -C ⁹	1.438	1.48	C ¹⁵ -N ⁷ -C ⁹	121.5	122
C ⁹ -C ¹²	1.514	1.55	N ⁷ -C ⁹ -C ¹²	110.6	110
C ¹² -O ¹³	1.211	1.21	C ⁹ -C ¹² -O ¹³	125.4	123
C ¹² -O ¹⁴	1.350	1.27	C ⁹ -C ¹² -O ¹⁴	111.2	112
			O ¹³ -C ¹² -O ¹⁴	123.4	124

За да се оцени координационната способност на глицилглицина са изучени взаимодействията между несвързващите орбитали с готова електронна двойка (LP) при азотните и кислородните донорни атоми и съответните вакантни антисвързващи орбитали чрез NBO-анализ. NBO-анализът показва, че за кислородните атоми (O¹³, O¹⁴, O¹⁶) едната LP орбитала е високо заселена ($\approx 1.98e$), хибридизирана (41.80, 55.46, 41.30 % p-характер, съответно), а другата е с p-характер и по-ниска заселеност (под 1.86e). Електронната двойка от хибридизираната LP орбитала е почти напълно локализирана ($E(2) < 7.54$

kcal/mol). Намиращата се електронна двойка на чистата p-орбитала е спрегната. Наблюдава се силно донорно-акцепторно взаимодействие между LP(2) O¹³ и $\sigma^*(C^{12}-O^{14})$, водещо до загуба на заселеност на запълнената орбитала (1.843e) и пренос на електронна плътност към антисвързващата орбитала (0.098e), което води до стабилизация от 33.40 kcal/mol. Подобно взаимодействие се наблюдава и при другите два кислородни атома: LP(2) O¹⁴ $\rightarrow \pi^*(C^{12}-O^{13})$; LP(2) O¹⁶ $\rightarrow \sigma^*(N^7-C^{15})$ водещо до стабилизация от съответно 48.89 и 25.02 kcal/mol. Неподделената електронна двойка при азотните атоми е разположена на хибридизирана LP орбитала с 80,39 % p-характер за N² и 99,58% p-характер за N⁷. Електронната двойка от хибридизираната LP орбитала при азотния атом от аминокрупата (N²) е почти напълно локализирана (E(2)<7.33 kcal/mol), докато тази при N⁷ участва в донорно-акцепторно взаимодействие, водещо до стабилизация от 49.96 kcal/mol – LP(1) N⁷ $\rightarrow \pi^*(C^{15}-O^{16})$. Това взаимодействие води до загуба на заселеност на запълнената орбитала (1.696e) и пренос на електронна плътност към антисвързващата орбитала (0.271e). От данните за E(2) може да се заключи, че най-подходящ за координиране е азотният атом от аминокрупата (N²).

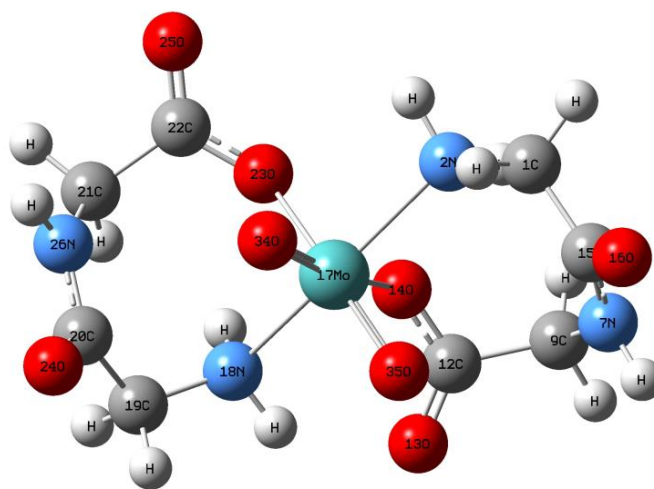
Разликата в реактивоспособността на донорните атоми е потвърдена и от анализа на зарядите по Маликен (Mulliken population analysis) и от анализа на естествените заряди (NPA charges, Natural population analysis charges – а именно ядрен заряд минус сумата от заселеността на естествените орбитали, принадлежащи на същия атом). Анализът на атомните заряди (Mulliken и NPA) показва, че за глицилглицина, отрицателният заряд при азотния атом от аминокрупата е с най-голяма стойност, следователно лигандът ще се координира чрез него. Атомните заряди, изчислени по Маликен и NPA в изследваното съединение са представени в Табл. 4.

Таблица 4. Атомни заряди по Маликен и NPA за глицилглицина.

Атом	Атомни заряди по Маликен	Атомни заряди по NPA	Атом	Атомни заряди по Маликен	Атомни заряди по NPA
N ²	-0.624	-0.929	C ⁹	-0.080	-0.376
C ¹	-0.136	-0.351	C ¹²	0.554	0.825
C ¹⁵	0.563	0.680	O ¹³	-0.462	-0.609
O ¹⁶	-0.528	-0.641	O ¹⁴	-0.479	-0.711
N ⁷	-0.520	-0.670			

Изследване на молекулната структура и електронните свойства на диоксо-молибденов(VI) комплекс с глицилглицин– [MoO₂²⁺(глицилглицин)₂]

Получените резултати за молекулната структура и координационните свойства на лиганда послужиха за предвиждане на молекулната структура на синтезия комплекс. Структурата на получения комплекс е изчислена чрез същия метод, с който бе изследван лиганда – DFT метод на ниво B3LYP/6-31G(d,p), а за Mo е използван псевдопотенциалът LANL2DZ. Оптимизираната структура е представена на Фигура 10, а избрани дължини на връзки и големини на валентни ъгли са отбелязани в Таблица 5. Изчислените дължини на връзките и получените стойности за валентните ъгли са в добро съответствие с рентгеноструктурни данни за подобни съединения. Например изчислените стойности на връзките N²–Mo¹⁷ (2.258 Å); O²³–Mo¹⁷ (2.088 Å); Mo¹⁷–O³⁴ (1.716 Å) са приблизително толкова, колкото посочените в литературата – съответно 2.273; 1.922; 1.727 Å. Получените от нас стойности за валентните ъгли O³⁴–Mo¹⁷–O³⁵ (103.5°); O³⁴–Mo¹⁷–N² (94.8°); O¹⁴–Mo¹⁷–N² (82.7°); O³⁴–Mo¹⁷–O²³ (90.6°) корелират добре с литературните данни – съответно 105.26; 95.29; 82.84; 99.35 градуса.



Фигура 10. Оптимизирана геометрична структура и номерация на атомите в молекулата на [MoO₂²⁺(глицилглицин)₂].

Природата на връзките метал-лиганд е изследвана теоретично чрез NBO анализ (Таблица 6). За разлика от оценката на координационната способност на свободния лиганд, обаче, образуването на координативните химични връзки е свързано с преразпределение на електронна плътност и съответно с по-големи стойности на E(2).

Таблица 5. Избрани структурни параметри (дължини на връзки и големини на валентни ъгли) за комплекса [MoO₂²⁺- (глицилглицин)₂].

Параметър		Параметър	
Дължини на връзките, (Å)		Валентни ъгли,	градуси
C ¹ -N ²	1.492	C ⁹ -C ¹² -O ¹³	122.6
C ¹ -C ¹⁵	1.533	C ⁹ -C ¹² -O ¹⁴	112.4
C ¹⁵ -O ¹⁶	1.227	O ¹³ -C ¹² -O ¹⁴	124.9
C ¹⁵ -N ⁷	1.363	O ¹⁴ -Mo ¹⁷ -N ²	82.7
N ⁷ -C ⁹	1.467	Mo ¹⁷ -N ² -C ¹	116.2
C ⁹ -C ¹²	1.543	N ¹⁸ -C ¹⁹ -C ²⁰	116.7
C ¹² -O ¹³	1.225	C ¹⁹ -C ²⁰ -O ²⁴	118.4
C ¹² -O ¹⁴	1.310	C ¹⁹ -C ²⁰ -N ²⁶	120.3
O ¹⁴ -Mo ¹⁷	2.131	O ²⁴ -C ²⁰ -N ²⁶	121.2
N ² -Mo ¹⁷	2.258	C ²⁰ -N ²⁶ -C ²¹	131.8
Mo ¹⁷ -N ¹⁸	2.250	N ²⁶ -C ²¹ -C ²²	112.9
N ¹⁸ -C ¹⁹	1.488	C ²¹ -C ²² -O ²⁵	120.7
C ¹⁹ -C ²⁰	1.539	C ²¹ -C ²² -O ²³	114.1
C ²⁰ -O ²⁴	1.222	O ²⁵ -C ²² -O ²³	125.2
C ²⁰ -N ²⁶	1.369	O ²³ -Mo ¹⁷ -N ¹⁸	79.7
N ²⁶ -C ²¹	1.457	Mo ¹⁷ -N ¹⁸ -C ¹⁹	124.6
C ²¹ -C ²²	1.552	O ³⁴ -Mo ¹⁷ -O ³⁵	103.5
C ²² -O ²⁵	1.216	O ³⁴ -Mo ¹⁷ -N ²	94.8
C ²² -O ²³	1.319	O ³⁵ -Mo ¹⁷ -N ²	97.5
O ²³ -Mo ¹⁷	2.088	O ³⁴ -Mo ¹⁷ -N ¹⁸	103.1
Mo ¹⁷ -O ³⁴	1.716	O ³⁵ -Mo ¹⁷ -N ¹⁸	91.8
Mo ¹⁷ -O ³⁵	1.718	O ³⁴ -Mo ¹⁷ -O ²³	90.6
Валентни ъгли (градуса)		O ³⁵ -Mo ¹⁷ -O ¹⁴	89.6
N ² -C ¹ -C ¹⁵	106.0	Диедрични ъгли (градуса)	
C ¹ -C ¹⁵ -O ¹⁶	117.5	C ⁹ -C ¹² -O ¹⁴ -Mo ¹⁷	-112.8
C ¹ -C ¹⁵ -N ⁷	120.1	C ¹⁵ -C ¹ -N ² -Mo ¹⁷	-71.9
O ¹⁶ -C ¹⁵ -N ⁷	122.4	C ¹² -O ¹⁴ -Mo ¹⁷ -O ³⁵	13.8
C ¹⁵ -N ⁷ -C ⁹	129.1	C ²¹ -C ²² -O ²³ -Mo ¹⁷	-70.6
N ⁷ -C ⁹ -C ¹²	112.2	C ²⁰ -C ¹⁹ -N ¹⁸ -Mo ¹⁷	33.0

Таблица 6. NBO анализ на донорно-акцепторните взаимодействия по връзките с участие на молибденовия атом.

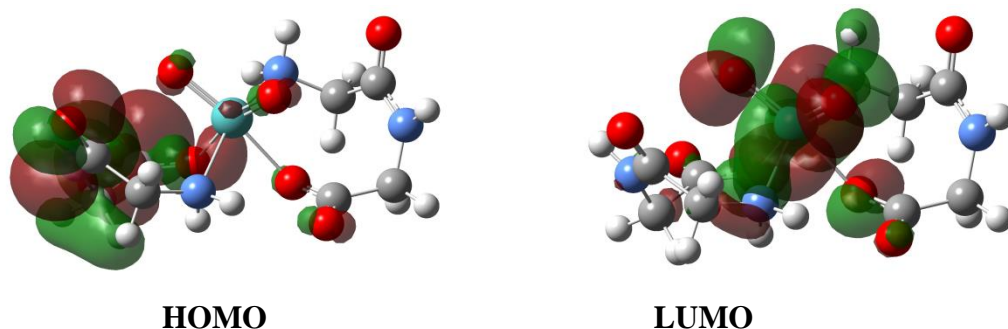
Донор (i)	NBO	ED (i)/e	Акцептор NBO (j)	ED (j)/e	E ⁽²⁾ kcal/mol	E(j) – E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
LP(1) N ²		1.653	LP*(1) Mo ¹⁷	0.237	53.39	0.62	0.167
LP(1) N ²		1.653	LP*(2) Mo ¹⁷	0.222	16.98	0.63	0.096
LP(1) N ²		1.653	LP*(3) Mo ¹⁷	0.178	10.89	0.72	0.083
LP(1) N ²		1.653	σ* Mo ¹⁷ -N ¹⁸	0.218	24.46	0.62	0.114
LP(1) O ¹⁴		1.865	LP*(3) Mo ¹⁷	0.178	38.73	0.82	0.161
LP(2) O ¹⁴		1.784	LP*(3) Mo ¹⁷	0.178	24.99	0.64	0.114
LP(2) O ¹⁴		1.784	σ* Mo ¹⁷ -O ³⁴	0.404	11.67	0.31	0.057
LP(2) O ¹⁴		1.784	π* Mo ¹⁷ -O ³⁴	0.224	19.83	0.58	0.096
LP(3) O ¹⁴		1.671	LP*(3) Mo ¹⁷	0.178	35.40	0.65	0.141
LP(3) O ¹⁴		1.671	π* Mo ¹⁷ -O ³⁴	0.224	39.95	0.60	10.141
σ Mo ¹⁷ -N ¹⁸		1.951	π* Mo ¹⁷ -O ³⁴	0.224	11.46	0.72	0.085
σ Mo ¹⁷ -N ¹⁸		1.951	σ* Mo ¹⁷ -O ³⁵	0.180	17.62	0.84	0.112
σ Mo ¹⁷ -O ³⁴		1.980	σ* Mo ¹⁷ -O ³⁵	0.180	11.75	0.71	0.085
LP(1) O ²³		1.828	LP*(2) Mo ¹⁷	0.222	21.49	0.79	0.118
LP(1) O ²³		1.828	LP*(3) Mo ¹⁷	0.178	37.37	0.88	0.162
LP(1) O ²³		1.828	σ* Mo ¹⁷ -O ³⁵	0.180	18.60	0.94	0.118
LP(2) O ²³		1.775	π* Mo ¹⁷ -O ³⁵	0.165	12.92	0.20	0.046
LP(3) O ²³		1.684	LP*(2) Mo ¹⁷	0.222	30.95	0.59	0.124
LP(3) O ²³		1.684	LP*(3) Mo ¹⁷	0.178	18.77	0.68	0.105
LP(3) O ²³		1.684	σ* Mo ¹⁷ -O ³⁵	0.180	44.41	0.74	0.168
LP(1) O ³⁴		1.904	LP*(2) Mo ¹⁷	0.222	38.74	0.96	0.178
LP(1) O ³⁴		1.904	LP*(3) Mo ¹⁷	0.178	14.61	1.05	0.113
LP(1) O ³⁵		1.906	LP*(1) Mo ¹⁷	0.237	17.66	0.94	0.120
LP(1) O ³⁵		1.906	LP*(2) Mo ¹⁷	0.222	16.58	0.96	0.116
LP(2) O ³⁵		1.598	σ* Mo ¹⁷ -O ³⁴	0.404	60.48	0.23	0.105

С най-висока стойност на $E(2)$ се характеризират взаимодействията на несвързващите орбитали от кислородните атоми с акцепторните LP^* орбитали при металния център (Mo). Следователно връзките $Mo=O$ се образуват чрез пренос на електронна плътност от кислорода към молибдена, което е указание за висока степен на ковалентност. Връзката $\sigma Mo^{17}-O^{34}$ е образувана с участието на Mo^{17} (23.96 %) и O^{34} (76.04 %), а $\pi Mo^{17}-O^{34}$ с участието на Mo^{17} (25.04 %) и O^{34} (74.96 %). Съответно за $\sigma Mo^{17}-O^{35}$ е в резултат на Mo^{17} (22.33 %) и O^{35} (77.67 %), а $\pi Mo^{17}-O^{35} - Mo^{17}$ (36.59 %) и O^{35} (63.41 %). Наблюдава се силно донорно-акцепторно взаимодействие между $LP(2) O^{35}$ и $\sigma^*(Mo^{17}-O^{34})$, водещо до загуба на заселеност на запълнената орбитала (1.598e) и пренос на електронна плътност към антисвързващата орбитала (0.404e), което води до стабилизация от 60.48 kcal/mol, с което се обяснява по-високият порядък на връзката $Mo^{17}-O^{34}$ в сравнение с $Mo^{17}-O^{35}$ (Таблица 6). С много високи стойности на $E(2)$ се характеризират взаимодействията на несвързващите донорни орбитали от O^{14} и O^{23} с акцепторните LP^* орбитали на молибдена. Тези връзки се образуват чрез пренос на електронна плътност от кислородните атоми към молибдена, което показва тяхната висока степен на ковалентност – $Mo^{17}-O^{14}$ и $Mo^{17}-O^{23}$ с порядък съответно 0.720 и 0.826. Силно донорно-акцепторно взаимодействие се наблюдава и между несвързващите донорни орбитали на O^{14} , O^{23} и антисвързващите орбитали, принадлежащи на срещуположни връзки – $\sigma^*(Mo^{17}-O^{34})$; $\sigma^*(Mo^{17}-O^{35})$. Тези взаимодействия водят до загуба на заселеност на запълнените орбитали (1.784e; 1.684e) и пренос на електронна плътност към антисвързващите орбитали (0.404e; 0.180e), което води до стабилизация от 39.95 kcal/mol и 44.41 kcal/mol, с което се обяснява високият порядък на връзките $Mo^{17}-O^{34}$ и $Mo^{17}-O^{35}$ (2.557; 2.531). С висока стойност на $E(2)$ (53.39 kcal/mol) се характеризира взаимодействието на несвързващата донорна орбитала от N^2 с акцепторната LP^* орбитали при молибдена, което води до загуба на електронна плътност от запълнената орбитала (1.653e) и пренос на електронна плътност към антисвързващата орбитала (0.237e) на молибдена. Следователно връзката $Mo^{17}-N^2$ се образува чрез пренос на електронна плътност. За разлика от нея връзката между $Mo^{17}-N^{18}$ е образувана чрез припокриване на хибридни атомни орбитали ($sp^{0.54}d^{1.67}(Mo^{17}) + sp^{2.98}(N^{18})$), с участието на Mo^{17} (17.51 %) и N^{18} (82.49 %). Електронната двойка – $LP(1) N^2$ се спряга с антисвързващата орбитала на срещуположната връзка $\sigma^* Mo^{17}-N^{18}$ със стабилизираща енергия 24.46 kcal/mol, с което се обяснява по-високият порядък на връзката $Mo^{17}-N^{18}$ в сравнение с порядъка на връзката $Mo^{17}-N^2$ (Таблица 6).

Таблица 7. Атомни заряди по Маликен и порядък на връзките за $[\text{MoO}_2^{2+}(\text{глицилглицин})_2]$.

Атом	Атомни заряди по Маликен	Връзка	Дължина на връзка
C ¹	-0.112	C ¹ -N ²	1.053
N ²	-0.671	C ¹ -C ¹⁵	0.982
N ⁷	-0.477	C ¹⁵ -O ¹⁶	2.088
C ⁹	-0.125	C ¹⁵ -N ⁷	1.392
C ¹²	0.584	N ⁷ -C ⁹	1.085
O ¹³	-0.457	C ⁹ -C ¹²	0.967
O ¹⁴	-0.600	C ¹² -O ¹³	2.134
Mo ¹⁷	1.417	C ¹² -O ¹⁴	1.506
N ¹⁸	-0.660	O ¹⁴ -Mo ¹⁷	0.720
C ¹⁹	-0.147	N ² -Mo ¹⁷	0.671
C ²⁰	0.518	Mo ¹⁷ -N ¹⁸	0.677
C ²¹	-0.131	N ¹⁸ -C ¹⁹	1.066
C ²²	0.566	C ¹⁹ -C ²⁰	0.984
O ²³	-0.599	C ²⁰ -O ²⁴	2.119
O ²⁵	-0.426	C ²⁰ -N ²⁶	1.360
N ²⁶	-0.470	N ²⁶ -C ²¹	1.100
O ³⁴	-0.468	C ²¹ -C ²²	0.952
O ³⁵	-0.471	C ²² -O ²⁵	2.200
		C ²² -O ²³	1.466
		O ²³ -Mo ¹⁷	0.826
		Mo ¹⁷ -O ³⁴	2.557
		Mo ¹⁷ -O ³⁵	2.531

Важна роля при определяне реактивоспособността на една молекула имат стойностите на енергиите на граничните молекулни орбитали. На Фиг. 11 са представени визуализираните НОМО- и LUMO- молекулни орбитали (МО) на комплекса $[\text{MoO}_2^{2+}(\text{глицилглицин})_2]$.



Фигура 11. Електронно разпределение на HOMO и LUMO орбиталите за комплекса $[\text{MoO}_2^{2+}(\text{глицилглицин})_2]$; $\psi_{\text{HOMO}} = 21.1\% \ 2p_x(\text{O}^{25}) + 12.8\% \ 3p_x(\text{O}^{25}) - 9.6\% \ 2p_x(\text{N}^{26}) - 6.0\% \ 3p_x(\text{N}^{26}) + 5.8\% \ 2p_x(\text{O}^{24}) + 3.5\% \ 3p_x(\text{O}^{24})$; $\psi_{\text{LUMO}} = 31.0\% \ 7d_{yz}(\text{Mo}^{17}) + 22.8\% \ 7d_{xz}(\text{Mo}^{17}) - 5.3\% \ 2p_y(\text{O}^{34}) - 4.3\% \ 2p_x(\text{O}^{35}) - 3.5\% \ 2p_y(\text{O}^{35}) - 3.4\% \ 2p_x(\text{O}^{34})$.

От Фиг. 11 се вижда, че HOMO е делокализирана над единия лиганд, като приносът е от p -орбиталите на кислородните и азотните атоми, докато при LUMO приносът е от d -орбиталите на молибдена и свързаните с него чрез двойни връзки кислородни атоми. Стойностите на енергиите на HOMO и LUMO и разликата между тях е съответно:

$$E_{\text{HOMO}} = -648.315 \text{ kJ/mol}$$

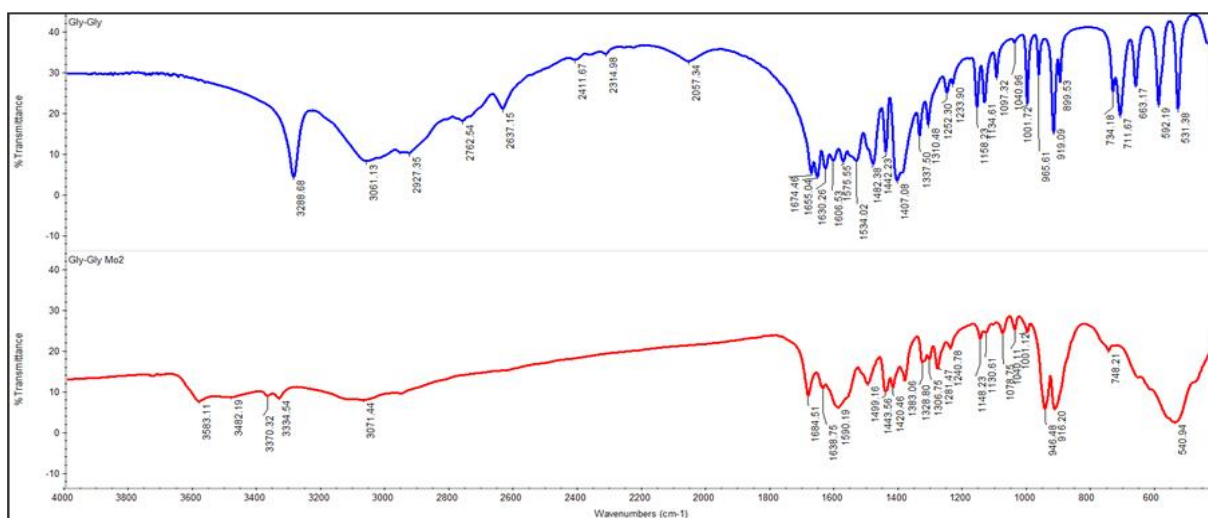
$$E_{\text{LUMO}} = -334.935 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 313.38 \text{ kJ/mol}$$

Способността на молекулата за отдаване на електрон се характеризира от енергията на HOMO, докато енергията на LUMO характеризира способността на молекулата да приема електрон. Разликата между енергиите на двете орбитали ($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$) е мярка за окислително-редукционния потенциал на съединението. Наблюдаваната разлика от 313.38 kJ/mol служи за оценка на редокси-потенциала на молибденовия комплекс. Много полезна може да бъде предварителната информация за окислително-редукционните свойства на едно вещество. Така по-ниската HOMO енергия и отрицателната стойност на LUMO енергията показва, че съединението има свойства на редуктор. Стойностите на общата твърдост ($\eta = \Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}/2$) и общата мекост ($1/\eta$) са индикация за поляризуемостта и реактивността на дадено съединение. Изчисленията показват, че стойностите от 156,69 и 0,0064 kJ/mol характеризират η и S , съответно в случая на $[\text{MoO}_2^{2+}(\text{глицилглицин})_2]$. Следователно комплексът на диоксомолибден(VI) с глицилглицин бе обозначен като силно поляризуемо и реактивно съединение.

Стойностите на електроотрицателността ($\chi = -(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2$), химическият потенциал ($\mu = -\chi$) и индекса на електрофилността ($\omega = \mu^2/2\eta$) са съответно 491.63, -491.63 и 771.25 kJ/mol.

Експериментално получените спектри за глицилглицина и за неговия комплекс с молибденилните йони – $[\text{MoO}_2^{2+}(\text{глицилглицин})_2]$ са показани на Фигура 12.



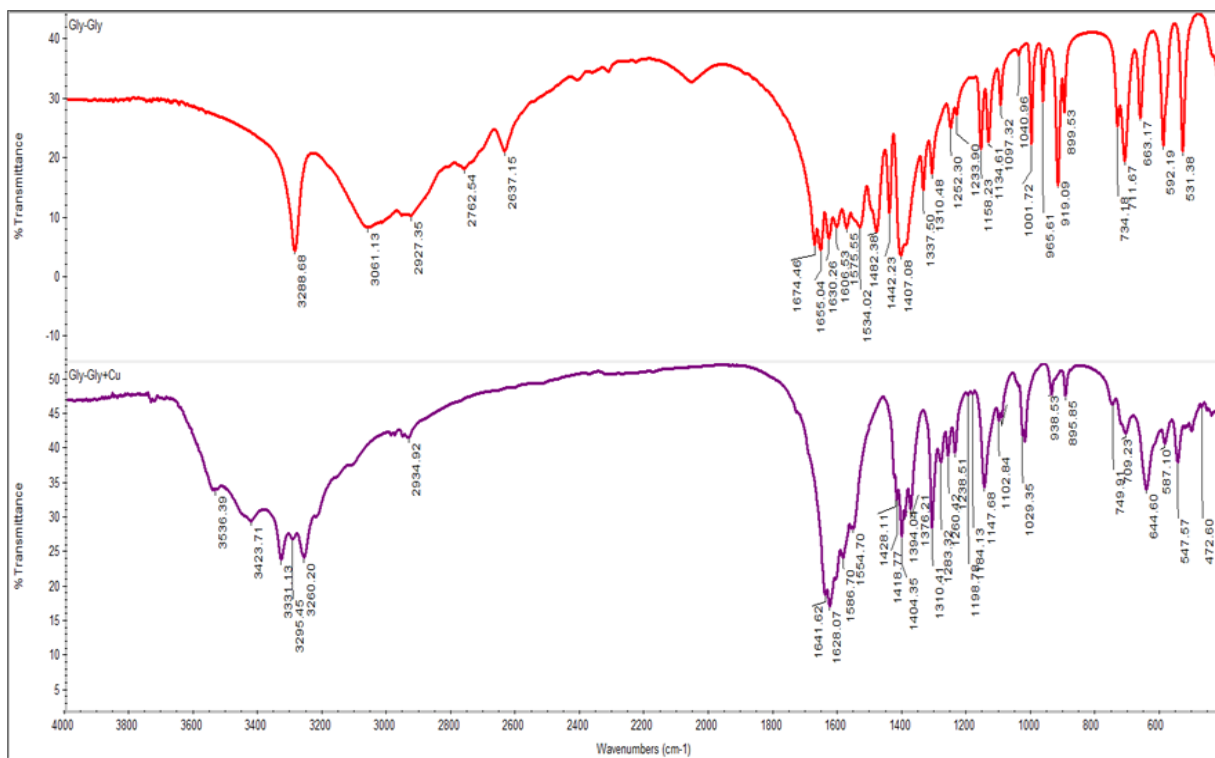
Фигура 12. Експериментален ИЧ спектър на свободния глицилглицин (горе) и на неговия комплекс с молибденилните йони, $[\text{MoO}_2^{2+}(\text{глицилглицин})_2]$ (долу).

Установена е добра корелация между теоретично изчислените и експериментално получени стойности за асиметричните и симетрични валентни трептения за карбоксилната група. За глицилглицина тези стойности са следните: $\nu_{\text{assym}(\text{COO}^-)}^{\text{exp.}} = 1606 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{assym}(\text{COO}^-)}^{\text{calc.}} = 1672 \text{ cm}^{-1}$); $\nu_{\text{sym}(\text{COO}^-)}^{\text{exp.}} = 1407 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{sym}(\text{COO}^-)}^{\text{calc.}} = 1432 \text{ cm}^{-1}$). Стойностите, които се съобщават в литературата са: $\nu_{\text{assym}(\text{COO}^-)}^{\text{exp.}} = 1605 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{\text{sym}(\text{COO}^-)}^{\text{exp.}} = 1410 \text{ cm}^{-1}$. При молибденовия комплекс се наблюдава отместване на валентните честоти за тези групи: $\nu_{\text{assym}(\text{COO}^-)}^{\text{exp.}} = 1638 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{assym}(\text{COO}^-)}^{\text{calc.}} = 1648 \text{ cm}^{-1}$); $\nu_{\text{sym}(\text{COO}^-)}^{\text{exp.}} = 1420 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{sym}(\text{COO}^-)}^{\text{calc.}} = 1411 \text{ cm}^{-1}$). Ивиците, съответстващи на валентните трептения на NH-групата при глицилглицина са следните: $\nu_{\text{NH}}^{\text{exp.}} = 3288 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{NH}}^{\text{calc.}} = 3114 \text{ cm}^{-1}$), като експерименталната стойност съобщена в литературата е 3285 cm^{-1} . Валентните трептения при комплекса $[\text{MoO}_2^{2+}(\text{глицилглицин})_2]$, се отместват при $\nu_{\text{NH}}^{\text{exp.}} = 3334 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{NH}}^{\text{calc.}} = 3155 \text{ cm}^{-1}$). Деформационните трептения за NH_3^+ групата са: $\delta_{(\text{NH}_3^+)}^{\text{exp.}} = 1482 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{(\text{NH}_3^+)}^{\text{calc.}} = 1497 \text{ cm}^{-1}$), а след комплексобразуване се

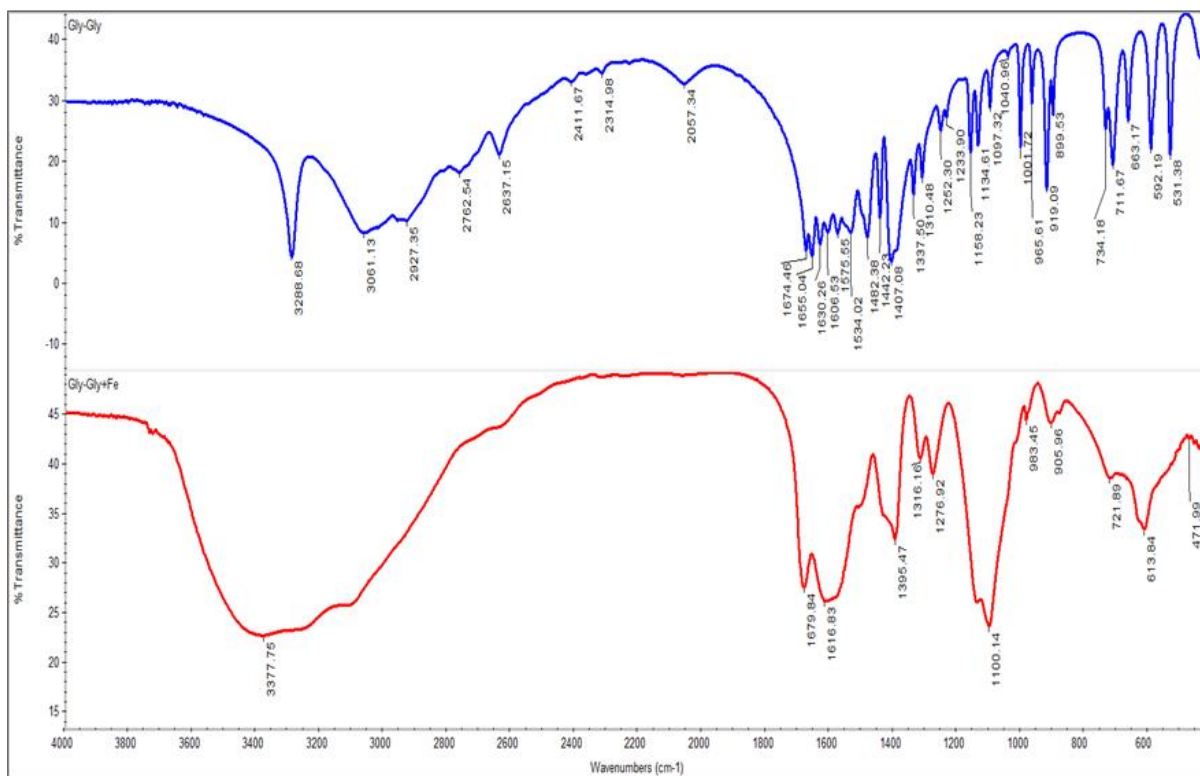
отместват до $\delta_{(\dot{N}H_3)}^{exp.} = 1499 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{(\dot{N}H_3)}^{calc.} = 1504 \text{ cm}^{-1}$). Експериментално получената абсорбционна ивица за $\nu_{sym(\dot{N}H_3)}^{exp.}$ при 2637 cm^{-1} , не се наблюдава при синтезирания комплекс. Валентните трептения $\nu_{assym(\dot{N}H_3)}^{exp.}$ при 3061 cm^{-1} , след комплексообразуване се отмества при 3071 cm^{-1} . Значително отместване се наблюдава и при пептидната група: за глицилглицина експерименталните и изчислени стойности са съответно: за Амид I $\delta^{exp.} = 1674 \text{ cm}^{-1}$, ($\delta(\overset{-C-N}{\parallel} \underset{O}{\parallel} H)^{calc.} = 1672 \text{ cm}^{-1}$), докато при синтезирания комплекс тези стойности са: 1684 cm^{-1} ($\delta(\overset{-C-N}{\parallel} \underset{O}{\parallel} H)^{calc.} = 1759 \text{ cm}^{-1}$). За Амид II ивицата при 1575 cm^{-1} , след комплексообразуване не се наблюдава.

Инфрочервеният спектър на комплекса показва наличието на следните абсорбционни ивици: $\nu_{assym(Mo=O);(MoO_2)}^{exp.} = 946 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{assym(Mo=O);(MoO_2)}^{calc.} = 972 \text{ cm}^{-1}$); $\nu_{sym(Mo=O);(MoO_2)}^{exp.} = 916 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{sym(Mo=O);(MoO_2)}^{exp.} = 802 \text{ cm}^{-1}$). Съгласно литературните данни наличието на абсорбционно поглъщане в интервала $820 - 990 \text{ cm}^{-1}$ показва наличието на *cis*- MoO_2^{2+} . Това е указание за образуване на *cis*-диоксо-молибденов бидентатен комплекс, при който *d*-орбиталите се използват в най-голяма степен за образуване на химични връзки. Например асиметричните и симетрични валентни трептения за подобен молибденов комплекс са съответно: $\nu_{assym(Mo=O);(MoO_2)}^{exp.} = 926 - 938 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{sym(Mo=O);(MoO_2)}^{exp.} = 809 - 901 \text{ cm}^{-1}$. Експериментално получената и изчислена стойност за валентните трептения на връзката Mo-N са: $\nu_{(Mo-N)}^{exp.} = 540 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{(Mo-N)}^{calc.} = 536 \text{ cm}^{-1}$. Наблюдаваната слабо интензивна ивица при $\nu^{exp.} = 748 \text{ cm}^{-1}$ можем да отнесем за връзки с образуване на кислородни мостове Mo-O-Mo.

Освен представеният ИЧ- спектър на глицилглицин и неговия комплекс с молибденилния катион са направени сравнителни характеристики с ИЧ- спектри на комплекси на глицилглицин с Cu^{2+} и Fe^{2+} - йони, представени на Фиг. 13 и 14. Както се вижда от спектрите при комплексите на глицилглицина не се наблюдава отместване на ивиците за връзката Амид I и Амид II, което показва, че пептидната връзка не участва в процеса на комплексообразуване.



Фигура 13. ИЧ- спектър на комплекса на глицилглицин с Cu^{2+} (долу) сравнен с този на свободния глицилглицин (горе).



Фигура 14. ИЧ- спектър на комплекса на глицилглицин с Fe^{2+} (долу), сравнен с този на свободния глицилглицин (горе).

Всички получени и охарактеризирани комплекси на глицилглицин с йоните MoO_2^{2+} , VO^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} и Co^{2+} са изследвани за каталитичната им активност в реакция на окисление на циклохексен с *трет*-бутилхидропероксид. Експерименталните резултати от активността на комплексите са представени в Таблица 8.

Таблица 8. Окисление на циклохексен с *трет*-бутилхидропероксид в присъствие на комплекси на глицилглицин.

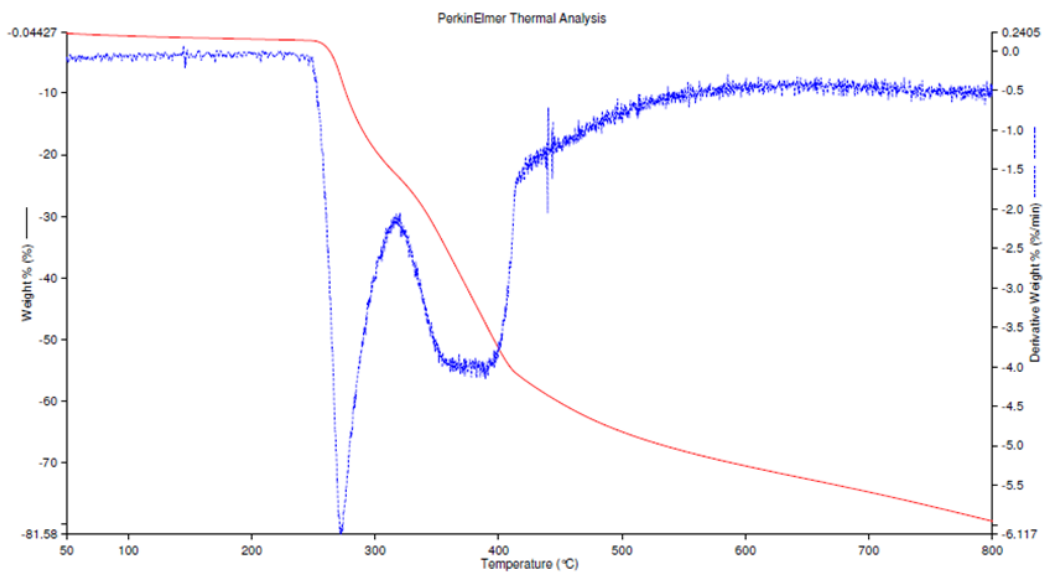
№	Комплекс	Циклохексенов	2-циклохексен-	2-циклохексен-
		оксид, %	1-ол, %	1-он, %
1	(Глицилглицин) ₂ - MoO_2^{2+}	31,2	1,4	1,9
2	(Глицилглицин) ₂ - VO^{2+}	26,4	2,5	2,1
3	(Глицилглицин) ₂ - Cu^{2+}	3,9	6,0	< 1
4	(Глицилглицин) ₂ - Fe^{2+}	< 1	5,9	1,7
5	(Глицилглицин) ₂ - Co^{2+}	< 1	5,5	1,2

Условия на реакцията: $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$; $C_{\text{оме}} = 1 \times 10^{-3}\text{ mmol/l}$; $C_{\text{хп}} = 0.2\text{ M}$; $C_{\text{о циклохексен}} = 2.0\text{ M/l}$. Продължителност – 90 мин, разтворител – толуен, общ обем - 5 ml.

Както се вижда от Таблица 8, най-високи добиви на циклохексенов оксид се получават с молибденилния (31,2 %) и ванадилния (26,4 %) комплекси. Добивите на страничните им продукти 2-циклохексен-1-ол са в границите 1,4-2,5 %, а за 2-циклохексен-1-он - е приблизително 2 %. Тези резултати показват, че реакцията протича селективно по отношение на циклохексеновия оксид. При изследване активността на Cu^{2+} , Fe^{2+} - и Co^{2+} - комплексите се вижда, че те са селективни по отношение реакцията хидроксилиране на циклохексен. Добивът на 2-циклохексен-1-ол е в границите на 5,5 - 6,0 %. Тези резултати съответстват на литературните данни, в които се отчита, че металите, които са склонни към хомолитично разпадане на хидропероксидите, не са подходящи каталитични системи за епоксидиране на алкени.

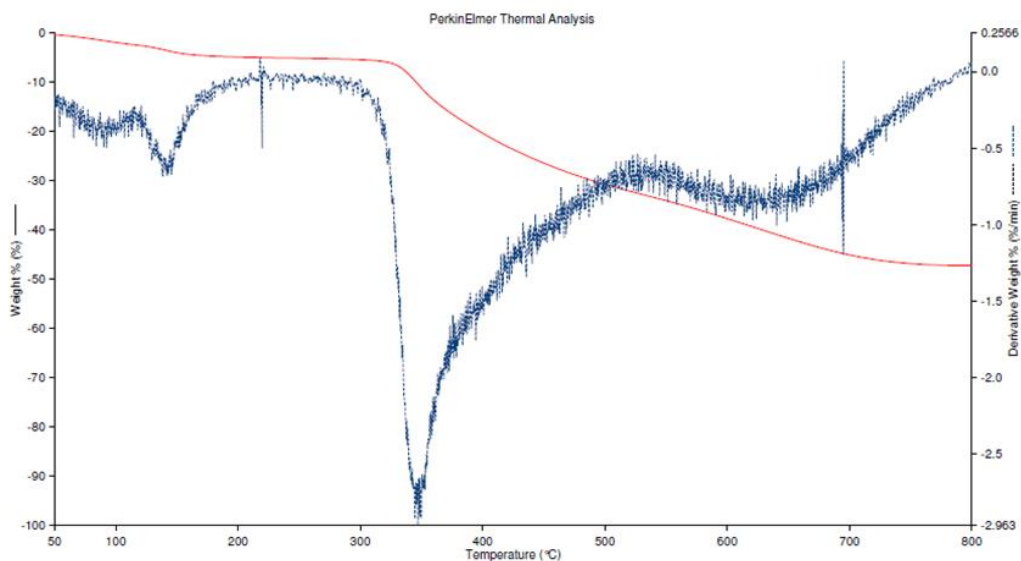
Изследвана е и термичната стабилност на комплекси на глицилглицин.

На Фигури 15 и 16 са представени термогравиметричните и диференциално термогравиметричните криви на глицилглицин и на комплекса му с MoO_2^{2+} . Термогравиметричните криви на останалите комплекси на глицилглицин с йони на преходни метали - Fe^{2+} , Cu^{2+} и VO^{2+} са представени в Приложение 3 на дисертационната работа.



Фигура 15. Термогравиметрична и диференциално-термогравиметрична криви на глицилглицин.

От термогравиметричния анализ на дипептида глицилглицин се вижда, че молекулата му се разлага на два етапа (Фиг. 15). Първият минимум на първата производна на термогравиметричен анализ е при 275 °C, а вторият – при 370 °C (синя линия). Кривата, изразяваща намаляването на масата на пробата с увеличаване на температурата е обозначена с червено.



Фигура 16. Термогравиметрична и диференциално-термогравиметрична криви на комплекса на глицилглицин с MoO_4^{2-} .

Данните от термогравиметричния анализ за комплекса на глицилглицин с MoO_2^{2+} (Фиг. 16), показват че той е стабилен до около 330 °C. Слабото намаляване на теглото на пробата при около 120 °C (виж червената линия) може да се отнесе до отделяне на включени молекули разтворител (в случая вода) в пробата от комплекса. Тези данни показват, че в условията на проведените експерименти за окисление на циклохексен с *трет*-бутилхидропероксид, използваният като катализатор MoO_2^{2+} комплекс на глицилглицин не се разлага термично.

II. 3. Теоретично и експериментално изследване на структурата и каталитичната активност на комплекси на лизин и метионин

В настоящия дисертационен труд бяха изследвани комплексите на аминокиселините DL-лизин и L-метионин с йоните на някои преходни метали и беше определена каталитичната им активност в реакция на окисление на циклохексен с *трет*-бутилхидропероксид при 80 °C. (Vassilev, et al., 2013) Измежду изследваните комплекси най-добра активност показаха тези на Mo(VI) и V(IV) в сравнение с комплексите на Ni(II), Mn(II), Zn(II), Co(II), Cu(II), Cr(III), Fe(II) и W(VI). Поради това, молибденилните комплекси бяха изследвани и квантово-химично с прилагане на полуемпирични методи.

Всички пресмятания на изследваните комплекси на аминокиселините лизин и метионин бяха извършени с помощта на полуемпиричния квантово-химичен метод ZINDO/1 от програмния пакет HyperChem 5.1 (HyperChem for Windows, Release 5.1), използвайки стандартната параметризация както за атома на молибдена, така и за всички останали. Структурите на комплексите бяха предварително оптимизирани с метода Молекулна механика (MM2) от същия програмен пакет.

Квантово-химичните изчисления са извършени при вариране на всички дължини на химичните връзки, на валентните и торзионни ъгли, с прилагане на оптимизационния алгоритъм на Fletcher-Reeves. Молекулите със затворена обвивка обикновено се изчисляват в приближението на метода на Hartree-Fock (ОХФ, RHF-Restricted Hartree-Fock), известен също като спин-ограничителния метод на Хартри-Фок. Съответно за молекулите с отворена обвивка се прилага спиново неограничения метод на Хартри-Фок (UHF-Unrestricted Hartree-Fock).

В Таблица 9 са обобщени вибрационните честоти, които бяха регистрирани в ИЧ спектрите на аминокиселините лизин и метионин и техните комплекси с MoO_2^{2+} и VO^{2+} катиони, като е дадено отнасянето им за съответните молекулни трептения.

Таблица 9. ИЧ -ФТ данни за аминокиселините лизин и метионин и техните комплекси с MoO_2^{2+} и VO^{2+} катиони (cm^{-1}).

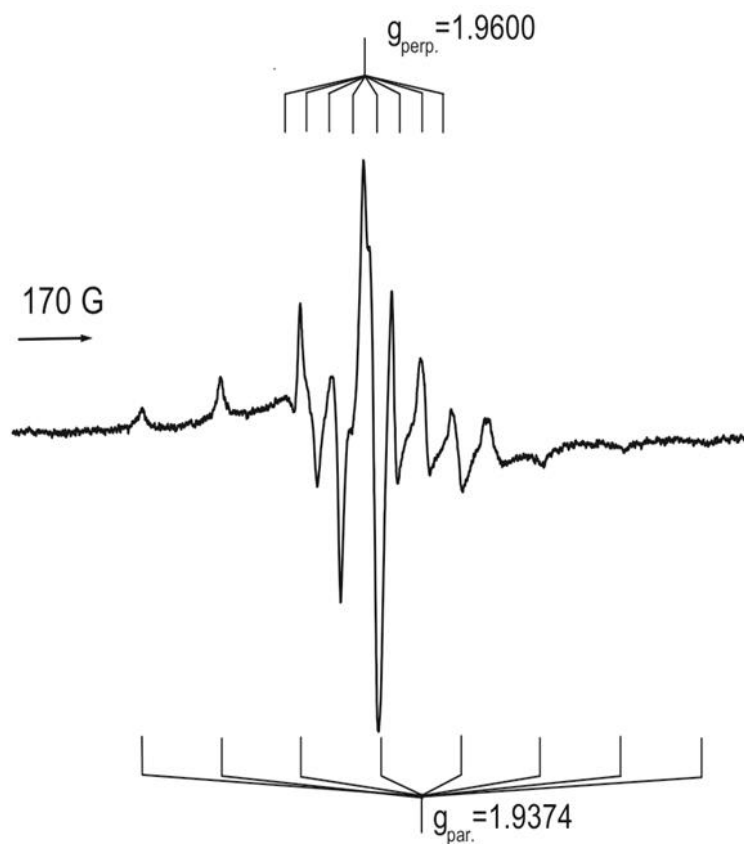
Функционална група	Лизин	$\text{VO}(\alpha\text{-aa})_2$	$\text{MoO}_2(\alpha\text{-aa})_2$
$\nu(\text{NH}_3^+)$	3585	3530	3520
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1620	1560	1600
$\delta(\text{NH})$	1490	1480	1495
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1410	1400	1390
$\nu(\text{V=O})$		875,780	
$\nu(\text{Mo=O})$			920
$\nu(\text{Mo-O-Mo})$			790
Функционална група	Метионин	$\text{VO}(\alpha\text{-aa})_2$	$\text{MoO}_2(\alpha\text{-aa})_2$
$\nu(\text{NH}_3^+)$	3420	3440	3196
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1590	1620	1619
$\delta(\text{NH})$	1500	1500	1497
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1410	1440	
$\nu(\text{V=O})$		980	
$\nu(\text{V-O-V})$		840	
$\nu(\text{Mo=O})$			910
$\nu(\text{Mo-O-Mo})$			750

$(\alpha\text{-aa})_2$ - аминокиселина

В резултат на комплексообразуването се наблюдава отместване на ивицата за валентните колебания на NH_3^+ групата при 3585 cm^{-1} до 3530 cm^{-1} за ванадилния и 3520 cm^{-1} за молибденилния комплекс. Ивицата при 1620 cm^{-1} , характерна за валентните асиметрични колебания на карбоксилатния анион, също се отмества след комплексообразуване и се наблюдава при 1560 cm^{-1} и 1600 cm^{-1} , съответно за ванадилния и молибденилния комплекс. Образуването на комплекс между лизин и ванадилния йон води до поява на нови ивици при 875 cm^{-1} и 780 cm^{-1} , характерни за V=O връзка. Нови абсорбционни ивици също са наблюдавани за комплекса на Mo : при 920 cm^{-1} , типични за валентните трептения на връзката Mo=O , както и при 790 cm^{-1} , характерни за асиметричните колебания на връзките Mo-O-Mo . Подобни промени се наблюдават при амониевата група и карбоксилатния анион, както и появата на нови ивици, характерни за V=O и Mo=O групи за комплексите на ванадилния и молибденовите йони с аминокиселината метионин (Таблица 9).

За потвърждаване на вида на донорния атом на аминокиселината (O- или N-), който се координира към VO^{2+} - йона са проведени и измервания с метода на ЕПР. Съществува връзка между изотропните ЕПР параметри на комплекса и вида на координираните донорни атоми. Регистрираният от нас ЕПР спектър за ванадилния комплекс на лизин е представен на Фиг. 17, а определените от него ЕПР параметри (A_{iso} и g_{iso} , както и съответните им анизотропни стойности $A_{||}$, A_{\perp} и $g_{||}$, g_{\perp}) са поместени в Таблица 10.

ЕПР спектърът показва, че комплексът има аксиална симетрия. Поради ядрения спин на ядрото на ванадия, който е със стойност $7/2$, следва да се очаква свръхфино разцепване на ЕПР сигнала на 8 линии ($2 \times 7/2 + 1$). При по-ниска симетрия в ЕПР спектъра може да се очакват 24 свръхфини линии (по 8 във всяко направление x, y, z). В нашия случай се регистрират отчетливо единадесет от очакваните 16 линии за аксиална симетрия (8 в паралелно и 8 в перпендикулярно направление). Суперсвръхфино разцепване от ядрения спин на ядрата на ^{14}N ($I= 1$) не се наблюдава. Вероятна причина за това е или слабо орбитално взаимодействие или голямата ширина на ЕПР сигнала, който е регистриран при стайна температура (Фигура 17).



Фигура 17. ЕПР спектър на комплекса на лизин- VO^{2+} .

Таблица 10. ЕПР Параметри на комплекса на лизин с VO^{2+} йони.

ЕПР параметри	g_{\parallel}	g_{\perp}	g_{iso}	A_{\parallel}	A_{\perp}	A_{iso}
	1.9374	1.9600	1.9437	186	51	118

Теоретичното изследване на комплексите на Mo(VI) с аминокиселините метионин и лизин е свързано с тяхната геометрична оптимизация и изчисляване на електронната им структура. Всички те са проведени с полуемпиричния метод ZINDO/1 от програмния пакет HyperChem 5.1, използвайки стандартната параметризация за атома на молибдена.

Резултатите от изчисленията за някои дължини на връзки в координационните съединения са представени в Таблица 11.

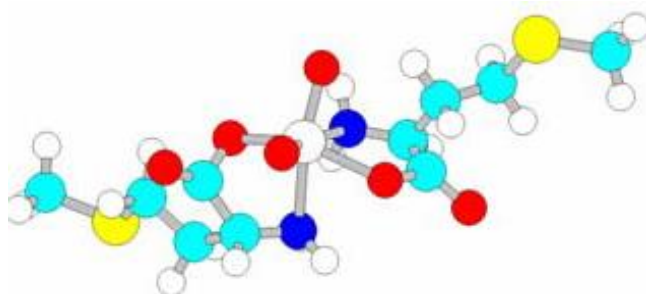
Таблица 11. Изчислени дължини на връзките (Å) метал-лиганд на координационни съединения на Mo(VI) с на аминокиселините метионин и лизин.

Компоненти	Mo=O	Mo-N _{trans}	Mo-N _{cis}	Mo-O _{trans}	Mo-O _{cis}
MoO ₂ (Lys) ₂	1.775 1.750	2.365	2.310	2.158	2.125
MoO ₂ (Met) ₂	1.769 1.751	2.364	2.310	2.166	2.124

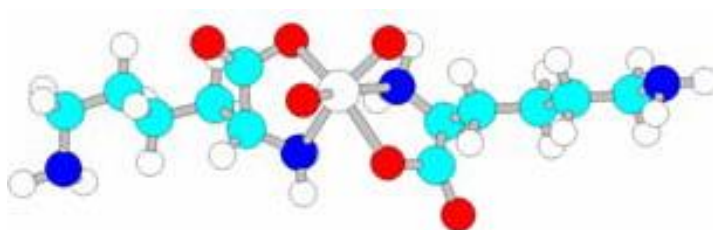
Анализът на заселеностите на атомните орбитали на молибдена води до електронна конфигурация на валентния електронен слой $4d^{3.85}5s^{0.422}5p^{1.15}$, което посочва за пренос на електронна плътност от молекулите на лигандите към свободните орбитали на молибдена (Таблица 12). Резултати от изчисленията на електронната структура на комплексите на молибдена с аминокиселините лизин и метионин са представени в Таблица 13.

Във всички координационни съединения НОМО орбиталата е съставена от атомните орбитали на лигандите. За разлика от нея, LUMO-орбиталата на всички комплексни съединения е съставена предимно от АО на молибдена (металният йон) и частично от p_y -АО на свързаните с него кислороден и азотен атоми на съответната аминокиселина. Преобладаващият характер на LUMO-орбиталата във всички съединения с MoO_2^{2+} е 5s- и значително по-малко 5p- и 4d-, както може да се види от съответните Таблици 12 и 13. За разлика от това, следващите свободни орбитали притежават изцяло 4d-характер.

Оптимизираните структури на бидентатните комплекси на метионин и лизин с MoO_2^{2+} с полуемпиричния метод ZINDO/1 са представени на Фигури 18 и 19.

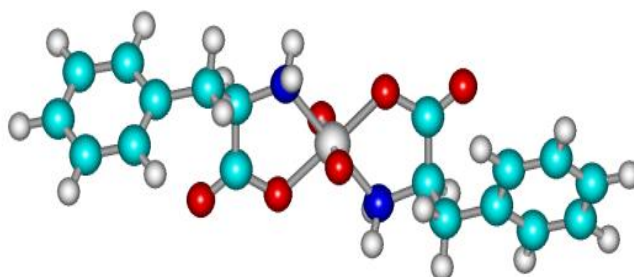


Фигура 18. Оптимизирана стереоструктура на комплекса MoO_2^{2+} -(Метионин)₂, /полуемпиричен метод/ ZINDO/1, Цветови код: Мо-бял център, О-червен, N-тъмно син, С-светло син, S-жълт, Н-бял цвят.



Фигура 19. Оптимизирана стереоструктура на комплекса MoO_2^{2+} -(Лизин)₂, /полуемпиричен метод/ ZINDO/1, Цветови код: Мо-бял център, О-червен, N-тъмно син, С-светло син, Н-бял цвят.

Подобен подход е приложен и за аминокиселината фенилаланин.



Фигура 20. Оптимизирана стереоструктура на комплекса на MoO_2^{2+} -(фенилаланин)₂, Цветови код: Мо-бял център, О-червен, N-тъмно син, С-светло син, Н-бял цвят.

Таблица 12. Заселености на АО на молибдена в изследваните комплекси.

Съединение	5s	5p _x	5p _y	5p _z	4d _z ²	4d _{xz}	4d _{yz}	4d _x ² -y ²	4d _{xy}
MoO ₂ ²⁺ (Lys) ₂	0.422	0.342	0.375	0.433	0.887	0.772	0.733	0.750	0.714
MoO ₂ ²⁺ (Met) ₂	0.422	0.368	0.422	0.361	0.757	0.761	0.798	0.841	0.698

Таблица 13. Резултати от изчисленията на електронната структура на комплексите на молибдена с аминокиселините лизин и метионин.

Съединение	q _{Mo}	q _{Ntrans}	q _{Ncis}	q _{Otrans}	q _{Ocis}	E _{НОМО} (eV)	E _{LUMO} (eV)	ΔE(НОМО- LUMO) (eV)
MoO ₂ ²⁺ (Lys) ₂	0.568	-0.213	-0.208	-0.438	-0.420	-6.690	3.520	10.210
MoO ₂ ²⁺ (Met) ₂	0.567	-0.209	-0.210	-0.453	-0.417	-6.939	3.384	10.323

q_{Mo}- заряди на атоми (Mo)

ΔE(НОМО-LUMO) (eV) -енергетична разлика между орбитали, (eV)

На Фиг. 20 е представена оптимизираната бидентатната структура на комплекса на аминокиселината фенилаланин с MoO₂²⁺ (**Trifonova, et al., 2013**), изчислена с полуемпиричния квантово-химичен метод ZINDO/1 (Hyperchem, 5.1).

Получени са конформери на комплекси на фенилаланин с йони на преходни метали с програмен алгоритъм. Резултатите показват, че металните комплекси (MoO₂²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺ и VO²⁺) с аминокиселината фенилаланин могат да имат различни конформери (генерирани са 30 конформера), но потенциално активни са само някои от тях (**Trifonova, et al., 2013**). Изборът на активни конформери е осъществен чрез молекулни параметри, за които е установено, че са свързани с химически взаимодействия (Ван дер Ваалсови сили) и някои стерични разстояния, (Å), представени в Приложение 2 на дисертационната работа.

Проведени са експерименти за оценка на каталитичната активност на молибденилните и ванадилните комплекси на аминокиселините лизин и метионин в реакция на окисление на циклохексен с ТБХП и сравнени с тази на други комплекси с йони на преходни метали със същите аминокиселини. Данните са обобщени в Таблицы 14 и 15, съответно за комплексите на метионин и лизин.

Високи добиви на циклохексенов оксид се получават при използване на молибденови комплекси: 41,5 % с лизин и 36,2 % с метионин (Таблицы 14 и 15). По-ниски

добиви са получени при използване на ванадиеви комплекси на лизин и метионин, съответно 21,5 % и 29,1 %. Получените резултати корелират с литературните данни в (Jørgensen, 1989; Sheldon, 1980), които съобщават, че метали с нисък окислителен потенциал и висока Люисова киселинност са ефективни катализатори за окисление на алкени.

Изключения в това отношение са волфрамовите комплекси на лизина и метионина, с което добивите на циклохексеновия оксид са съответно 10,3 % и 1,1 %. За останалата част от комплексите, относително висок добив на циклохексенов оксид се получава при използване на меден комплекс на метионин: 11,4 %. В реакциите на всички други комплекси продуктът получава в най-голямо количество при окисляването на алилов циклохексен е 2-циклохексен-1-ол. Добивът на това съединение е най-висок при използване на комплекси на ванадилни, волфрамови и железни йони с лизин, както и метионин-железни комплекси. Тяхната активност е между 10,7 % и 12,4 %.

Таблица 14. Окисление на циклохексен с *трет*-бутилхидропероксид в присъствието на метални комплекси с аминокиселината метионин.

№	Комплекс	Циклохексенов оксид, %	2-циклохексен-1-ол, %	2-циклохексен-1-он, %
1	MoO ₂ (Met) ₂	36.2	3.8	4.5
2	VO (Met) ₂	29.1	4.4	7.8
3	Ni (Met) ₂	2.6	3.0	<1
4	Co(Met) ₂	3.3	6.7	2.7
5	WO ₂ (Met) ₂	1.1	4.2	1.4
6	Cr(Met) ₂	7.6	<1	<1
7	Cu(Met) ₂	11.4	4.1	3.2
8	Fe(Met) ₂	1.4	10.7	6.5
9	Mn(Met) ₂	3.7	3.7	2.9
10	Zn(Met) ₂	<1	1.7	<1

Условия на реакцията: T= 80 °C; C_{оМе} = 1×10⁻³ mmol/l; C_{хп} = 0.2 M; C_{о циклохексен} = 2.0 M/l. Продължителност – 90 мин, разтворител – толуен, общ обем - 5 ml.

Таблица 15. Окисление на циклохексен с *трет*-бутилхидропероксид в присъствието на метални комплекси с аминокиселината лизин.

№	Комплекс	Циклохексенов оксид, %	2-циклохексен-1-ол, %	2-циклохексен-1-он, %
1	MoO ₂ ²⁺ (Lys) ₂	41.5	6.3	1.7
2	VO (Lys) ₂	21.5	12.4	10.4
3	Ni (Lys) ₂	<1	7.8	5.2
4	Co(Lys) ₂	<1	6.2	10.8
5	WO ₂ (Lys) ₂	10.3	12.4	14.8
6	Cr(Lys) ₂	3.8	4.9	1.4
7	Cu(Lys) ₂	<1	8.4	3.9
8	Fe(Lys) ₂	<1	10.2	3.8
9	Mn(Lys) ₂	1.4	3.2	4.9
10	Zn(Lys) ₂	<1	4.6	8.6

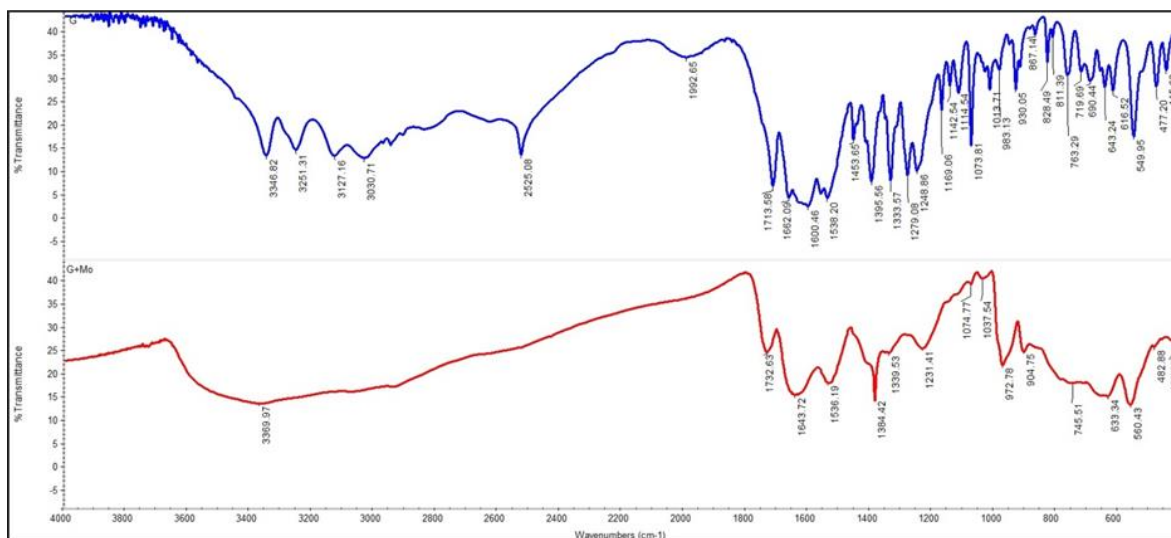
Условия на реакцията: T= 80 °C; C_{оМе} = 1×10⁻³ mmol/l; C_{хп} = 0.2 М; C_{о циклохексен} = 2.0 М/l. Продължителност – 90 мин, разтворител – толуен, общ обем - 5 ml.

II. 4. Теоретично и експериментално изследване на структурата и каталитичната активност на комплекси на глутатион

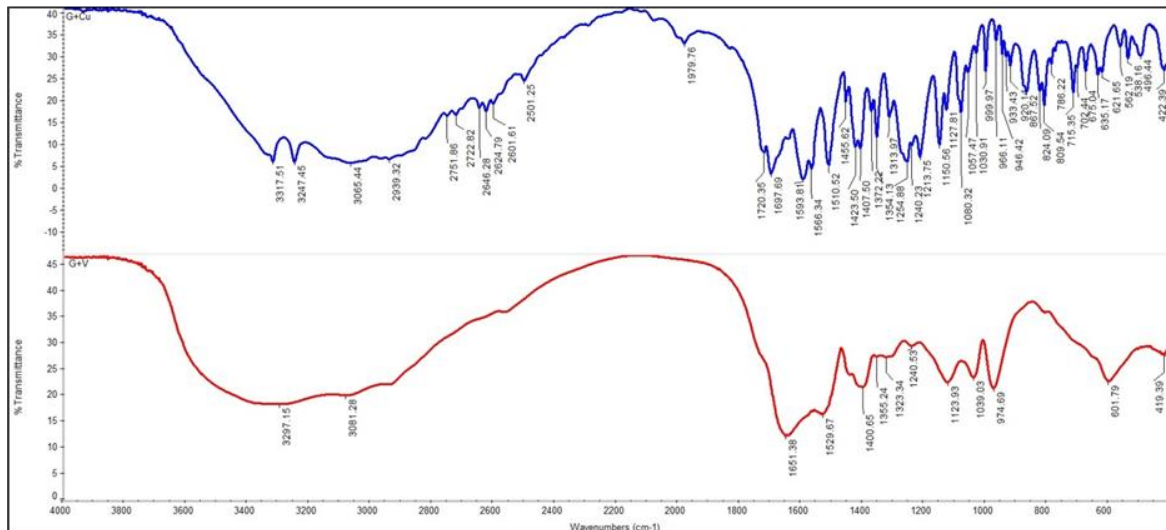
В биологичните окислителни процеси активно участие вземат металните йони, особено тези, които при съответните условия са способни да преминават в различни степени на окисление. Комплексът GSH с Mo(VI) е получен във водно-кисели разтвори при рН около 2,5. При разтваряне на Na₂MoO₄·2H₂O във воден разтвор се получава Mo(VI) аниони както и полимерните аниони Mo₇O₂₄⁶⁻ и Mo₈O₂₆⁴⁻, които в кисели разтвори деполимеризират с получаване на молибденилен катион MoO₂²⁺. Ето защо комплексът на глутатион с молибденилен катион е получен при рН ~ 2,5. Всички останали комплекси на глутатион с: V(IV), Cu(II) и Fe(II), са получени във водно-алкохолен разтвор. Освен чрез аналитично определяне на концентрациите на металните йони, за доказване на комплексите е използвана и ИЧ-спектроскопия.

На Фиг. 21 са представени ИЧ-ФТ спектри на глутатиона и неговия комплекс с MoO₂²⁺. Характеристичните вибрационни честоти на глутатион за ν(NH₂) при 3348 и 3251 cm⁻¹, след комплексообразуване не се наблюдават. Същото се отнася и за линиите характерни за NH₃⁺ при 3120 cm⁻¹ и за SH – при 2524 cm⁻¹. Ивицата при 1714 cm⁻¹, характерна за вибрациите на -C=O връзката от карбоксилната група се отмества до 1732 cm⁻¹ в резултат на получаването на комплекса. Подобно отместване се наблюдава и за

ивците при 1598 cm^{-1} и 1395 cm^{-1} , характерни съответно за ν_{as} и ν_{s} на карбоксилатния анион, които след комплексообразуване се регистрират съответно при 1639 cm^{-1} и 1412 cm^{-1} . От друга страна, характеристичните честоти при 905 и 948 cm^{-1} свидетелстват, че в комплекса се включва *цис*-молибденилен катион $\text{Mo}=\text{O}$.



Фигура 21. ИЧ спектър на глутатион (горе) и на комплекса му с MoO_2^{2+} (долу).

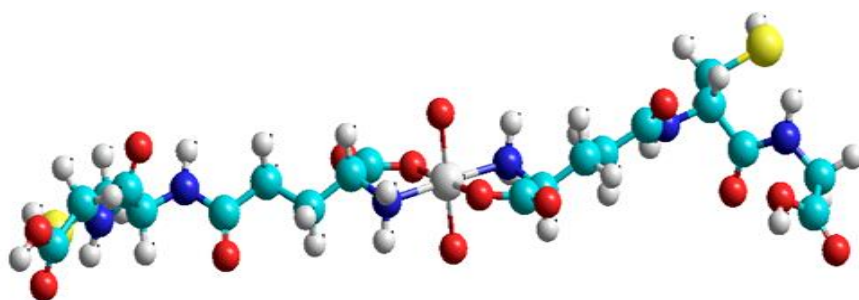


Фигура 22. ИЧ-ФТ спектър на комплекси на глутатион с (горе) Cu^{2+} и (долу) VO^{2+} .

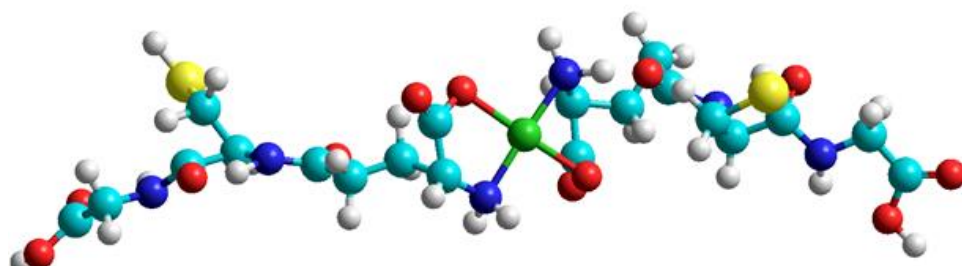
На Фиг. 22 са представени ИЧ-ФТ спектри на комплексите между глутатион с медния и ванадилния катион. Съществените промени след комплексообразуване са, че абсорбционната ивица при 2525 cm^{-1} , отнесена за $-\text{SH}$ групата на глутатиона е отместена при 2501 cm^{-1} за комплекса му с Cu^{2+} , а за комплекса с VO^{2+} - не се наблюдава. От

литературата е известно, че абсорбционните ивици, характерна за асиметричните и симетрични валентни колебания на карбоксилатния анион -COO^- са при 1600 cm^{-1} и 1395 cm^{-1} . След комплексообразуване се отместват в спектъра $\nu_{\text{asym}(\text{COO}^-)}^{\text{exp.}}$ при 1566 cm^{-1} и $\nu_{\text{sym}(\text{COO}^-)}^{\text{exp.}}$ при 1372 cm^{-1} за медния комплекс, и съответно при 1529 cm^{-1} и 1355 cm^{-1} за ванадилния комплекс. Спектрите потвърждават информацията, че Cu^{2+} предимно се свързват към -COOH и -SH функционалните групи на глутатиона.

Характеристичните абсорбционни ивици на глутатиона за валентните трептения $\nu(\text{NH}_2)$ са при 3127 cm^{-1} , след комплексообразуване не се наблюдават. Деформационните колебания за NH_2 групата $\delta_{\text{as}(\text{NH}_2)}$ са при 1529 cm^{-1} . След комплексообразуване с ванадилния катион се появяват характеристичните ивици при 974 и 1039 cm^{-1} , които се отнасят за $\nu(\text{V=O})$. Наблюдават се в спектрите на комплексите нови ивици при 419 cm^{-1} за връзката V-N и при 422 cm^{-1} за връзката Cu-N.



Фигура 23. Оптимизирана стереоструктура на бидентатен комплекс на $\text{MoO}_2^{2+}\text{-(GSH)}_2$, изчислен с метода ZINDO/1, Символи: Mo-бял център, O-червен, N- тъмно син, C- светло син, S-жълт, H-бял цвят.



Фигура 24. Оптимизирана стереоструктура на бидентатен комплекс на $\text{Cu}^{2+}\text{-(GSH)}_2$, изчислен с метода ZINDO/1, Символи: Cu-зелен, O-червен, N- тъмно син, C- светло син, S- жълт, H-бял цвят.

На Фигури 23 и 24 са представени резултатите от геометричната оптимизация на изследваните бидентатни комплексни съединения на някои преходни метални йони с глутатион, проведена в среда вакуум и с помощта на полуемпиричния квантово-химичен метод ZINDO/1 от програмния пакет HyperChem 5.1, използвайки стандартната параметризация за атома на молибдена, както и на преходните метални йони.

Таблица 16. Резултати от изчисления на електронна структура на бидентатни комплекси на глутатион с йони на преходни метали с метода ZINDO/1.

Съединение	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	ΔE (HOMO-LUMO) (eV)
Cu(II)-(GSH) ₂	-5.923822	3.125655	9.049477
Fe(II)-(GSH) ₂	-5.949100	4.020375	9.969475
Mo(VI)-(GSH) ₂	-7.070501	3.359977	10.430478
Ni(II)-(GSH) ₂	-6.070546	5.045774	11.116320
Co(II)-(GSH) ₂	-5.612994	5.539864	11.152858

В таблица 16 са посочени енергиите на най-високата заета молекулна орбитала (HOMO) и тази на най-ниската свободна (LUMO). Те се наричат още гранични МО и определят до голяма степен свойствата на молекулната система, като стерично поведение при заместване на лиганди и химичната ѝ реакционна способност. Във всички координационни съединения HOMO орбиталата е съставена от атомните орбитали на лигандите. За разлика от HOMO, LUMO-орбиталата на всички комплексни съединения е съставена предимно от АО на молибдена или преходния метален йон и частично от p_y-АО на свързаните с него кислороден и азотен атоми на глутатиона.

Разликата в енергиите ΔE, (eV) на най-високата заета молекулна орбитала (HOMO) и тази на най-ниската свободна орбитала (LUMO) в изследваните комплекси показват резултати, които варират в стойности от 9.0494 при комплекса на Cu(II)-(GSH)₂ до 11.1528 при комплекса на Co(II)-(GSH)₂, (eV).

Стойностите на валентния ъгъл (Таблица 17) между металния йон с азотните и кислородните атоми от бидентатния лиганд на глутатиона варират от 84.2218 градуса при комплекса на Fe(II)-(GSH)₂ до 88.8964 градуса при комплекса на Cu(II)-(GSH)₂, което показва за влиянието на металния йон в хелатната структура.

Таблица 17. Стойности на валентния ъгъл между металния йон с азотните и кислородните атоми от бидентатния лиганд на глутатиона.

Комплекс	Валентен ъгъл, O-Me-N, градуса	Валентен ъгъл, N-Me-O, градуса
Cu(II)-(GSH) ₂	87.8137	88.8964
Fe(II)-(GSH) ₂	84.2218	85.4442
Ni(II)-(GSH) ₂	88.3475	87.4939
Co(II)-(GSH) ₂	85.0503	85.9383
Mo(VI)-(GSH) ₂	84.7211	84.4849

Със запълването на молекулните орбитали (МО) е свързано и разпределението на заряда в една молекула, т.е. чистите заряди на атомите. Ако на МО χ_j се намират n_j електрона ($n_j = 0, 1$ или 2), то величината $n_j c^2_{\mu j}$ ($c_{\mu j}$ - коефициентът пред АО χ_μ в МО χ_j) е равна (в приближение на нулево диференциално припокриване) на парциалната електронна заселеност на съответната АО. Съгласно това приближение, към което принадлежи и методът ZINDO/1, АО на различните атоми се считат за ортогонални и вследствие на това интегралите на припокриване се приемат за равни на нула. Пълната заселеност на АО се получава чрез сумиране на нейните парциални заселености по всички заети МО, в които тази АО участва. Пълната заселеност на атома в молекулата представлява сумата от заселеностите на всички негови АО.

Анализът на заселеностите на атомните орбитали за комплекса на Mo(VI) води до електронна конфигурация на валентния електронен слой $4d^{3.211}5s^{0.517}5p^{1.007}$. Тя показва, че е налице пренос на електронна плътност от молекулите на лигандите към свободните орбитали на молибдена, като е надценена заселеността на 5s- и 5p-атомните орбитали на молибдена, което е типично за полумпиричните методи.

III. ИЗВОДИ

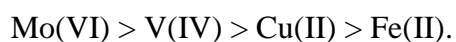
Въз основа на проведените теоретични и експериментални изследвания могат да се направят следните изводи:

1. Приложени са неемпирични квантово-химични (DFT) методи за изследване на молибденилни комплекси с поли(пропилениминов) дендример от второ поколение (D8) и на молибденилни комплекси с дипептида глицилглицин. За дендримерния лиганд е установено, че образуваният тетрамерен комплекс е с геометрия на деформирана тригонална бипирамида, при което молибденовият йон е пет-координиран.

2. За молибденилния комплекс на глицилглицина е установено е, че най-подходящ за образуване на координативна връзка е азотният атом от аминокгрупата, а не този от пептидната връзка. Образуваният комплекс е октаедричен, получен при бидентатно координиране на две молекули дипептид. Теоретичните данни са верифицирани чрез съответствието между изчислените и експериментално регистрираните вибрационни честоти за свободните лиганди и техните комплекси.

3. С помощта на полуемпиричния метод ZINDO/1 е оптимизирана геометрията на серия от комплекси на йоните на преходните метали с аминокиселините лизин, метионин и фенилаланин и с трипептида глутатион. Въз основа на резултатите за оптимизираните им геометрии са предложени вероятните структури за комплексите. Установено е, че глутатионът се свързва с молибденилния катион чрез аминокгрупата и карбоксилната от глутаминовия остатък, а не със сулфхидрилната група от цистеиновия остатък или карбоксилната група от глициновия остатък.

4. Всички теоретично изследвани комплекси са получени и охарактеризирани експериментално с набор от спектрални и аналитични методи (ИЧ, ТГА, ЕПР и елементен анализ). Получените и охарактеризирани комплекси на аминокиселините лизин и метионин, дипептида глицилглицин и модифицираните дендримери с полиетиленгликол са използвани като катализатори в реакцията окисление на циклохексен с *трет*-бутилхидропероксид. Установена е следната зависимост на каталитичната активност на комплексите:



5. Използваните полимерметални катализатори се характеризират със значима селективност, които катализират процеса за преимуществено получаване на

циклохексенов оксид при реакцията на окисление на циклохексен с трет-бутилхидропероксид. С увеличаване на молекулното тегло на полимерния носител е установено, че селективността на комплексите намалява. Причина за това би могло да бъде по-ограничената достъпност на молекулите на окислителя до всички каталитични центрове от метало-катализатора.

IV. НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Получени са и спектрално охарактеризирани нови молибденилни комплекси с немодифицирания дендример, съдържащ 8 първични аминогрупи (Д8), както и на молибденилни и ванадилни комплекси с модифицирани дендримери, съдържащи 8 и 32 първични аминогрупи (Д8 и Д32) с полиетиленгликол.

2. Получени са и охарактеризирани серия от комплексни съединения с йоните на преходните метали с избрани аминокиселини и олигопептиди като структурни елементи на белтъчните биополимери.

3. Проведени са изследвания за каталитичната активност на получените нови комплекси, в реакцията на окисление на циклохексен с трет-бутилхидропероксид при аеробни условия, за които няма такива литературни данни.

4. Използвани са квантово-химични методи за детайлното описание на електронната и пространствена структура на получените комплекси, като е предложена дискусия за корелацията между експерименталните данни за структурата на новите комплекси и тяхната каталитична активност.

5. Резултатите в дисертацията обособяват определени оригинални приноси, отнасящи се към обогатяване на знанията в областта на получаване и изследване на метални комплекси с органични лиганди и потенциалното им приложение в катализа и биомедицината.

V. НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ, СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Krasimir Vassilev, Sevdalina Turmanova, Emilya Ivanova, **Victoria Trifonova**, *Catalytic Activity of Amino Acids-Metal Complexes in Oxidation Reactions*, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2013, 4, p. 28-36. doi.org/10.4236/jbnt.2013.42A004 (Научна публикация в издание, което е реферирано и индексирено в световноизвестни бази данни с научна информация – IF = 1,78).

2. **Viktoriya Trifonova**, Nenko Halachev, Krasimir Vasilev, Yana Koleva, *Generation and selection of likely active conformers of metal complexes with amino acid (phenylalanine)*, *FMNS, Journal of Mathematics & Natural Sciences*, 2013, Volume 4, Chemistry, p. 40-44. (Научна публикация в нереферирано списание с научно рецензиране).

3. **V. Trifonova**, K. Vassilev, A. Ahmedova, *Metallo-dendrimers for catalytic epoxidation – theoretical insights into structure of Mo(VI) complexes of poly(propylene imine) dendrimers*, *Bulgarian Chemical Communications*, Volume 49, Special Issue D, 2017, p. 121 – 128. http://www.bcc.bas.bg/BCC_Volumes/Volume_49_Special_D_2017/BCC2017-49-SE-D-121-128.pdf (Научна публикация в издание, което е реферирано и индексирено в световноизвестни бази данни с научна информация – IF = 0,23).

4. **Victoriya Trifonova**, Anife Ahmedova, Krasimir Vassilev, *Quantum-chemical calculation of complexes of glutathione with ions of transition metals*, *Annual Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria*, v. XLVII(1), 2018, p. 23-27. ISSN 2603-3968 (Научна публикация в нереферирано списание с научно рецензиране).

5. Rumyana Yankova, **Viktoriya Trifonova**, Krasimir Vassilev, *Studies on Dioxo-molybdenum (VI) complex with glycyglycine*, *Oxidation communications*, (Изпратена в редакцията, 2019). (Научна публикация в издание, което е реферирано и индексирено в световноизвестни бази данни с научна информация)

УЧАСТИЯ В КОНФЕРЕНЦИИ

1. Viktoria Trifonova, Krasimir Vassilev, *Electron configuration of (some) coordination compounds of Mo (VI) with amino acids*, XXII Congress of SCTM, Society Chemists and Technologists of Macedonia with International Participation, Sept, 5-9th 2012, SS-3, p. 332.

2. Krasimir Vassilev, Sevdalina Turmanova, Emilyya Ivanova, Victoria Trifonova, *Amino Acids-Metal Complexes – obtaining and applications*, Anniversary Scientific Conference with International Participation, 60 Years UCTM, June 4-5, 2013, I-24.

3. Viktoriya Trifonova, Nenko Halachev, Krasimir Vasilev, Yana Koleva, *Generation and selection of likely active conformers of metal complexes with amino acid (phenylalanine)*, FMNS 2013, Fifth International Conference, South-West University, Faculty of Mathematics & Natural Sciences Blagoevgrad, Bulgaria 12 - 16 June, 2013, p. 40-44.

4. Viktoriya Trifonova, Anife Ahmedova, Krassimir Vassilev, *Quantum-chemical calculations of complexes of molybdenyl cations with dendrimers*, 19th National Symposium on Polymers, 9-12 September 2019, Pomorie, Bulgaria, P40, p.74.

