

УДК 544.174.2; 544.5

ЗАРЯДОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРНО СЛОЖНОГО ТИТАНОЦЕНА ПО МЕТОДУ NBO

© 2025 г. Г. В. Лукова^{1, *}, А. А. Милов²

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

²Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: gloukova@mail.ru

Поступила в редакцию 02.08.2024 г.

После доработки 06.09.2024 г.

Принята к публикации 07.09.2024 г.

DOI: 10.31857/S0023119325010097 EDN: SOYEJH

Определение заселенностей орбиталей и зарядовых характеристик координационных соединений — ключевая задача в фотонике состояний с переносом заряда, которая не может быть решена экспериментально. Заряды используются для оценки дипольного момента, молекулярной поляризации, многих квантовых свойств молекулярных систем и т.д. Моделирование электронно-структурных свойств соединений переходных металлов является сложной, порой нерешаемой проблемой. Недавно продемонстрировали [1–2], что наиболее популярный анализ заселенностей орбиталей Малликена [3] не работает

в показательном случае полярного металлокомплекса $\text{Ti}(\eta^5: \eta^1\text{-CpCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$ (Cp — циклопентадиенил, рис. 1). Отметим, что в приближении Малликена свыше 80% из более двухсот методов систематического анализа предоставили [1, 2] нефизичные результаты (отрицательный заряд на металле, положительные заряды на лигандах и т.д.).

Металлоцены подгруппы титана (Ti, Zr, Hf) — класс металлоорганических соединений, обладающий самыми редкими и наименее изученными со-

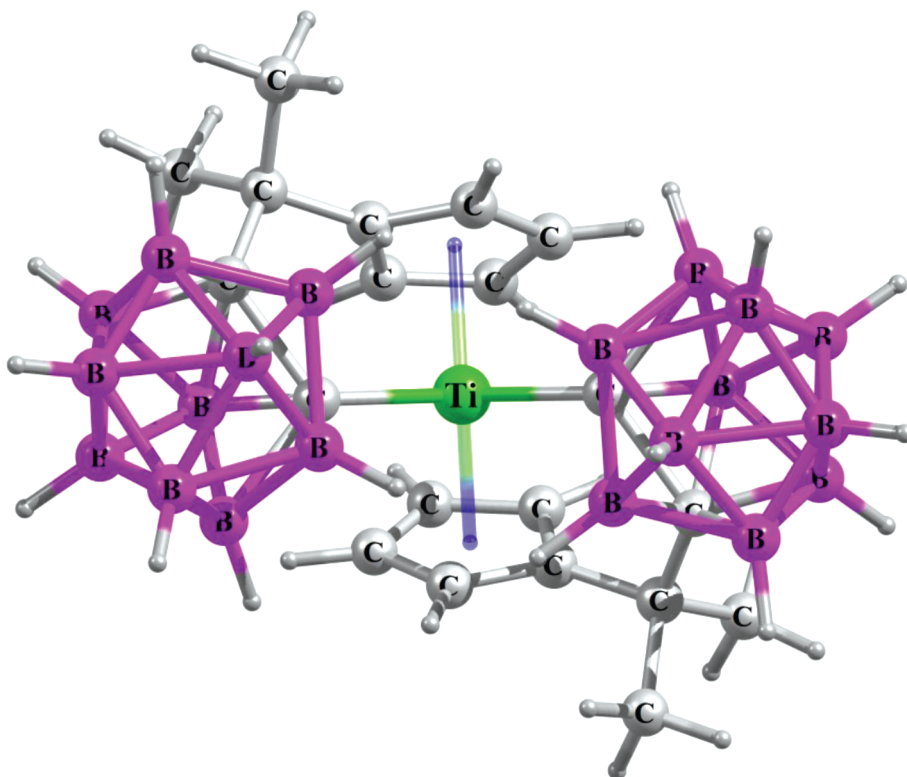


Рис. 1. Оптимизированная структура титаноцена дикарборанила в S_0 -состоянии.

Таблица 1. Зарядовые характеристики (NBO) $\text{Ti}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-CpCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$

Метод	$q(\text{Ti})$	$q(\text{Cp})$	$q(\text{Carb})$	$q(>\text{CMe}_2)$
HF/QZVP	+1.485	−0.122	−0.712	+0.094
B3LYP/QZVP	+1.131	−0.029	−0.605	+0.072
HF/6-311G	+1.877	−0.255	−0.800	+0.118
HF/6-311G(3df, 3pd)	+1.872	−0.224	−0.822	+0.107
HF/6-311+G	+1.458	−0.104	−0.733	+0.106
HF/6-311+G(3df, 3pd)	+1.511	−0.114	−0.739	+0.098
B3LYP/6-311G	+1.518	−0.160	−0.701	+0.103
B3LYP/6-311+G(3df, 3pd)	+1.193	−0.036	−0.644	+0.082
CAM-B3LYP/6-311G	+1.509	−0.149	−0.709	+0.100
CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)	+1.190	−0.034	−0.647	+0.089
M06/6-311G(3df, 3pd)	+1.462	−0.101	−0.731	+0.100
HF/6-31G	+1.726	−0.233	−0.761	+0.134
HF/6-31+G(3df, 3pd)	+1.537	−0.168	−0.729	+0.128
B3LYP/6-31G	+1.421	−0.153	−0.678	+0.120
B3LYP/6-31+G(3df, 3pd)	+1.157	−0.058	−0.627	+0.110
CAM-B3LYP/6-31G	+1.401	−0.140	−0.680	+0.118
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	+1.208	−0.069	−0.633	+0.102
PBE0/6-31G	+1.362	−0.125	−0.672	+0.119
TPSSH/6-31G	+1.342	−0.122	−0.675	+0.127
M06/6-31G	+1.379	−0.132	−0.679	+0.123
M06/6-31+G(3df, 3pd)	+1.205	−0.074	−0.642	+0.112
HF/cc-pVTZ	+1.855	−0.267	−0.770	+0.110
B3LYP/cc-pVTZ	+1.536	−0.184	−0.681	+0.097
TPSSH/cc-pVTZ	+1.433	−0.152	−0.664	+0.101
M06/cc-pVTZ	+1.504	−0.167	−0.683	+0.097
B3LYP/cc-pVDZ	+1.719	−0.256	−0.730	+0.127
TPSSH/cc-pVDZ	+1.685	−0.245	−0.731	+0.133
M06/cc-pVDZ	+1.737	−0.261	−0.736	+0.130
HF/def2TZVP	+1.618	−0.176	−0.726	+0.094
CAM-B3LYP/def2TZVP	+1.390	−0.115	−0.652	+0.072
HF/TZVP	+0.475	+0.257	−0.573	+0.079
B3LYP/TZVP	+0.148	+0.323	−0.458	+0.061
CAM-B3LYP/TZVP	+0.121	+0.345	−0.464	+0.058
HF/DGDZVP	+1.730	−0.186	−0.814	+0.138
B3LYP/DGDZVP	+1.510	−0.143	−0.741	+0.129
HF/3-21G(d)	+1.931	−0.310	−0.793	+0.139
B3LYP/3-21G	+1.658	−0.233	−0.723	+0.122
CAM-B3LYP/3-21G(d)	+1.656	−0.226	−0.723	+0.122
B3LYP/SDD	+1.628	−0.202	−0.739	+0.130
B3LYP/LANL2DZ	+0.355	+0.235	−0.540	+0.128

Carb – карборанил $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. $>\text{CMe}_2$ – мостик между лигандами: Cp и $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. В ряде случаев суммарный заряд молекулы отличается от нуля, что связано с округлением NBO зарядов на соответствующих молекулярных фрагментах.

стояниями с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ), в том числе уникальными фосфоресцентными $^3\text{ПЗЛМ}$ [4–11]. Карбораны $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ обладают единой электронной системой; свойства карборанов и их производных карборанилов представляют фундаментальный интерес для теории химической связи, молекулярной фотоники.

В настоящей работе впервые в приближении естественного популяционного анализа (NPA, или в общем виде – NBO) [12, 13] систематически, с использованием ста методов оценены заселенности орбиталей и атомные заряды на примере титаноцена дикарборанила $\text{Ti}(\eta^5\text{:}\eta^1\text{-CrCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$ (рис. 1), обладающего уникальными излучательными состояниями ПЗЛМ. Продемонстрировано, что NBO является хорошей альтернативой традиционному подходу Малликена, значительно лучше описывает распределение зарядов в соединении с высоким ионным характером.

Величина дипольного момента $\text{Ti}(\eta^5\text{:}\eta^1\text{-CrCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$ в S_0 -состоянии, полученная разными расчетными методами, находится в диапазоне 10–11 Дебай, что соответствует полярной молекуле и не характерно для металлоорганических соединений.

В табл. 1 приведены результаты расчетов атомных зарядов структурно сложного титаноцена в приближении NBO с использованием 40 популярных методов *ab initio* Хартри–Фока (HF) и теории функционала плотности (DFT) при помощи программного комплекса GAUSSIAN 16 [14]. Все результаты получены для структур, соответствующих минимумам на поверхностях потенциальной энергии. В отличие от подхода Малликена, при котором величины зарядов целевого соединения меняются непредсказуемо вплоть до абсурдных [2], в случае подхода NBO при замене в методах разного уровня теории (HF, DFT) базисного набора QZVP и 6-311G на 6-31G, cc-pVTZ, cc-pVDZ и SDD, а также при добавлении диффузных и поляризационных волновых функций в базисы 6-31G и 6-311G сохраняется численная стабильность (табл. 1). Между тем, как и в случае подхода Малликена, в рамках NBO методы с базисами TZVP и LANL2DZ предоставили (табл. 1) недостоверные результаты: низкий заряд на металле (+0.1...+0.5) и высокий – на Cr-лигандах (+0.25...+0.35). Тем не менее подавляющее большинство из ста использованных методов разного уровня теории предоставили реалистичные данные: заряд на металле: +1.1...+1.8, заряды на лигандах: –0.05...–0.35 (циклопентадиенилы) и –0.50...–0.80 (карборанилы). Соответственно, приближение NBO

гораздо более надежно описывает атомные заряды целевой полярной молекулы и в значительной степени не зависит от базисного набора.

Итак, распределение заряда по атомам определяет пары доноров и акцепторов, в том числе и перенос заряда в молекуле. Для одной и той же молекулярной системы величина заряда на атомах может существенно различаться в зависимости от используемого подхода (Малликен, NBO и т.д.), метода расчета (HF, DFT и др.) и базисного набора. Основываясь на предварительных результатах систематического исследования полярного соединения – титаноцена дикарборанила, можно говорить о том, что естественный популяционный анализ NBO – это более совершенный подход, который, по-видимому, решает большинство проблем традиционной схемы Малликена, в частности демонстрирует численную стабильность по отношению к изменениям базисного набора.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием ФИЦ ХФ и МХ РАН (№ госрегистрации 124013000686-3), госзаданием ЮНЦ РАН 122020100282-6 и работами НОЦ по химии высоких энергий химического факультета МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукова Г.В., Милов А.А. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. С. 437.
2. Лукова Г.В., Милов А.А. // Химия высоких энергий. 2024. Т. 58. № 6. С. 428.
3. Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1833.
4. Loukova G.V. Springer Handbook of Inorganic Photochemistry. Chapter 19 / Eds.: D. Bahnemann, A.O.T. Patrocinio. Springer Handbooks. Cham: Springer, 2022. P. 459.
5. Loukova G.V. Organometallic Compounds: Preparation, Structure and Properties. Chapter 4 / Ed.: H.F. Chin. N.Y.: Nova Sci. Pub., 2010. P. 159.
6. Loukova G.V., Smirnov V.A. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 329. № 5–6. P. 437.
7. Loukova G.V. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 353. № 3–4. P. 244.
8. Loukova G.V., Huhn W., Vasiliev V.P., Smirnov V.A. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 20. P. 4117.
9. Loukova G.V., Starodubova S.E., Smirnov V.A. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 43. P. 10928.
10. Loukova G.V., Vasiliev V.P., Milov A.A., Smirnov V.A., Minkin V.I. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2016. V. 327. P. 6.
11. Loukova G.V., Milov A.A., Vasiliev V.P., Minkin V.I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 17822.

12. *Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 735.
13. *Weinhold F., Landis C.R., Glendening, E.D.* // Int. Rev. Phys. Chem. 2016. V. 35. P. 399.
14. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* GAUSSIAN 16, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2016.

CHARGE CHARACTERISTICS OF STRUCTURALLY COMPLEX TITANOCENE BY THE NBO METHOD

G. V. Loukova^{a, *}, A. A. Milov^b

^a*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, RAS, Chernogolovka, Russia*

^b*Southern Scientific Center, RAS, Rostov-on-Don, Russia*

**E-mail: gloukova@mail.ru*