

УДК 539.193

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ТЕТРАКАРБОКСИЛАТОВ РУТЕНИЯ С АКСИАЛЬНО КООРДИНИРОВАННЫМ ОКСИДОМ АЗОТА(II)

© 2007 О.В. Сизова*, Л.В. Скрипников, А.Ю. Соколов, О.О. Любимова

*Санкт-Петербургский государственный университет**Статья поступила 13 марта 2006 г.*

На основе расчетов методом функционала плотности с полной оптимизацией геометрии проанализирована электронная структура тетракарбоксилатов рутения $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$, $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{L})_2$ и $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{NO})_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CF}_3$; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{THF}$). Сделан вывод о том, что аксиальная координация оксида азота(II) к $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ сопровождается разрушением π -связи металл—металл с переориентацией d_{π} -АО Ru на образование связей с молекулами NO.

Ключевые слова: теория функционала плотности, тетракарбоксилаты, рутений, оксид азота(II).

ВВЕДЕНИЕ

Кратность связи металл—металл в биядерных тетракарбоксилатах переходных элементов $\text{M}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4(\text{L})_2$ определяется, прежде всего, природой металла и его степенью окисления. Тетракарбоксилатам с остовом (d^4-d^4) и электронной конфигурацией $(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) приписана четверная связь $\text{M}-\text{M}$ [1]; если же ион металла имеет больше четырех d -электронов, то в комплексе частично заселены молекулярные орбитали, разрыхляющие относительно связи металл—металл, в результате ее кратность понижена по сравнению с максимальным значением 4. Комплексы Rh(II, II) с электронной конфигурацией $(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\pi^*)^4(\delta^*)^2$ относят к соединениям с одинарной связью между атомами металла [1–3], а комплексы $\text{Ru}_2(\text{II}, \text{II})$, в которых орбитали π^* и δ^* заселены не полностью, — к соединениям с двойной связью [4, 5].

В работах Норманна и др., базирующихся на расчетах методом рассеянных волн X_α [6, 7], основное состояние комплексов $\text{Ru}_2(\text{II}, \text{II})$ было определено как триплет с конфигурацией $(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\pi^*)^3(\delta^*)^1$, при этом отмечалось, что энергии π^* - и δ^* -орбиталей близки [7]. В расчетах методом ZINDO/S-MRCI [8] для $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4$ получено квинтетное основное состояние с электронной конфигурацией $(\pi^*)^2(\delta^*)^1(\sigma^*)^1$, а для комплексов $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, пирозин) — триплетное с конфигурацией $(\pi^*)^2(\delta^*)^2$; в этой же работе методом DFT для всех рассмотренных соединений $\text{Ru}_2(\text{II}, \text{II})$ получено триплетное основное состояние $(\pi^*)^2(\delta^*)^2$ [8]. В недавней публикации [9] электронная связь между металлоцентрами в тетракарбоксилатах $\text{M}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Tc}, \text{Ru}, \text{Rh}$) проанализирована на основе диаграмм орбиталей Кона—Шэма, полученных методом DFT (функционал PW91) с полной оптимизацией геометрии; основное состояние $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4$ было определено как триплет $(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\pi^*)^2(\delta^*)^2(\sigma^*)^0$.

В ходе экспериментальных исследований установлено, что в комплексах $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{L})_2$ длины связей $\text{Ru}-\text{Ru}$, $\text{Ru}-\text{O}_{\text{мост}}$, $\text{Ru}-\text{L}$ лишь немного отличаются от соответствующих значений для соединений $\text{Ru}_2(\text{III}, \text{II})$ и мало чувствительны к природе лиганда L и групп R [4]. При-

* E-mail: ovsizova@mail.ru

мечательным исключением из ряда тетракарбоксилатов рутения являются диамагнитные соединения $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{NO})_2$, в которых длина связи Ru—Ru превышает $2,5 \text{ \AA}$ [10], что существенно больше, чем в любых других комплексах этого ряда. Подобные структурные отклонения наблюдались и у нитрозотетракарбоксилатов родия [11], квантовохимическому анализу которых посвящена работа [12], выполненная в рамках метода DFT. Увеличение расстояния между атомами металла в каркасе $\text{M}_2(\text{X})_4$ при аксиальной координации NO зафиксировано также у комплексов рутения с N-донорными мостиковыми лигандами, где X — анионы 2-фтороанилинопиридинат (Fap) и дифенилформаминаднат (dpf) [13, 14]; в работе [14] удлинение связи металл—металл от $2,444 \text{ \AA}$ в $\text{Ru}_2(\text{dpf})_4(\text{NO})$ до $2,632 \text{ \AA}$ в $\text{Ru}_2(\text{dpf})_4(\text{NO})_2$ соотнесено с уменьшением ее порядка от 1,5 до 1,0.

Комплексам $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{NO})_2$ на основе предложенной Норманном и др. схемы связи металл—металл была приписана электронная конфигурация с шестью электронами на разрыхляющих МО: $(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\pi^*)^4(\delta^*)^2$ или $(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi^*)^4$, что позволило объяснить диамагнетизм этих соединений и увеличение расстояния Ru—Ru до значений, отвечающих одинарной связи [10]. Однако авторы работы [10] отметили, что вследствие близости энергий *d*-АО Ru и π^* -орбиталей NO картина связи не должна быть столь проста. Согласно *ab initio* расчетам, выполненным с целью интерпретации фотоэлектронных спектров [15]*, основные состояния комплексов $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4$ и $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4(\text{NO})_2$ — триплет $(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi^*)^2$ и синглет $(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi^*)^4$ соответственно. В обзорной работе [4] нитрозотетракарбоксилаты рутения рассматривали как комплексы с остовом $\text{Ru}_2(\text{I}, \text{I})$ и аксиальными лигандами NO^+ , но автор обзора не исключает возможности их описания как систем с сильным антиферромагнитным взаимодействием между $\text{Ru}_2(\text{II}, \text{II})$ и радикалами $\text{NO}\cdot$.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы на основе квантовохимических расчетов с полной оптимизацией геометрии

— проанализировать корреляции между геометрической и электронной структурой тетракарбоксилатов рутения(II),

— выявить специфику оксида азота(II) как аксиально координированного лиганда.

В качестве объектов расчета были выбраны следующие соединения: $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$, (R = H, CH_3 , CF_3); $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4(\text{THF})_2$ (THF = тетрагидрофуран); $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{NO})_2$ (R = H, CH_3 , CF_3).

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP [16]. Были использованы два базисных набора: 1) валентный базис LanL2DZ [17, 18] с эффективным потенциалом остова для атома рутения и 2) комбинированный базис: 6-31G** для атомов H, C, N и O и валентный базис SDD с псевдопотенциалом для Ru [19]. Оптимизацию геометрии комплексов во всех случаях проводили без наложения ограничений по симметрии, стационарные точки идентифицировали на основе расчетов колебательного спектра.

Для всех соединений, кроме $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{NO})_2$, представленные в настоящей работе расчеты методом B3LYP дают триплетное основное состояние с электронной конфигурацией $(\pi^*)^2(\delta^*)^2$ (заселены δ -орбитали, ориентированные между мостиковыми атомами O; δ -орбитали, направленные к атомам O, — вакантны). Выполненные методом CASSCF (12 электронов на десяти орбиталях) в базисе LanL2DZ расчеты комплексов $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ и $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{H}_2\text{O})$ привели к такому же результату. Следует отметить, что в $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ оптимизированная методом CASSCF (10 электронов на семи орбиталях) длина связи Ru—Ru, равная $2,416 \text{ \AA}$, хуже согласуется с экспериментом, чем рассчитанная методом B3LYP в этом же базисе. В случае $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{NO})_2$ методом B3LYP получено синглетное основное состояние. Приведенные в таблицах и на рисунках и обсуждаемые далее результаты получены ограниченным (для $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{NO})_2$) и неограниченным по спине (для всех остальных комплексов) методом B3LYP.

* Оптимизация геометрии не проводилась.

Заряды атомов и заселенности орбиталей рассматривались в рамках: 1) анализа заселенностей по Малликену и 2) анализа натуральных атомных орбиталей (NAO) [20]. При описании химических связей наряду с заселенностями перекрывания

$$Q(A-B) = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu}$$

использованы индексы порядков связи, предложенные в качестве связующего звена между квантовой химией и классической теорией строения молекул [21, 22]:

$$B(A-B) = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \left[(PS)_{\mu\nu} (PS)_{\nu\mu} + (P^t S)_{\mu\nu} (P^t S)_{\nu\mu} \right].$$

Здесь P^α и P^β — матрицы плотности для проекции спинов α и β ; $P = P^\alpha + P^\beta$ — полная матрица плотности; $P^t = P^\alpha - P^\beta$ — матрица спиновой плотности; S — матрица перекрывания. Для синглетных состояний это выражение сводится к

$$B(A-B) = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (PS)_{\mu\nu} (PS)_{\nu\mu}.$$

В случае ортогональных базисов порядок связи по Майеру идентичен индексу Вайберга [23]:

$$W(A-B) = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} |P_{\mu\nu}|^2,$$

который рассматривается в качестве индекса связи в базисе NAO. Рассмотрение орбитальной природы связей проводили на основе анализа натуральных орбиталей связей (NBO) [20]. Оптимизацию геометрической структуры и NBO анализ проводили с использованием программного комплекса GAUSSIAN-03 [24]. Расчеты порядков связей по Майеру выполнены по программе PC GAMESS [25, 26], для многоконфигурационных расчетов использовали программы PC GAMESS и GAUSSIAN-03. Для визуализации NBO использовали программу Molekel 4.2 [27], диаграммы MO построены и проанализированы с помощью специально написанной программы MOBuilder.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизированные в обоих базисах значения длин связей (табл. 1—3) правильно воспроизводят наблюдаемые соотношения между структурными характеристиками комплексов разного состава; по сравнению с экспериментальными данными для твердой фазы рассчитанные для изолированных комплексов расстояния $r(\text{Ru—Ru})$ завышены (особенно в базисе LanL2DZ) (см. табл. 1). Длины связей $\text{Ru—O}_{\text{мост}}$ почти одинаковы во всех рассмотренных соединениях:

Т а б л и ц а 1

Характеристики связи Ru—Ru в $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4(\text{L})_2$ по результатам расчетов методом B3LYP

Базис	Параметр	Без лиганда			H ₂ O	THF			NO		
		H	CH ₃	CF ₃	H	H	CH ₃	CF ₃	H	CH ₃	CF ₃
Экспер. [10,28] LanL2DZ	$r(\text{Ru—Ru})$				2,340	2,349	2,261	2,277		2,515*	2,532
	$r(\text{Ru—Ru})$	2,309	2,298	2,323	2,340	2,349	2,336	2,371	2,613	2,593	2,613
	$\nu(\text{Ru—Ru})$	343	370	340	333	336	357	337	211	(204)	(173)
	$W(\text{Ru—Ru})$	1,26	1,24	1,25	1,16	1,14	1,14	1,096	0,52	0,50	0,51
	$B(\text{Ru—Ru})$	1,87	1,86	1,88	1,78	1,81	1,81	1,758	0,66	0,63	0,65
SDD/6-31G**	$r(\text{Ru—Ru})$	2,271	2,264	2,276	2,294				2,575	2,558	2,577
	$\nu(\text{Ru—Ru})$	364	384	369	362				220	212	229
	$W(\text{Ru—Ru})$	1,30	1,29	1,30	1,20				(256)	222	(263)
	$W(\text{Ru—Ru})$	1,30	1,29	1,30	1,20				0,53	0,53	0,53
	$B(\text{Ru—Ru})$	1,91	1,89	1,87	1,83				0,59	0,58	0,56

* Данные для R=Et.

Т а б л и ц а 2

Характеристики связи Ru—L в Ru₂(μ-O₂CH)₄(L)₂ по результатам расчетов методом B3LYP

Базис	Параметр	H ₂ O	THF			NO		
		H	H	CH ₃	CF ₃	H	CH ₃	CF ₃
Экспер. [10,28] LanL2DZ	r(Ru—L)			2,390	2,268		1,781	1,790
	r(Ru—L)	2,500	2,321	2,342	2,258	1,839	1,836	1,850
	W(Ru—L)	0,10	0,10	0,094	0,121	1,11	1,13	1,07
	B(Ru—L)	0,24	0,18	0,177	0,211	1,02	1,04	0,96
SDD/6-31G**	r(Ru—L)	2,401				1,821	1,818	1,829
	W(Ru—L)	0,10				1,14	1,16	1,11
	B(Ru—L)	0,32				1,01	1,03	0,96

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные характеристики связи N—O в молекуле NO, ионах NO⁺ и NO⁻ и в комплексе Ru₂(μ-O₂CH)₄(NO)₂ по результатам расчетов методом B3LYP

Параметр	Свободный лиганд						Ru ₂ (O ₂ CR) ₄ (NO) ₂					
	Базис LanL2DZ			Базис SDD/6-31G**			Базис LanL2DZ			Базис SDD/6-31G**		
	NO ⁺	NO	NO ⁻	NO ⁺	NO	NO ⁻	R=H	R=CH ₃	R=CF ₃	R=H	R=CH ₃	R=CF ₃
q(NO)Mul	+1	0	-1	+1	0	-1	-0,04	-0,06	0,03	-0,03	-0,06	0,01
q(NO) _{NAO}	+1	0	-1	+1	0	-1	0,07	0,05	0,15	0,07	0,04	0,13
R	1,106	1,199	1,333	1,073	1,159	1,279	1,194	1,198	1,184	1,159	1,162	1,154
ν(N—O)*	2219	1770	1290	2480	1991	1467	1729; 1749	1711; 1730	1776; 1795	1883; 1906	1864; 1887	1911; 1934
W(N—O)	2,80	2,09	1,39	2,79	2,10	1,40	1,92	1,90	1,99	1,92	1,90	1,96
B(N—O)	2,64	2,11	1,63	2,63	2,16	1,69	1,69	1,67	1,76	1,67	1,65	1,70
Q(N—O)	0,79	0,41	0,16	0,96	0,56	0,25	0,54	0,53	0,56	0,58	0,56	0,59

* Для комплексов приведены два значения частот, соответствующие асимметричному и симметричному (запрещенному) колебаниям.

2,10—2,12 Å в базисе LanL2DZ и 2,07—2,11 Å в базисе SDD/6-31G**. Расстояние Ru—Ru мало меняется при варьировании заместителей R; при координации к Ru₂(μ-O₂CR)₄ молекул H₂O или THF связь металл—металл удлиняется не более чем на 0,05 Å, в то же время аксиальная координация молекул оксида азота приводит к увеличению рассчитанного значения r(Ru—Ru) на 0,3 Å (см. табл. 1).

И расчетные, и экспериментальные [10] данные указывают на небольшое отклонение связи Ru—N от прямой, соединяющей два атома металла: согласно расчетам, ∠Ru—Ru—N лежит в интервале 162—165°. В этом же направлении изогнута группировка RuNO, оптимизированные значения угла Ru—N—O в комплексах Ru₂(μ-O₂CR)₄(NO)₂:

Базис	R=H	R=CH ₃	R=CF ₃
LanL2DZ	149,84	150,68	152,83
SDD/6-31G**	150,54	148,80	151,79

согласуются с экспериментальными: 152,45° (R=Et) и 152,83° (R=CF₃) [10, 28].

Вычисленные в базисе LanL2DZ значения частот валентных колебаний металл—металл для комплексов Ru₂(μ-O₂CR)₄, Ru₂(μ-O₂CR)₄(H₂O)₂, Ru₂(μ-O₂CR)₄(THF)₂ лежат в области 340 см⁻¹, а вычисленные в базисе SDD/6-31G** — 360 см⁻¹, что согласуется с предложенным в

литературе отнесением этих колебаний к области $\sim 350 \text{ см}^{-1}$ [4, 8, 29]. У нитрозотетракарбоксилатов значения $\nu(\text{Ru—Ru})$ смещены на $130\text{—}140 \text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область и заметно смешиваются с деформационными колебаниями каркаса $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ (см. табл. 1). Экспериментальные значения $\nu(\text{N—O})$ равны 1756 см^{-1} для $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{NO})_2$ и 1800 см^{-1} для $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{NO})_2$ [10].

Согласно расчетам не ограниченным по спину методом B3LYP, выполненным в настоящей работе, основному состоянию $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ соответствует конфигурация $(\sigma_\alpha)^1(\sigma_\beta)^1(\pi_\alpha)^2(\delta_\alpha)^1(\pi_\beta)^2(\delta_\beta)^1(\pi^*_\alpha)^2(\delta^*_\alpha)^1(\delta^*_\beta)^1$, описывающая распределение двенадцати электронов по высшим занятым спин-орбиталям, локализованным преимущественно на фрагменте $\{\text{Ru—Ru}\}$. Квинтетное состояние $(\sigma_\alpha)^1(\sigma_\beta)^1(\pi_\alpha)^2(\delta_\alpha)^1(\pi_\beta)^2(\delta_\beta)^1(\pi^*_\alpha)^2(\delta^*_\alpha)^1(\delta^*_\alpha)^1$ для $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4$ имеет более высокую энергию (на $0,56 \text{ эВ}$ выше, согласно расчетам методом B3LYP/LanL2DZ с оптимизацией геометрии). Переход от базиса LanL2DZ к SDD/6-31G** не меняет порядка орбиталей, но приводит к повышению их энергий. Изменение энергий высших занятых орбиталей при варьировании заместителя R определяется его индуктивным эффектом: при замене $\text{R} = \text{H}$ на $\text{R} = \text{CF}_3$ энергия понижается вследствие оттягивания электронной плотности из области связи Ru—Ru на CF_3 , а при замене на $\text{R} = \text{CH}_3$ — повышается. Ниже приведены рассчитанные значения энергии (эВ) высших занятых спин-орбиталей δ^*_β (или, в случае $\text{L}=\text{NO}$, δ^* -орбиталей):

Базис	Без лиганда			L-H ₂ O	L-THF			L-NO		
	H	CH ₃	CF ₃	H	H	CH ₃	CF ₃	H	CH ₃	CF ₃
LanL2DZ	-5,98	-5,36	-7,76	-5,18	-4,81	-4,35	-6,40	-6,72	-6,23	-8,11
SDD/6-31G**	-5,52	-4,96	-6,54	-4,89	-	-	-	-6,25	-5,81	-7,05

При аксиальной координации σ -донорных лигандов H_2O и THF на спин-орбиталях π^*_x и π^*_y , по-прежнему находится по одному электрону*, 12 высших занятых спин-орбиталей остаются локализованными на атомах металла, их энергии повышаются по сравнению с $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$. Таким образом, электронная конфигурация металлокаркаса у $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4(\text{THF})_2$ — $(\pi_\alpha)^2(\sigma_\alpha)^1(\sigma_\beta)^1(\delta_\alpha)^1(\delta_\beta)^1(\pi_\beta)^2(\pi^*_\alpha)^2(\delta^*_\alpha)^1(\delta^*_\beta)^1$, а формальная конфигурация каждого атома рутения — $(\sigma)^1(\pi)^3(\delta)^2$.

Координация оксида азота сопровождается заметными изменениями электронной структуры комплекса: за счет того, что d_π -орбитали рутения смешиваются с π^* -орбиталями NO, вклад d -АО Ru в π^* -орбитали металлокаркаса уменьшается, энергия этих орбиталей понижается, и их полное заселение становится энергетически выгодным (рис. 1, 2, табл. 4). В результате основное состояние имеет замкнутую электронную оболочку с конфигурацией $(\pi)^4(\delta)^2(\pi^*)^4(\sigma)^2(\delta^*)^2$, описывающей распределение четырнадцати электронов по высшим занятым МО, локализованным преимущественно на фрагменте $\{\text{ON—Ru—Ru—NO}\}$. Эта конфигурация отличается от предложенных в работе [10] лишь положением σ -орбитали $d_{z^2}(\text{Ru1}) + d_{z^2}(\text{Ru2})$. Следует отметить, что суммарные заселенности σ , π и δ d -АО каждого атома рутения в $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4(\text{NO})_2$ остаются почти такими же, как и в других тетракарбоксилатных комплексах $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4(\text{L})_2$:

Без лиганда			L-H ₂ O			L-THF			L-NO		
σ	π	δ	σ	π	δ	σ	π	δ	σ	π	δ
1,08	3,03	2,74	1,11	3,05	2,56	1,14	3,05	2,56	1,18	3,06	2,60

Повышенная заселенность δ -орбиталей по сравнению с формальным значением 2 для конфигурации $(\sigma)^1(\pi)^3(\delta)^2$ объясняется участием вакантных $d_{x^2-y^2}$ -АО Ru в σ -связи с орбиталями мостика и переносом заряда $\text{O}\rightarrow\text{Ru}$. Порядок высших занятых орбиталей и энергетические интер-

* Здесь и далее предполагается, что линия связи металл—металл совпадает с осью z.

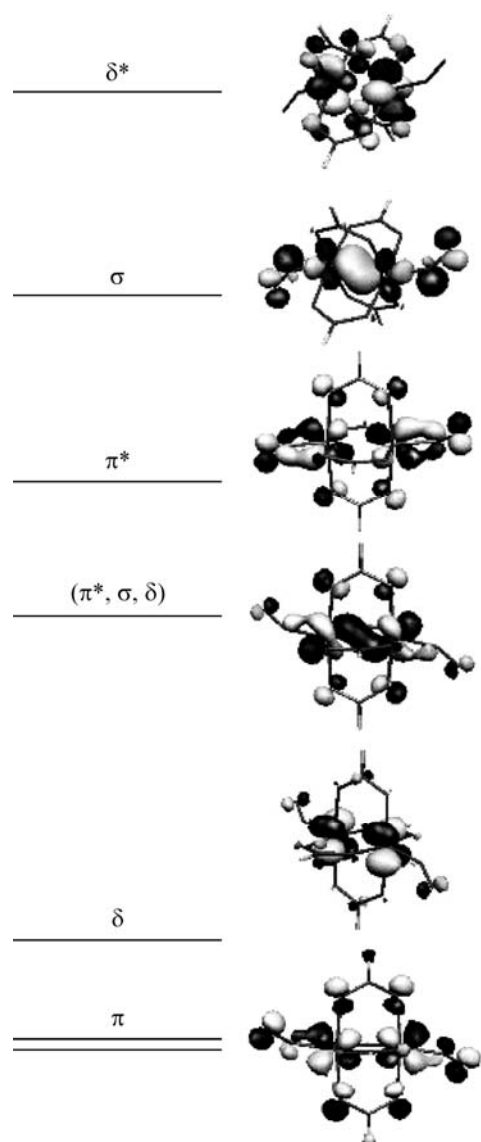


Рис. 1. Высшие занятые орбитали комплекса $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4(\text{NO})_2$

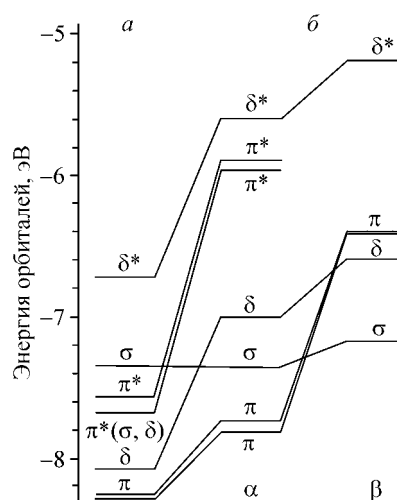


Рис. 2. Диаграммы высших занятых орбиталей комплексов $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4(\text{NO})_2$ (а) и $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (б)

валы между ними у комплексов $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{NO})_2$ почти одинаковы в базисных наборах LanL2DZ и SDD/6-31G** и мало меняются в зависимости от R.

Все приведенные выше результаты указывают на значительные отличия характеристик геометрической и электронной структуры $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{NO})_2$ от аналогичных характеристик других тетракарбоксилатов рутения. Наиболее ярко особенности электронной структуры нитрозокомплексов проявляются при рассмотрении индексов связи металл—металл (см. табл. 1) и при анализе натуральных орбиталей связей. Приведенные в табл. 1 индексы связи по Майеру $B(\text{Ru—Ru})$ и по Вайбергу $W(\text{Ru—Ru})$ указывают на то, что при координации молекул воды или тетрагидрофурана связь между

Т а б л и ц а 4

Энергии (ϵ , эВ) высших занятых орбиталей комплексов $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4(\text{L})_2$ и вклады АО металла (m , %) и лиганда L (l , %) по данным расчетов методом V3LYP/LanL2DZ*. Для комплексов с открытыми оболочками приведены результаты для спин-орбиталей со спином α и β

Орби- таль	Без лиганда				L-H ₂ O						L-THF						L-NO		
	α		β		α			β			α			β			ϵ	m	l
	ϵ	m	ϵ	m	ϵ	m	l	ϵ	m	l	ϵ	m	l	ϵ	m	l			
π^*	-6,38	85			-5,86	88	2				-5,36	83	8				-7,54	49	27
π^*	-6,94	85			-5,92	88	2				-5,56	89	0				-7,66	65	11
δ^*	-6,94	85	-5,97	75	-5,56	74	0	-5,14	78	0	-5,19	75	0	-4,77	78	0	-6,70	69	1
δ	-7,87	85	-7,45	85	-6,97	86	0	-6,55	86	0	-6,56	77	12	-6,15	86	0	-8,05	75	8
π	-8,67	32	-7,51	76	-7,71	49	4	-6,37	81	2	-7,67	26	34	-5,78	75	12	-8,24	39	22
π	-8,67	32	-7,51	76	-7,79	50	1	-6,38	82	1	-7,39	51	0	-5,98	84	0	-8,26	40	20
σ	-9,54	89	-9,24	92	-7,32	73	18	-7,13	80	14	-6,60	71	6	-6,37	67	30	-7,33	56	41

* Результаты расчетов по программе GAMESS.

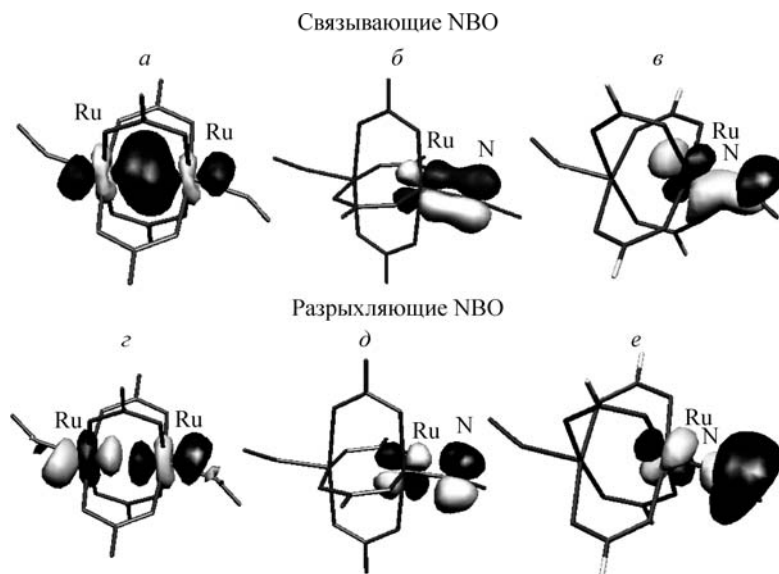


Рис. 3. Натуральные орбитали связи (NBO), ответственные за связи металл—металл (*a*, *z*) и одного из атомов металла с соседним атомом N (*b*, *v*, *d*, *e*) в комплексе $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4(\text{NO})_2$

атомами металла немного ослабляется. В случае оксида азота эти величины понижаются более чем вдвое, что позволяет говорить об изменении кратности связи металл—металл.

Полученные различия позволяют понять анализ натуральных орбиталей связи. Для каждого из соединений $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ и $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{L})_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CF}_3$; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{THF}$) получено по четыре связывающих однократно заселенных NBO, описывающих двойную связь между металлоцентрами: σ_α и σ_β , образованные d_{z^2} -орбитальными атомов Ru, и две π -NBO (с одинаковыми проекциями спина), образованные орбитальными d_{xz} и d_{yz} . В комплексе $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ NBO $\sigma^*(\text{Ru—Ru})$ имеет низкую заселенность. Донорно-акцепторная связь атомов Ru с аксиальными лигандами L осуществляется в основном за счет переноса электронной плотности с неподеленной пары атома кислорода лиганда L на эту NBO, увеличение ее заселенности приводит к небольшому понижению порядка связи металл—металл и увеличению длины (см. табл. 1).

В случае комплексов с $\text{L}=\text{NO}$ картина связи существенно меняется (см. табл. 1, рис. 3):

- отсутствуют NBO π -типа, связывающие атомы металла;
- уменьшается заселенность σ NBO(Ru—Ru) и повышается заселенность σ^* NBO(Ru—Ru), что приводит к заметному ослаблению σ -связи между атомами металла;
- обнаруживаются четыре связывающие и четыре разрыхляющие NBO с участием d_π (d_{xz} и d_{yz}) АО Ru, описывающие связь каждого из атомов металла с координированным к нему лигандом NO.

Электроны на связывающих NBO отвечают за ковалентную составляющую связи между атомами, электроны на разрыхляющих NBO вносят вклад в нековалентные взаимодействия [20]. Заселенность связывающих NBO Ru—N превышает 1,6, разрыхляющих — близка к 0,4*. Полученные результаты свидетельствуют о существенно ковалентном характере π -связей Ru—NO, при образовании которых по одному неспаренному π -электрону от каждой из двух аксиально координированных молекул NO "встраиваются" в группу электронов на высших занятых орбиталях комплекса.

В табл. 3 сопоставлены характеристики связи N—O в комплексах $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{NO})_2$ и в свободных NO, NO^+ и NO^- . Для NO^+ , NO и NO^- экспериментальные значения $r(\text{N—O})$ равны 1,063, 1,1507 и 1,26 Å соответственно; $\nu(\text{N—O})$ 2377 cm^{-1} , 1904 cm^{-1} [30] (или 1875 cm^{-1} [31]) и 1470 cm^{-1} [30, 31]. Заряды на координированной молекуле NO (см. табл. 3) по абсолютной ве-

* В среднем для расчетов в двух базисах.

личине не превышают 0,1 ед. заряда электрона. Межъядерное расстояние $r(\text{N—O})$, частота валентного колебания $\nu(\text{N—O})$, индекс Вайберга $W(\text{N—O})$ и заселенность перекрывания $Q(\text{N—O})$ для $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{NO})_2$ близки к соответствующим значениям для свободной незаряженной молекулы NO; значения порядков связи по Майеру лишь немного отличаются от соответствующих величин для NO^- . Ни одна из рассмотренных характеристик не согласуется с интерпретацией комплексов $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{NO})_2$ как соединений $\text{Ru}(\text{I}, \text{I})$ и NO^+ .

Все изложенное позволяет говорить о сильном "вмешательстве" орбиталей координированной молекулы NO в электронную структуру металлокаркаса Ru—Ru, сопровождающемся разрушением π -связей металл—металл и переориентацией d_π -орбиталей рутения на образование ковалентных связей Ru—NO. Уникальная способность оксида азота к π -связыванию с ионами переходных металлов хорошо известна. Если d -орбитали металла и π^* -орбитали NO близки по энергии, они сильно смешиваются, и электронную пару образовавшейся связи становится невозможно однозначно приписать иону металла или NO. В 1966 г. Йоргенсен [32] назвал лиганды, присутствие которых в координационной сфере не позволяет определить степень окисления металла по формальным правилам, "нейнцентными", а в качестве простейшего примера привел оксид азота в составе моноядерных нитрозокомплексов. В биядерных нитрозотетракарбоксилатах комплексах "нейнцентность" оксида азота проявилась особенно ярко, поскольку включение орбиталей этого лиганда в молекулярные орбитали, обеспечивающие связь металл—металл, затрагивает все основные характеристики этой связи и обусловленные ими свойства.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-03-32463).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A., Walton R.A. Multiple Bonds between Metal Atoms, 2-nd Ed., Ch. 7. – Oxford: Clarendon Press, 1993.
2. Felthouse T.R. // Prog. Inorg. Chem. – 1982. – **29**. – P. 73.
3. Boyar E.B., Robinson S.D. // Coord. Chem. Rev. – 1983. – **50**, N 1–2. – P. 109 – 208.
4. Aquino M.A.S. // Ibid. – 1998. – **170**, N 1. – P. 141 – 202.
5. Aquino M.A.S. // Ibid. – 2004. – **248**, N 1. – P. 1025 – 1045.
6. Norman J.G.Jr., Kolari H.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1978. – **100**, N 3. – P. 791 – 799.
7. Norman J.G.Jr., Renzoni G.E., Casel D.A. // Ibid. – 1979. – **101**, N 18. – P. 5256 – 5267.
8. Estiu G., Cukiernik F.D., Maldivi P., Poizat O. // Inorg. Chem. – 1999. – **38**, N 13. – P. 3030 – 3039.
9. Bursten B.E., Chisholm M.H., D'Acchioli J.S. // Ibid. – 2005. – **44**, N 16. – P. 5571 – 5579.
10. Lindsay A.J., Wilkinson G., Motevalli M., Hursthouse M.B. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1987. – **1**, N 11. – P. 2723 – 2736.
11. Hilderbrand S.A., Lim M.H., Lippard S.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 2004. – **126**, N 15. – P. 4972 – 4978.
12. Sizova O.V. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2006. – **760**, N 1. – P. 181 – 185.
13. Quelch G.E., Hillier I.H., Guest M.F. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1990. – **1**, N 10. – P. 3075 – 3081.
14. Bear J.L., Wellhoff J., Royal G. et al. // Inorg. Chem. – 2001. – **40**, N 10. – P. 2282 – 2286.
15. Han B., Shao J., Ou Z. et al. // Ibid. – 2004. – **43**, N 24. – P. 7741 – 7751.
16. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**, N 7. – P. 5648 – 5652.
17. Wadt W.R., Hay P.J. // Ibid. – 1985. – **82**, N 1. – P. 284 – 298.
18. Hay P.J., Wadt W.R. // Ibid. – P. 299 – 310.
19. Andrae D., Haussermann U., Dolg M. et al. // Theor. Chim. Acta. – 1990. – **77**, N 1. – P. 123 – 141.
20. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. // Chem. Rev. – 1988. – **88**, N 6. – P. 899 – 926.
21. Mayer I. // Int. J. Quant. Chem. – 1986. – **29**, N 1. – P. 73 – 84.
22. Mayer I. // Ibid. – P. 477 – 483.
23. Wiberg K.A. // Tetrahedron. – 1968. – **24**, N. 3. – P. 1083 – 1096.
24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
25. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**, N 11. – P. 1347 – 1363.
26. Granovsky A. PC GAMESS. Version 6. 4. – Moscow: Moscow State Univ., 2004.
27. (a) Flukiger P., Luthi H.P., Portmann S., Weber J. MOLEKEL 4. 3, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000–2002; (b) Portmann S., Luthi H.P. MOLEKEL: an interactive molecular graphics tool. Chimia 54 (2000) 766.
28. Lindsay A.J., Tooze R.P., Motevalli M. et al. // Chem. Commun. – 1984. – P. 1383.
29. Chisholm M.H., Christou G., Folting K. et al. // Inorg. Chem. – 1996. – **35**, N 12. – P. 3643 – 3658.
30. Молекулярные постоянные неорганических соединений. / Под ред. К.С. Краснова. – Л.: Химия, 1979.
31. McCleverty J.A. // Chem. Rev. – 2004. – **104**, N 2. – P. 403 – 418.
32. Jorgensen C.K. // Coord. Chem. Rev. – 1966. – **1**, N 1. – P. 164 – 178.