ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БИЯДЕРНЫХ MnPt, MnPd, RePt И RePd μ-ВИНИЛИДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Е. А. Шор[1,2], А. М. Шор[1], В. А. Наслузов[1], А. И. Рубайло[1,2]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, shor-elena@rambler.ru

[2]ФГАОУ ВПО Сибирский Федеральный университет, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Гетерометаллические комплексы, содержащие мостиковые винилиденовые лиганды μ-C=CRR', привлекают внимание как модели различных каталитических систем, а так же как исходные строительные блоки при синтезе новых полиметаллических материалов [1,2]. В течение последних десятилетий было синтезировано и изучено большое число μ-винилиденовых комплексов на основе марганца [1], данные по синтезу аналогичных комплексов на основе рения немногочисленны [3]. Несмотря на широкий интерес, теоретическое исследование винилиденовых комплексов ограничивалось, в основном, моноядерными системами [4]; моделирование биядерных комплексов остается редким явлением. Недавно нами впервые было выполнено моделирование строения и реакций биядерных MnFe винилиденовых комплексов [5]. В данной работе мы обращаемся к комплексам на основе марганца и рения с атомами Pt и Pd в качестве второго металлического центра.

Целью данной работы являлось изучение структурных и электронных свойств биядерных μ-винилиденовых комплексов $Cp(CO)_2M1M2(\mu\text{-}C{=}CHPh)LL$ (M1 = Mn, Re; M2 = Pt, Pd; LL=$(PPh_3)_2$, dppm, dppe, dppp) методом функционала плотности B3LYP. Согласно расчетам электронных характеристик представленных комплексов методом NBO атом Mn имеет отрицательный заряд –0,3 е, что свидетельствует о его акцепторных свойствах, тогда как атом Re с зарядом 0.1 е в данных системах характеризуется слабыми донорными свойствами. Рассчитанный заряд на атоме M2 положителен (~0.2 е). Анализ электронной плотности показал образование делокализованной (< 1,8 е) σ-связи M2–C=. В биядерных комплексах марганца показано существование делокализованной (< 1,6 е) связи M2–C мостиковой карбонильной группы, тогда как в рениевых комплексах такой связи не существует. Данный факт объясняет наличие более высокой на 7-12 $см^{-1}$ частоты колебания данной CO группы в рениевых комплексах по сравнению с марганцевыми.

Расчеты выполнены с использование ресурсов Сибирского суперкомпьютерного центра (г. Новосибирск), финансово поддержаны проектом №8.15 Программы фундаментальных исследований Президиума РАН.

1. A.B. Antonova, Coord. Chem. Rev. 251 (2007) 1521
2. M.I. Bruce, Chem. Rev. 91 (1991) 197
3. A. B. Antonova, V. V. Verpekin, O. S. Chudin, A. D. Vasiliev, N. I. Pavlenko, W. A. Sokolenko, A. I. Rubaylo, O. V. Semeikin, Inorg. Chim. Acta 394 (2013) 328
4. Y. Wakatsuki, J. Organomet. Chem. 689 (2004) 4092
5. E. A. Ivanova Shor, V. A. Nasluzov, A. M. Shor, A. B. Antonova, N. Rösch, J. Organomet. Chem. 696 (2011) 3445