ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 5, с. 607–616

ФИЗИКА И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 541;546.72

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА СЕРОНИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА $[Fe(NO)_2(SCH_2)_2]^{+1}$

© 2023 г. В. Б. Лужков[a,b,*], В. Б. Крапивин[a], Н. А. Санина[a,b], С. М. Алдошин[a]

[a] *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

[b] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, 119991, Москва, Россия*

*****e-mail: vbl@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.
После доработки 08.11.2022 г.
Принята к публикации 26.11.2022 г.

Механизм гидролиза модельного серонитрозильного комплекса железа (СНКЖ) $[Fe(NO)_2(SCH_2)_2]^+$ **1** с тиоформальдегидными лигандами был исследован с помощью методов теории функционала плотности и модели поляризуемой непрерывной среды растворителя. Квантово-химические расчеты использовали функционалы TPSSH и M06 в базисе def2-TZVP и включали влияние водной среды. Установлено, что гидролиз **1** является экзотермическим процессом с малой энергией активации, в то время как обмен NO на H_2O термодинамически невыгоден. Расчеты предсказали более низкий активационный барьер для ассоциативного механизма с согласованным замещением SCH_2 на H_2O, чем для диссоциативного механизма с гомолитическим распадом координационной связи Fe–S в воде. Механизм гидролиза с участием OH^- оказался менее выгодным при pH 7. Расчеты предсказали, что катионный СНКЖ **1** имеет $\{Fe^{1+}(NO^{\bullet})_2\}^9$ тип электронной структуры и сохраняет в воде тетраэдрическую структуру характерную для строения кристаллов СНКЖ с тиокарбонильными лигандами.

Ключевые слова: гидролиз, серонитрозильный комплекс железа, тиоформальдегид, теория функционала плотности, влияние растворителя

DOI: 10.31857/S004445372305014X, **EDN:** MRWIPE

Серонитрозильные комплексы железа (СНКЖ) известны в химии более ста лет, но остаются в фокусе современных исследований благодаря вновь открываемым интересным химическим и биологическим свойствам, и, в немалой степени, благодаря использованию в качестве доноров оксида азота NO [1–7]. Входящие в структуру СНКЖ группы [Fe–S] могут включать конфигурации из одного, двух и четырех атомов железа, соединенных мостиками из серы. Многие из этих комплексов являются миметиками широко распространенных [Fe–S] центров в белках [8, 9]. Атом железа в группе [Fe–S] активно координируется с группой NO, а возникающие при этом СНКЖ приобретают многие интересные свойства. Кроме того, группа $[Fe(NO)_2]$ может рассматриваться как отдельный структурный мотив для конструирования биологически активных соединений [6, 7]. Донирование NO из СНКЖ приводит к различным видам биологической активности. В частности, выделение NO из СНКЖ играет важную роль в терапевтическом действии соответствующих фармакологических препаратов, может приводить к S-нитрозированию тиольных групп белков за счет превращения в NO^+ в воде, а также играет роль в сигнальных механизмах живых систем [2–7].

Химическая реакционная способность СНКЖ определяется природой химических связей и групп и взаимным влиянием тио и NO-лигандов при атоме железа. Типичные реакции СНКЖ включают разложение комплексов полиядерных кластеров [Fe–S] [10, 11]. Также возможен распад моноядерных СНКЖ в воде за счет замещения тиолигандов на молекулы воды или на другие тиолиганды [12–14]. СНКЖ в присутствии кислорода воздуха также легко выделяют свободный оксид азота NO, который превращается в воде в его восстановленную NO^- и окисленную NO^+ формы [3–7].

[1] Материалы 10-й Международной конференции, посвященной памяти В.В. Воеводского, “Физика и химия элементарных химических процессов”, Новосибирск, 5–9 сентября 2022 г.

В настоящей работе мы рассматриваем методами теории функционала плотности (ТФП) модели непрерывной поляризуемой среды растворителя механизмы гидролиза моноядерного катионного СНКЖ $[Fe(NO)_2(SCH_2)_2]^+$ **1** с тиоформальдегидными лигандами. Насколько нам известно, комплекс **1** не был охарактеризован экспериментально. Однако, целый ряд катионных СНКЖ с нейтральными $S{=}CR_2$-группами были ранее синтезированы и изучены [15, 16]. Сам тиоформальдегид является известным лигандом в комплексах металлов [17–19] и может служить как прототипная структура в исследовании реакционной способности тиокарбонильных групп в СНКЖ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Электронные и молекулярные структуры были рассчитаны с использованием функционалов TPSSH [20] and M06 [21], и трехэкспонентных базисных функций def2-TZVP [22]. Использованные функционалы и базис широко применялись в квантово-механических расчетах комплексов переходных металлов. Расчеты методом ТФП реактантов с неспаренным электроном использовали неограниченные волновую функцию. Влияние растворителя (воды) учитывали в рамках модели поляризуемой непрерывной среды (ПНС), включая формализм интегральных уравнений (ИУ) [23] для расчета электростатических вкладов и стандартную модель плотности [24]. В расчетах методом ТФП электронных энергий, геометрий и молекулярных свойств полярные взаимодействия с водной средой из уравнений ИУ–ПНС были включены в расчеты самосогласованного поля растворенных веществ. Квантово-механические расчеты с включением эффектов растворителя обсуждались ранее, например, в работах [25–27]. Полная электронная энергия $E_{el,w}$ в воде включает как электронную энергию растворенного вещества, так и свободную энергию электростатических и неполярных взаимодействий растворенного вещества с поляризуемым окружением. Свободная энергия Гиббса $G_{298,w}$ молекулы в воде включает в этом случае $E_{el,w}$ и термический вклад $G_{therm,w}$ в свободную энергию для T = 298.15 K. Слагаемое $G_{therm,w}$ было получено в гармоническом приближении и содержит поступательный, вращательный и колебательный вклады.

Все расчеты электронной структуры, геометрии и свободных энергий молекул были проведены по программе Гауссиан09 [28]. Расчет сетки интегралов в программе проводился с опцией “Grid = UltraFine”. При расчете вклада несвязанных взаимодействий использовали дисперсионную поправку D3 [29], для которой параметры функционала TPSSH были взяты с интернет-адреса www.chemie.uni-bonn.de/pctc/mulliken-center/software/dft-d3/functionals. В расчетах ИУ-ПНС сетка Лебедева–Лайкова на сольватационной полости сольюта содержала 20 точек на Å^2. Структуры переходных состояний (ПС) были получены квази-Ньютоновским методом (QST3) в Гауссиан09. Для найденных ПС контролировалось присутствие одной отрицательной частоты в наборе гармонических частот. Расчеты констант кислотности проводили согласно описанию в работе [30]. Свободные энергии реакции в воде $\Delta G_{r,w}$ дополнительно включали концентрационную поправку $\Delta G_{r,conc}$ для перехода от стандартного состояния 1 атм в Гауссиан09 к стандартному состоянию 1 М, включая молекулы воды, в водной среде. Концентрация молекул воды для выбранного стандартного состояния 1 М соответствует модели, в которой реакционные молекулы воды в явном виде включены в набор растворенных веществ, в то время как остальная часть воды задана как непрерывный диэлектрик.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно экспериментальным данным для тиокарбонильных СНКЖ [15, 16, 31], атом Fe в комплексе **1** при вычислениях рассмотрен в состоянии окисления (I) и со спином 3/2, полный спин **1** с учетом спинов 1/2 двух антиферромагнитно-связаных свободно-радикальных групп NO равен 1/2. Результаты расчетов с помощью функционалов M06 и TPSSH показали, что тетраэдрический комплекс **1** имеет четыре конформационных минимума c1–c4 в воде. Напротив, из расчетов в газовой фазе для **1** найдены только две конформации c1 и c4 в случае функционала M06 и одна конформация c1 в случае TPSSH. В симметричной конформации c1 атомы C находятся в положении *tr-tr* относительно цепи атомов S–Fe–S–C (рис. 1), в c2 – в положениях g^-–*tr* или g^+–*tr*, в c3 – в положении g^-–g^+, в c4 – в положениях g^-–g^- или g^+–g^+. Конформация c3 отвечает кристаллической структуре тиомочевинного СНКЖ в комплексе с моновалентным противоанионом, тогда как c4 соответствует рассчитанной структуре тиомочевинного СНКЖ в воде [31]. Трехмерная структура конформации c1 подобна строению D_{2d} конформера четвертичного катиона аммония $N(C_2H_5)_4^+$ [32]. Длины связей R(Fe–S) в конформерах **1** составили 2.351–2.364 Å в расчетах TPSSH, и 2.439–2.447 Å в расчетах M06. Более короткие длины связей Fe–S, полученные из расчетов методом TPSSH, лучше согласуются с экспериментальными значениями длин связей тиомочевинного СНКЖ 2.323–2.334 Å

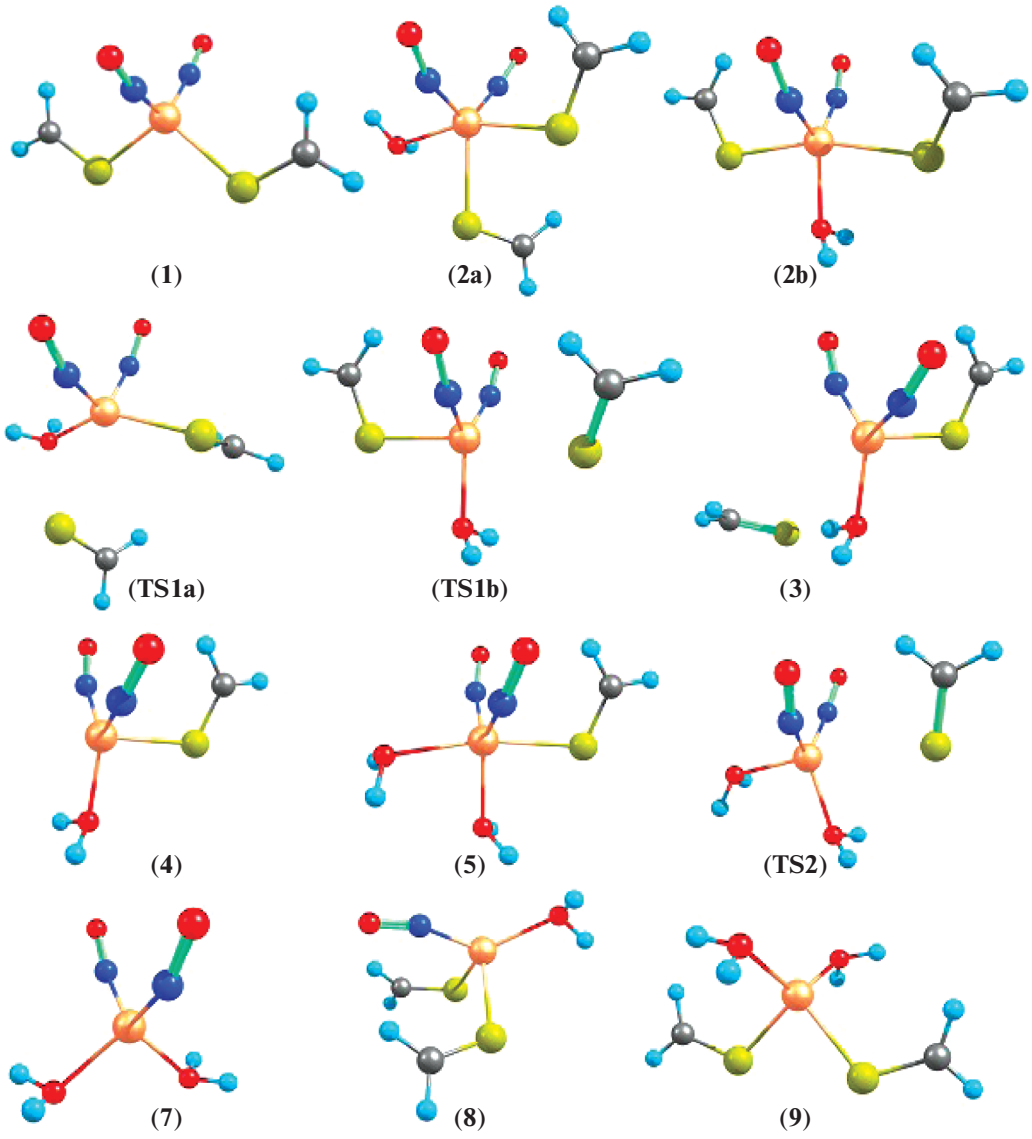

Рис. 1. Оптимизированные на уровне TPSSH/def2-TZVP в воде структуры реактантов из Схемы 1.

[31]. Рассчитанные барьеры вращения тиолигандов вокруг координационных связей Fe–S в СН-КЖ **1** в воде составили менее 4 кДж моль$^{-1}$, что указывает на конформационную подвижность этого соединения. Конформация с1 была использована далее как нулевой уровень отсчета для реакций **1**.

Ассоциативный путь гидролиза. Ассоциативный механизм гидролиза тиолигандов соответствует их замещению в ходе реакции на две молекулы H_2O. Путь реакции в этом случае включает несколько промежуточных комплексов и переходных состояний с пентакоординационным атомом железа (Схема 1, рис. 1). Присоединение воды по атому Fe дает промежуточные комплексы со структурой тригональной бипирамиды, для которых атакующая молекула воды занимает аксиальное положение в продукте **2a** или экваториальное положение в продукте **2b** (рис. 1). Похожие атомные конфигурации были найдены для интермедиатов гидролиза фосфоэфиров [33–35] и в их реакциях с тиолами и спиратами [36, 37]. Экваториальный комплекс **2b** более стабилен, чем аксиальный комплекс **2a** (табл. 1). Здесь и далее, если не оговорено другое, обсуждаются свободные энергии $\Delta G_{r,w}$ в гармоническом приближениив. ПС для аксиальной атаки **TS1a** также лежит выше по энергии, чем ПС **TS1b** для экваториальной атаки. При этом, в случае экваториального присоединения свободная энергия активации ПС **TS1b** имеет низкие значения 2.8–5.0 кДж моль$^{-1}$ относительно предреакционного

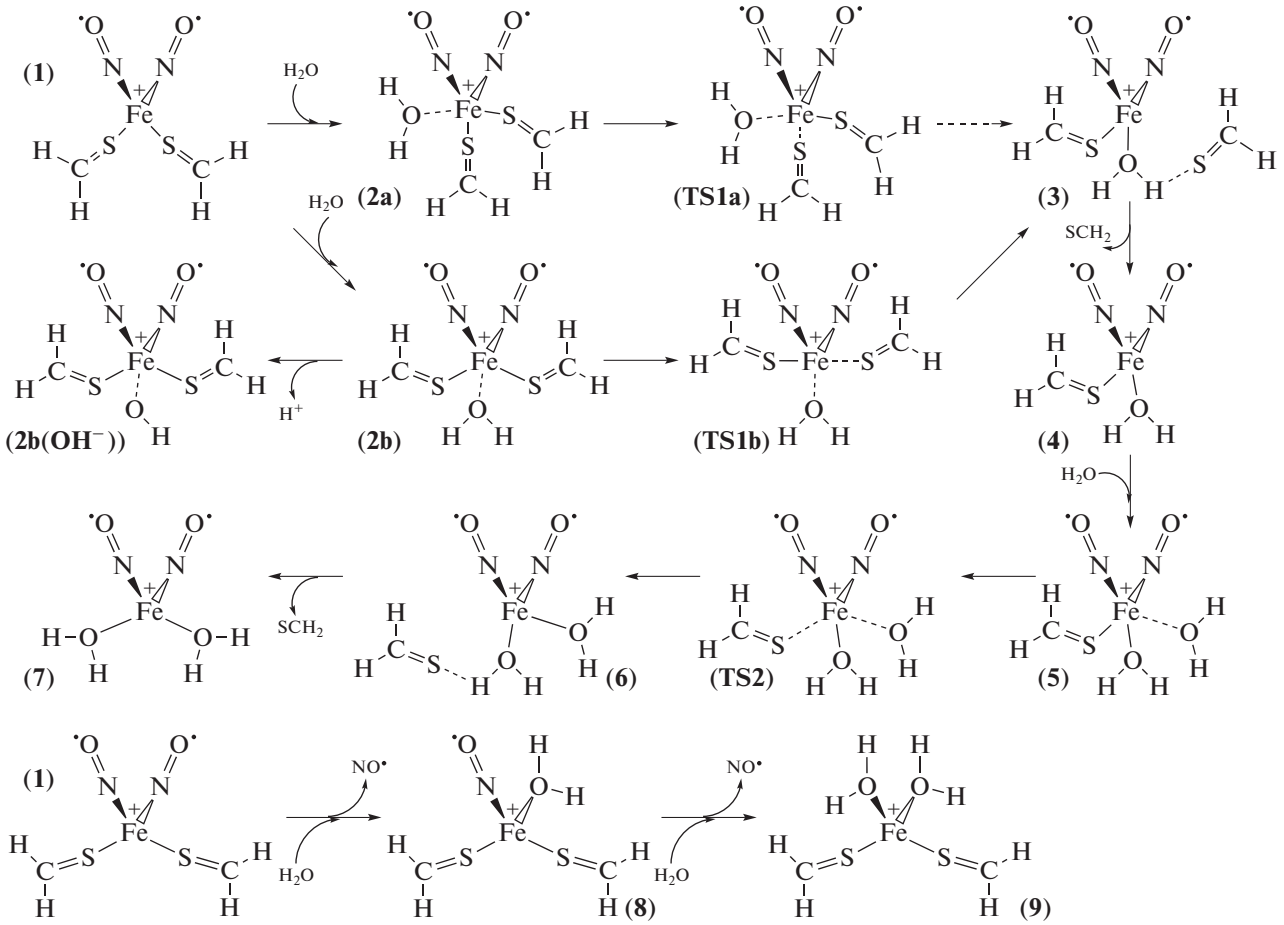

Схема 1. Ассоциативный путь замещения тио- и NO-групп на молекулы H_2O для комплекса **1**.

комплекса **2b**. Атака первой молекулы в конечном итоге приводит к образованию промежуточного продукта **4**, имеющего форму тригональной пирамиды. Профиль электронной энергии $E_{el,w}$ вдоль пути реакции от **1** к **2b** и далее к **3** через промежуточное состояние **TS1b** показан на рис. 2. Точки на пути реакции были получены сканированием длин связей $R(Fe{-}S_l)$ и $R(Fe{-}O_w)$ с полной релаксацией геометрии, а ПС **TS1b** было определено из полной оптимизации его геометрии. Изменение свободной энергии реакции $\Delta G_{r,w}$ на пути от **1** к **4** составило –20.2 и –23.5 кДж моль$^{-1}$ в расчетах с функционалами TPSSH и M06 соответственно.

Свободно-энергетический барьер активации для ПС **TS2** на шаге реакции со второй молекулой воды составил из расчетов методами TPSSH и M06 5.7 и 0.8 кДж моль$^{-1}$ относительно предреакционного комплекса **5** соответственно. Полное изменение свободной энергии на пути от **1** к конечному продукту **7** равно –40.1 кДж моль$^{-1}$ в методе TPSSH и –50.4 кДж моль$^{-1}$ в методе M06 (табл. 1). Таким образом, проведенные расчеты показали низкие барьеры реакции замещения лигандов SCH_2 молекулами H_2O и выраженную стабилизацию СНКЖ **7** с двумя лигандами H_2O.

Распад **1** в воде в отсутствие молекулярного кислорода также может протекать путем последовательного замещения лигандов NO на молекулы воды в железо-серном центре [Fe–S] (Схема 1). Согласно расчетам, пошаговое замещение NO на H_2O в продуктах **8** и **9** термодинамически невыгодно на ~26–38 и ~77–112 кДж моль$^{-1}$ соответственно (табл. 1). Это позволяет исключить замещение оксида азота на воду в катионном СНКЖ **1** при анаэробных условиях.

Свойства ПС **TS1** и **TS2** представлены в табл. 2. Найденные ПС имеют единственную мнимую частоту и отвечают седловой точке на поверхности потенциальной энергии. Основной колебательный вклад в мнимые частоты направлен вдоль линии между центральным атомом Fe и атомом S отрываемой группы SCH_2. Для ассоциативного механизма, длины связей $R(Fe{-}S_l)$ уходящего тиолиганда на 0.35–0.73 Å больше длин связей $R(Fe{-}S_s)$ остающегося лиганда (табл. 2).

Таблица 1. Энергии (кДж моль$^{-1}$) вдоль путей реакций из схем 1, 2 из расчетов методами TPSSH и M06 в воде

Молекулы	$\Delta E_{el,w}$ [a]		$\Delta E_{0,w}$ [b]		$\Delta G_{298,w}$ [c]		$\Delta G_{r,conc}$ [d]	$\Delta G_{r,w}$ [e]		$\Delta G_{r^*,w}$ [f]
	TPSSH	M06	TPSSH	M06	TPSSH	M06		TPSSH	M06	M06
1 + $2H_2O$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2a + H_2O	−10.3	−33.4	−3.8	−23.0	33.1	20.9	−7.9	25.1	13.0	8.5
2b + H_2O	−23.1	−43.4	−14.4	−33.0	29.7	11.1	−7.9	21.8	3.2	−0.7
TS1a + H_2O	−9.0	−28.7	−2.9	−20.2	39.8	23.8	−7.9	31.9	15.9	13.0
TS1b + H_2O	−16.8	−35.7	−10.0	−28.3	34.8	13.9	−7.9	26.8	6.0	3.6
3 + H_2O	−35.5	−49.2	−27.7	−35.5	12.5	10.3	−7.9	4.6	2.4	−1.2
4 + SCH_2 + H_2O	−22.0	−28.1	−19.7	−25.1	−20.2	−23.5	0.0	−20.2	−23.5	−30.0
5 + SCH_2	−28.0	−50.9	−17.7	−38.1	18.3	−2.6	−7.9	10.4	−10.5	−14.4
TS2 + SCH_2	−22.6	−49.3	−14.0	−38.4	24.9	−1.8	−7.9	16.1	−9.7	−14.1
6 + SCH_2	−42.6	−61.9	−32.9	−48.1	1.4	−11.0	−7.9	−6.6	−18.9	−24.6
7 + $2SCH_2$	−30.4	−43.1	−28.4	−37.5	−40.1	−50.4	0.0	−40.1	−50.4	−52.7
8 + NO + H_2O	24.5	25.7	24.9	33.8	26.4	37.8	0.0	26.4	37.8	31.1
9 + 2NO·	85.6	120.8	84.2	120.7	76.4	111.9	0.0	76.5	111.9	106.8
TS3 + $2H_2O$	36.2	24.5	26.1	23.1	26.0	27.1	0.0	26.0	27.1	24.3
10 + $2H_2O$	19.7	10.3	13.4	8.0	10.9	10.7	0.0	10.9	10.7	6.3
11 + SCH_2 + $2H_2O$	24.2	26.1	15.9	18.9	−23.1	−23.7	7.9	−15.1	−15.8	−19.5
12 + $2SCH_2$ + $2H_2O$	47.0	55.0	29.1	38.2	−55.8	−50.5	15.8	−39.9	−34.7	−40.9
13 + $2SCH_2$ + H_2O	4.9	6.1	−1.9	3.2	−49.1	−43.2	7.9	−41.2	−35.3	−42.3
14 + $2SCH_2$ [g]	30.6	63.4	35.5	64.5	26.1	51.0	7.9	34.1	59.0	49.6

Обозначения: Энергии промежуточных продуктов (за исключением **14**, см. ниже) приведены относительно суммы энергий **1** и двух молекул воды. [a] $\Delta E_{el,w}$ – относительные электронные энергии; [b] $\Delta E_{0,w} = \Delta E_{el,w} + \Delta ZPVE$ – относительные энергии с учетом энергий нулевых колебаний из расчета в воде; [c] $\Delta G_{298,w} = \Delta E_{el,w} + \Delta G_{therm,w}$ – относительные свободные энергии (ОСЭ) для 298.15 K, $\Delta G_{therm,w}$ содержит вклад $\Delta ZPVE$; [d] $\Delta G_{r,conc}$ – концентрационная поправка; [e] $\Delta G_{r,w} = \Delta E_{el,w} + \Delta G_{therm,w} + \Delta G_{r,conc}$ – ОСЭ реакции; [f] $\Delta G_{r^*,w} = \Delta E_{el,w} + \Delta G_{therm^*,w} + \Delta G_{r,conc}$ – ОСЭ реакции с учетом ангармонической поправки; [g] энергии **14** + $2SCH_2$ указаны относительно двух молекул **1**.

Таблица 2. Мнимые частоты и длины реакционных связей в ПС схем 1, 2

ПС	Метод	Мнимая чатота, см$^{-1}$	R(Fe–S_s), Å [a]	R(Fe–S_l), Å [b]	R(Fe–O_w), Å
TS1a	TPSSH	−83.3	2.451	2.797	2.170
	M06	−107.4	2.514	2.912	2.144
TS1b	TPSSH	−40.9	2.458	3.188	2.093
	M06	−158.0	2.570	3.093	2.065
TS2	TPSSH	−123.0	–	3.141	2.164
	M06	−63.2		3.143	2.129
TS3	TPSSH	−137.9	2.448	3.261	–
	M06	−78.0	2.482	3.136	

Обозначения: [a] – S_s обозначает атом S, остающийся при атоме Fe после шага реакции, [b] – S_l обозначает уходящий атом S.

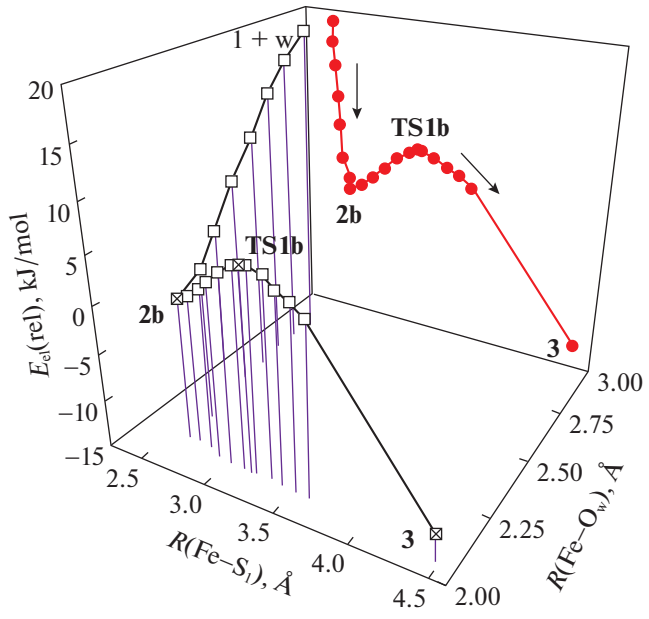

Рис. 2. Профиль электронной энергии $E_{el,w}$ для ассоциативного механизма гидролиза (Схема 1) от СНКЖ **1** к постреакционному комплексу **3** по расчетам на уровне TPSSH/def2-TZVP в воде. Расстояния R(Fe–S_l) и R(Fe–O_w) измерены от атома Fe до атома S_l уходящей группы SCH_2 и от атома Fe до атома O_w атакующей молекулы H_2O. Красные точки дают проекцию трехмерного энергетического профиля на плоскость.

Более длинные расстояния R(Fe–S_l) получены для атаки воды в экваториальное положение по атому Fe (**TS1b**).

Мы также рассмотрели возможность атаки гидроксид аниона на превом шаге с образованием предреакционного комплекса **2b**(OH^-) (Схема 1). Можно предположить, что подобная реакция будет предпочтительной с учетом выгодного электростатического взаимодействия катионного комплекса **1** и гидроксид аниона. Этот процесс будет выгодным при нейтральном pH в случае, если pK_a H_2O в комплексе **2b** меньше 7. Проведенные методом M06 расчеты показали, что pK_a воды в **2b** равно 8.6, т.е. выше, чем нейтральный pH. Расчеты методом TPSSH предсказали еще более высокие значения pK_a воды в **2b**. Эти результаты указывают, что кислотно-основное равновесие сдвинуто от **2b**(OH^-) к нейтральному комплексу **2b** и, очевидно, позволяют исключить участие OH^- в гидролизе тиолиганда при нейтральном pH.

Диссоциативный механизм гидролиза. Шаги диссоциативной трансформации **1** в воде представлены на Схеме 2. Разрыв координационной связи Fe–S в воде протекает через ПС **TS3** со свободной энергией активации ~26–27 кДж моль$^{-1}$ (табл. 1, рис. 3). Расстояние Fe–S_l в **TS3** несколько больше, чем в ПС **TS1** и **TS2** для ассоциативного пути (табл. 2). Мнимая частота в **TS3** в основном соответствует колебанию вдоль разрываемой связи между атомом Fe и атомом серы S уходящей группы SCH_2. ПС **TS3** найдено только для расчетов в воде, но не существует в газовой фазе, т.е. его существование обусловлено влиянием растворителя. Похожий результат по влиянию воды на процесс гидролиза был получен ранее в работе [38]. Промежуточный комплекс **11** $[Fe(NO)_2(SCH_2)]^+$ сдвигается по свободной энергии вниз относительно **1** на ~15–16 кДж моль$^{-1}$. Отрыв второго тиолиганда от комплекса **11** дает еще более стабильный комплекс $[Fe(NO)_2]^+$ **12** (Схема 2) со свободной энергией $\Delta G_{r,w}$ −39.9 и −34.7 кДж моль$^{-1}$ из расчетов TPSSH и M06, соответственно (табл. 1). Присоединение одной молекулы воды к катиону **12** дает комплекс **13**, кото-

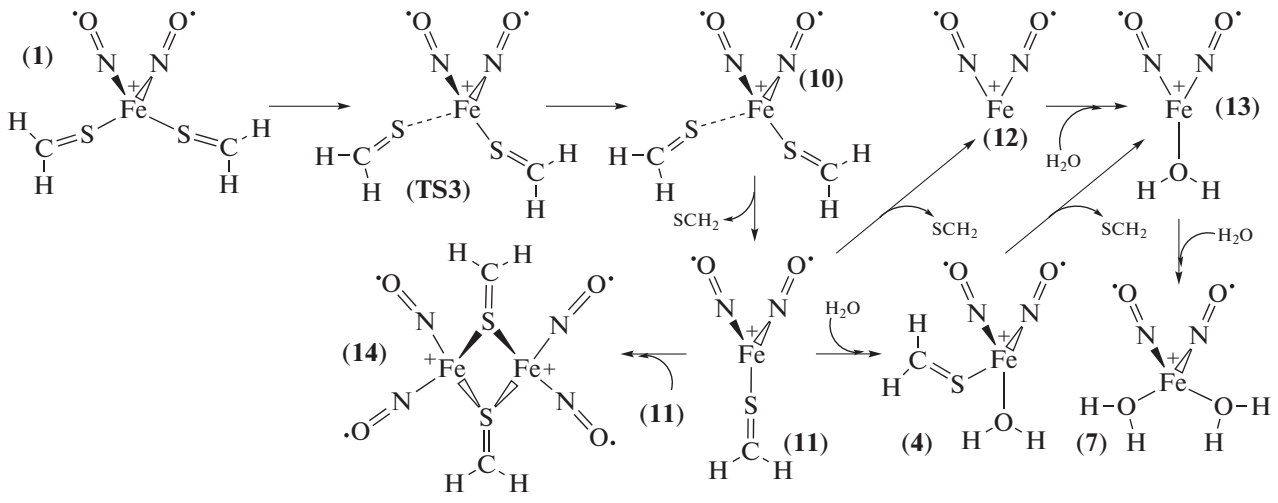

Схема 2. Диссоциативный путь гидролиза комплекса **1** и димеризации интермедиатов с образованием биядерного СНКЖ.

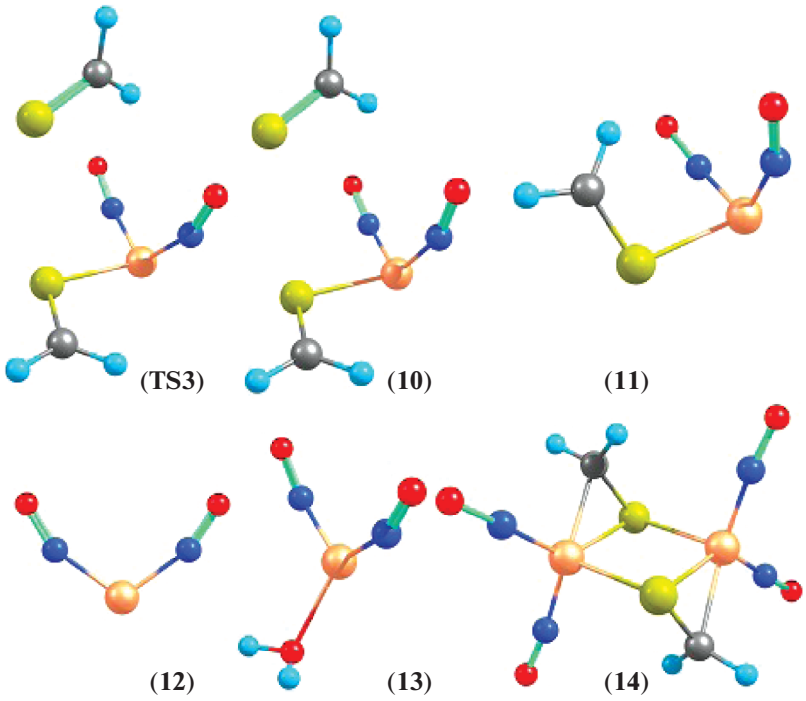

Рис. 3. Оптимизированные структуры реактантов Схемы 2, полученные из расчетов на уровне TPSSH/def2-TZVP в воде.

рый превращается в конечный продукт **7** после добавления второй молекулы воды.

Структуры промежуточных комплексов железа с тремя координационными лигандами сохраняют общую тетраэдрическую форму (рис. 3). Относительные потенциальные энергии $\Delta E_{el,w}$ принимают более положительные значения при переходе от комплекса **1** к **11** и далее к **12**, но соответствующие свободные энергии $\Delta G_{r,w}$ имеют отрицательные значения и изменяются в противоположном направлении.

Можно отметить, что продукты **7**, **12**, и **13** на Схеме 2 в целом представляют общий структурный мотив $[Fe(NO)_2]^+$ **12** в водном окружении. Так, фрагмент $[Fe(NO)_2]^+$ окружен непрерывной водной средой в случае **12**, непрерывной водной средой и одной явной координированной молекулой воды в **13**, и непрерывной водной средой и двумя явными молекулами воды в случае **7**. Такое представление в целом согласуется с тем, что $\Delta G_{r,w}$ молекул **12**, **13** и **7** имеют довольно близкие значения $\Delta G_{r,w}$ (за исключением выпадающего значения для **7** в M06) и незначительно снижаются при добавлении явных молекул растворителя в сольватную оболочку атома Fe (табл. 1).

Для СНКЖ **11** с тремя лигандами при центральном атоме Fe также возможна димеризация с образованием симметричного биядерного дикатионного $[Fe_2(NO)_4(SCH_2)_2]^{2+}$ **14**. Множественные спины в **14** на атомах Fe и группах NO антиферромагнитно связаны так, что полный спин комплекса равен нулю. Образование **14** является эндотермическим процессом со свободной энергией $\Delta G_{r,w}$ ~ 34–59 кДж моль$^{-1}$ (табл. 1).

Методы ТФП были широко использованы в расчетах молекулярных свойств и реакций СНКЖ (см., например, работы [5, 6, 16, 31, 39–45]). Были широко и подробно изучены типы комплексов $[Fe(NO)_2]$, их электронные конфигурации, распределение спинов, состав молекулярных орбиталей и картина химических связей. Реакции комплексов железа с водой были рассмотрены в нескольких работах [42, 46–49]. Расчеты методом ТФПМ06/def2TZVP и методом QM/MM предсказали ассоциативный механизм гидролиза анионного комплекса железа $[Fe(SCH_3)_4]^-$ с тиолатными лигандами SCH_3^- [48]. При этом, в структуре первого ПС для замещения SCH_3^-, молекула воды очевидно находится в экваториальном положении, как и в наших результатах. Энергия активации для замещения группы SCH_3^- в $[Fe(SCH_3)_4]^-$ на H_2O составила 85 кДж моль$^{-1}$ [48], что намного выше, чем получено нами для замещения электронейтрального лиганда SCH_2 в $[Fe(NO)_2(SCH_2)_2]^+$. Однако, указанное значение не включает термический вклад в свободную энергию [48]. Активационный барьер со значением 99 кДж моль$^{-1}$ был получен из расчетов мето-

дом QM/MM для распада связи Fe–S в рубредоксине по диссоциативному механизму [46]. Расчеты методом B3LYP/PCM потенциальных энергий для пути реакции замещения тиолиганда на молекулу воды для СНКЖ с тиомочевинным лигандом также, как и в нашем исследовании, предсказали термодинамическую выгоду замещения тиолиганда и невыгодность обмена группы NO [44].

Количество лигандов при центральном атоме Fe изменяется в реакциях на Схемах 1 и 2 от двух до пяти. Оптимизированные геометрии комплексов с четырехкоординированным Fe(I) соответствуют тетраэдру в **1** и **7** или тригональной пирамиде в **4**. Интересно отметить, что даже в молекулах **11** и **13** с тремя лигандами пространственная конфигурация связей Fe–S и Fe–N соответствует тетраэдру, т.е. плоские треугольные структуры из трех лигандов вокруг атома железа не наблюдаются. Во всех случаях, независимые оптимизации геометрии реактантов с использованием двух различных функционалов TPSSH и M06 дали похожие и согласующиеся между собой структуры. Из распределения электронной плотности в модельном комплексе с1 **1** следует, что железо имеет частичный Малликеновский электронный заряд 0.219 и 0.479 ед. электрона и спиновую плотность 2.406 и 3.138 для TPSSH и M06 расчетов соответственно. Группы NO несут средний заряд 0.028 и –0.103, и средний спин –0.742 и –1.119 в этих расчетах. В целом, распределение Малликеновских спиновых плотностей и электронных плотностей на атомах конформации с1 комплекса **1** в воде примерно соответствует типу комплекса $\{Fe^{1+}(NO^{\bullet})_2\}^9$ в обозначениях Энемарка–Фелсама [50] для нитрозильных комплексов металлов. Ранее, на основе данных ЭПР была предложена структура плоского квадрата для СНКЖ типа $[Fe^{+}(NO^{+})_2(RS^{-})_2]^{+}$ с тиолатными лигандами [51]. Предполагалось, что тетраэдрическое строение этих комплексов в кристалле переходит в структуру плоского квадрата в воде [51]. Также обсуждалась возможность состояний окисления Fe(I) или Fe(III) атома железа в этих комплексах [7, 51]. Комплексы Fe(III) действительно могут включать до шести молекул воды вокруг центрального железа [52]. Однако, СНКЖ **1**, как и тиомочевинный СНКЖ, сохраняет тетраэдрическую структуру в полярном окружении. Комплекс **1** очевидно не способен принять шесть лигандов в свою координационную оболочку, что необходимо для структуры плоского квадрата, поскольку это соединение начинает распадаться уже при наличии пяти координированных лигандов.

Полученные данные показали систематическое различие в расчетах электронных энергий в методах TPSSH и M06. А именно, относительные энергии $\Delta E_{el,w}$ промежуточных продуктов с пента-координированным атомом железа имеют в среднем на ~20 кДж моль$^{-1}$ более низкие значения в методе M06 по сравнению с методом TPSSH (табл. 1). Пентакоординированные интермедиаты представляют собой плотно упакованные собрания атомов вокруг координационного центра. Для таких скученных структур важен достоверный учет нековалентных внутримолекулярных взаимодействий. Как известно, функционал M06 был параметризован на основе данных по нековалентным комплексам и комплексам переходных металлов [21] и вследствие этого правильно передает существенное притяжение в комплексах металлов на промежуточных расстояниях [53]. Напротив, параметризация функционала TPSSH не включала нековалентные взаимодействия. Для правильной передачи последних в функционал TPSSH необходимо добавить отдельный учет дисперсионных взаимодействий. С этой целью нами была дополнительно учтена дисперсионная поправка D3 в TPSSH, и оценено ее влияние на энергии $\Delta E_{el,w}$. Полученные результаты показали заметное снижение электронных энергий пентакоординационных продуктов (стабилизирующий эффект) благодаря учету дисперсионных взаимодействий. Так $\Delta E_{el,w}$ для (**2b** + H_2O) понижается от –23.1 до –36.8 кДж моль$^{-1}$, для (**TS1b** + H_2O) от –16.8 до –27.6 кДж моль$^{-1}$ (табл. 1). В то же время, $\Delta E_{el,w}$ для продуктов (**7** + + $2SCH_2$) с менее плотной упаковкой атомов изменяется от –30.4 до –26.0 кДж моль$^{-1}$. Значения $\Delta E_{el,w}$ в методе TPSSH- D3 в целом становятся ближе к энергиям в методе M06.

Результаты из табл. 1 указывают на заметный положительный термический вклад $\Delta G_{therm,w}$ в $\Delta G_{298,w}$, достигающий в отдельных случаях ~45 кДж моль$^{-1}$. При этом, многие изученные структуры, включая исходную молекулу **1**, промежуточные комплексы и ПС, содержат колебания низких частот от ~40 до 100 см$^{-1}$. Использованное приближение гармонического осциллятора вносит значительную систематическую погрешность в энтропийный вклад низкочастотных колебаний. Для оценки величины этой погрешности мы использовали прием из работы [54] по замене энтропийных вкладов $S_{vib}(\nu)$ колебаний с частотой $\nu < 100$ см$^{-1}$ на $S_{vib}(100)$ для граничной частоты 100 см$^{-1}$. На примере расчетов методом M06 для рассмотренных интермедиатов получено, что $\Delta G_{therm*,w}$ с “ангармонической” поправкой [54] понижается по сравнению с $\Delta G_{therm,w}$, полученной в гармоническом приближении, на ~1–6 кДж моль$^{-1}$. В результате такого снижения, например, свободная энергия предреакционного комплекса **2b** становится отрицательной (табл. 1), что качественно согласуется с ожидаемыми изменениями

вдоль профиля свободной энергии реакции. Применение “ангармонической” поправки в целом не изменяет выводов работы и, в частности, вывода о более высоком барьере для диссоциативного механизма реакции по сравнению с ассоциативным.

В заключение, в настоящей работе с помощью двух функционалов TPSSH и M06 изучен механизм гидролиза СНКЖ с тиоформальдегидным лигандом. Исследование реакций этого модельного комплекса может дать полезные представления о реакционной способности известных СНКЖ с тиокарбонильными лигандами. Установлено, что гидролиз тиолиганда в $[Fe(NO)_2(SCH_2)_2]^+$ является экзотермическим процессом с малой энергией активации, в то время как замещение NO на H_2O термодинамически не выгодно в анаэробных условиях. Координационное число центрального атома Fe изменяется от двух до пяти в изученных процессах. Геометрии промежуточных продуктов включают формы тетраэдра, треугольника, тригональных пирамиды и бипирамиды. Замещение первой группы SCH_2 на H_2O является скорость-определяющим шагом. В проведенных расчетах мы использовали стандартное состояние 1 М для молекул H_2O. Однако, возможный выбор в качестве стандартного состояния концентрации 55.5 М для молекул H_2O в воде понизит свободные энергии для ассоциативного механизма, но не изменит результаты для диссоциативного механизма [49]. Полученный низкий барьер гидролиза предсказывает нестабильность модельного СНКЖ **1** в воде. Расчеты pK_a воды в предреакционном комплексе **2b** показали, что ассоциативный механизм гидролиза с участием OH^- менее вероятен при pH 7. Расчеты показали, что замещение тиоформальдегида на воду по ассоциативному механизму выгоднее, чем гомолитический разрыв связи Fe–S в воде по диссоциативному механизму на ~10–21 кДж моль$^{-1}$. Димеризация промежуточных комплексов $[Fe(NO)_2(SCH_2)]^+$ при диссоциативном механизме термодинамически невыгодна на ~30–60 кДж моль$^{-1}$.

Работа поддержана гос. темой Министерства науки и высшего образования РФ № АААА-А19-11907189005-6 ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Автор выражает признательность за помощь в проведении расчетов сотрудникам вычислительного центра ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Butler A.R., Glidewell C., Li M.-H.* // Adv. Inorg. Chem. 1988. V. 32. P. 335.
2. *Butler A.R.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 1155.
3. *Szaciłowski K., Chmura A., Stasicka Z.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2408.
4. *Sanina N.A., Aldoshin S.M.* // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 1223.
5. *Lewandowska H., Kalinowska M., Brzóska K. et al.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 8273.
6. *Hsiao H.Y., Chung C.W., Santos J.H. et al.* // Ibid. 2019. V. 48. P. 9431.
7. *Vanin A.F.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 10356.
8. *Beinert H., Holm R.H., Munck E.* // Science. 1997. V. 277. P. 653.
9. *Rao P.V., Holm R.H.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 527.
10. *Borodulin R.R., Kubrina L.N., Mikoyan V.D. et al.* // Nitric Oxide. 2013. V. 29. P. 4.
11. *Keszler A., Diers A.R., Ding Z., Hogg N.* // Ibid. 2017. V. 65. P. 1.
12. *Butler A.R., Glidewel C., Hyde A.R. et al.* // Polyhedron. 1983. V. 2. P. 1045.
13. *Syrtsova L.A., Sanina N.A., Kabachkov E.N. et al.* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 24560.
14. *Pokidova O.V., Shkondina N.I., Syrtsova L.A. et al.* // Rus. Chem. Bull., Int. Ed. 2017. V. 66. P. 821.
15. *Sanina N.A., Aldoshin S.M., Korchagin D.V. et al.* // Inorg. Chem. Comm. 2014. V. 49. P. 44.
16. *Sanina N.A., Manzhos R.A., Emel'yanova N.S. et al.* // J. Mol. Struct. 2019. V. 1181. P. 253.
17. *Buhro W.E., Etter M.C., Georgiou S. et al.* // Organometallics. 1987. V. 6. P. 1150.
18. *Schenk W.A., Vedder B., Klüglein M. et al.* // Dalton Trans. 2002. V. 16. P. 3123.
19. *Schenk W.A.* // Ibid. 2011. V. 40. P. 1209.
20. *Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., Perdew J.P.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 12129.
21. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215.
22. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
23. *Cances E., Mennuci B., Tomassi J.A.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 3032.
24. *Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 6378.
25. *Ribeiro R.F., Marenich A.V., Cramer C.J. et al.* // Ibid. 2011. V. 115. P. 14556.
26. *Krapivin V.B., Sen' V.D., Luzhkov V.B.* // Chem. Phys. 2019. V. 522. P. 214.
27. *Лужков В.Б.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 5. С. 680. DOI: (Luzhkov V.B. // Russ. J. Phys. Chem. 2020. V. 94. P. 680. https://doi.org/10.1134/S0036024420050155). https://doi.org/10.31857/S0044453720050155
28. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
29. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.J.* // Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
30. *Лужков В.Б.* // Изв. РАН Сер. Хим. 2014. № 3. С. 561.
31. *Pokidova O.V., Luzhkov V.B., Emel'yanova N.S. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 12674.

32. *Luzhkov V.B., Österberg F., Acharya P. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 4640.
33. *Westheimer F.H.* // Acc. Chem. Res. 1968. V. 1. P. 70.
34. *Florián J., Warshel A.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 719.
35. *Hu C.H., Brinck T.J.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 5379.
36. *Menegon G., Loos M., Chaimovich H.* // Ibid. 2002. V. 106. P. 9078.
37. *Menegon G., Chaimovich H.* // Ibid. 2005. V. 109. P. 5625.
38. *Luzhkov V.B., Venanzi C.A.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 2312.
39. *Tsai F.T., Chiou S.J., Tsai M.C. et al.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 5872.
40. *Dai R.J., Ke S.C.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 2335.
41. *Emelyanova N.S., Shestakov A.F., Sulimenkov I.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. P. 1.
42. *Emel'yanova N.S., Poleshchuk O.K., Sanina N.A. et al.* // Ibid. 2014. V. 63. P. 37.
43. *Lo F.C., Li Y.W., Hsu I.J. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 10881.
44. *Emelyanova N.S., Shmatko N.Y., Sanina N.A., Aldoshin S.M.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. P. 1842.
45. *Banerjee A., Sen S., Paul A.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 3330.
46. *Arantes G.M., Bhattacharjee A., Field M.J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 8144.
47. *Arantes G.M., Field M.J.* // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. P. 10084.
48. *Teixeira M.H., Curtolo F., Camilo S.R. et al.* // J. Chem. Inf. Model. 2020. V. 60. P. 653.
49. *Krapivin V.B., Luzhkov V.B., Sanina N.A., Aldoshin S.M.* // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 457.
50. *Enemark J.H., Feltham R.D.* // Coord. Chem. Rev. 1974. V. 13. P. 339.
51. *Vanin A.F., Burbaev D.S.* // J. Biophys. 2011. V. 2011. P. 1.
52. *De Abreu H.A., Guimarães L., Duarte H.A.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 7713.
53. *Marom N., Tkatchenko A., Rossi M. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 81.
54. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 2813.