

УДК 539.192

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОРОНЕНА И КЕКУЛЕНА

Н.С. Жуляев, И.П. Глориозов, Ю.Ф. Опруненко*, Ж.-И. Сайллард¹

(кафедра органической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова; e-mail: oprunenko@org.chem.msu.ru)

Квантово-химическое исследование механизма и определение активационных барьеров внутримолекулярных η^6, η^6 -межкольцевых гаптотропных перегруппировок (МГП), заключающихся в перемещении хромтрикарбонильной группы $\text{Cr}(\text{CO})_3$ из одного шестичленного ароматического кольца в другое, было проведено методом функционала плотности для соответствующих η^6 -комплексов коронена I и кекулена II. Стационарные состояния на поверхности потенциальной энергии, определяющие механизм η^6, η^6 -МГП, имеют пониженную гаптотность, что представляет интерес для катализа, из-за возможности координации вокруг переходного металла дополнительных субстрата и реагента в ходе перегруппировки. Процессы η^6, η^6 -МГП в комплексах I и II реализуются с близкими энергетическими барьерами ($\Delta G^\ddagger \approx 20\text{--}25$ ккал/моль), которые ниже барьеров ($\Delta G^\ddagger \approx 30$ ккал/моль) аналогичных превращений, измеренных или рассчитанных ранее для комплексов нафталина и ряда небольших полиароматических углеводородов.

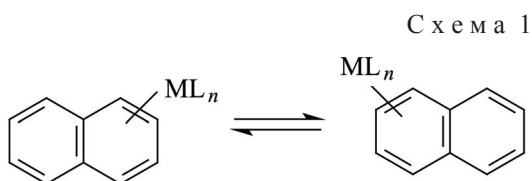
Ключевые слова: метод функционала плотности, квантово-химические расчеты, хромтрикарбонильные комплексы с полиароматическими лигандами, моделирование межкольцевых гаптотропных перегруппировок.

Комплексы переходных металлов с полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ), представляют значительный интерес вследствие их структурных особенностей и проявляемых динамических свойств [1]. Практическое значение в последнее время приобретает способность таких комплексов катализировать многие органические реакции [2]. Комплексы переходных металлов широко используют для активации определенных положений в координированном с металлом ПАУ. Это облегчает получение из ароматических лигандов важных в синтетическом отношении органических производных как в лабораторных условиях, так и в промышленности [3].

Среди процессов молекулярной динамики в комплексах ароматических лигандов в последние годы наиболее активно исследовались межкольцевые гаптотропные перегруппировки

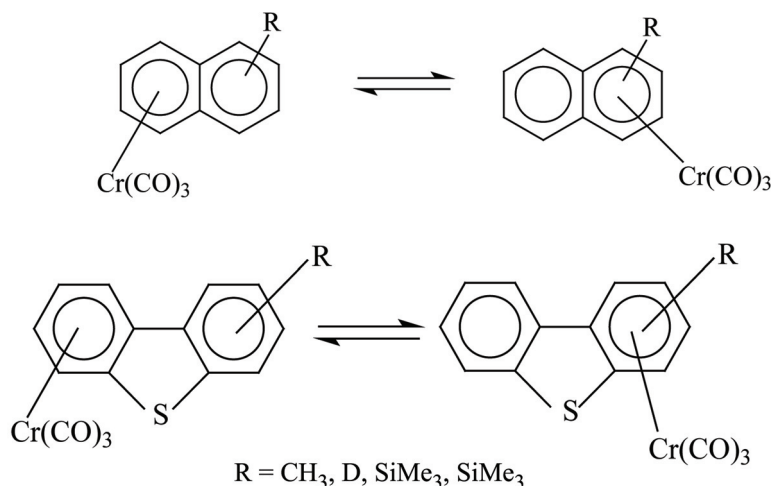
[4] (η^6, η^6 -МГП). Эти превращения заключаются в перемещении металлоорганической группы ML_n (МОГ) вдоль ПАУ со своим лигандным окружением ($L_n = \text{CO}$, $L_n = \text{PR}_3$, $L_n = \text{CS}$ и др. [5]) из одного шестичленного кольца в другое (схема 1).

Межкольцевые динамические процессы наиболее полно изучены для η^6 -хромтрикарбонильных комплексов, где хромтрикарбонильная группа перемещается вдоль полиароматического карбо- [6, 7] или гетероцикла [8] (схема 2). Кинетические и термодинамические параметры таких высокобарьерных МГП (~ 30 ккал/моль), протекающих в инертных некоординирующих растворителях в температурном диапазоне $90\text{--}130$ °C, определяются спектральными методами для комплексов, содержащих для снятия вырождения заместитель R в одном из положений лиганда, в частности и для квазивырожденных перегруппировок, когда $R = \text{D}$ [5]. Такие факторы, как структура ПАУ, наличие в нем заместителей, заряда и гетероатомов, распределение электронной плотности внутри лиганда, природа металла, а также его дополнительное лигандное окружение (L_n) оказывают значительное



¹ Institut des Sciences, Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS-Université de Rennes, 1, F-35042. Rennes cedex, France.

Схема 2



влияние на направление и скорость протекания процесса [6–10].

Теоретическое описание механизмов МГП методом функционала плотности (МФП) проведено нами ранее для ряда хромтрикарбонильных производных нафталина, бифенила, бифенилена, дибензотиофена, флуорантена, а также некоторых других хромтрикарбонильных комплексов с ПАУ [10–12], включая такие сложные системы, как графен [13] и нанотрубки [14]. Для всех этих π -комплексов ПАУ с помощью МФП удастся достаточно точно моделировать геометрические параметры, которые получают на основании рентгеноструктурных (РСА), электронографических и нейтронографических данных. Метод позволяет достаточно точно определять длины и порядки связей, соответствующие углы между связями, положение хромтрикарбонильной группы в ПАУ, конформацию $\text{Cr}(\text{CO})_3$, изгиб ароматического лиганда, т.е. его отклонение от плоской структуры и т.д. Применимость МФП для описания механизма МГП, т.е. для поиска интермедиатов (ИМ) и переходных состояний (ТС) на ППЭ, а также для определения активационных барьеров этих превращений подтверждается хорошим соответствием теоретических и экспериментальных термодинамических параметров гаптропных перегруппировок [10, 15–18].

Моделирование строения и динамического поведения комплексов переходных металлов, в частности хромтрикарбонильных комплексов с ПАУ, с использованием квантово-химических методов представляется интересной и актуальной задачей. Это напрямую связано со многими аспектами практического использования таких комплексов (в частности, в катализе) вследствие снижения гаптности металла в ходе МГП для возможной коорди-

нации дополнительных субстрата и реагента. Эти процессы подробно изучены при гидрировании олефинов и диенов с помощью таких эффективных катализаторов, как η^6 -нафталинхромтрикарбонил, а также хромтрикарбонильных комплексов других ПАУ (фенантрен, антрацен) в инертных растворителях (циклогексан, декалин и т.д.) [19].

Обсуждение результатов

Методика расчетов. Геометрия стабильных комплексов, переходных состояний и интермедиатов была оптимизирована с помощью МФП. Использован неэмпирически построенный нелокальный функционал PBE. Для разложения одноэлектронных волновых функций по атомным орбиталям использован расширенный базисный набор L2, включающий в себя Гауссовы функции, сжатые по схеме:

$$\begin{aligned} &\{3,2,1\}/\{8,4,2\} \text{ для H,} \\ &\{4,3,2,1\}/\{12,8,4,2\} \text{ для C и O,} \\ &\{8,7,5,3,1\}/\{23,18,13,8,4\} \text{ для Cr [20, 21].} \end{aligned}$$

Идентификация стационарных точек на ППЭ проведена анализом гессианов. Кроме полной энергии E для стационарных точек на ППЭ дополнительно вычислены термодинамические функции G (свободная энергия Гиббса) при температуре 298,15 К с использованием статистических формул жесткого ротатора и гармонического осциллятора. Проверку сопряжения обнаруженных переходных состояний с соответствующими минимумами на потенциальной поверхности проводили построением внутренней координаты реакции (IRC) [22]. Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР были рассчитаны с использованием GIAO (gaugeincluding atomic orbitals) [23, 24] в полноэлектронном базисе L2. Рассчитанные хи-

мические сдвиги были выражены в виде разности между экранированием тетраметилсилана (как стандарта) и исследуемого соединения. Влияние растворителя на параметры ЯМР не учитывалось. Все расчеты выполнены с использованием программы «ПРИРОДА-04», созданной Д.Н. Лайковым [25] на кластере МВС-100к Межведомственного суперкомпьютерного центра (г. Москва).

η^6, η^6 -МП в хромтрикарбонильных комплексах коронена и кекулена. На первом этапе изучены МФП коронена I и кекулена II, для которых получены оптимизированные структуры. Лиганд I (рис. 1, а; табл. 1) представляет собой распростра-

ненный в природе ПАУ $C_{24}H_{12}$, состоящий из шести поликонденсированных бензольных колец [26, 27]. Лиганд II (рис. 1, б; табл. 2) – ПАУ с химической формулой $C_{48}H_{24}$ – впервые синтезирован в 1978 г. и назван в честь немецкого химика-органика Фридриха Кекуле. Ароматическое строение I и II было ранее доказано совокупностью методов РСА [28, 29], электронографии [30, 31] и МФП для лигандов [32, 33]. Данные МФП показывает, что наши расчеты согласуются с данными РСА и хорошо описывают геометрию I и II. Об ароматическом строении свидетельствует сравнение длин и порядков связи в изученных лигандах (рис. 1;

Таблица 1

Основные длины связей (Å) и углы (°) для оптимизированной структуры коронена I; сравнение с данными рентгеноструктурного анализа (РСА) и электронографии

Параметр связи	РВЕ/L2	РСА [28]	Δ	V3LYP/6-31(d) [32]	Δ (МФП)	Электронография [30]
C1–C4	1,423	1,405	0,018	1,426	–0,003	1,444
C1–C2	1,425	1,413	0,012	1,424	0,001	1,381
C2–C3	1,426	1,412	0,014	1,423	0,003	1,438
C4–C5	1,375	1,360	0,015	1,375	0,000	1,362
C–H	1,092	0,983	0,109	1,093	–0,001	1,09
C4–C1–C2	118,76	118,74	0,02	118,77	–0,01	–
C1–C2–C3	120,00	118,84	1,16	120,00	0,00	–
C5–C4–C1	121,26	122,02	–0,76	121,22	0,04	–

Обозначения: Δ – разность между данными расчета и данными РСА; Δ (МФП) – разность между данными расчета и данными МФП из литературы.

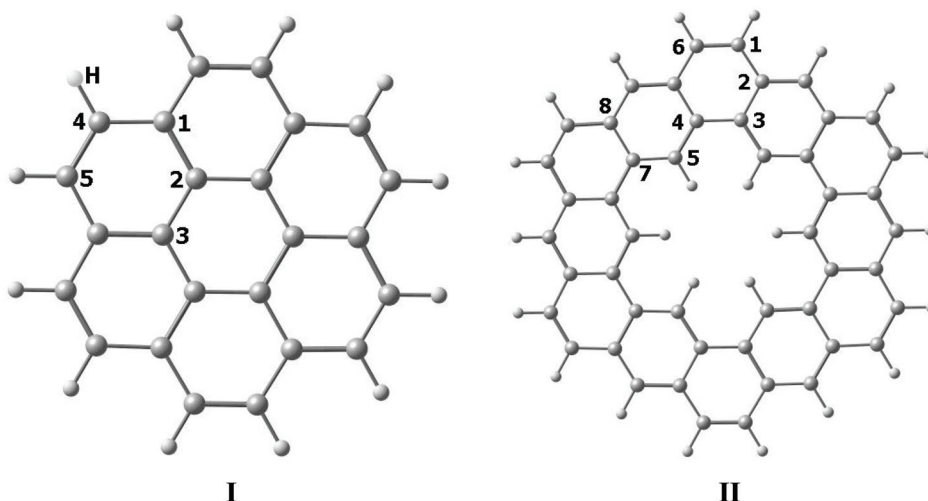


Рис. 1. Оптимизированные МФП структуры коронена (I) и кекулена (II) (табл. 1–3)

табл. 1, 2) с соответствующими величинами в ароматических соединениях. Расчеты МФП химических сдвигов ^1H и ^{13}C ЯМР, проведенные нами и

другими авторами [34, 35], и сравнение их с экспериментальными данными ЯМР также подтвердили этот вывод (табл. 3).

Таблица 2

Основные длины связей (\AA) и углы ($^\circ$) для оптимизированной структуры кекулена II; сравнение с данными рентгеноструктурного анализа (РСА)

Параметр связи	PBE/L2	РСА [29]	Δ	B3LYP/6-31G*, литература [33]	Δ (МФП)
C1–C2	1,439	1,445	–0,006	1,441	–0,002
C1–C6	1,366	1,350	0,016	1,362	0,004
C3–C4	1,457	1,456	0,001	1,460	–0,003
C4–C5	1,395	1,394	0,001	1,394	0,001
C–H _{внутр.}	1,085	–	–	–	–
C–H _{наруж.}	1,093	–	–	–	–
C6–C1–C2	121,8	122,0	–0,2	–	–
C2–C3–C4	119,9	119,9	0,0	–	–
C4–C5–C7	123,5	123,7	–0,2	–	–
C5–C7–C8	118,4	118,3	0,1	–	–

Обозначения: Δ – разность между данными расчета и данными РСА; Δ (МФП) – разность между данными расчета и данными МФП из литературы.

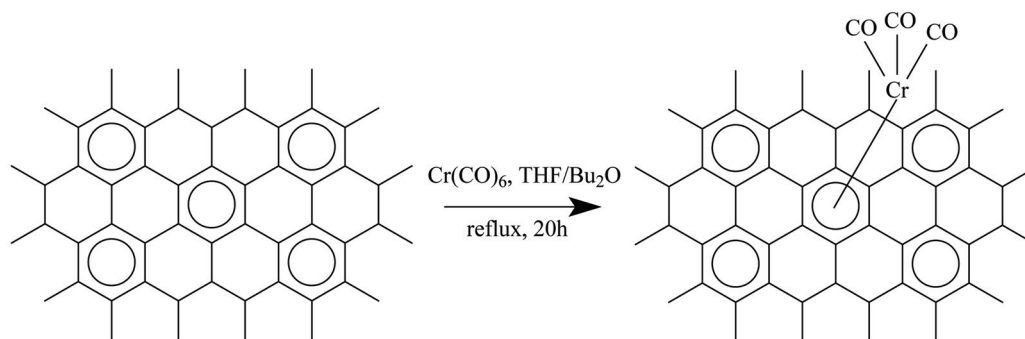
Таблица 3

Расчитанные и экспериментальные значения химических сдвигов ^1H и ^{13}C (м.д.) для структур I и II

Атом	PBE(L2)	Эксперимент ЯМР [26]	Δ	PBE/Troullier-Martins [34]	δ
Химические сдвиги коронена I					
4	128,79	122,53	6,26	122,6	6,19
1	132,16	126,10	6,06	123,5	8,66
2	135,85	128,72	7,13	129,3	6,55
H	9,318	8,898	0,42	9,78	0,42
Химические сдвиги кекулена II					
5	119,73	–	–	B3LYP/6-31G [35]	
6	134,26	–	–	–	
7	135,22	–	–	–	
8	138,44	–	–	–	
H _{in}	10,48	10,45	0,029	10,0	0,479
H _{single}	9,05	8,37	0,679	8,2	0,849
H _{double}	8,67	7,94	0,729	7,9	0,769

Обозначения: Δ – разность между данными нашего расчета и экспериментальными сдвигами ЯМР, δ – разность между данными нашего расчета и данными расчета МФП из литературы.

Схема 3



Допустимые отклонения от экспериментальных данных объясняются тем, что расчет МФП проводился для газовой фазы и не учитывал заметного влияния растворителя на химические сдвиги, особенно ¹H, например, при переходе от изотропного растворителя к ароматическому (ASIS-эффект) [10].

На следующем этапе работы мы провели расчеты МФП структуры и η⁶,η⁶-МГП в соответствующих хромтрикарбонильных комплексах I и II.

Синтетически наиболее доступные для моноареновых и небольших полиароматических углеводородов хромтрикарбонильные комплексы для I и II не известны. Для коронена I фрагментарно описаны комплексы рутения RuCr⁺[36] и железа FeCr⁺ [37] с локализацией металла по периферийному кольцу, тогда как данные о комплексах переходных металлов с кекуленом II в литературе отсутствуют.

Тем не менее определенный прогресс в синтезе и экспериментальном исследовании η⁶-комплексов хрома с высокомолекулярными ПАУ, такими как графен, графит и нанотрубки, достигнут в работах [38, 39] (схема 3). Соотношение металла и

углерода в таких полиметаллических комплексах варьирует в широких пределах и может достигать максимальной величины Cr:C ≈ 1:18, т.е. каждое третье кольцо молекулы графена содержит хромтрикарбонильную группу. Следует отметить, что разработанные в этих исследованиях методы пока не находят широкого применения при получении комплексов переходных металлов больших ПАУ, полученных синтетическим путем [40].

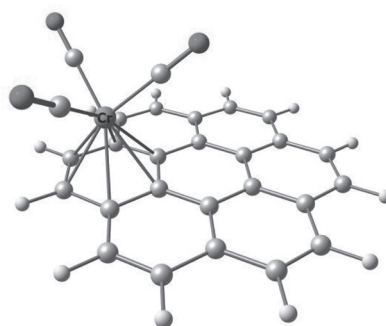
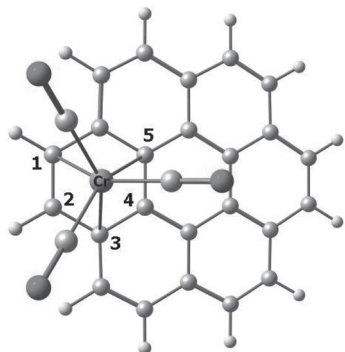
Согласно расчету МФП, лиганды I и II, образуют по два возможных комплекса (рис. 2, 3; табл. 4). Комплексы IIIa,b имеют практически плоскую структуру и характеризуются различной локализацией Cr(CO)₃ на периферии и в центре коронена. Эти соединения значительно отличаются по энергии. При синтезе должен образовываться преимущественно Комплекс IIIa с координацией хрома по периферии, поскольку он более устойчив (на 12,0 ккал/моль). Согласно формуле ΔG = -RTlnK_{равн.}, его содержание в равновесной смеси при невырожденной перегруппировке IIIa ↔ IIIb должно быть близко к нулю. Это согласуется с экспериментальными данными для упомянутых выше комплексов рутения и же-

Таблица 4

Основные длины связей (Å) и углы (°) для оптимизированных структур IIIa,b

IIIa				IIIb			
Параметр	PBE(L2)	B3LYP/6-31G(d) [41]	Δ	Параметр	PBE(L2)	B3LYP/6-31G(d) [41]	Δ
Cr-CO	1,827; 1,844	1,835; 1,852	0,008	Cr-CO	1,821 1,820	1,829; 1,828	0,008
Cr-лиганд	1,768	1,808	0,040	Cr-лиганд	1,811	1,886	0,075
C1-C2	1,403	1,398	0,005	C1-C2	1,436	1,434	0,002
C2-C3	1,436	1,435	0,001	C2-C3	1,438	1,429	0,009
C3-C4	1,434	1,428	0,006	C3-C4	1,416	1,418	0,002
C4-C5	1,443	1,444	0,001	C4-C5	1,810	1,377	0,004

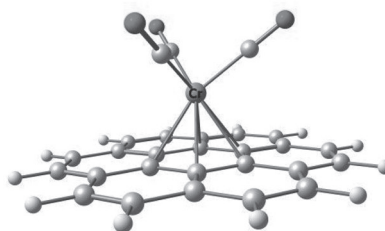
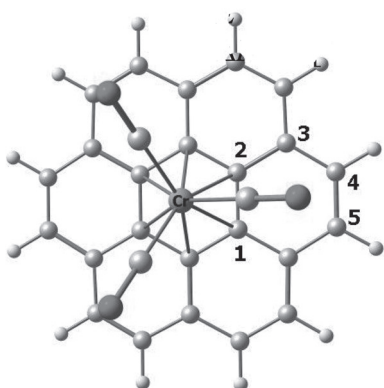
IIIa



$$E = -2305,2315 \text{ а.е. } (\Delta E = 0);$$

$$(-2306,0253 \text{ а.е.}, \Delta E = 0 [41])$$

IIIб

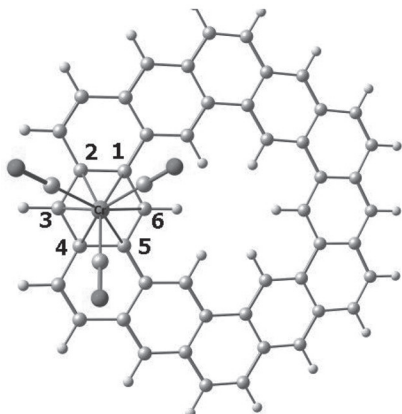


$$E = -2305,2124 \text{ а.е. } (\Delta E = 12,0 \text{ ккал/моль});$$

$$(-2306,0046 \text{ а.е.}, \Delta E = 13,0 \text{ ккал/моль } [41])$$

Рис. 2. Структура изомерных хромтрикарбонильных комплексов коронена IIIa и IIIб (вид сверху и сбоку)

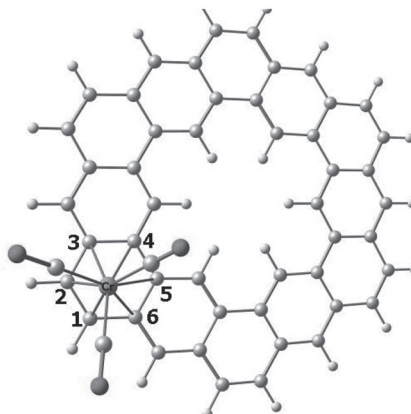
IVa



$$\Delta E = 0; \Delta G = 0 \text{ ккал/моль}$$

$$E = -3226,227859 \text{ а.е.}$$

IVb



$$\Delta E = 6,1; \Delta G = 5,9 \text{ ккал/моль}$$

$$E = -3226,218201 \text{ а.е.}$$

Рис. 3. Структура хромтрикарбонильных комплексов кекулена IVa и IVb (вид сверху)

леза, для которых локализация металла по центру лиганда по типу IIIb экспериментально не наблюдается. Вероятно, неустойчивость IIIb и/или его быстрый переход в результате металлотропной перегруппировки в IIIa ↔ IIIb при синтезе комплексов связана с низкой электронной плотностью в центре лиганда.

Бэйдеровский анализ для коронена дает значение электронной плотности циклической критической точки во внутреннем кольце 0,0221 а.е. Аналогичная величина в периферийном ядре составляет 0,0228 а.е. Это позволяет объяснить меньшую устойчивость комплекса IIIb по сравнению с комплексом IIIa дефицитом электронной плотности в центральном кольце.

Полученные нами данные для энергий IIIa и IIIb близки к соответствующим значениям энергии, полученным МФП (B3LYP/6-31G(d)) для этих комплексов в работе [41] как в газовой фазе, так и в водном растворе. В настоящей работе рассчитаны только структурные и энергетические параметры, а динамическое поведение IIIa и IIIb не моделировалось. Сведения по геометрии и конформации комплексов, полученные нами, несколько отличаются от литературных данных, что обусловило необходимость повторения расчетов для комплексов IIIa и IIIb в целях более корректного исследования в дальнейшем механизма МГП в рамках одного функционала и базиса.

Для комплексов с кекуленом II хромтрикарбонильная группа, согласно расчетам, может локализоваться в двух положениях: либо в крайнем

шестичленном кольце фенантренового фрагмента кекулена, что соответствует структуре IVa, либо в крайнем шестичленном кольце антраценового фрагмента кекулена, что соответствует структуре IVb. Первый комплекс более устойчив, но разница между энергиями комплексов уже не так велика ($\Delta G = 5,9$ ккал/мол, рис. 3), как в случае изомерных комплексов IIIa и IIIb, т.е. они могут образовываться при синтезе одновременно. В табл. 4, 5 приведены некоторые значения длины связи и углов для комплексов IIIa,b и IVa,b. Интересно, что лиганд в комплексах IVa,b немного изогнут (7° и 3° соответственно), т.е. является неплоским, в отличие от практически плоского кекулена.

Основные закономерности строения IIIa,b и IVa,b, установленные с помощью расчетов МФП, согласуются со структурными особенностями, полученными на основании данных РСА, нейтронографии [42], а также электронографии [43] для бензолхромтрикарбонила и расчетами МФП для других хромтрикарбонильных комплексов ПАУ из более ранних теоретических работ [11–15]. Структурные особенности IIIa,b и IVa,b заключаются в удлинении координированной связи С–С вследствие электронного влияния $\text{Cr}(\text{CO})_3$ на бензольное кольцо. Наблюдается еще большее удлинение связей С–С, лежащих над связью С–СО в конкретной конформации, т.е. альтернирование длины С–С-связей и укорочение связи С–Н (порядка 0,005 Å) в координированном ядре по сравнению с

Таблица 5

Основные длины связей (Å) и углы (°) для оптимизированных структур IVa,b

IVa		IVb	
Параметр	PBE(L2)	Параметр	PBE(L2)
Cr–CO	1,842	Cr–CO	1,824
Cr–C1	2,313	Cr–C1	2,206
Cr–C2	2,304	Cr–C2	2,206
Cr–C3	2,202	Cr–C3	2,342
Cr–C4	2,255	Cr–C4	2,366
A	~7°	A	~3°
C1–C2	1,432	C1–C2	1,402
C2–C3	1,437	C2–C3	1,443
C3–C4	1,423	C3–C4	1,442
C4–C5	1,445	C4–C5	1,46556

Обозначения: А – отклонение структуры лиганда от плоскости.

нению с некоординированным. В аннелированных ПАУ наблюдается сдвиг хромтрикарбонильной группы в сторону от соответствующих четвертичных атомов углерода, что сопровождается увеличением расстояния от аннелированных атомов углерода, т.е. происходит переход от η^6 - к квази- η^4 -координации (ring slippage). Это хорошо видно на примере IVb (рис. 3, табл. 5). Следует также отметить небольшое отклонение атомов водорода координированного кольца в сторону атома хрома примерно на 2° , т.е. тенденцию к образованию агостической связи в комплексе.

В расчетах мы использовали базис большей размерности (L2): для него точность описания геометрических параметров возрастает как для лигандов I и II, так и для модельного η^6 -нафталинхромтрикарбонила V (расчет проведен ранее по PBE (TZ2P)) [15]. Анализ данных, полученных в результате расчетов МФП, а также более ранних теоретических работ [10–18], показывает, что хотя такой подход и требует некоторого увеличения временных затрат, он позволяет получить более точную геометрию лигандов и их комплексов, а это важно при квантово-химическом изучении структуры металлоорганических производных и их динамического поведения.

На следующем этапе работы были изучены с помощью МФП механизмы внутримолекулярных η^6 , η^6 -МГП в хромтрикарбонильных комплексах III и IV. Для комплексов коронена III возможны два типа динамического поведения:

1) вырожденная перегруппировка IIIa ↔ IIIa, т.е. сдвиг Cr(CO)₃ по периферии коронена из одного шестичленного кольца в другое эквивалентное кольцо;

2) невырожденная перегруппировка IIIa ↔ IIIb, т.е. движение хромтрикарбонильной группы между неэквивалентными периферийным и центральным кольцами в коронене.

Такой невырожденный процесс был исследован МФП ранее для комплекса коронена с RuCr⁺, при этом барьер в газовой фазе оказался очень высоким (~40 ккал/моль) [44].

Для комплекса Cr(CO)₃ невырожденный процесс протекает через η^1 -переходное состояние (рис. 4, схема 4) TS(IIIa,b) (мнимая частота $\nu = 74,12i \text{ см}^{-1}$) с активационным барьером $\Delta G = 25,1$ ккал/моль. Обратный процесс перемещения МОГ из центра в периферийное кольцо имеет энергию активации $\Delta G = 12,4$ ккал/моль, т.е. должен протекать очень быстро при значениях температуры кинетических измерений, характерных для МГП (90–130 °C) [6–8].

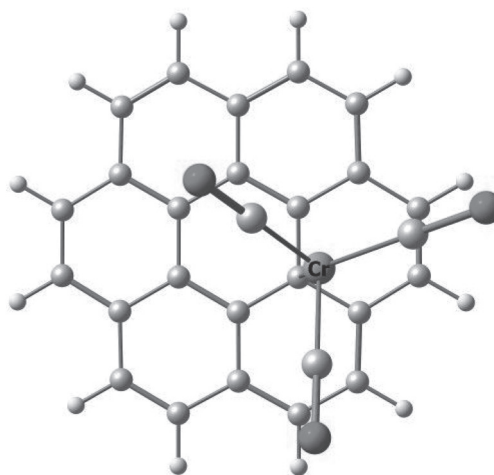


Рис. 4. Переходное состояние TS(IIIa,b), $E = -2305,188124 \text{ а.е.}; G = 153,0 \text{ ккал/моль}; \Delta E = 27,2 \text{ ккал/моль}; \Delta G = 25,1 \text{ ккал/моль}, \nu = 74,12i \text{ см}^{-1}$

Схема 4



Вырожденная перегруппировка IIIa ↔ IIIa протекает также через η^1 -переходное состояние TS(IIIa-a) (рис. 5, схема 5) с активационным барьером 20,3 ккал/моль.

Схема 5



Для комплексов кекулена, а именно, для невырожденной перегруппировки IVa ↔ IVb также были найдены два возможных пути реакции. В них перегруппировки протекают несколько сложнее, чем для комплексов IIIa,b (с участием не только переходных состояний TS, но и интермедиатов IM). Для стационарных точек на ППЭ на основании значений длины связей и их порядков сделаны выводы о гаптности всех состояний, т.е. о механизме η^6 , η^6 -МГП.

Перегруппировка может происходить:

1) по центру C–C-аннелированных связей кекулена;

2) с выходом металла во внутренний периметр, с образованием интермедиата и перемещением из одного шестичленного кольца в другое.

Оба механизма характеризуются примерно одинаковыми активационными барьерами: TS(1–2) $\Delta G = 23,3$ ккал/моль и TS(1–3) $\Delta G = 23,8$ ккал/моль соответственно.

Процесс первый. Движение хромтрикарбонильной группы протекает при участии в координации с металлом аннелированной связи кекулена через η^4 -переходное состояние TS(1–2) (схема 6). Активационный барьер при этом со-

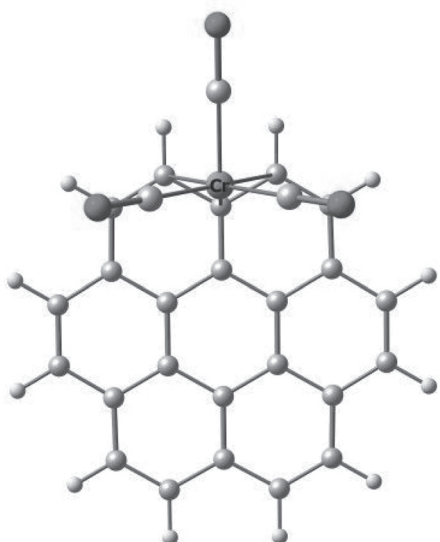
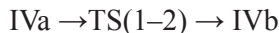


Рис. 5. Переходное состояние TS(IIIa,a), $E = -2305,196678$ а.е.; $G = 153,4$ ккал/моль; $\Delta E = 21,8$ ккал/моль; $\Delta G = 20,3$ ккал/моль, $\nu = 71,95i$ см⁻¹

ставляет $\Delta G = 23,3$ ккал/моль. На рис. 6. изображено переходное состояние TS(1–2) сбоку и сверху. В центральном фрагменте рисунка хорошо видно отклонение атома водорода координированного ядра в сторону переходного металла.

С х е м а 6



П р о ц е с с в т о р о й. Движение происходит по внутренней стороне кекулена, т.е. Cr(CO)₃-группа выходит из одного шестичленного кольца через TS(1–3) ($\Delta G = 23,8$ ккал/моль), перемещаясь в интермедиат η^4 -IM-3 ($\Delta G = 17,5$ ккал/моль), из которого попадает в переходное состояние

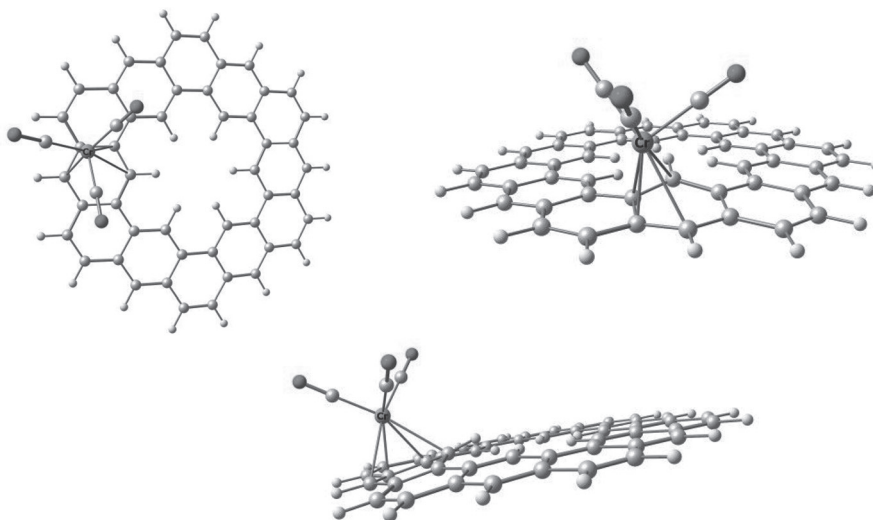


Рис. 6. Переходное состояние TS(1–2), $E = -3226,189142$ а.е.; $G = 313,1$ ккал/моль; $\Delta E = 24,3$ ккал/моль; $\Delta G = 23,3$ ккал/моль, $\nu = 70,7i$ см⁻¹

η^2 -TS(3–2) ($\Delta G = 23,4$ ккал/моль), а затем смещается в соседнее ядро. Сдвиг металла происходит по аналогии с движением Cr(CO)₃-группы по внутренней стороне фенантренового фрагмента через центральное кольцо, как в случае МГП для η^6 -фенантrenchромтрикарбонила [11] (схема 7, рис. 7).

С х е м а 7



В ходе η^6, η^6 -МГП для IIIa ↔ IIIb и IVa ↔ IVb наблюдается очень небольшой поворот хромтрикарбонильной группы, так как конформации изомерных комплексов IIIa,b и IVa,b близки к скошенным. Вклад вращения Cr(CO)₃ в активационный барьер МГП является очень небольшим, поскольку ΔG^\ddagger даже полного поворота на 360° не превышает 1–3 ккал/моль, т.е. вращение является свободным [10]. Таким образом, можно сделать вывод, что в хромтрикарбонильных комплексах коронена и кекулена металлтропные перегруппировки протекают с несколько меньшими барьерами активации (приблизительно на 5 ккал/моль), чем в большинстве соответствующих комплексов небольших ПАУ (нафталин, бифенил, бифенилен, дибензотиофен и т.д.) [6–8].

Для того чтобы в будущем при синтезе неизвестных в настоящее время металлтрикарбонильных комплексов коронена, кекулена и других ПАУ можно было использовать спектральные методы идентификации, нами были рассчитаны с помощью МФП химические сдвиги ¹H и ¹³C ЯМР для хромтрикарбонильных комплексов IIIa,b и IVa,b. Расчет достаточно хорошо предсказывает величины δ в протонных и углеродных спектрах хромтри-

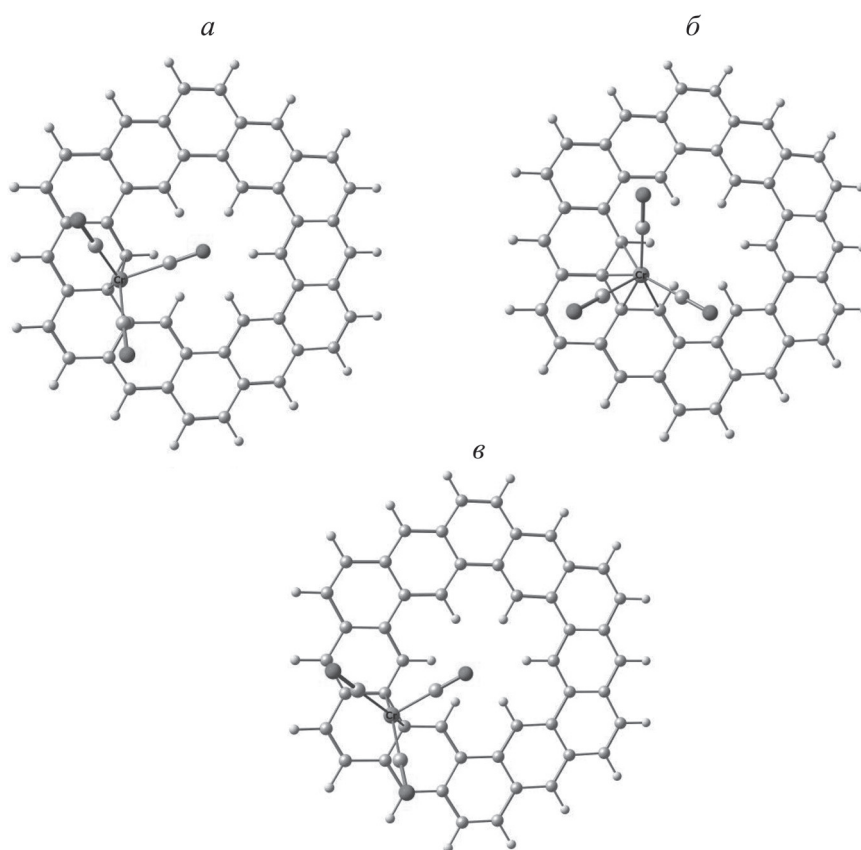


Рис. 7. Интермедиаты и переходные состояния для альтернативной η^6 , η^6 -МГП по внутреннему периметру в хромтрикарбонильных комплексах кекулена IV

Т а б л и ц а 6

Значения химических сдвигов (м.д.) ^1H и/или ^{13}C ЯМР комплексов IIIa, IIIb, IVa, IVb, рассчитанные МФП

IIIa		IIIb		IVa		IVb	
Атом	δ	Атом	δ	Атом	δ	Атом	δ
C1	95,1	C1	103,5	C1	111,2	C1	95,7
C2	95,2	C2	95,7	C2	110,5	C2	95,5
C3	109,1	C3	142,8	C3	95,1	C3	113,4
C4	106,0	C4	131,8	C4	107,8	C4	110,3
C5	106,0	C5	134,5	C5	108,3	C5	135,6
C _{CO}	219,4; 227,7	C _{CO}	225,5	C6	81,8	C6	110,4
C _{проч.}	131,6–137,5	H	9,96/9,77	C _{CO}	228,2; 228,5; 229,4	C _{CO}	223,4; 227,6
H _{коорд.}	6,41	–	–	H _{внутр.}	8,87	H _{внутр.}	10,83
H _{проч.}	8,50; 8,86	–	–	H _{наруж.}	6,68; 7,64; 8,04	H _{наруж.}	6,64; 6,65

карбонильных комплексов ПАУ, например сдвиг сигналов атомов водорода (~ 2 м.д.) и углерода (~ 30 м.д.) координированного кольца в сильное поле [45].

Дополнительно были рассчитаны спектры ИК в карбонильной области ν_{CO} – симметричные (A)

и антисимметричные (E) колебания для хромтрикарбонильной группы симметрии C_{3v} . Для комплексов с высокой симметрией, например η^6 -бензолхромтрикарбонила, значения интенсивности A и E примерно равны и составляют соответственно 1987 и 1917 cm^{-1} , но полоса E уширена. При

Т а б л и ц а 7

Симметричные (*A*) и антисимметричные (*E*) колебания Cr(CO)₃-группы в карбонильной области, см⁻¹

РВЕ/L2	IIIa	IIIb	IVa	IVb	V Эксперимент [10]	V BLYP/JMW [46]
$\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$	<i>E</i> : 1922,98	1915,93	1930,37	1919,61	1908	1928,3
	1931,55	1916,34	1936,16	1934,49	1893	1917,6
	<i>A</i> : 1977,1	1969,46	1978,37	1978,07	1971	1978,2

нарушении симметрии комплекса полоса *E* расщепляется на две полосы примерно равной интенсивности, например, для η^6 -нафталинтрикарбонила (*V*) значения интенсивности *A* и *E* составляют соответственно 1971 и 1908, 1893 см⁻¹ [10]. Моделирование ИК для ν_{CO} , проведенное ранее для *V* [46], дает значения интенсивности для *A* и *E*, равные соответственно 1978,2 и 1928,3; 1917,6 см⁻¹), т.е. является вполне адекватным как по положению, так и по симметрии полос. Данные МФП ЯМР и ν_{CO} для IIIa,b и IVa,b приведены в табл. 6 и 7.

Таким образом, с помощью МФП (РВЕ/L2) для изомерных комплексов коронена и кекулена IIIa,b и IVa,b с хорошей точностью было проведено моделирование геометрии этих соединений, установлены конформационные особенности хромтрикарбонильных групп, рассчитаны энергетические характеристики и спектральные параметры (¹H и ¹³C ЯМР, ИК ν_{CO}). Изучено динамическое поведение

этих комплексов (η^6, η^6 -МГП, вращение МОГ), причем активационные барьеры η^6, η^6 -МГП в IIIa,b и IVa,b уменьшаются по сравнению с небольшими ПАУ (например, нафталином, фенантроном и антраценом) на ~5 ккал/моль [5]. Это позволяет считать, что такие соединения могут оказаться перспективными катализаторами, например, для гидрирования в инертных растворителях (в том числе, регио- и стереоселективного) алкинов, алкенов, диенов, а также ненасыщенных карбонильных производных, по аналогии с таким высокоактивным катализатором гидрирования этих соединений, как η^6 -нафталинхромтрикарбонил *V* [19].

Авторы благодарят фонд Александра фон Гумбольдта (Бонн, Германия) за предоставление рабочей станции, а также вспомогательного компьютерного оборудования, на котором были выполнены расчеты по методу DFT.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gridnev I.D., Tok, O.L. / Fluxional Organometallic and Coordination Compounds. Eds. M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer. N.Y., 2004. P. 41.
- Bartholomew C.H., Farrauto, R.J. // Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. N.Y., 2006.
- Weissermel K., Arpe H.-J. // Industrial Organic Chemistry. N.Y., 2003.
- Gridnev I.D., Tok, O.L. / Fluxional Organometallic and Coordination Compounds. Eds. M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer. N.Y., 2004. P. 41.
- Maiorana S., Baldoli C., Licandro E., Casiraghi L., de Magistris E., Paio A., Provera S., Seneci P. // Tetrahedron Lett. 2000. Vol. 41. P. 7271.
- Oprunenko Y.F. // Rus. Chem. Rev. 2000. Vol. 69. P. 2237.
- Oprunenko Yu., Gloriov, I., Lyssenko K., Malyugina, S., Mityuk D., Mstislavsky, V., Günther, H., von Firks, G., Ebener, M. // J. Organomet. Chem. 2002. Vol. 656. P. 27.
- Zabalov M. V., Gloriov I. P., Oprunenko Yu. F., Lemenovskii D. A. // Russ. Chem. Bull. 2003. Vol. 52. P. 1567.
- Gridnev I. // Coordination Chemistry Reviews. 2008. Vol. 252. P. 1798.
- Oprunenko Ю.Ф. // Дис. ... докт. хим. наук. М., 1999.
- Jiménez-Halla J. O. C., Robles J., Solá M. // Organometallics. 2008. Vol. 27. P. 5230.
- Gloriov I.P., Oprunenko Yu.F. // Russian journal of physical chemistry. 2004. Vol. 78. P. 244.
- Gloriov I.P., Oprunenko Yu.F., Saillard J.-Y. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 2015. P. 250.
- Nunzi F., Mercuri F., De Angelis F., Sgamellotti A., Re N., Giannozzi P. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 5243.
- Oprunenko Y. F., Gloriov I. P. // J. Organometal. Chem. 2009. Vol. 694. P. 1195.
- Oprunenko Y.F., Gloriov I.P. // Russ. Chem. Bull. 2010. Vol. 59. P. 2061.
- Oprunenko Y. F., Gloriov I. P. // Russ. Chem. Bull. 2011. Vol. 60. P. 213.
- Fetisov E.O., Gloriov I.P., Oprunenko Y.F., Saillard J.-Y., Kahlal S. // Organomet. 2013. Vol. 32. P. 3512.
- Kündig E.P. // a) Synthesis of transition metal η^6 -arene complexes. Top. Organomet. Chem. 2004. Vol. 7. P. 3; Kündig E.P., Böttcher A. 2004. Transition Metal Arene p-Complexes in Organic Synthesis and Catalysis (Vol. 7). Springer Science & Business Media; б) Sodeoka M., Shibasaki M. // Synthesis. 1993. Arene chromium tricarbonyl catalyzed reactions in organic synthesis. 7. P. 643;

- в) *Sodeoka M., Shibasaki M.* // J. Org. Chem. 1985. Vol. 50. P. 1147.
20. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865.
21. *Dyall K.G.J.* // Chem. Phys. 1994. Vol. 100. P. 2118.
22. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 2005. Vol. 416. P. 116.
23. *Gonzalez H.B., Schlegel J.* // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 5523.
24. *Schreckenbach G., Ziegler T.* // Int. J. Quantum Chem. 1997. Vol. 61. P. 899.
25. *Laikov D.N., Ustynyuk, Yu.A.* // Russ. Chem. Bull. 2005. Vol. 54. P. 820.
26. *Fetzer J.C.* // The Chemistry and Analysis of the Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. N.Y., 2000.
27. *Yoshida, Y., Isomura, K., Kumagai, Y., Maesato, M., Kishida, H., Mizuno, M., Saito, G.* // Journal of Physics: Condensed Matter, 2016. 28. P. 304001.
28. *Robertson J. M., White J. G.* (1945). // Journal of the Chemical Society (Resumed), 1945. P. P.607.
29. *Staab H.A., Diederich F., Krieger C., Schweitzer D.* // Chem. Ber. 1983. Vol. 116. P. 3504.
30. *Almendinger, A., Bastiansen O., Dyvik F.* // Acta Cryst. 1961. Vol. 14. P.1056.
31. *Cyvin B.N., Cyvin S.J., Brunvoll J., Brebdsdal E.* // J. Molecular Structure. 1995. Vol. 346. P. 21.
32. *Haijun Jiao, von Rague Schlyer P.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996. Vol. 35. P. 2383.
33. *Diederich F., Staab H.A.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1978. Vol. 17. P. 372.
34. *Thonhauser T., Cerresoli D., Marzari N.* // Int. J. Quantum Chem. 2009. Vol. 109. P. 3336.
35. *Martin J.M.L.* // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 262. P. 97.
36. *Seiders T.J., Baldrige K., O'Connor J. M., Siegel J. S.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. Vol. 119. P. 4781.
37. *Rabaa H., Lacoste M., Delville-Desboise M-H, Gloaguen J.R.B., Ardoin N., Astruc D., Le Beuze A., Saillard J.-Y.* // Organomet. 1995. Vol. 14. P. 5078.
38. *Sarkar S., Zhang H., Huang J.W., Wang F., Bekyarova E., Lau C.N., Haddon R.C.* // Advanced Materials. 2013. Vol. 25. P. 1131.
39. *Bekyarova E., Sarkar S., Wang F., Itkis M. E., Kalinina I., Tian X., Haddon R.C.* // Accounts of chemical research. 2012. Vol. 46. P. 65.
40. *Fetzer J.C., Biggs W.R.* // A review of the large aromatic hydrocarbons. Polycyclic Aromatic Compounds. 1994. Vol. 4. P. 3.
41. *Türker L., Gümüs S.* // Acta Chim. Slov. 2009. Vol. 56. P. 246.
42. *Rees B., Coppens P.* // Acta Cryst. 1973. B29. P. 2515.
43. *Almendinger, A., Bastiansen O., Dyvik F.* // Acta Cryst. 1961. Vol. 14. P. 1056.
44. *Sato H., Kikumori C., Sakaki S.* // Phys. Chem. Chemical Physics. 2011. Vol. 13. P. 309.
45. *Oprunenko Y.F.* // Russ. Chem. Bull. 2002. Vol. 51. P. 907.
46. *Lokshin B.V., Borisova N.E., Senyavin B.M., Reshetova M.D.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2002. Vol. 51. P. 1656.

Поступила в редакцию 12.12.16

DFT STUDY OF CHROMIUM TRICARBONYL COMPLEXES OF CORONENE AND KEKULENE

N.S. Zhulyaev, I.P. Glorizov, Yu.F. Oprunenko*, J.-Y. Saillard

(Chair of Organic Chemistry, Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University; *e-mail: oprunenko@nmr.chem.msu.su)

Structure and mechanisms of η^6, η^6 -inter-ring haptotropic rearrangements, consisting in shifting of organometallic group from one s-x-membered ring to another, were investigated by means of DFT for chromium tricarbonyl complexes of coronene I and kekulene II Ia,b and IVa,b, respectively. For both isomer pair of complexes IIa,b and IVa,b two mechanisms differentiated by transition states and intermediates were found. Stationary points on PPE have reduced hapticity which is important for catalysis. These alternative mechanisms have activation barriers (~23–25 kcal/mol), which are usually lower on ~5 kcal/mol than corresponding activation barriers for naphthalene and other middle-size ПАУ (~30 kcal/mol).

Key words: polyaromatic complexes of chromium, density functional theory, quantum chemical modeling of reaction mechanism, transition states and intermediates.

Сведения об авторах: *Жуляев Николай Сергеевич* – дипломник кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (zh.ni.se@gmail.com); *Глоризов Игорь Павлович* – ст. науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (glorizov@nmr.chem.msu.ru); *Опруненко Юрий Федорович* – вед. науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (oprunenko@nmr.chem.msu.ru); Сайллард Ж.-И. – профессор Университета Ренн, Франция (jean-yves.saillard@univ-rennes1.fr).