

EDN: XDSPTC

УДК 54–386–034.24:544.142.3

## Theoretical View on the Nature of Metal – Ligand Interactions in POCOP Pincer Ni(II) Complexes with Alkynyl and Vinylidene Ligands

Elizaveta S. Kormes\*, Aleksey M. Shor,  
Anatoliy I. Rubaylo and Elena A. Ivanova-Shor  
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,  
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”  
Krasnoyarsk, Russian Federation  
Siberian Federal University  
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 03.05.2024 received in revised form 11.11.2024, accepted 18.11.2024

**Abstract.** Natural bond orbitals (NBO) method was used to study electronic structure of the Ni(II) complexes with pincer and alkynyl ligands  $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]Ni-C\equiv C-(4-C_6H_3N_2S)$  (**1**) and its protonated form  $[[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]Ni=C=CH-(4-C_6H_3N_2S)]^+$  (**2**). The Complex **2** is formed as a result of proton attaching to  $C_\beta$  carbon of the  $-C\equiv C-$  bond of alkynyl ligand. The electron donation from ligands to  $Ni^{2+}$  is dominate process in the complex **1**. In the complex **2**, electron transfer is described by three processes: ligands – metal donation,  $Ni^{2+}$  to vinylidene ligand back donation and interligand interaction.

**Keywords:** nickel, pincer complexes, metal – ligand interaction, natural bond orbitals, NBO, electronic structure.

**Acknowledgements.** The work was carried out within the framework of the draft state task No. 2021–0012 of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS. The authors thank the Siberian Supercomputer Center SB RAS (Novosibirsk) for the computing resources provided

Citation: Kormes E. S., Shor A. M., Rubaylo A. I., Ivanova-Shor E. A. Theoretical view on the nature of metal – ligand interactions in POCOP pincer Ni(II) Complexes with alkynyl and vinylidene ligands. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(4), 596–606. EDN: XDSPTC



# Теоретический взгляд на природу металл–лигандных взаимодействий в РОСОР пинцерных комплексах Ni(II) с алкинильным и винилиденовым лигандами

Е. С. Кормес, А. М. Шор,

А. И. Рубайло, Е. А. Иванова-Шор

*Институт химии и химической технологии СО РАН,*

*ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»*

*Российская Федерация, Красноярск*

*Сибирский федеральный университет*

*Российская Федерация, Красноярск*

**Аннотация.** Методом естественных связующих орбиталей изучено электронное строение комплекса Ni(II) с пинцерным и алкинильным лигандами  $[C_6H_3-1,3-(OPh)_2]Ni-C\equiv C-(4-C_6H_3N_2S)$  (**1**) и его протонированной формы  $[[C_6H_3-1,3-(OPh)_2]Ni=C=CH-(4-C_6H_3N_2S)]^+$  (**2**). Комплекс **2** образуется в результате присоединения протона к  $C_\beta$  углероду тройной  $-C\equiv C-$  связи алкинильного лиганда. В комплексе **1** доминирующим процессом является донирование электронной плотности с лигандов на  $Ni^{2+}$ . В комплексе **2** перераспределение электронной плотности описывается тремя процессами: лиганд–металл донирование, обратное донирование с  $Ni^{2+}$  на винилиденовый лиганд и межлигандное взаимодействие.

**Ключевые слова:** никель, пинцерный комплекс, металл–лигандное взаимодействие, метод естественных орбиталей, NBO, электронное строение.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках проекта государственного задания № FWES-2021–0012 Института химии и химической технологии СО РАН. Авторы благодарят Сибирский суперкомпьютерный центр СО РАН (г. Новосибирск) за предоставленные вычислительные ресурсы.

Цитирование: Кормес Е. С., Шор А. М., Рубайло А. И., Иванова-Шор Е. А. Теоретический взгляд на природу металл–лигандных взаимодействий в РОСОР пинцерных комплексах Ni(II) с алкинильным и винилиденовым лигандами. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(4). С. 596–606. EDN: XDSPTC

## Введение

Как было ранее показано [1–4],  $\sigma$ -алкинильные,  $\sigma$ ,  $\pi$ -винилиденовые и алленилиденовые комплексы переходных металлов  $[M]-C_\alpha\equiv C_\beta-R$ ,  $[M]=C_\alpha=C_\beta RR'$  и  $[M]=C_\alpha=C_\beta=C_\gamma RR'$  склонны к присоединению протона по атому  $C_\beta$  лиганда. При этом образуются весьма стабильные  $18\bar{e}$  винилиденовые или карбиновые катионы. Позднее на примере металлокумуленовых комплексов марганца  $(Cp)(CO)(PPh_3)Mn=C=C(H)Ph$  и  $(Cp)(CO)_2Mn=C=C=CPh_2$  было установлено, что это свойство позволяет использовать данные комплексы в процессах электролитического восстановления протона в неводных кислых средах, поскольку такие протонированные комплексы

легко восстанавливаются до нейтральных 19-электронных радикалов с последующим быстрым гомолизом  $C_{\beta}$ -H-связей, ведущих к образованию молекулярного водорода и восстановлению исходных  $\sigma$ ,  $\pi$ -комплексов [5]. В то же время остается открытым вопрос о возможности использования в данном процессе  $\sigma$ -алкинильных комплексов. Важную информацию при изучении данных процессов способны дать теоретические подходы, основанные на высокоточных методах квантовой химии. Прежде всего это касается электронного строения комплексов и характера взаимодействия лигандного окружения с металлическим центром. В качестве примера нами были изучены бис(фосфинит)фенильный (РОСОР) пинцерный комплекс никеля (II) с  $\sigma$ -алкинильным заместителем 2,1,3-бензотиадиазол-4-ил (**a-BTD**),  $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]Ni-C\equiv C-(4-C_6H_3N_2S)$ , (**1**) и его протонированная форма  $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]Ni=C=CH-(4-C_6H_3N_2S)^+$  (**v-BTD**) (**2**).

Отметим, что пинцерные комплексы сами по себе являются интересными соединениями. Пинцерный лиганд занимает три координационных положения вокруг атома металла, которые находятся в одной плоскости с металлическим центром. Модификация пинцерного лиганда позволяет управлять каталитическими свойствами металла, при этом оставляя неизменным характер металл-лигандного связывания. Благодаря этому комплексы, содержащие пинцерный лиганд, приобрели большое значение в гомогенном катализе [6].

В данной работе для изучения характера электронного металл-лигандного взаимодействия был использован метод естественных связывающих орбиталей (NBO – Natural Bond Orbitals) [7, 8], а также входящие в его состав естественный популяционный анализ (NPA – Natural Population Analysis) [9] и естественная резонансная теория (NRT – Natural Resonance Theory) [10].

### Детали расчетов

Все квантово-химические расчеты комплексов были выполнены с помощью пакета программ Gaussian 09 [11]. Оптимизация структур была выполнена методом теории функционала плотности с использованием гибридного meta-GGA функционала TPSSh [12]. Для описания всех элементов были использованы triple- $\zeta$  базисные наборы def2-TZVP [13]. При оптимизации геометрии ограничения по симметрии не использовались. Сольватационный эффект, оказывающий незначительное влияние на электронные характеристики, при расчетах не учитывался. Анализ электронного строения комплексов и природы металл-лигандного взаимодействия проводился в рамках метода NBO с помощью программы NBO7 [14].

### Результаты расчетов

Структуры комплекса **1** и его протонированной формы **2** показаны на рис. 1. Основные структурные параметры обоих комплексов, характеризующих металл-лигандное взаимодействие, т.е. расстояния Ni–P и Ni–C, представлены в табл. 1. Анализ металл-лигандных расстояний в **1** указывает на одинарный характер Ni–P и Ni–C связей [15]. Длина  $C_2$ – $C_3$ -связи (123 пм) указывает на ее тройной характер [15], т.е. взаимодействие с катионом  $Ni^{2+}$  не приводит к изменению электронной структуры алкинильного лиганда.

Комплекс **2** является результатом протонирования алкинильного лиганда. Присоединение протона возможно либо к атомам азота бензотиадиазольной группы, либо к  $\beta$ -углеродному атому  $C_3$ , образующему  $C_{\alpha}\equiv C_{\beta}$ -тройную связь. Наши расчеты показывают, что второй вариант

является более выгодным энергетически. Разница между такими протонированными формами составляет ~30 кДж/моль. Отметим, что при расчете относительных энергий стабильности протонированных комплексов ошибка суперпозиции базисов не учитывалась, поскольку она не превышает 0,5 кДж/моль. Присоединение протона к  $C_3$  приводит к увеличению длины  $C_2-C_3$ -связи (131 пм) и сокращению  $Ni-C_2$ -связи. Расчетные расстояния (табл. 1) явно указывают на двойной характер обеих связей [15]. Что касается  $Ni-P_{1,2}$  и  $Ni-C_1$  расстояний между катионом никеля и пинцерным лигандом, то наблюдается их увеличение на 4–5 пм.

Комплекс **1** образован двумя отрицательно заряженными пинцерным и алкинильным лигандами, взаимодействующими с  $Ni^{2+}$ . Как видно из табл. 2, в результате такого взаимодействия происходит донирование электронной плотности с лигандов на электронно-дефицитный катион никеля. Можно видеть, что количество донируемой электронной плотности пропорционально числу связей между лигандом и катионом металла. Как следствие, пинцерный лиганд донирует больше электронной плотности, по сравнению с алкинильным лигандом, и становится положительно заряженным (0,30 е).

Протонирование алкинильного лиганда превращает его в нейтральный винилиденный лиганд. Соответственно, комплекс **2** становится положительно заряженным. Как следствие, перераспределение электронной плотности в **2** отличается от такового в **1** (табл. 2). Общее количество электронной плотности, донированной лигандами на  $Ni^{2+}$ , уменьшается всего на 0,02 е. Однако донирование происходит исключительно за счет пинцерного лиганда. В результате его положительный заряд (0,67 е) более чем в два раза превосходит таковой в **1**. Наблюдается также незначительное обратное донирование (0,05 е) на винилиденный лиганд. Однако неправомерно утверждать о практическом отсутствии переноса электронной плотности между  $Ni^{2+}$  и винилиденным лигандом. Исходя из общих принципов, можно говорить о наличии обоих процессов, ведущих к образованию двойной  $Ni-C_2$ -связи – прямого и обратного донирования, ответственных за образование  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей соответственно.

Характер металл–лигандного взаимодействия в **1** и **2** был определен с использованием естественного порядка связи, позволяющего оценить силу взаимодействия и вклады в него ковалентной и ионной составляющих [10]. Расчеты выполнялись в рамках естественной резо-

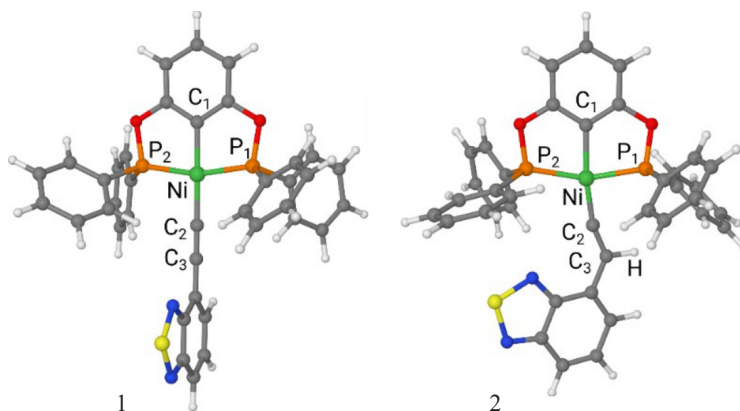


Рис. 1. Рассчитанные структуры комплекса (**1**) и его протонированной формы (**2**)

Fig. 1. The calculated structures of the complex (**1**) and its protonated form (**2**)

Таблица 1. Теоретически рассчитанные, R, межатомные расстояния в комплексах **1** и **2**, естественный порядок соответствующих связей, включая ионный и ковалентный вкладыTable 1. Selected theoretical interatomic distances in the complexes **1** and **2**, as well as the natural bond order and ionic and covalent contributions

Комплекс	Связь	R, пм	Ионный вклад, %	Ковалентный вклад, %	Порядок связи
<b>1</b>	Ni-P <sub>1</sub>	214	43,8	56,2	0,48
	Ni-P <sub>2</sub>	215	43,8	56,2	0,48
	Ni-C <sub>1</sub>	190	32,7	67,3	0,52
	Ni-C <sub>2</sub>	187	50,0	50,0	0,48
<b>2</b>	Ni-P <sub>1</sub>	218	25,0	75,0	0,28
	Ni-P <sub>2</sub>	220	27,8	72,2	0,36
	Ni-C <sub>1</sub>	192	7,7	92,3	0,26
	Ni-C <sub>2</sub>	176	46,8	53,2	0,79

Таблица 2. Распределение зарядов в комплексах **1** и **2**Table 2. The charge distribution in the complexes **1** and **2**

Фрагмент	<b>1</b>		<b>2</b>	
	q, e	$\Delta^1$ , e	q, e	$\Delta^1$ , e
Ni	0,36	-1,64	0,38	-1,62
POCOP	0,30	1,30	0,67	1,67
a-BTD	-0,66	0,34		
v-BTD			-0,05	-0,05

<sup>1</sup> $\Delta$  – разность между зарядом фрагмента в комплексе и зарядом изолированного фрагмента:  $q(\text{Ni}) = +2e$ ,  $q(\text{POCOP}) = q(\text{a-BTD}) = -1e$ ,  $q(\text{v-BTD}) = 0e$ .

нансной теории (NRT). В соответствии с ней электронное строение **1** и **2** представлялось в виде комбинации различных электронных конфигураций. Доминирующие вклады в электронную конфигурацию обоих комплексов представлены на рис. 2 и составляют в сумме 96,3 и 100,0 % для **1** и **2** соответственно.

Металл–лигандные связи в комплексах представляют собой комбинацию ковалентного и ионного взаимодействий (рис. 2). В обоих комплексах координационное число Ni<sup>2+</sup> равно 4. В то же время его окислительное состояние равно +2. Формально никель может образовывать только две ковалентные связи с соседними атомами. Действительно, в случае **1** каждая из входящих в него четырех резонансных структур имеет только две ковалентные связи металл–лиганд. Две другие связи образуются за счет ионного взаимодействия. Комбинация всех резонансных структур позволяет Ni<sup>2+</sup> образовывать четыре ковалентные связи, которые, однако, дополняются ионным взаимодействием. В **2** только в двух структурах, 1 и 3, Ni<sup>2+</sup> образует две ковалентные связи с лигандами. В двух других конфигурациях число Ni–лиганд ковалентных связей равно единице. Однако в результирующей структуре катион никеля также образует четыре ковалентные связи. Как следует из анализа электронного строения каждой

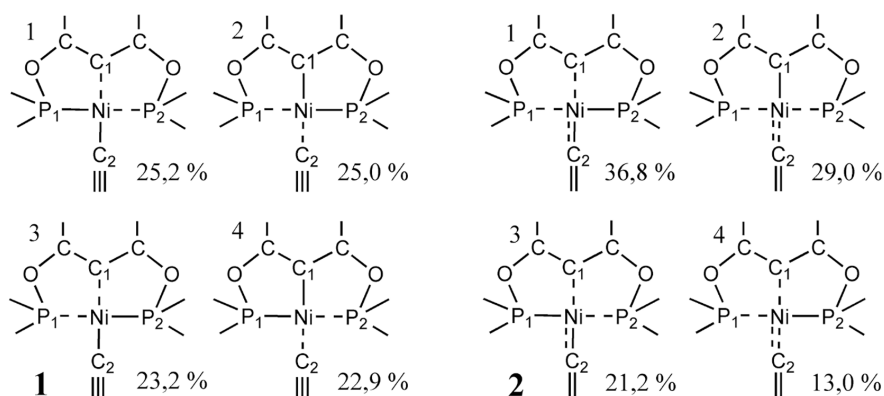


Рис. 2. Резонансные структуры комплексов **1** и **2** и их вклады (в %) в электронную конфигурацию обоих комплексов. Пунктиром показаны преимущественно ионные связи, сплошной линией – ковалентные

Fig. 2. The resonance structures of the complexes **1** and **2** and their contributions (in %) into electronic configuration of both complexes. Dashed and solid lines are used for ionic and covalent bonds, respectively

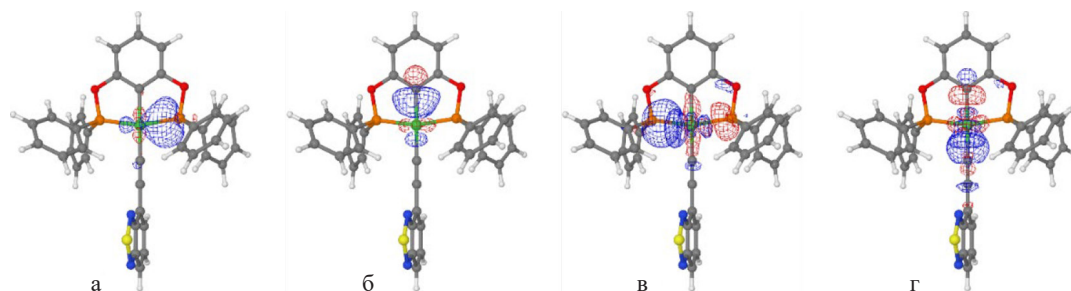
из резонансных составляющих комплекса **2**,  $\pi$ -взаимодействие Ni–C<sub>2</sub> носит исключительно ионный характер.

Количественные величины порядков связи и значения ковалентного и ионного вкладов представлены в табл. 1. Порядки связей Ni–P<sub>1,2</sub> и Ni–C<sub>1,2</sub> в **1** близки друг к другу (0,48–0,52). Все взаимодействия имеют значительный ионный вклад, что указывает на полярность металл–лигандных связей, при этом взаимодействие Ni–C<sub>1</sub>, характеризующее наибольшим порядком связи (0,52), имеет наименьший ионный вклад. Протонирование алкинильного лиганда оказывает заметный эффект на характер металл–лигандного взаимодействия в **2**. Наблюдается значительное снижение ионного вклада во все Ni–POCOR-связи. Для связей Ni–P<sub>1,2</sub> ионный вклад снижается с 43,8 (**1**) до 25,0–27,8 %, тогда как взаимодействие Ni–C<sub>1</sub> становится практически полностью ковалентным. Ионный вклад в данную связь не превышает 7,7 %. Снижение ионного вклада является, по-видимому, основной причиной снижения порядка связей и, соответственно, силы взаимодействия Ni<sup>2+</sup> с пинцерным лигандом, что отражается в увеличении длин Ni–P<sub>1,2</sub>- и Ni–C<sub>1</sub>-связей (табл. 1). Порядок взаимодействия никель–винилиденный лиганд более чем в два раза превосходит порядок одинарных связей металл–пинцерный лиганд, что коррелирует с образованием двойной связи Ni=C<sub>2</sub>.

Свойства ковалентных и ионных составляющих металл–лигандных взаимодействий представлены в табл. 3–5. Ковалентные взаимодействия в **1** представляют собой  $\sigma$ -связи, образованные  $sd_{x^2y^2}$  орбиталью Ni и  $sp_y^2$  орбиталью фосфора или  $sp_x^{2,4}$  и  $sp_x$  орбиталями C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> атомов соответственно (рис. 3а, б). Атомные вклады указывают на полярный характер металл–лигандных взаимодействий, при этом разность между ними практически равна ионному вкладу в металл–лигандное взаимодействие (табл. 1). Можно сделать вывод, что чем более полярно ковалентное взаимодействие, тем более высоким ионным вкладом оно сопровождается. Ковалентные взаимодействия в **2** образуются такими же гибридными орбиталями Ni, P и C, что и в **1**. Однако полярный характер ковалентных взаимодействий снижается, что свидетельствует о снижении ионного вклада в данные взаимодействия, в полном согласии с результатами, полученными в рамках резонансной теории (табл. 1). В случае Ni–C<sub>1</sub>-связи ковалентное взаимодействие становится практически неполярным.

Таблица 3. Свойства ковалентных металл–лигандных взаимодействий в комплексах **1** и **2**Table 3. The properties of covalent metal–ligand interactions in the complexes **1** and **2**

	Орбиталь	Заселенность орбитали, e	Атомные вклады, %		Разность атомных вкладов, %	Атомная орбиталь	
			Ni	P(C)		Ni	P(C)
<b>1</b>	$\sigma(\text{Ni}-\text{P}_{1,2})$	1,85	28,3	71,7	43,4	$sd_{x^2y^2}$	$sp_y^2$
	$\sigma(\text{Ni}-\text{C}_1)$	1,80	32,9	67,1	29,2	$sd_{x^2y^2}$	$sp_x^{2,4}$
	$\sigma(\text{Ni}-\text{C}_2)$	1,90	25,2	74,8	49,6	$sd_{x^2y^2}$	$sp_x$
<b>2</b>	$\sigma(\text{Ni}-\text{P}_1)$	1,78	37,0	63,0	26,0	$sd_{x^2y^2}$	$sp_y^2$
	$\sigma(\text{Ni}-\text{P}_2)$	1,84	35,1	64,9	29,8	$sd_{x^2y^2}$	$sp_y^2$
	$\sigma(\text{Ni}-\text{C}_1)$	1,92	53,0	47,0	6,0	$sd_{x^2y^2}$	$sp_x^{2,5}$
	$\sigma(\text{Ni}-\text{C}_2)$	1,91	23,8	76,2	52,4	$sd_{x^2y^2}$	$sp_x$

Рис. 3. Пример орбиталей, отвечающих за ковалентные (а, б) и ионные (в, г) вклады в металл–лигандные взаимодействия в комплексе **1**: а)  $\sigma(\text{Ni}-\text{P}_1)$ , б)  $\sigma(\text{Ni}-\text{C}_1)$ , в)  $\text{Lp P}_2 \rightarrow \sigma^*(\text{Ni}-\text{P}_1)$ , г)  $\text{Lp C}_2 \rightarrow \sigma^*(\text{Ni}-\text{C}_1)$ Fig. 3. Selected orbitals of described covalent and ionic metal–ligand interactions in the complex **1**: а)  $\sigma(\text{Ni}-\text{P}_1)$ , б)  $\sigma(\text{Ni}-\text{C}_1)$ , в)  $\text{Lp P}_2 \rightarrow \sigma^*(\text{Ni}-\text{P}_1)$ , г)  $\text{Lp C}_2 \rightarrow \sigma^*(\text{Ni}-\text{C}_1)$ 

Как видно из данных, представленных в табл. 3, заселенность металл–лигандных орбиталей далека от максимально возможной ( $2e$ ), что свидетельствует об их участии в донорно-акцепторных (ДА) взаимодействиях. Действительно (табл. 4), наблюдается заметное ДА взаимодействие, характеризуемое энергиями в 22,9–47,3 ккал/моль, между связующими  $\sigma(\text{Ni}-\text{P})$  и  $\sigma(\text{Ni}-\text{C})$  орбиталями и разрыхляющими  $\sigma^*(\text{Ni}-\text{C})$  и  $\sigma^*(\text{Ni}-\text{P})$  орбиталями соответственно. Исключение составляет неполярное взаимодействие  $\text{Ni}-\text{C}_1$  в **2**. Несмотря на то что заселенность  $\sigma(\text{Ni}-\text{C}_1)$  равна заселенности  $\sigma(\text{Ni}-\text{C}_2)$  (1,92 e), для неё невозможно выделить определенную разрыхляющую орбиталь, с которой она бы в основном взаимодействовала.

Ионные вклады (табл. 5) в металл–лигандные взаимодействия в **1** представляют собой взаимодействие неподеленных пар ( $\text{Lp}$  – lone pair) на атомах  $\text{P}_{1,2}$  и  $\text{C}_{1,2}$  с  $sd_{x^2y^2}$  орбиталью  $\text{Ni}^{2+}$ , входящей, в свою очередь, в состав разрыхляющих  $\sigma^*(\text{Ni}-\text{P}_{2,1})$  и  $\sigma^*(\text{Ni}-\text{C}_{2,1})$  орбиталей соответственно (рис. 3в, г). В полном согласии с данными распределения зарядов (табл. 1) характер ионного взаимодействия указывает на донирование электронной плотности на  $\text{Ni}^{2+}$  с окружающих его лигандов. В **2** ионное взаимодействие между  $\text{Ni}^{2+}$  и лигандами имеет более сложную



Таблица 4. Донорно-акцепторные (ионные) взаимодействия (ДАВ) ковалентных металл-лигандных орбиталей

Table 4. Donor-acceptor interactions (DAI) of the covalent metal-ligand orbitals

	ДАВ		E <sub>ДАВ</sub> , ккал/моль
	D <sup>1</sup>	A <sup>2</sup>	
<b>1</b>	$\sigma(\text{Ni}-\text{P}_{1,2})$	$\sigma^*(\text{Ni}-\text{C}_1)$	35,9
	$\sigma(\text{Ni}-\text{P}_{1,2})$	$\sigma^*(\text{Ni}-\text{C}_2)$	25,4
	$\sigma(\text{Ni}-\text{C}_1)$	$\sigma^*(\text{Ni}-\text{P}_{1,2})$	47,3
	$\sigma(\text{Ni}-\text{C}_2)$	$\sigma^*(\text{Ni}-\text{P}_{1,2})$	26,7
<b>2</b>	$\sigma(\text{Ni}-\text{P}_1)$	$\sigma^*(\text{Ni}-\text{C}_2)$	38,2
	$\sigma(\text{Ni}-\text{P}_2)$	$\sigma^*(\text{Ni}-\text{C}_2)$	31,8
	$\sigma(\text{Ni}-\text{C}_2)$	$\sigma^*(\text{Ni}-\text{P}_1)$	29,1
	$\sigma(\text{Ni}-\text{C}_2)$	$\sigma^*(\text{Ni}-\text{P}_2)$	22,9

<sup>1</sup>Донорная орбиталь, <sup>2</sup>акцепторная орбиталь

картину. Помимо взаимодействий  $\text{Lp P} \rightarrow \sigma^*(\text{Ni}-\text{P})$  и  $\text{Lp C} \rightarrow \sigma^*(\text{Ni}-\text{C})$  в комплексе присутствуют также и взаимодействия типа  $\text{Lp C} \rightarrow \sigma^*(\text{Ni}-\text{P})$  и  $\text{Lp P} \rightarrow \sigma^*(\text{Ni}-\text{C})$ . В обоих случаях это донирующие взаимодействия с пинцерного лиганда на  $\text{sd}_{x^2-y^2}$  орбиталь  $\text{Ni}^{2+}$ .

Присоединение протона к  $\text{C}_3$  атому алкинильного лиганда ведет к образованию вакантной неподеленной пары ( $\text{Lv} - \text{lone vacant}$ ) на  $\text{C}_2$  углероде  $p_y$  типа. Это приводит к значительному межлигандному взаимодействию за счет переноса электронной плотности с неподеленных пар атомов фосфора на данную вакантную орбиталь винилиденового лиганда,  $\text{Lp P}_{1,2} \rightarrow \text{Lv C}_2$ . В электронных конфигурациях 2 и 4 комплекса **2** (рис. 2)  $\text{Ni}^{2+}$  характеризуется только одной ковалентной связью с окружающими лигандами. Как следствие, на нем образуется вакантная  $\text{Lv}$  орбиталь  $s$ -типа. В результате в таких конфигурациях наблюдаются дополнительные донирующие взаимодействия  $\text{Lp P}_{1,2} \rightarrow \text{Lv Ni}$  и  $\text{Lp C}_{1,2} \rightarrow \text{Lv Ni}$  (табл. 5, рис. 4а, б).

Как следует из представленных данных (табл. 5), ионное  $\text{Ni}-\text{C}_2$   $\pi$ -взаимодействие образуется с участием  $\text{Lp } d_{yz}$ -орбитали  $\text{Ni}^{2+}$  и вакантной орбитали  $\text{Lv } p_y$  на атоме  $\text{C}_2$  винилиденового лиганда (рис. 4в). Энергия данного взаимодействия составляет 26,5 ккал/моль, что более чем в два раза меньше суммарной энергии межлигандного взаимодействия  $\text{Lp P}_{1,2} \rightarrow \text{Lv C}_2$  (63,0 ккал/моль). Таким образом, межлигандное взаимодействие в **2** доминирует в переносе электронной плотности на винилиденовый лиганд. Учитывая, что заряды  $\text{Ni}^{2+}$  в **1** и **2** отличаются незначительно (табл. 2), можно утверждать, что увеличение потери электронной плотности пинцерного лиганда в **2**, по сравнению с **1**, происходит в основном за счет переноса плотности между пинцерным и винилиденовым лигандами.

## Выводы

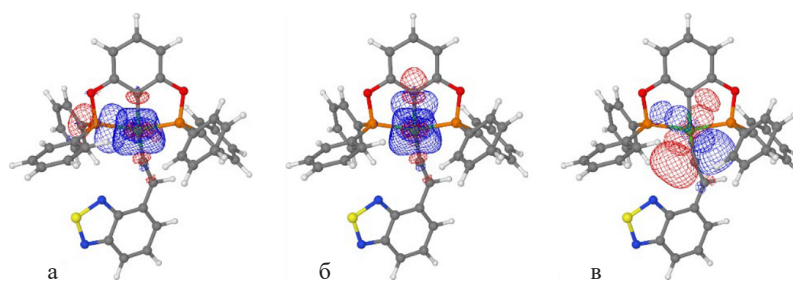
Методами теории функционала плотности и естественных связующих орбиталей изучено электронное строение пинцерного комплекса  $\text{Ni(II)}$  с алкинильным заместителем  $[\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OPh}_2)_2]\text{Ni}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})$  (**1**) и его протонированной формы  $[[\text{C}_6\text{H}_3-1,3-(\text{OPh}_2)_2]\text{Ni}=\text{C}=\text{CH}-(4-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S})]^+$  (**2**). Показано, что присоединение протона наиболее выгодно к  $\text{C}_\beta$  углероду тройной связи алкинильного лиганда. В **1** доминируют эффекты прямого донирования электронной



Таблица 5. Донорно–акцепторные (ионные) металл–лигандные и межлигандные взаимодействия (ДАВ) в комплексах **1** и **2**Table 5. Ionic (donor–acceptor) metal–ligand and interligand interactions in the complexes **1** and **2**

	ДАВ		Заселенность орбиталей, e		Атомная орбиталь <sup>1</sup>		E <sub>ДАВ</sub> , ккал/ МОЛЬ
	Д <sup>2</sup>	A <sup>3</sup>	Д	A	Д	A	
<b>1</b>	Lp P <sub>1</sub>	σ*(Ni–P <sub>2</sub> )	1,5	0,5	sp <sub>y</sub>	sd <sub>x2y2</sub>	97,8
	Lp P <sub>2</sub>	σ*(Ni–P <sub>1</sub> )	1,5	0,5	sp <sub>y</sub>	sd <sub>x2y2</sub>	97,8
	Lp C <sub>1</sub>	σ*(Ni–C <sub>2</sub> )	1,4	0,5	sp <sub>x</sub> <sup>2,5</sup>	sd <sub>x2y2</sub>	110,1
	Lp C <sub>2</sub>	σ*(Ni–C <sub>1</sub> )	1,6	0,6	sp <sub>x</sub>	sd <sub>x2y2</sub>	130,9
<b>2</b>	Lp P <sub>1</sub>	σ*(Ni–P <sub>2</sub> )	1,3	0,6	p <sub>y</sub>	sd <sub>x2y2</sub>	122,0
	Lp P <sub>2</sub>	σ*(Ni–P <sub>1</sub> )	1,3	0,6	p <sub>y</sub>	sd <sub>x2y2</sub>	292,0
	Lp P <sub>1</sub>	σ*(Ni–C <sub>1</sub> )	1,3	0,6	p <sub>y</sub>	sd <sub>x2y2</sub>	52,3
	Lp P <sub>2</sub>	σ*(Ni–C <sub>1</sub> )	1,3	0,6	p <sub>y</sub>	sd <sub>x2y2</sub>	47,4
	Lp P <sub>2</sub>	σ*(Ni–C <sub>2</sub> )	1,3	0,5	p <sub>y</sub>	sd <sub>x2y2</sub>	106,5
	Lp P <sub>1</sub>	Lv Ni	1,3	0,5	p <sub>y</sub>	s	80,6
	Lp P <sub>2</sub>	Lv Ni	1,3	0,5	p <sub>y</sub>	s	80,5
	Lp P <sub>1</sub>	Lv C <sub>2</sub>	1,3	0,5	p <sub>y</sub>	p <sub>y</sub>	48,3
	Lp P <sub>2</sub>	Lv C <sub>2</sub>	1,3	0,5	p <sub>y</sub>	p <sub>y</sub>	14,7
	Lp C <sub>1</sub>	σ*(Ni–C <sub>2</sub> )	1,3	0,5	sp <sub>x</sub> <sup>3,4</sup>	sd <sub>x2y2</sub>	109,5
	Lp C <sub>1</sub>	σ*(Ni–P <sub>1</sub> )	1,3	0,6	sp <sub>x</sub> <sup>3,4</sup>	sd <sub>x2y2</sub>	137,4
	Lp C <sub>1</sub>	σ*(Ni–P <sub>2</sub> )	1,3	0,6	sp <sub>x</sub> <sup>3,4</sup>	sd <sub>x2y2</sub>	67,8
	Lp C <sub>2</sub>	σ*(Ni–P <sub>1</sub> )	1,6	0,6	sp <sub>x</sub> <sup>1,2</sup>	sd <sub>x2y2</sub>	14,6
	Lp C <sub>1</sub>	Lv Ni	1,3	0,5	sp <sub>x</sub> <sup>3,4</sup>	s	87,1
	Lp C <sub>2</sub>	Lv Ni	1,6	0,5	sp <sub>x</sub> <sup>1,2</sup>	s	91,8
	Lp Ni	Lv C <sub>2</sub>	1,8	0,5	d <sub>yz</sub>	p <sub>y</sub>	26,5

<sup>1</sup>Для разрыхляющих σ\* орбиталей представлена атомная орбиталь Ni<sup>2+</sup>; <sup>2</sup>донорная орбиталь, <sup>3</sup>акцепторная орбиталь

Рис. 4. Пример орбиталей, отвечающих за ионные металл–лигандные взаимодействия в комплексе **2**: а) Lp P<sub>2</sub> → Lv Ni, б) Lp C<sub>1</sub> → Lv Ni, в) Lp Ni → Lv C<sub>2</sub>Fig. 4. Selected orbitals described ionic metal–ligand interactions in the complex **2**: а) Lp P<sub>2</sub> → Lv Ni, б) Lp C<sub>1</sub> → Lv Ni, в) Lp Ni → Lv C<sub>2</sub>

плотности с лигандов на  $\text{Ni}^{2+}$ . В **2** можно выделить три процесса, характеризующих распределение электронной плотности: а) прямое донирование электронной плотности с лигандов на  $\text{Ni}^{2+}$ , б) обратное донирование с катиона никеля на винилиденный лиганд и в) межлигандное взаимодействие, направленное с пинцера на винилиденный лиганд. При этом межлигандное взаимодействие по своей величине превосходит обратное донирование. Характер металл–лигандных связей представляет собой комбинацию ковалентного и ионного взаимодействий. Донирование электронной плотности ведет к образованию одинарных Ni–P и Ni–C  $\sigma$ -связей, тогда как за обратное донирование в комплексе **2** отвечает Ni–C  $\pi$ -взаимодействие, имеющее чисто ионный характер.

Комплексы, изученные в данной работе, потенциально являются исходным реагентом (**1**) и интермедиатом (**2**) реакции электрохимического восстановления протона. Полученная информация об электронном строении участвующих в реакции ЭВП комплексов важна для установления реакционного механизма, в котором локализация электронов на том или ином атоме, процессы переноса электронной плотности играют первостепенную роль.

### References

- [1] Novikova L.N., Peterleitner M.G., Sevumyan K.A., Semeikin O.V., Valyaev D.A., Ustynyuk N.A. Oxidative dehydrodimerization of manganese vinylidene complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$  (R = Me, L = CO; R = H, L =  $\text{PPh}_3$ ). *Applied Organometallic Chemistry*, 2002. 16, 530–536.
- [2] Amélia A., Lemos N.D.A., Pombeiro A.J.L. Redox properties of the carbyne, aminocarbyne and  $\eta^2$ -vinyl complexes  $\text{trans-}[\text{ReCl}(\text{LH})(\text{dppf})_2][\text{BF}_4]$  (LH =  $\text{CCH}_2\text{Bu}^t$ ,  $\text{CCH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CNH}_2$  or  $\eta^2\text{-C}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}_2$ ) and of their parent vinylidene, isocyanide and allene compounds. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1988. 356(3), 79–82.
- [3] Bianchini C., Meli A., Peruzzini M., Vizza F., Frediani P., Ramirez J. A. Tripodal polyphosphine ligands in homogeneous catalysis. 1. Hydrogenation and hydroformylation of alkynes and alkenes assisted by organorhodium complexes with  $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ . *Organometallics*. 1990. 9 (1), 226–240.
- [4] Adams C. J., Pope S. J. A. Diimine–Acetylide Compounds of Ruthenium: The Structural and Spectroscopic Effects of Oxidation. *Inorganic Chemistry*. 2004. 43(11), 3492–3499.
- [5] Valyaev D. A., Peterleitner M. G., Semeikin O. V., Utegenov K. I., Ustynyuk N. A., Sournia-Saquet A, Luga N., Lavigne G. Proton reduction catalysis by manganese vinylidene and allenylidene complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007. 692, 3207–3211.
- [6] van Koten G. The monoanionic ECE-pincer ligand: A versatile privileged ligand platform — general consideration. *Top organometallic chemistry*, 2013. 40, 1–20.
- [7] Weinhold F., Landis C. R., Glendening E. D. What is NBO analysis and how is it useful? *International Reviews in Physical Chemistry*, 2016. 35(3), 399–440.
- [8] Glendening E. D., Landis C. R., Weinhold F. NBO 7.0: New vistas in localized and delocalized chemical bonding theory. *Journal of Computational Chemistry*, 2019. 40, 2234–2241.
- [9] Reed A. E., Weinstock R. B., Weinhold F. Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 1985. 83(2), 735–746.
- [10] Glendening E. D., Weinhold F. Natural resonance theory: I. General formalism. *Journal of Computational Chemistry*, 1998. 19(6), 593–609.

[11] Gaussian 09, Revision D.01, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr.J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

[12] Perdew T. J. M., Staroverov V.N., Scuseria G.E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, 2003. 91, 146–201.

[13] Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005. 7, 3297–3305.

[14] NBO 7.0. Glendening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., Bohmann J.A., Morales C.M., Karafiloglou P., Landis C.R., Weinhold F., Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI. 2018.

[15] Orpen A. G., Brammer L., Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Taylor R. Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 2. Organometallic Compounds and Co-ordination Complexes of the d- and f-Block Metals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1989. 12, S 1–S 83.