

УДК 541.6:541.49:546.72:546.711

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФОСФИНОВОГО
ЛИГАНДА НА СТРУКТУРУ
ВИНИЛИДЕНОВОГО БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА Mn И Fe****Е.А. Иванова-Шор¹, А.М. Шор¹, В.А. Наслузов¹, А.И. Рубайло^{1,2}**¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: shor-elena@rambler.ru

²Сибирский Федеральный университет, Красноярск, Россия

Статья поступила 16 сентября 2015 г.

Методом функционала плотности B3LYP выполнены расчеты структуры и относительной энергии биядерных железо-марганцевых комплексов с фосфиновым лигандом L, существующих в винилиденовой $\text{Cr}(\text{CO})(\text{L})\text{MnFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$ (**2**) и бензилиденкеновой $\eta^4\text{-}\{\text{C}[\text{Mn}(\text{CO})(\text{L})\text{Cr}](\text{CO})\text{CHPh}\}\text{Fe}(\text{CO})_3$ (**3**) формах. Для каждой из форм рассмотрены по четыре изомера, отличающиеся положением лиганда L относительно фенильного кольца (конформеры **a** и **b**) и заместителя Ph относительно связи C=C (конформеры **E** и **Z**), и определена их относительная стабильность. Показано, что все изомеры формы **2** имеют примерно одинаковую энергию (в пределах 4 ккал/моль), тогда как энергии изомеров формы **3** отличаются в пределах 21 ккал/моль. Наиболее энергетически выгодным является изомер **3Ea**, в котором лиганд PPh_3 находится в контакте с фенильным заместителем винилиденовой группы. Установлено, что с ростом размера лиганда L в ряду $\text{RN}_3 < \text{RN}_2\text{Ph} < \text{RNPh}_2 < \text{RPh}_3$ длина связи Mn—P увеличивается до 2,37 Å в самом стабильном изомере формы **3** и до 2,43 Å в изомерах формы **2** и трех конформерах формы **3**. Более существенное увеличение длины связи Mn—P в комплексах **2** и **3** коррелирует с их меньшей стабильностью по сравнению с изомером **Ea** формы **3**, что согласуется с экспериментальными данными о присутствии в растворе только одного конформера **3Ea**.

DOI: 10.15372/JSC20160204

Ключевые слова: метод функционала плотности, биядерные комплексы марганца и железа, винилиденовые комплексы, трифенилфосфин, карбонил.

Реакции присоединения второго металла M' к моноядерным комплексам с винилиденовым лигандом $\text{M}=\text{C}=\text{CRR}'$ ($\text{R}/\text{R}' = \text{H}, \text{alkyl}, \text{aryl}$) представляют собой традиционный метод получения гетерометаллических биядерных комплексов [1]. Как правило, присоединение металлического фрагмента $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ к связи $\text{M}=\text{C}^1$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Rh}$) моноядерного винилиденового комплекса $\text{LM}=\text{C}^1=\text{C}^2\text{HR}$ происходит с образованием треугольного остова $\text{MFe}(\mu\text{-C}^1)$ и не затрагивает органическую часть молекулы. В качестве примера можно привести синтез стабильных комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnFe}[\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{COOMe}](\text{CO})_4$, $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnFe}[\mu\text{-C}=\text{C}=\text{CPh}_2](\text{CO})_4$ [2], $\text{Cr}(i\text{-Pr}_3\text{P})\text{RhFe}(\mu\text{-C}=\text{CHR})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_3$ и $(i\text{-Pr}_3\text{P})\text{RhFe}_2(\mu^3\text{-C}=\text{CHR})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_4\text{Cr}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$) [3].

Напротив, присоединение фрагмента $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ к комплексу $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**1-CO**) приводит не к ожидаемому μ -винилиденовому комплексу $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$ (**2-CO**), а к его изомеру $\eta^4\text{-}\{\text{C}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cr}](\text{CO})\text{CHPh}\}\text{Fe}(\text{CO})_3$ (**3-CO**), включающему бензили-

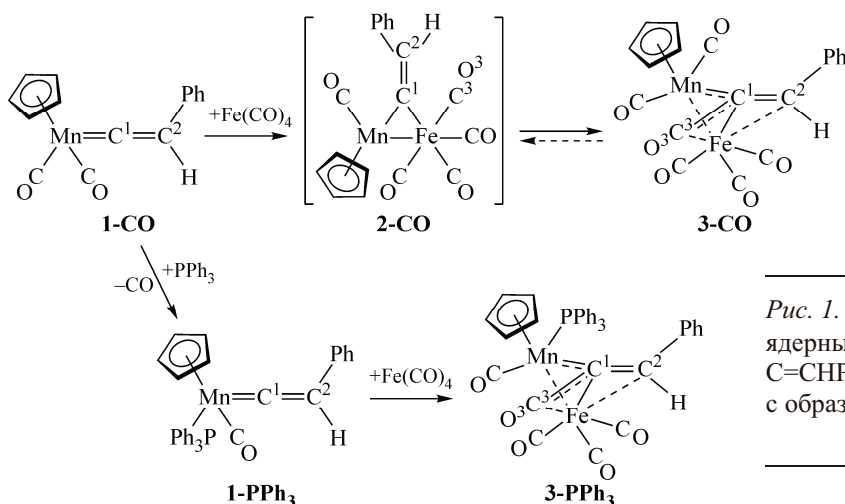


Рис. 1. Реакции взаимодействия моноядерных комплексов $\text{Cr(CO)(L)Mn}(\mu\text{-C=CHPh})$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$) с Fe(CO)_4 с образованием биядерных комплексов Mn и Fe

денкетеновый фрагмент $[\text{PhHC}=\text{C}=\text{C}=\text{O}]$ [4] (рис. 1). Эта реакция явилась первым примером карбонилирования винилидена через внутримолекулярную миграцию группы CO с атома металла на винилиденовый фрагмент [4], а комплекс **3-CO** был первым зафиксированным гетерометаллическим аналогом комплекса $\eta^4\text{-}[\text{C}(\text{CH}_2)_2(\text{CHPh})]\text{Fe(CO)}_3$ с триметиленметановым (ТММ) лигандом [5]. Позднее были обнаружены еще два примера карбонилирования винилидена на атоме металла: биядерные комплексы железа $[\text{Fe(CO)}_3(\text{Et}_3\text{P})_2](\mu\text{-C}=\text{CH}_2)$ [6] и платины $\text{Pt}_2(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ [7].

Последующие исследования методами ИК и ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии [8] показали, что при растворении комплекса **3-CO** в *n*-гексане происходит образование комплекса **2-CO** в виде двух изомерных форм *E* и *Z*, которые сосуществуют в растворе с формой ТММ **3-CO** в соотношении 3,7:1,3:1. Кроме того, было обнаружено, что взаимодействие фосфинового комплекса $\text{Cr(CO)(PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**1-PPh₃**) с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ также приводит к образованию комплекса ТММ-типа $\eta^4\text{-}\{\text{C}[\text{Mn(CO)(PPh}_3)\text{Cr}](\text{CO)CHPh}\}\text{Fe(CO)}_3$ (**3-PPh₃**) (см. рис. 1). Однако в случае его растворения образования интермедиата $\text{Cr(CO)(PPh}_3)\text{MnFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$ (**2-PPh₃**) не обнаружено и комплекс **3-PPh₃** остается единственным комплексом зафиксированным в растворе [8].

Реакция взаимодействия дикарбонильного комплекса $\text{Cr(CO)}_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ (**1-CO**) с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ранее была нами детально изучена методом функционала плотности (ФП) [9]. Было показано, что два изомера интермедиата **2-CO** и комплекс **3-CO** имеют идентичные энергии. Более того, барьер трансформации **3-CO** \rightarrow **2-CO** для *Z*-изомера составил всего 12 ккал/моль. Таким образом, существование интермедиатов **2-CO** обусловлено как их термодинамической стабильностью, так и низким активационным барьером для их изомеризации из комплекса **3-CO**.

Ранее было показано [10], что наличие объемных фосфиновых групп в октаэдрических комплексах $[\text{RhCH}_3(\text{CO})\text{I}_2(\text{L})_2]^-$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$) и $[\text{RhCH}_3(\text{CO})\text{I}_2(\text{LL})]^-$ ($\text{LL} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$) благоприятствует миграции группы CO с металлического центра и внедрению ее по связи металл—углерод с образованием 5-координированных комплексов $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CO})\text{I}_2(\text{LL})]^-$ [11]. Выгодность такого процесса, несмотря на повышение электронной плотности на атоме металла вследствие донорных свойств фосфиновых лигандов и повышение прочности связи Rh—C, объяснялась уменьшением координационного числа атома родия и, как следствие, уменьшением отталкивания фенильных групп в объемных фосфиновых лигандах. Гипотеза о преимущественно стерической природе влияния фосфиновых лигандов с объемными заместителями на свойства комплексов также подтверждается в работах [12, 13], где для количественной оценки их электронного (E_{eff}) и стерического (S_{eff}) эффектов применен подход, основанный на использовании гибридной квантово-механической и молекулярно-механической схемы ONIOM [14] совместно с анализом молекулярного электростатического потенциала (MESP). Согласно этим расчетам электронно-донорные свойства лиганда PPh_3 обу-

словлены преимущественно его большим размером ($S_{\text{eff}} = 5,98$ ккал/моль), а не электронными эффектами ($E_{\text{eff}} = -0,13$ ккал/моль).

Целью настоящей работы было выяснение факторов, определяющих устойчивость гексакарбонильных и карбонилфосфиновых комплексов $\eta^4\text{-}\{\text{C}[\text{Mn}(\text{CO})(\text{L})\text{Cp}](\text{CO})\text{CHPh}\}\text{Fe}(\text{CO})_3$ типа ТММ. Для этого нами с использованием метода функционала плотности были смоделированы структуры возможных изомеров комплексов **2-PPh3** и **3-PPh3**, определены наиболее энергетически выгодные структуры для каждого типа, установлены изменения геометрии и энергии этих комплексов, происходящие при замене лиганда L с CO на фосфиновый лиганд (PPh_3 , PPh_2H , PPh_3). Насколько нам известно, изучение влияния лигандного окружения на внутримолекулярную миграцию группы CO в биядерных металлических комплексах ранее не проводилось.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ И МОДЕЛИ

Все расчеты проводились методом функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [15, 16], реализованного в пакете квантово-химических программ Gaussian09 [17]. В расчетах были использованы следующие полноэлектронные базисные наборы triple- ζ качества [18]: (17s11p6d) \rightarrow [6s4p3d] для Fe и Mn, (14s9p1d) \rightarrow [5s4p1d] для P, (11s6p1d) \rightarrow [5s3p1d] для C и O, (5s1p) \rightarrow [3s1p] для H. Структурные параметры всех комплексов были оптимизированы без применения ограничений по симметрии. Все исследуемые системы являются синглетами, кроме комплекса $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, который наиболее стабилен в триплетном состоянии. Для подтверждения того, что все оптимизированные комплексы являются минимумами на поверхности потенциальной энергии, был проведен анализ нормальных колебаний; мнимых частот не обнаружено.

Для оценки относительных энергий изомеров использованы электронные энергии ΔE . Учет энтальпийных и энтропийных вкладов не проводился, поскольку ожидается, что их вклад для реакций, протекающих без изменения числа реагентов, не превысит 2 ккал/моль [9]. Структуры и энергии комплексов были рассчитаны без учета сольватационных эффектов. Данное приближение оправдано, поскольку экспериментально используемый растворитель *n*-гексан имеет низкую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 2$).

Для всех комплексов **1-PPh3**, **2-PPh3** и **3-PPh3** были рассмотрены по два стереоизомера (**a** и **b**), отличающихся взаимным расположением лигандов CO и PPh_3 при атоме марганца (**a** — PPh_3 лиганд ближе к Ph, **b** — CO лиганд ближе к Ph). Кроме того, для биядерных комплексов (**2-PPh3** и **3-PPh3**) были оптимизированы *E*- и *Z*-изомеры с *цис*- и *транс*-положением заместителя Ph к фрагменту $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}$ относительно связи $\text{C}^1=\text{C}^2$ соответственно. Таким образом, обозначение **2Ea-PPh3** для биядерного комплекса **2-PPh3** означает *E*-изомер, в котором по соседству с Ph заместителем находится лиганд PPh_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{MnFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$. Рассчитанные структурные параметры и относительные энергии четырех изомеров комплекса $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{MnFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$ (**2-PPh3**) даны в табл. 1, оптимизированные пространственные структуры изомеров представлены на рис. 2.

Как видно из табл. 1, различное расположение лигандов L при атоме Mn и заместителей R при атоме C^2 слабо влияет на энергию комплексов: все четыре изомера имеют энергии в пределах 3,6 ккал/моль. Несколько более стабильными являются изомеры **2Eb-PPh3** и **2Zb-PPh3** с объемным лигандом PPh_3 , расположенным в противоположной от фенильного заместителя стороне. Комплексы **Ea** и **Za** с близкорасположенными группами Ph и PPh_3 имеют на 2,0 и 3,6 ккал/моль более высокие энергии, чем самый стабильный изомер **Zb**. Интересно отметить, что энергетический эффект от перемены местами лигандов PPh_3 и CO (изомеризация **a**—**b**) составил 2,0 (для **Eb-Ea**) и 3,1 ккал/моль (для **Zb-Za**), что хорошо согласуется с разницей в энергии 3,1 ккал/моль для изомеров **a** и **b** моноядерного исходного комплекса $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$.

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные структурные параметры (длины связей, Å, углы, град.)
и относительные энергии ΔE (ккал/моль) комплексов
 $\text{Cr}(\text{CO})(\text{L})\text{MnFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$ (L = PPh_3 , CO)

Изомер	PPh_3				CO	
	Ea	Eb	Za	Zb	E	Z
Mn—Fe	2,77	2,85	2,76	2,85	2,74	2,75
Mn—C ¹	1,94	1,99	1,96	2,01	1,98	2,01
C ¹ —C ²	1,34	1,34	1,33	1,33	1,334	1,331
Fe—C ¹	2,07	2,00	2,03	1,98	2,006	1,975
Mn—L	2,48	2,43	2,44	2,41	1,792	1,794
Mn—C ⁴	1,82	1,77	1,81	1,78	1,817	1,813
C ⁴ —O ⁴	1,16	1,16	1,16	1,16	1,153	1,152
Mn—C ¹ —C ²	146,0	140,6	135,1	131,2	142,4	133,0
Fe—C ¹ —C ²	123,3	128,0	136,7	137,5	130,0	139,6
Fe—C ¹ —Mn	87,1	91,0	87,7	91,3	87,1	87,4
P—Mn—C ¹	96,4	127,5	91,2	127,3	85,7	81,0
C ⁴ —Mn—C ¹	114,2	82,0	115,9	79,1	114,3	114,8
Mn—C ¹ —C ² —C ^{Ph}	21,9	5,3	170,1	173,1	-9,3	173,4
C ¹ —C ² —C ^{Ph} —(C ₆ H ₅)	40,7	57,8	44,8	50,4	-48,1	135,2
ΔE	3,6	0,5	2,0	0,0	0,0	0,4

Энергии комплексов даны относительно самых стабильных изомеров
Zb (L = PPh_3) и **E** (L = CO).

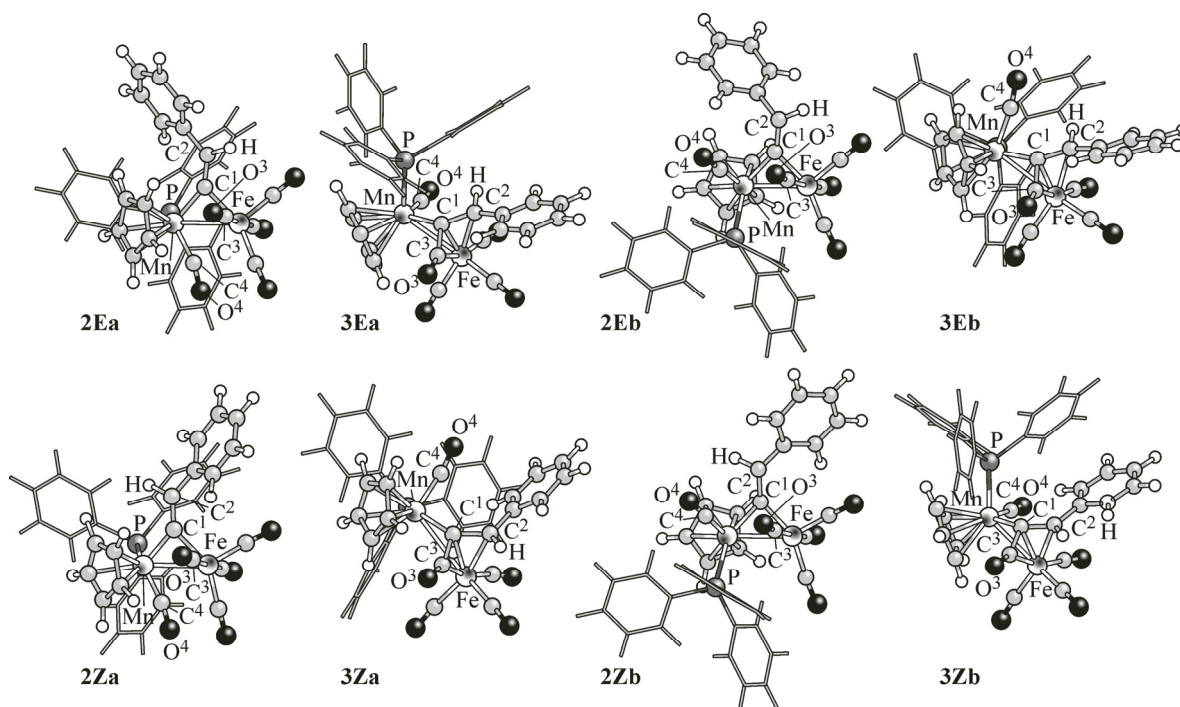


Рис. 2. Оптимизированные методом B3LYP структуры изомеров
бидерных комплексов **2-PPh3** и **3-PPh3**

СНPh, **1-PPh3**. Энергетический эффект E—Z изомерии более скромный: 0,5 (для **Eb-Zb**) и 1,6 ккал/моль (для **Ea-Za**), что согласуется со значением 0,4 ккал/моль для разницы энергий изомеров **2E-CO** и **2Z-CO** дикарбонильного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$ в наших предыдущих ФП-расчетах [9].

Все изомеры комплекса **2-PPh3** имеют практически плоский центральный металл-винилиденовый фрагмент $\text{MnFe}(\mu\text{-C}=\text{C})$, сумма углов при sp^2 -гибризованном атоме C^1 составляет $359,5\text{—}360^\circ$. Исключение составляет самый нестабильный изомер **2Ea-PPh3**, в котором сумма углов при C^1 отклоняется от 360° на $3,6^\circ$. Величины углов вокруг атома C^1 заметно отличаются от 120° : угол $\text{Mn—C}^1\text{—Fe}$ составляет $88\text{—}91^\circ$, тогда как углы $\text{Mn—C}^1\text{—C}^2$ и $\text{Fe—C}^1\text{—C}^2$ варьируются в интервалах $131\text{—}146^\circ$ и $123\text{—}138^\circ$ соответственно. Аналогично гексакарбонильному комплексу **2Z-CO** [9], разница углов $\text{Mn—C}^1\text{—C}^2$ и $\text{Fe—C}^1\text{—C}^2$ в Z-изомерах **2Za-PPh3** и **2Zb-PPh3** не превышает 6° . В E-изомерах **2E-CO** и **2Eb-PPh3** угол $\text{Mn—C}^1\text{—C}^2$ более чем на 12° превышает угол $\text{Fe—C}^1\text{—C}^2$. Самый нестабильный изомер **2Ea-PPh3** характеризуется наибольшей разницей углов $\text{Mn—C}^1\text{—C}^2$ и $\text{Fe—C}^1\text{—C}^2$ в 23° . Связь $\text{C}^1=\text{C}^2$ винилидена имеет характерную для двойной связи $\text{C}=\text{C}$ длину $1,33\text{—}1,34 \text{ \AA}$. Плоскость заместителя Ph при атоме C^2 повернута относительно плоскости металл-винилиденового фрагмента на $41\text{—}58^\circ$ (см. табл. 1), что свидетельствует об отсутствии сопряжения между двойной связью $\text{C}^1=\text{C}^2$ и фенильным кольцом. Атом железа имеет тригонально-бипирамидальное лигандное окружение с двумя аксиальными и двумя экваториальными лигандами CO, а также фрагментом $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$ η^2 -координированным к атому железа.

Основные отличия в строении изомеров вызваны переменной местами лигандов при атоме Mn и заключены в структуре треугольника $\text{Mn—C}^1\text{—Fe}$. Наиболее существенное расхождение наблюдается в рассчитанной длине связи Mn—Fe , которая в PPh_3 -комплексах типа **b** составила $2,85 \text{ \AA}$, что на $\sim 0,1 \text{ \AA}$ больше, чем в PPh_3 -изомерах типа **a**, **2Ea-PPh3** и **2Za-PPh3** ($2,76\text{—}2,77 \text{ \AA}$), а также в гексакарбонильных комплексах **2-CO** ($2,74\text{—}2,75 \text{ \AA}$) [9]. Интересно отметить, что такое расстояние соответствует верхней границе типичных длин связей металл—металл в биядерных комплексах MnFe , $2,70\text{—}2,85 \text{ \AA}$ [1, 4]. Две другие длины связей Mn—C^1 и Fe—C^1 в треугольнике $\text{Mn—C}^1\text{—Fe}$ в изомерах **2Eb-PPh3** и **2Zb-PPh3** примерно равноценны ($1,98\text{—}2,01 \text{ \AA}$) и близки к таковым, рассчитанным для дикарбонильных комплексов **2E-CO** и **2Z-CO** [9]. Напротив, комплексы PPh_3 **a**-типа характеризуются асимметричными связями Mn—C^1 и Fe—C^1 : более короткими связями Mn—C^1 ($1,94\text{—}1,96 \text{ \AA}$) и более длинными связями Fe—C^1 ($2,03\text{—}2,07 \text{ \AA}$).

Интересно отметить, что длина связи $\text{Mn—C}^4\text{O}^4$ также зависит от ее местоположения в комплексе. Так, в комплексах **a**-типа длина связи Mn—C^4 составляет $1,81\text{—}1,82 \text{ \AA}$, тогда как в комплексах типа **b** она сокращается до значений в мооядерных **1-PPh3**-комплексах, $1,77\text{—}1,78 \text{ \AA}$. Сравнение с экспериментально определенной структурой комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnFe}[\mu\text{-C}=\text{C}(\text{H})\text{COOMe}](\text{CO})_4$ [2] позволяет предположить, что удлинение связи Mn—C в случае изомеров **a**-типа вызвано взаимодействием группы C^4O^4 с атомом железа. В этом случае группа C^4O^4 имеет полумостиковый характер [19].

Комплексы $\eta^4\text{-}\{\text{C}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cr}](\text{CO})\text{CHPh}\}\text{Fe}(\text{CO})_3$. Рассчитанные структурные параметры и относительные энергии четырех изомеров комплексов $\eta^4\text{-}\{\text{C}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cr}](\text{CO})\text{CHPh}\} \times \text{Fe}(\text{CO})_3$ (**3-PPh3**) даны в табл. 2 и на рис. 2. В отличие от **2-PPh3**-комплексов, изомеры **3-PPh3** существенно различаются по энергии. Самым стабильным является стереоизомер **3Ea-PPh3** с объемными группами PPh_3 (при атоме Mn) и Ph (при атоме C^2 винилидена) в соседних положениях. Другой E-изомер, **3Eb-PPh3**, на 9 ккал/моль выше его по энергии. Z-Изомеры **3Za-PPh3** и **3Zb-PPh3** на 16 и 21 ккал/моль соответственно менее стабильны, чем **3Ea-PPh3**. Отметим, что в случае дикарбонильных комплексов **3-CO** Z-конформер также оказался менее стабильным, чем E-конформер, однако с разницей лишь в 8 ккал/моль [9]. Таким образом, для комплексов **3-PPh3** энергетический эффект от E-Z изомерии (12 и 16 ккал/моль) больше, чем от **a—b** изомерии (5 и 9 ккал/моль). Тем не менее, оба эффекта для комплексов **3-PPh3** больше по величине, чем для комплексов **2-PPh3**.

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные и экспериментальные структурные параметры
(длины связей, Å, углы, град.) и относительные энергии ΔE (ккал/моль)
комплексов $\eta^4\text{-}\{\text{C}[\text{Mn}(\text{CO})(\text{L})\text{Cp}](\text{CO})\text{CPh}\}\text{Fe}(\text{CO})_3$ (L = CO, PPh₃)

Изомер	PPh ₃					CO		
	Эксп.	Ea	Eb	Za	Zb	Эксп.	E	Z
Mn—Fe	2,85	2,87	3,03	2,94	3,31	2,76	2,82	2,86
Mn—C ¹	2,01	2,03	2,03	2,01	2,01	2,03	2,03	2,02
C ¹ —C ²	1,41	1,42	1,42	1,43	1,43	1,44	1,42	1,42
C ¹ —C ³		1,39	1,41	1,42	1,43	1,45	1,39	1,40
C ³ —O ³	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,16	1,18	1,19
Fe—C ¹	2,02	2,02	2,01	2,05	2,06	2,00	2,02	2,026
Fe—C ²	2,14	2,18	2,20	2,21	2,21	2,22	2,20	2,22
Fe—C ³	2,07	2,10	2,00	2,02	1,96	2,08	2,10	2,07
Mn—L	2,30	2,37	2,43	2,41	2,43	1,74	1,80	1,81
Mn—C ⁴	1,78	1,79	1,79	1,78	1,79	1,79	1,81	1,81
C ⁴ —O ⁴	1,16	1,16	1,15	1,16	1,15	1,17	1,15	1,15
Mn—C ¹ —C ²	125,3	124,3	127,1	139,3	139,0	124,8	123,7	132,9
Fe—C ¹ —C ²	75,0	75,0	77,7	76,5	76,6	86,3	77,4	77,9
Fe—C ¹ —Mn	89,9	90,0	97,0	92,8	108,8	86,3	88,0	90,1
Mn—C ¹ —C ² —C ^{Ph}		172,8	165,1	30,7	12,9		175,1	37,5
C ¹ —C ² —C ^{Ph} —(C ₆ H ₅)		179,8	173,9	28,1	-48,5		5,5	127,4
ΔE		0,0	8,6	15,9	20,6		0,0	7,6

Энергии комплексов даны относительно самых стабильных изомеров **Ea** (L = PPh₃) и **E** (L = CO).

Структура комплексов **3-PPh₃** кардинально отличается от **2-PPh₃** тем, что карбонильная группа C³O³ мигрирует от атома железа к центру C¹ винилиденового лиганда. При этом винилиденовый фрагмент поворачивается таким образом, что лиганд C³O³ образует σ -связь с центром C¹ (а не атомом Fe, как в **2-PPh₃**), а sp^2 -гибридизованный атом C¹ лежит в плоскости атомов Mn, C² и C³ (сумма углов составляет 350—358°). Длина связи C¹—C³ уменьшается с 2,5—2,6 Å в **2-PPh₃** до 1,39 Å в **3-PPh₃** и становится сопоставимой с длиной связи C¹—C² винилиденового фрагмента, которая, в свою очередь, увеличивается с 1,33 в **2-PPh₃** до 1,42 Å в **3-PPh₃**. Таким образом, связи C¹—C³ и C¹—C² имеют характерную для полуторной связи C—C длину 1,44 Å. Длина связи C³—O³ увеличивается с 1,14 в **2-PPh₃** до 1,19 Å, что также свидетельствует об уменьшении порядка связи с 3 до 2,5. Следовательно, можно говорить об образовании C²=C¹=C³=O лиганда с делокализованным характером связи, η^3 -связанным с атомом железа. Связи Fe—C¹ и Fe—C³ имеют схожую длину, 2,01—2,06 и 1,96—2,10 Å соответственно, тогда как длины связи Fe—C² несколько больше, 2,18—2,21 Å. C¹ центр лежит на оси C_{3v} фрагмента Fe(CO)₃, имеющего локальную C_{3v}-симметрию; фрагменты Mn(C¹)C²C³ и Fe(CO)₃ расположены в шахматном порядке друг к другу (имеют заторможенную конформацию). Этот результат подтверждает данные эксперимента [8] о том, что комплекс **3-PPh₃** является гетерометаллическим аналогом комплексов ТММ-типа [5], где роль специального лиганда выполняет фрагмент Cp(CO)(PPh₃)Mn(C¹)(C³O³)C²HPh.

Такая более компактная структура железосодержащего и фенилвинилиденового фрагментов делает менее напряженной структуру вокруг атома марганца. Так, угол Mn—C¹—C² уменьшается с 141—146 до 124—127° в *E*-изомерах **3-PPh₃** комплексов. Длины связей Mn—C¹ и Mn—C⁴ становятся не чувствительны к положению объемного трифенилфосфинового лиганда.

Пространственная структура самого стабильного из четырех стереоизомеров — комплекса **3Ea-PPh3** с близкорасположенными группами Ph и PPh₃ — согласуется с экспериментально определенной структурой [8]. Отклонение длин связей и углов не превышает 0,04 Å и 2° (0,07 Å для атома P). По своим параметрам изомер **3Ea-PPh3** заметно отличается от других конформеров, в первую очередь более короткой длиной связи металл—металл 2,87 Å. Для сравнения, длина связи Mn—Fe в **3Za-PPh3** комплексе составила 2,94 Å, тогда в комплексах **b**-типа она вовсе отсутствует — расстояние Mn—Fe (>3 Å) превышает сумму ковалентных радиусов Mn (1,39 Å) и Fe (1,32 Å) [20].

Другим заметным отличием является длина связи Mn—P: в изомере **3Ea-PPh3** она составила 2,37 Å (2,32 Å в моноядерном комплексе **1-PPh3**), тогда как в других изомерах комплекса **3-PPh3** (и во всех изомерах комплексов **2-PPh3**) она составляет более 2,41 Å, что близко к сумме ковалентных радиусов Mn и P, 2,45 Å [20]. Таким образом, можно сделать вывод о слабой связанности лиганда PPh₃ в этих структурах и склонности его к диссоциации.

Наши расчеты показали, что энергия изомера **3Ea-PPh3** ниже энергий всех изомеров комплекса **2-PPh3** на 9 ккал/моль и более (табл. 3). Эта ситуация отличается от таковой для гексакарбонильных комплексов: комплексы **2-CO** и **3E-CO** имеют примерно одинаковую энергию [9] и согласно данным ИК и ЯМР исследований оба присутствуют в растворе. Экспериментальное наблюдение, что единственным зафиксированным в растворе *n*-гексана является комплекс **3-PPh3**, а интермедиаты **2-PPh3** не обнаруживаются [8], согласуется с рассчитанной нами более высокой стабильностью изомера **3Ea-PPh3**.

Обсуждение лигандного эффекта. Согласно ранним работам Толмана [21, 22], изменения в структуре и свойствах комплексов, вызванные введением фосфинового лиганда PR₃, традиционно объясняют двумя эффектами. Первый — электронный эффект E_{eff} — обусловлен электронно-донорными свойствами группы PR₃, величина которых определяется понижением частоты A₁-колебания $\nu(\text{CO})$ в комплексе (R₃P)Ni(CO)₃ по сравнению с таковой в комплексе Ni(CO)₄ вследствие переноса электронной плотности с атома металла на разрыхляющие π^* -орбитали группы CO [23]. Второй — стерический эффект S_{eff} — обусловлен размером лиганда PR₃ и приближенно оценивается величиной конического угла θ [21, 22]. Позднее были предложены и другие параметры для оценки E_{eff} и S_{eff} [24], базирующиеся на оценке редокс-потенциала, минимума электростатического потенциала V_{min} [12, 13], симметричной деформационной координаты S_4 [25].

Наше теоретическое исследование не показало наличия каких-либо существенных изменений в электронной структуре (в частности, зарядов на атомах металлов) комплексов **2-PPh3** по сравнению с комплексами **2-CO**, которые могли бы повлечь их дестабилизацию. Для выяснения причин дестабилизации комплексов Cp(CO)(L)MnFe(μ -C=CHPh)(CO)₄ при замене CO на фосфиновый лиганд нами было проведено сравнение параметров комплексов **2Eb** и **3Ea** с лигандами L постепенно увеличивающегося размера PH₃ < PPhH₂ < PPh₂H < PPh₃. Согласно классическим представлениям Толмана [21, 22], лиганды в данном ряду характеризуются постепенно увеличивающимся коническим углом (PH₃ = 87°, PPhH₂ = 101°, PPh₂H = 128°, PPh₃ = 145°). В этом же ряду растет и величина минимума MES-потенциала (PH₃ = 28,22, PPhH₂ = 28,63 и PPh₃ = 34,20 ккал/моль) [13].

Как видно из табл. 3, увеличение размера фосфинового лиганда по-разному сказывается на энергиях комплексов **2Eb** и **3Ea**, рассчитанных относительно суммы исходных моноядерных комплексов. Так, замена одного и двух атомов H на фенильные кольца приводит к повышению энергии комплекса **3Ea** с –13,9 (для L = PH₃) до –13,3 (для L = PPhH₂) и –11,8 ккал/моль (для L = PPh₂H) вне зависимости от местоположения C₆H₅-группы. Введение третьего объемного фенильного заместителя более заметно повышает энергию комплекса **3Ea** до –7,9 ккал/моль.

Замена уже первого атома H на C₆H₅-группу вызывает повышение энергии комплекса **2Eb** до –8 ккал/моль (вне зависимости от положения C₆H₅-группы). Это значение изменяется до –4,7 и –7,0 ккал/моль при второй замене H → C₆H₅, причем дестабилизация комплекса сильнее в случае, если оба фенильных кольца PPh₂H лиганда находятся в контакте с CO группами при

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные относительные энергии ΔE (ккал/моль)
и длины связи Mn—P (Å) комплексов $\text{Cr}(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})$ (**1**),
 $\text{Cr}(\text{CO})(\text{L})\text{MnFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$ (**2**) и $\eta^4\text{-}\{\text{C}[\text{Mn}(\text{CO})(\text{L})\text{Cr}](\text{CO})\text{CHPh}\}\text{Fe}(\text{CO})_3$ (**3**)

L	Относительные энергии ΔE^a			Длины связей Mn—P		
	1b +Fe(CO) ₄	2Eb	3Ea	1b	2Eb	3Ea
CO	0,0	-10,2	-10,9	—	—	—
PH ₃	0,0	-11,0	-13,9	2,24	2,28	2,27
PH ₂ Ph ^б	0,0	-8,4	-13,3	2,24	2,29	2,27
PH ₂ Ph	0,0	-7,8	-13,6	2,25	2,31	2,29
PHPh ₂ ^б	0,0	-4,7	-11,9	2,25	2,32	2,30
PHPh ₂	0,0	-7,0	-11,8	2,26	2,34	2,31
PPh ₃	0,0	1,2	-7,9	2,30	2,43	2,37

^a Энергии ΔE биядерных комплексов **2** и **3** даны относительно суммы моноядерных комплексов **1** и Fe(CO)₄ и рассчитаны по формулам $\Delta E = E[\mathbf{2}] - E[\mathbf{1}] - E[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ и $\Delta E = E[\mathbf{3}] - E[\mathbf{1}] - E[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ для каждого типа лигандов L.

^б Фенильные кольца в фосфиновом лиганде находятся в контакте с лигандами при атоме железа.

атоме железа. Введение третьего заместителя C₆H₅ резко (до 1,2 ккал/моль) дестабилизирует комплекс **2-PPh₃** относительно суммы исходных моноядерных комплексов.

Наиболее заметным изменением в структуре комплексов **2** и **3** при увеличении размера фосфинового лиганда является длина связи Mn—P. В частности, при переходе от лиганда PPh₂H к PPh₃ длина связи Mn—P растет с 2,30 до 2,37 Å в комплексе **3** и с 2,34 до 2,43 Å в комплексе **2**. Таким образом, вероятной причиной дестабилизации изомеров **2-PPh₃** является слабая связь фосфинового лиганда с атомом марганца вследствие его большого размера и склонности к диссоциации.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе методом функционала плотности выполнены расчеты структуры биядерных железо-марганцевых комплексов, существующих в винилиденовой $\text{Cr}(\text{CO})(\text{L})\text{MnFe}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_4$ и бензилиденкетеновой $\eta^4\text{-}\{\text{C}[\text{Mn}(\text{CO})(\text{L})\text{Cr}](\text{CO})\text{CHPh}\}\text{Fe}(\text{CO})_3$ формах. Для каждой из форм рассмотрены по четыре изомера, отличающиеся положением лиганда L и заместителя Ph, и определены их относительные стабильности. На основании более высокой стабильности бензилиденкетенового комплекса обосновано экспериментальное наблюдение о существовании комплекса исключительно в этой форме. Установлена корреляция между размером лиганда L, длиной связи Mn—P и стабильностью комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (проект № 15 программы № 8). Авторы благодарны Сибирскому суперкомпьютерному центру (Новосибирск) за предоставленные вычислительные ресурсы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antonova A.B. // *Coord. Chem. Rev.* – 2007. – **251**. – P. 1521.
2. Kolobova N.E., Ivanov L.L., Zhvanko O.S. et al. // *J. Organomet. Chem.* – 1982. – **228**. – P. 265.
3. Werner H., Garcia Alonso F.J., Otto H. et al. // *Chem. Ber.* – 1988. – **121**. – P. 1565.
4. Andrianov V.G., Struchkov Yu.T., Kolobova N.E. et al. // *J. Organomet. Chem.* – 1976. – **122**. – P. 33.
5. Churchill M.R., Gold K. // *Inorg. Chem.* – 1969. – **8**. – P. 401.

6. *Birk R., Berke H., Huttner G., Zsolnai L.* // *Chem. Ber.* – 1988. – **121**. – P. 471.
7. *Ara I., Berenguer J.R., Fornies J., Lalinde E., Tomas M.* // *Organometallic.* – 1996. – **15**. – P. 1014.
8. *Antonova A.B., Chudin O.S., Vasiliev A.D. et al.* // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – **696**. – P. 963.
9. *Ivanova Shor E.A., Nasluzov V.A., Shor A.M. et al.* // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – **696**. – P. 3445.
10. *Cavallo L., Solà M.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – **123**. – P. 12294.
11. *Gonsalvi L., Adams H., Sunley G.J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – **124**. – P. 13597.
12. *Suresh C.H.* // *Inorg. Chem.* – 2006. – **45**. – P. 4982.
13. *Mathew J., Thomas T., Suresh H.* // *Inorg. Chem.* – 2007. – **46**. – P. 10800.
14. *Chung L.W., Sameera W.M.C., Ramozzi R. et al.* // *Chem. Rev.* – 2015. – **115**. – P. 5678.
15. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**. – P. 785.
16. *Vosko S., Wilk L., Nussair M.* // *Can. J. Phys.* – 1980. – **58**. – P. 1200.
17. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
18. *Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R.* // *J. Chem. Phys.* – 1994. – **100**. – P. 5829.
19. *Johansson A.A., Antonova A.B., Pavlenko N.I. et al.* // *J. Mol. Struct.* – 1997. – **408**. – P. 329.
20. *Cordero B., Gómez V., Platero-Platz A.E. et al.* // *Dalton Trans.* – 2008. – P. 2832.
21. *Tolman Ch.* // *Chem. Rev.* – 1977. – **77**. – P. 313.
22. *Tolman Ch.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – **92**. – P. 2953.
23. *Шор Е.А., Шор А.М., Наслузов В.А. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2005. – **46**. – С. 228. (*Shor E.A., Shor A.M., Nasluzov V.A. et al.* // *J. Struct. Chem.* – 2005. – **46**. – P. 220.)
24. *Dunne B.J., Morris R.B., Orpen A.G.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1991. – P. 653.
25. *Morris A.L., York J.T.* // *J. Chem. Ed.* – 2009. – **86**. – P. 1408.