
ОБЩИЕ
ВОПРОСЫ

УДК 547.1'13:537.56

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗАЦИИ И СПИНОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ДЕЛОКАЛИЗАЦИЮ ЭЛЕКТРОНОВ В МОЛЕКУЛАХ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. С. Ю. Кетков^а, *, Е. А. Рычагова^а

^аИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук,
Нижний Новгород, 603950 Россия

*E-mail: sketkov@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 08.07.2022 г.

После доработки 02.09.2022 г.

Принята к публикации 04.09.2022 г.

В рамках модели электронной плотности делокализованных связей проведено квантово-химическое исследование строения симметричных сэндвичевых комплексов $3d$ металлов с бензольными и цикlopentadiенильными лигандами. Рассмотрены нейтральные и ионизированные молекулы в различных спиновых состояниях. Показано, что последовательное заполнение d -электронной оболочки при варьировании атома металла в ряду однотипных комплексов, как правило, ведет к уменьшению степени делокализации электронной плотности. Отрыв электрона от нейтральных молекул также снижает число делокализованных электронов в сэндвичевой системе, однако вклад атома металла в делокализацию в большинстве случаев при этом возрастает. Синглет-триплетные переходы в металлоценах и бис-бензольных комплексах понижают электронную плотность делокализованных связей, но в меньшей степени чем в свободных лигандах $C_5H_5^-$ и C_6H_6 .

Ключевые слова: сэндвичевые комплексы, ароматичность, квантово-химические расчеты, электронная плотность

DOI: 10.31857/S0023119323010072, **EDN:** DDWGZK

ВВЕДЕНИЕ

В 2022 г. отмечается 70-летний юбилей установления сэндвичевой структуры ферроцена [1, 2], которое открыло новую эпоху в области металлоорганической химии [3, 4]. В настоящее время металлоцены и родственные им бис-ареновые комплексы переходных металлов составляют один из важнейших классов металлоорганических соединений. Заметно возросший в последние годы интерес к сэндвичевым системам связан с их уникальными физико-химическими свойствами, открывающими широкие перспективы для использования в таких актуальных наукоемких областях, как катализ [5], наноэлектроника [6], биомедицина [7] и молекулярные машины [8]. Один из наиболее интересных аспектов строения и реакционной способности сэндвичевых соединений связан с представлениями об их ароматичности. Само название “ферроцен” было предложено группой Р. Вудворта на основе аналогии с аценами, чтобы подчеркнуть ароматические свойства сэндвичевого комплекса [9]. Сэндвичевые соединения сыграли ключевую роль в исследованиях природы делокализованных связей металл-лиганд [10, 11].

Концепции ароматичности и электронной делокализации имеют ключевое значение в современной химии, объясняя относительную стабильность и особенности химического поведения систем с сопряженными связями [12]. В состав сэндвичевых молекул входят два циклических лиганда, которые можно рассматривать как отдельные ароматические фрагменты [13]. Однако электронное сопряжение охватывает и всю сэндвичевую систему в целом, что приводит к способности таких комплексов служить “проводниками” ароматичности при их введении в качестве мостиков в макроциклы большего размера [14, 15].

Металлоцены и родственные соединения представляют собой очень удобные модели для изучения влияния состава и строения металлоорганических молекул на делокализацию электронов, поскольку можно изменять электронную конфигурацию системы, замещая центральный атом металла или карбоциклический лиганд. Кроме того, большинство сэндвичевых комплексов легко окисляются, образуя соответствующие катионы, а близкие энергии верхних занятых молекулярных орбиталей (МО) обеспечивают наличие низлежащих электронных состояний различной

мультиплетности. Очевидно, что ионизация сэндвичевых молекул и спиновые переходы, приводящие к изменению заселенностей МО, должны влиять на степень делокализации электронов. Несмотря на огромное количество публикуемых статей, посвященных строению и свойствам металлоценов и их аналогов, систематические исследования такого влияния, по нашим данным, пока не проводились.

В настоящей работе для оценки влияния отрыва электрона и изменения спиновой мультиплетности на характер распределения электронов в сэндвичевых молекулах, содержащих циклопентадиенильные или бензольные лиганды, использован предложенный недавно подход, основанный на анализе электронной плотности делокализованных связей (electron density of delocalized bonds, EDDB) [16, 17]. К преимуществам данного метода можно отнести отсутствие необходимости построения искусственных модельных систем, независимость рассчитываемых параметров от размера циклов, удобную визуализацию (граничные поверхности или контурные карты, описывающие делокализованную электронную плотность) и интерпретацию (количество электронов, участвующих в делокализации) результатов расчета, а также короткое время, требуемое для вычислений. В качестве объектов были выбраны нейтральные комплексы $3d$ -металлов $(\text{Cr})_2\text{M}$ ($\text{Cr} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$) и $(\text{BZ})_2\text{M}$ ($\text{BZ} = \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$, $\text{M} = \text{Ti, V, Cr}$), а также катионы $(\text{Cr})_2\text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co}$) и $(\text{BZ})_2\text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Ti, V, Cr, Mn}$). Все они представляют собой известные системы, полученные ранее экспериментально [3, 11, 18].

РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Вычисление молекулярных параметров в рамках модели EDDB [16, 17] основано на использовании результатов DFT-расчетов, включающих анализ естественных связывающих орбиталей (NBO) [19]. Поэтому после оптимизации геометрии каждой сэндвичевой молекулы в заданном зарядовом и спиновом состоянии с помощью программного пакета Gaussian 09 [20] проводился NBO-анализ. Для того, чтобы оценить влияние выбора функционала и базисного набора на результаты, в расчетах использовались гибридный функционал B3PW91 и метагибридные функционалы M06-2X, M06 в сочетании с трехкратно расщепленными (triple- ζ) базисными наборами TZVP, def2-TZVP и 6-311+G(d,p), включенными в пакет Gaussian 09.

Функционал B3PW91 и базис TZVP ранее хорошо зарекомендовали себя при моделировании отрыва электрона от сэндвичевых молекул [21–24]. Вклады Хартри–Фока в функционалы B3PW91

(20%) и M06 (27%) сравнительно близки, тогда как в случае M06-2X этот вклад значительно больше (57%). Функционал M06-2X изначально разрабатывался для соединений непреходных элементов и не предназначался для расчетов комплексов переходных металлов [25]. Из-за большого вклада Хартри–Фока модели связывания, рассчитанные на основе M06-2X, содержат повышенную ионную составляющую. Тем не менее оказалось, что применение данного функционала дает хорошие результаты при оценке энергетических параметров реакций с участием цирконоценов [26]. Поэтому он был использован в данной работе для исследования влияния повышенного вклада Хартри–Фока на результаты расчетов делокализованной электронной плотности в сэндвичевых молекулах.

Матрица плотности в базисе естественных атомных орбиталей, полученная после NBO-анализа, была использована для расчета функций EDDB($\mathbf{r}$) с помощью кода RunEDDB [27]. В соответствии с рекомендациями авторов метода, вычислялись функции, описывающие электронную плотность делокализованных связей без участия атомов водорода ($\text{EDDB}_\text{H}(\mathbf{r})$) и делокализованную плотность электронов вдоль циклического контура, соответствующего 5- или 6-членному карбоциклу, ($\text{EDDB}_\text{P}(\mathbf{r})$). Для сравнения с сэндвичевыми комплексами были рассчитаны функции EDDB($\mathbf{r}$) для свободных органических молекул и ионов C_5H_5^- , C_5H_5 , C_6H_6 и C_6H_6^+ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно общепринятому подходу, при расчете формального числа валентных электронов “классических” сэндвичевых соединений $3d$ -элементов с двумя плоскими параллельными карбоциклическими лигандами учитываются $4s$ - и $3d$ -электроны атома металла и π -электроны карбоциклов. Поэтому ферроцен $(\text{Cr})_2\text{Fe}$ и бис(η^6 -бензол)хром $(\text{BZ})_2\text{Cr}$ рассматриваются как “18-электронные” комплексы. В соответствии с “правилом 18 электронов” [28], они характеризуются повышенной устойчивостью. d -Электронная конфигурация сэндвичевых молекул в общем случае имеет вид $[e_2(d_{xy,x^2-y^2}/\pi)]^m[a_1(d_{z^2})]^n \times [e_1(d_{xz,yz}/\pi)]^k$ ($m = 2-4$, $n = 0-2$, $k = 0-2$). Для обозначения симметрии МО здесь, как и в большинстве других работ, используются неприводимые представления точечных групп D_5 (металлоцены) и D_6 (бис-бензольные комплексы). МО a_1 представляет собой несвязывающую d_{z^2} орбиталь металла, тогда как орбитали e_2 и e_1 содержат вклад π -уровней лигандов.

Из-за близких энергий верхних заполненных МО изоэлектронные сэндвичевые комплексы могут

Таблица 1. Формальное количество валентных электронов (N_e^V), заряды (q), d -электронные конфигурации и спиновая мультиплетность ($2S + 1$) металлоценов с указанием общего количества делокализованных электронов N_e^{tot} , рассчитанных по функциям EDDB_H(r) жирным шрифтом на уровнях DFT B3PW91/TZVP и M06-2X/def2-TZVP. Приведены вклады атома металла (N_e^M), атома углерода (N_e^C) и цикlopентадиенильного лиганда в целом (N_e^L). Для сравнения представлены значения, рассчитанные для свободного C₅H₅ в анионной и нейтральной формах

Молекула	N_e^V (q)	d -электронная конфигурация	$2S + 1$	N_e^{tot} (N_e^M , N_e^C , N_e^L) B3PW91/TZVP	N_e^{tot} (N_e^M , N_e^C , N_e^L) M06-2X/def2-TZVP
(Cp) ₂ Co	19 (0)	[e ₂] ⁴ [a ₁] ² [e ₁] ¹	2 ^a	10.77 (2.08, 0.87, 4.35)	10.77 (1.36, 0.94, 4.71)
(Cp) ₂ Fe	18 (0)	[e ₂] ⁴ [a ₁] ²	1 ^a	11.29 (2.72, 0.86, 4.29)	10.95 (1.79, 0.92, 4.58)
(Cp) ₂ Fe	18 (0)	[e ₂] ³ [a ₁] ² [e ₁] ¹	3	10.79 (1.74, 0.91, 4.53)	10.70 (1.45, 0.93, 4.63)
(Cp) ₂ Fe ⁺	17 (+1)	[e ₂] ³ [a ₁] ²	2 ^a	10.74 (2.84, 0.79, 3.95)	10.90 (2.35, 0.86, 4.28)
(Cp) ₂ Co ⁺	18 (+1)	[e ₂] ⁴ [a ₁] ²	1 ^a	10.61 (2.77, 0.78, 3.92)	10.85 (2.33, 0.85, 4.26)
(Cp) ₂ Co ⁺	18 (+1)	[e ₂] ³ [a ₁] ² [e ₁] ¹	3	9.72^b (2.10, 0.76^b , 3.81^b)	9.38^b (1.32, 0.81^b , 4.03^b)
(Cp) ₂ Mn	17 (0)	[e ₂] ⁴ [a ₁] ¹	2	11.37 (2.81, 0.86, 4.28)	11.25 (2.01, 0.92, 4.62)
(Cp) ₂ Mn	17 (0)	[e ₂] ² [a ₁] ¹ [e ₁] ²	6 ^a	10.72 (0.83^b , 0.99^b , 4.95^b)	10.88 (0.75^b , 1.01^b , 5.07^b)
(Cp) ₂ Mn ⁺	16 (+1)	[e ₂] ⁴	1	10.89 (2.94^b , 0.80, 3.98)	11.13 (2.47^b , 0.87, 4.33)
(Cp) ₂ Mn ⁺	16 (+1)	[e ₂] ³ [a ₁] ¹	3 ^a	11.08 (2.55, 0.85, 4.27)	11.08 (2.14, 0.89, 4.47)
(Cp) ₂ Cr	16 (0)	[e ₂] ⁴	1	11.66^b (2.09, 0.96, 4.79)	11.60^b (2.30, 0.93, 4.65)
(Cp) ₂ Cr	16 (0)	[e ₂] ³ [a ₁] ¹ or [e ₂] ² [a ₁] ²	3 ^a	11.80 (2.42, 0.94, 4.69) ^г	10.86 (1.31, 0.96, 4.78) ^д
C ₅ H ₅ [−]	6 (−1)	—	1 ^a	5.94 (—, 1.19, —)	5.96 (—, 1.19, —)
C ₅ H ₅ [−]	6 (−1)	—	3	2.10 (—, 0.42, —)	2.01 (—, 0.40, —)
C ₅ H ₅	5 (0)	—	2 ^a	3.09 (—, 0.62, —)	3.14 (—, 0.63, —)

^a — Основное электронное состояние. ^b — Минимальная делокализованная электронная плотность. ^в — Максимальная делокализованная электронная плотность. ^г — Электронная конфигурация близка к [e₂]³[a₁]¹. ^д — Электронная конфигурация близка к [e₂]²[a₁]².

иметь различную электронную конфигурацию и разную спиновую мультиплетность [10, 18]. Например, “17-электронные” молекулы (BZ)₂Cr⁺, (Cp)₂Fe⁺ и (BZ)₂V находятся в низкоспиновом ($2S + 1 = 2$) основном состоянии, а изоэлектронный манганокен — в высокоспиновом ($2S + 1 = 6$) [18]. При этом электронные конфигурации ионов различаются. В катионе (BZ)₂Cr⁺ неспаренный электрон заселяет МО a_1 , а в (Cp)₂Fe⁺ — e_2 . Как отрыв электрона от сэндвичевой молекулы, так и спиновые переходы приводят к изменению заселенностей МО, что должно влиять на характер делокализации электронов. Это подтверждают квантово-химические исследования, проведенные в настоящей работе.

Расчеты функций EDDB_H(r) с использованием функционалов B3PW91 и M06 приводят к очень близким характеристикам делокализации электронов. Так, общее число делокализованных электронов N_e^{tot} для (BZ)₂Cr, вычисленное на

уровнях B3PW91/TZVP и M06/def2-TZVP, составляет 14.55 и 14.58 соответственно, для (Cp)₂Co — 10.77 и 10.77 соответственно. Замена базисного набора def2-TZVP на 6-311+G(d,p) также не привела к существенным изменениям расчетных параметров. Однако при переходе к функционалу M06-2X с повышенным вкладом Хартри–Фока характеристики делокализации для некоторых комплексов заметно меняются. Поэтому результаты для полного ряда исследованных объектов были сопоставлены по расчетам на уровнях B3PW91/TZVP и M06-2X/def2-TZVP (табл. 1, 2).

Как правило, при переходе к M06-2X наблюдается уменьшение значений N_e^{tot} и вкладов атома металла N_e^M в функцию EDDB_H(r). Это можно объяснить более ионным характером связей в молекулярных моделях, построенных с помощью этого функционала. В ряде триплетных систем (например, (Cp)₂Cr, (BZ)₂Cr, (BZ)₂Mn⁺) увеличение вклада Хартри–Фока в функционал приводит

Таблица 2. Формальное количество валентных электронов (N_e^V), заряды (q), d -электронные конфигурации и спиновая мультиплетность ($2S + 1$) бис-бензольных комплексов с указанием общего количества делокализованных электронов N_e^{tot} , рассчитанного по функциям $\text{EDDB}_H(\mathbf{r})$ жирным шрифтом на уровнях DFT B3PW91/TZVP и M06-2X/def2-TZVP. Приведены вклады в делокализованную электронную плотность атома металла (N_e^M), атома углерода (N_e^C) и бензольного лиганда в целом (N_e^L). Для сравнения представлены значения, рассчитанные для свободного C_6H_6 в нейтральной и катионной формах

Молекула	$N_e^V(q)$	d -электронная конфигурация	$2S + 1$	$N_e^{\text{tot}}(N_e^M, N_e^C, N_e^L)$ B3PW91/TZVP	$N_e^{\text{tot}}(N_e^M, N_e^C, N_e^L)$ M06-2X/def2-TZVP
$(\text{BZ})_2\text{Cr}$	18 (0)	$[\text{e}_2]^4[\text{a}_1]^2$	1 ^a	14.55 (3.36, 0.93, 5.60)	14.27 (3.08, 0.93, 5.60)
$(\text{BZ})_2\text{Cr}$	18 (0)	$[\text{e}_2]^4[\text{a}_1]^1[\text{e}_1]^1$ or $[\text{e}_2]^3[\text{a}_1]^2[\text{e}_1]^1$	3	14.29 (2.74, 0.96, 5.78) ^b	13.42 (1.85, 0.96, 5.79) ^b
$(\text{BZ})_2\text{Cr}^+$	17 (+1)	$[\text{e}_2]^4[\text{a}_1]^1$	2 ^a	13.85 (3.37, 0.87, 5.24)	13.60 (2.70, 0.91, 5.45)
$(\text{BZ})_2\text{Mn}^+$	18 (+1)	$[\text{e}_2]^4[\text{a}_1]^2$	1 ^a	13.61 (3.25, 0.86^f , 5.18^f)	12.79 (2.24, 0.88^f , 5.28^f)
$(\text{BZ})_2\text{Mn}^+$	18 (+1)	$[\text{e}_2]^4[\text{a}_1]^1[\text{e}_1]^1$ or $[\text{e}_2]^3[\text{a}_1]^2[\text{e}_1]^1$	3	13.18^f (2.48, 0.89, 5.35) ^b	12.25^f (1.49^f , 0.90, 5.38) ^b
$(\text{BZ})_2\text{V}$	17 (0)	$[\text{e}_2]^4[\text{a}_1]^1$	2 ^a	15.02 (3.23, 0.98, 5.90)	14.77 (2.85, 0.99, 5.96)
$(\text{BZ})_2\text{V}^+$	16 (+1)	$[\text{e}_2]^4$	1	14.57 (3.56^d , 0.92, 5.51)	14.44 (3.09^d , 0.95, 5.68)
$(\text{BZ})_2\text{V}^+$	16 (+1)	$[\text{e}_2]^3[\text{a}_1]^1$	3 ^a	13.65 (2.59, 0.92, 5.53)	13.02 (1.93, 0.93, 5.55)
$(\text{BZ})_2\text{Ti}$	16 (0)	$[\text{e}_2]^4$	1 ^a	15.36^d (3.10, 1.02^d , 6.13^d)	15.49^d (2.92, 1.05^d , 6.29^d)
$(\text{BZ})_2\text{Ti}$	16 (0)	$[\text{e}_2]^3[\text{a}_1]^1$	3	14.06 (2.29^f , 0.98, 5.89)	14.13 (2.13, 1.00, 6.00)
$(\text{BZ})_2\text{Ti}^+$	15 (+1)	$[\text{e}_2]^3$	2 ^a	13.96 (2.64, 0.94, 5.66)	14.01 (2.35, 0.97, 5.83)
C_6H_6	6 (0)	—	1 ^a	5.60 (—, 0.93, —)	5.60 (—, 0.93, —)
C_6H_6	6 (0)	—	3	3.01 (—, 0.50, —)	1.71 (—, 0.29, —)
C_6H_6^+	5 (+1)	—	2 ^a	4.08 (—, 0.68, —)	3.36 (—, 0.56, —)

^a — Основное электронное состояние. ^b — Электронная конфигурация близка к $[\text{e}_2]^4[\text{a}_1]^1[\text{e}_1]^1$. ^B — Электронная конфигурация близка к $[\text{e}_2]^3[\text{a}_1]^2[\text{e}_1]^1$. ^f — Минимальная делокализованная электронная плотность. ^d — Максимальная делокализованная электронная плотность.

к инверсии заселенностей МО, что также влияет на делокализацию электронов (табл. 1, 2). В этих молекулах триплетные состояния характеризуются более низкой симметрией, что приводит к смешиванию близких по энергии МО a_1 и e_2 . Поэтому описание электронных конфигураций с использованием данных обозначений МО в этих случаях весьма условно.

Несмотря на заметные различия в отдельных параметрах, полученных из $\text{EDDB}_H(\mathbf{r})$, расчеты на уровнях B3PW91/TZVP и M06-2X/def2-TZVP выявляют схожие тенденции в изменении числа делокализованных электронов. Так, наибольшее и наименьшее значение N_e^{tot} в ряду металлоценов отвечает нейтральному $(\text{Cr})_2\text{Cr}$ и катиону $(\text{Cr})_2\text{Co}^+$ соответственно (табл. 1), а в ряду бис-ареновых комплексов — нейтральному $(\text{BZ})_2\text{Ti}$ и катиону $(\text{BZ})_2\text{Mn}^+$ соответственно (табл. 2). Оба уровня расчета указывают на уменьшение степени делокализации при увеличении атомного номера металла (и, соответственно, числа электронов на

МО $a_1(d_{z^2})$ и $e_1(d_{xz,yz}/\pi)$) в рядах низкоспиновых комплексов одного типа. Эта тенденция наиболее отчетливо проявляется на значениях N_e^{tot} для металлоценов (рис. 1). С увеличением заселенности a_1 - и e_1 -орбиталей, как правило, уменьшается и вклад лиганда N_e^L в $\text{EDDB}_H(\mathbf{r})$, что особенно хорошо видно на примере низкоспиновых бис-бензольных комплексов (рис. 2).

Данные, приведенные в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2, показывают, что при ионизации сэндвичевых молекул делокализованная электронная плотность обычно уменьшается, но изменение значения N_e^{tot} , как правило, меньше 1. Исключение составляют $(\text{BZ})_2\text{V}$ и $(\text{BZ})_2\text{Ti}$, ионизация которых приводит к уменьшению N_e^{tot} на ~1.5, что приближается к аналогичной величине для свободного бензола (табл. 2). Следует отметить, что взаимодействие карбоциклического лиганда с металлом кардинально изменяет топологию функции $\text{EDDB}_H(\mathbf{r})$. Если в свободных лигандах C_5H_5^- и C_6H_6 присут-

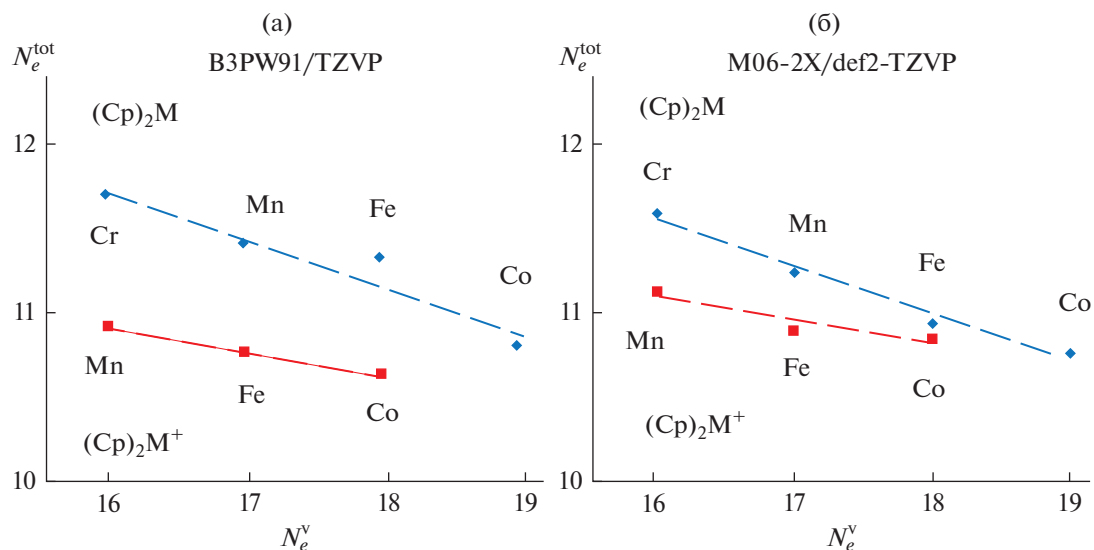


Рис. 1. Общее количество делокализованных электронов N_e^{tot} в нейтральных молекулах и ионах металлоценов в низкоспиновых состояниях с различным формальным числом валентных электронов N_e^v , рассчитанное на уровнях DFT B3PW91/TZVP (а) и M06-2X/def2-TZVP (б).

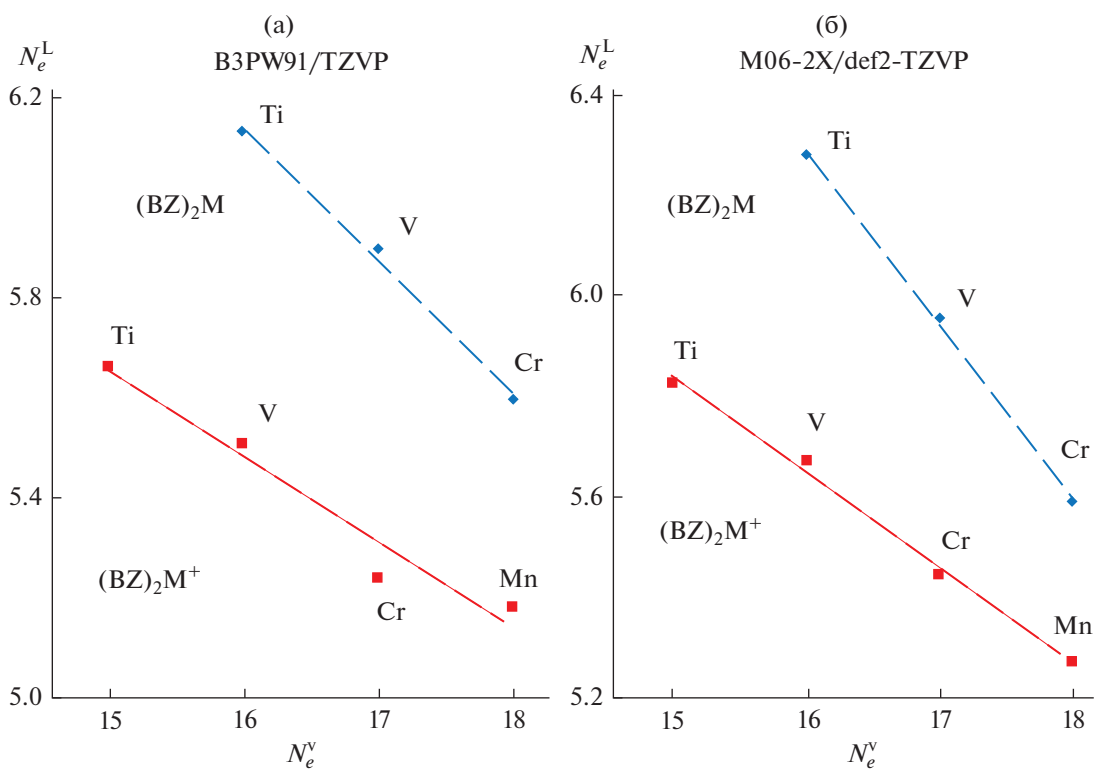


Рис. 2. Вклады бензольного лиганда N_e^L в общее число делокализованных электронов N_e^{tot} в комплексах $(\text{BZ})_2\text{M}$ и $(\text{BZ})_2\text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$) в низкоспиновых состояниях с различным формальным числом валентных электронов N_e^v , рассчитанные на уровнях DFT B3PW91/TZVP (а) и M06-2X/def2-TZVP (б).

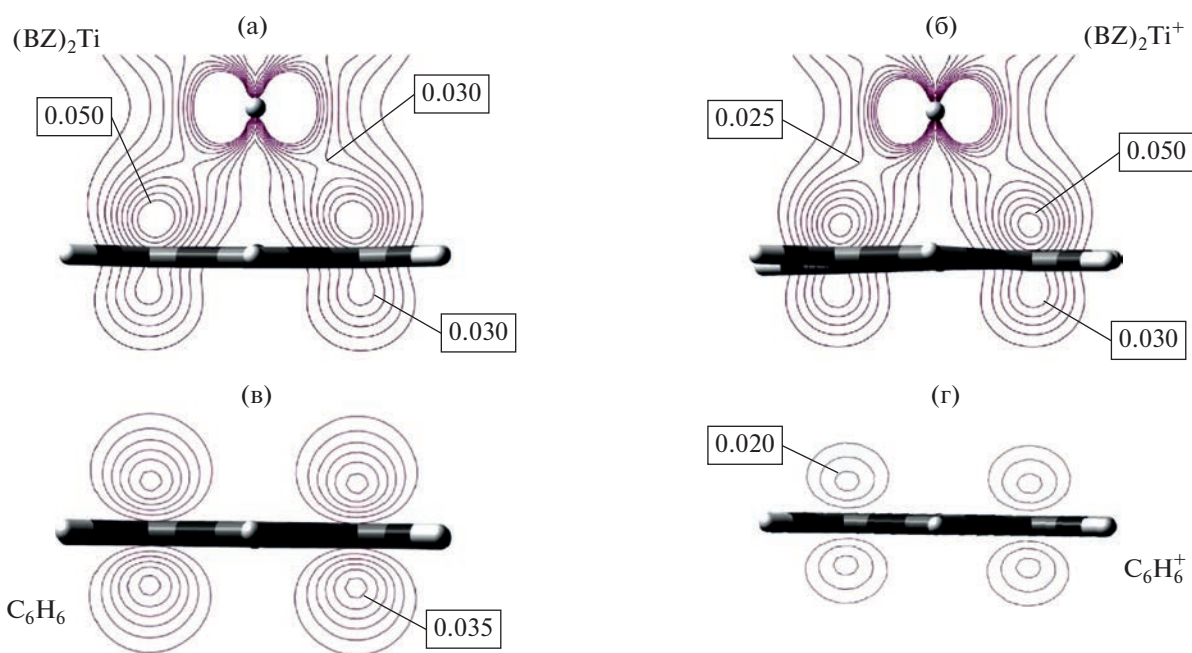


Рис. 3. Контурные карты функции $EDDB_H(r)$ для $(BZ)_2Ti$ (а), $(BZ)_2Ti^+$ (б), C_6H_6 (в) и $C_6H_6^+$ (г) в плоскости, перпендикулярной карбоциклам и проходящей через центр связи С–С. Интервал значений $EDDB_H(r)$ 0.01–0.05 ат. ед., шаг 0.005 ат. ед. Обозначены максимальные значения функции в области экстремумов. Для титановых комплексов показан один из бензольных лигандов. Уровень расчета B3PW91/TZVP.

ствуют две отдельные области, разделенные плоскостью карбоцикла, то в нейтральных и катионных сэндвичевых комплексах $EDDB_H(r)$ образует единую область, охватывающую всю молекулу (рис. 3, 4).

При ионизации сэндвичевых молекул $EDDB_H(r)$ изменяется неоднородно. В частности, отрыв электрона от $(BZ)_2Ti$ приводит к некоторому уменьшению этой функции в окрестностях атома металла и около плоскости бензольного кольца в межлигандном пространстве (рис. 3а, б). В то же время с внешней стороны плоскости карбоцикла делокализованная плотность даже несколько увеличивается. Совершенно иное поведение функции $EDDB_H(r)$ характерно для свободных лигандов, когда при ионизации происходит просто сильное уменьшение ее значений с обеих сторон от плоскости цикла (рис. 3в, г). Такое сильное различие связано с особенностями ионизации сэндвичевых комплексов, где отрывается электрон, находящийся на МО с большим d -вкладом атома металла. Интересно, что, несмотря на такой тип ионизации и уменьшение значения N_e^{tot} , вклад атома металла в $EDDB_H(r)$ для сэндвичевых катионов, как правило, выше, чем для нейтральных молекул (табл. 1, 2). Это обусловлено переносом электронной плотности с лиганда на металл при релаксации сэндвичевой молекулы после отрыва электрона [24]. Соответственно, вклад лигандов в электронную плотность делокализованных свя-

зей в сэндвичевых катионах уменьшается, а вклад металла возрастает (табл. 1, 2). Разная природа ионизируемых МО в свободных лигандах и сэндвичевых комплексах приводит к тому, что в первом случае при отрыве электрона циклическая π -ароматическая система распадается на фрагменты, а во втором таких драматических изменений не происходит (рис. 4).

При спиновых переходах с увеличением мультиплетности, как и при ионизации, число делокализованных электронов в большинстве исследованных сэндвичевых комплексов несколько снижается, причем происходит это в основном из-за уменьшения вклада металла N_e^M (табл. 1, 2). Наибольшее изменение значения N_e^M отмечается при дублет-секстетном переходе в молекуле $(Cr)_2Mn$ (табл. 1), для которой высокоспиновое состояние характеризуется повышенной степенью ионности связи металл-лиганд [29]. Типичная картина изменения пространственного распределения функции $EDDB_H(r)$ при синглет-триплетном переходе в сэндвичевой молекуле показана на примере ферроцена (рис. 5). Делокализованная электронная плотность существенно уменьшается в окрестностях атома железа и в области между металлом и лигандом. При этом с внешней стороны карбоцикла $EDDB_H(r)$ несколько возрастает. В целом, функция $EDDB_H(r)$ в сэндвичевом комплексе изменяется не столь существенно, как при

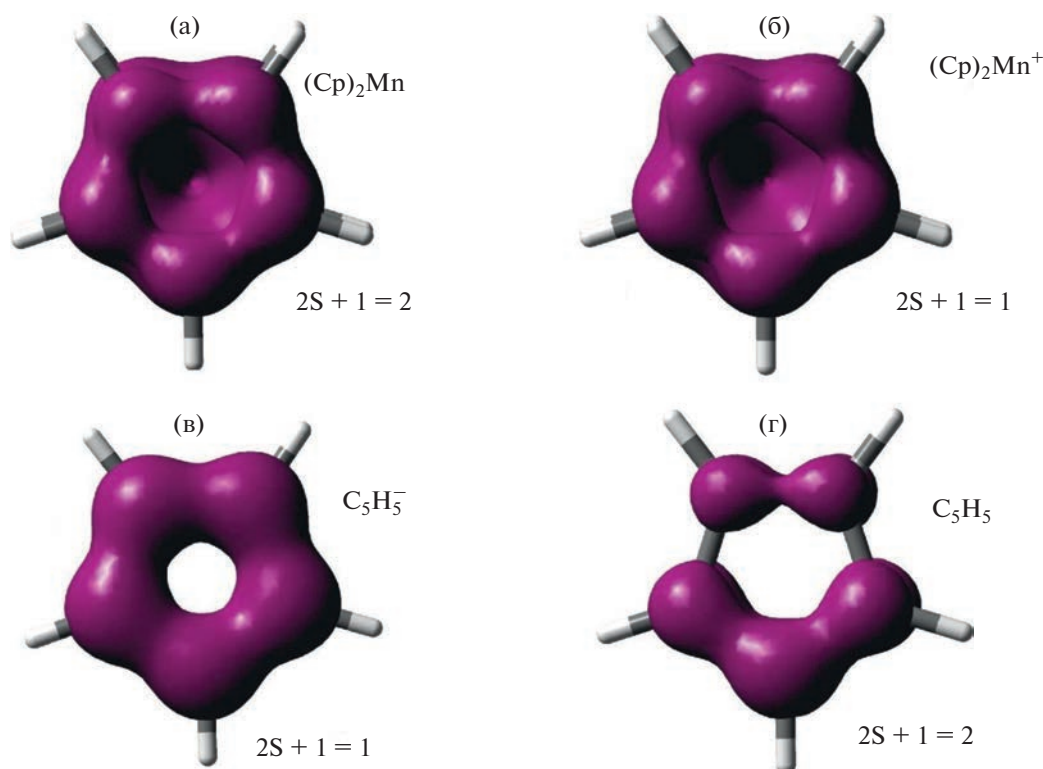


Рис. 4. Граничные поверхности $\text{EDDB}_H(\mathbf{r})$ для низкоспиновых $(\text{Cp})_2\text{Mn}$ (а) и $(\text{Cp})_2\text{Mn}^+$ (б) в сравнении с анионом C_5H_5^- (в) и радикалом $\text{C}_5\text{H}_5^\cdot$ (г). Уровень расчета ВЗРW91/TZVP. Значение функции 0.02 ат. ед.

синглет-триплетном переходе в свободном анионе C_5H_5^- , где в триплетном состоянии очень сильно искажается молекулярная геометрия, а ароматическая π -система распадается (рис. 5). Бензол, который при переходе в триплетное состояние становится антиароматическим [30], также характеризуется более резким уменьшением числа делокализованных электронов по сравнению с бис-бензольными комплексами (табл. 2).

Значения N_e^L , описывающие вклад лиганда в делокализацию электронной плотности, для металлоценов всегда ниже, чем величина N_e^{tot} для свободного ароматического аниона C_5H_5^- (табл. 1). В отличие от этого, для комплексов $(\text{BZ})_2\text{M}$ вклады лиганда в делокализованную электронную плотность близки к значению N_e^{tot} для молекулы бензола, а в случае производных ванадия и титана превосходят эту величину (табл. 2). На первый взгляд, такие значения N_e^L могут говорить о большей степени ароматичности лигандов в молекулах $(\text{BZ})_2\text{Ti}$ и $(\text{BZ})_2\text{V}$ по сравнению с бензолом. Однако более подробный анализ показал, что делокализация электронов в карбоциклах сэндвичевых комплексов во многом обусловлена взаимодей-

ствиями не внутри карбоциклического фрагмента, а между металлом и лигандом (рис. 3, 5).

Расчет функции $\text{EDDB}_p(\mathbf{r})$ [16, 17], описывающей делокализацию электронной плотности вдоль циклического пути, в случае свободного бензола не приводит к заметному изменению числа делокализованных электронов. В то же время, для $(\text{BZ})_2\text{Ti}$ количество электронов, участвующих в делокализации по карбоциклическому контуру в соответствии с $\text{EDDB}_p(\mathbf{r})$ (3.04), существенно меньше вклада лиганда, рассчитанного на уровне ВЗРW91/TZVP из $\text{EDDB}_H(\mathbf{r})$ (6.13). Таким образом, делокализованная электронная плотность, обусловленная взаимодействиями внутри карбоциклического фрагмента, заметно уменьшается при переходе от свободного ароматического лиганда к сэндвичевому комплексу, что отражается на граничных поверхностях $\text{EDDB}_p(\mathbf{r})$ (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование метода электронной плотности делокализованных связей (EDDB) в исследовании строения сэндвичевых соединений открывает новые аспекты влияния природы металла и лиганда, а также ионизации и спиновых переходов на характер делокализации электронной плотности в металлоорганических молекулах. Выпол-

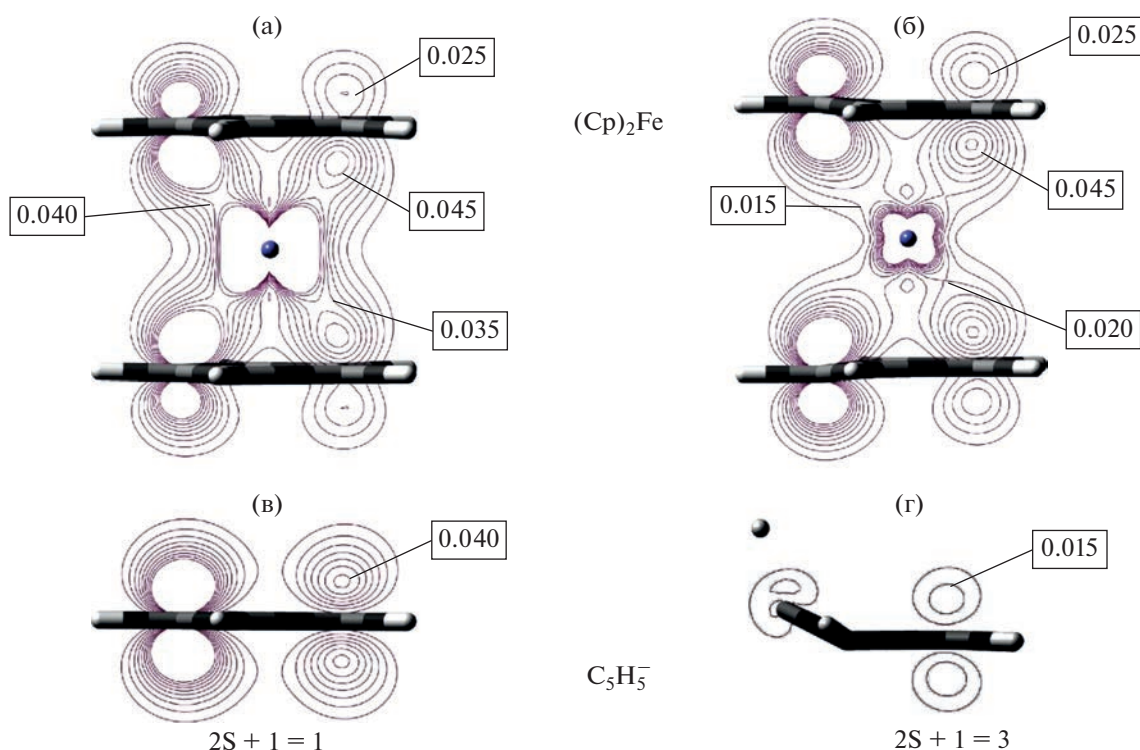


Рис. 5. Контурные карты функции $EDDB_H(r)$ для $(Cp)_2Fe$ в синглетном (а) и триплетном (б) электронном состоянии. Сечение проходит в плоскости $CFeC$, перпендикулярной карбоциклам. Для сравнения приведены аналогичные карты для иона $(C_5H_5)^-$ в синглетном (в) и триплетном (г) электронном состоянии. Интервал значений $EDDB_H(r)$ 0.01–0.05 ат. ед., шаг 0.005 ат. ед. Обозначены максимальные значения в области экстремумов. Уровень расчета B3PW91/TZVP.

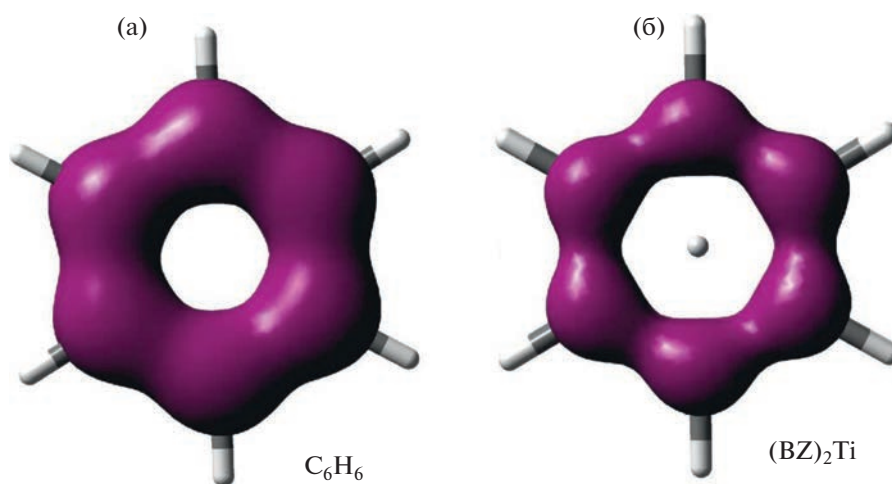


Рис. 6. Граничные поверхности $EDDB_p(r)$ вдоль замкнутого контура карбоцикла для бензола (а) и $(BZ)_2Ti$ (б) в основном электронном состоянии. Уровень расчета B3PW91/TZVP. Значение функции 0.015 ат. ед.

ненные в настоящей работе расчеты функций $EDDB_H(r)$ и $EDDB_p(r)$ выявили принципиальные различия природы взаимодействий, влияющие на число делокализованных электронов в сэндвичевых системах и свободных лигандах. В металлокомплексах ключевое значение для участия

карбоциклов в делокализации имеют взаимодействия металл-лиганд. Последовательное заполнение d -электронной оболочки при увеличении атомного номера металла в ряду однотипных комплексов, как правило, ведет к монотонному уменьшению степени делокализации электрон-

ной плотности. Ионизация нейтральных молекул также снижает число делокализованных электронов в сэндвичевых системах, но при этом вклад атома металла в делокализацию в большинстве случаев возрастает. Синглет-триплетные переходы в металлоценах и бис-бензольных комплексах понижают электронную плотность делокализованных связей, но в меньшей степени, чем в свободных лигандах $C_5H_5^-$ и C_6H_6 . В отличие от ионизации, такие переходы обычно приводят к уменьшению вклада атома металла в делокализованную электронную плотность. Различные механизмы делокализации электронов в сэндвичевых молекулах и свободных лигандах необходимо учитывать при анализе свойств металлоценов и родственных соединений в рамках современных теорий ароматичности.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект РНФ 18-13-00356).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M.C., Woodward R.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 2125.
2. *Fischer E.O., Pfab W.* // Z. Naturforsch. 1952. V. 7. P. 377.
3. *Comprehensive Organometallic Chemistry II: a Review of the Literature 1982–1994* / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. Oxford, N.Y.: Pergamon, 1995. Vols. 5–9.
4. *Laszlo P., Hoffmann R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 123.
5. *Bochman M.* // Organometallics and Catalysis: An Introduction. Oxford: Oxford University Press. 2015, 432 p.
6. *Plachida P., Evans D.R., Solanki R.* / In: Nanoelectronic Device Applications Handbook. Eds. Morris J. E., Iniewski K. Boca Raton: CRC Press, 2013, pp. 409–420.
7. *Ihara T.* / In: Advances in Bioorganometallic Chemistry. Eds. Hirao T., Moriuchi T. Elsevier, Amsterdam, 2019. Chapter 14. pp. 277–303.
8. *Scottwell S.O., Barnsley J.E., McAdam C.J., Gordon K.C., Crowley J.D.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 7628.
9. *Woodward R.B., Rosenblum M., Whiting M.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 3458.
10. *Clack D.W., Warren K.D.* // Struct. Bond. 1980. V. 39. P. 1.
11. *Elschenbroich C.* Organometallics. 3rd edn. Wiley-VCH, Weinheim, 2006. Chapter 15, pp. 528–549.
12. *Aromaticity: Modern Computational Methods and Applications* / Ed. Fernandez I. Elsevier Science, 2021. 499 p.
13. *Bean D.E., Fowler P.W., Morris M.J.* // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. P. 2093.
14. *Grocka I., Latos-Grazynski L., Stepien M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 1044.
15. *Valiev R.R., Kurten T., Valiulina L.I., Ketkov S.Y., Cherepanov V.N., Dimitrova M., Sundholm D.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 1666.
16. *Szczepanik D.W., Zak E.J., Dyduch K., Mrozek J.* // Chem. Phys. Lett. 2014. V. 593. P. 154.
17. *Szczepanik D.W., Andrzejak M., Dominikowska J., Pawelek B., Krygowski T.M., Szatylowicz H., Sola M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 28970.
18. *Green J.C.* // Struct. Bond. 2019. V. 181. P. 81.
19. *Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 899.
20. *Frisch M.J. et al.* GAUSSIAN 09 (Revision D.01), Gaussian Inc., Wallingford CT. 2010.
21. *Ketkov S.Y., Selzle H.L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 11527.
22. *Ketkov S.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 569.
23. *Ketkov S.Y., Rychagova E.A., Zhigulin G.Y., Tzeng S.Y., Tzeng W.B.* // High Energ. Chem. 2020. V. 54. P. 414.
24. *Ketkov S.Y., Tzeng S.Y., Rychagova E.A., Markin G.V., Makarov S.G., Tzeng W.B.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 10729.
25. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215.
26. *Sun Y., Chen H.* // J. Chem. Theory Comput. 2013. V. 9. P. 4735.
27. *Szczepanik D.W.* RunEDDB. Available at: <http://www.eddb.pl>
28. *Rasmussen S.C.* // ChemTexts. 2015. V. 1. № 1. Article 10.
29. *Layfield R.A.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 1098.
30. *Baird N.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 4941.