

**Чижов Юрий Владимирович**

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И  
РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ  
 $\pi$ -КОМПЛЕКСОВ ХРОМА И ЖЕЛЕЗА**

Специальность 01.04.17 – химическая физика,  
в том числе физика горения и взрыва

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Уфа – 2009

Работа выполнена в Федеральном Государственном Образовательном Учреждении Высшего Профессионального Образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет» Федерального Агентства по Образованию.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Тулуб Александр Владимирович

доктор химических наук,  
профессор Хурсан Сергей Леонидович

доктор физико-математических наук, с.н.с.  
Хвостенко Ольга Григорьевна

Ведущая организация: Дальневосточный государственный университет

Защита состоится 20 ноября 2009 года в 15.00 на заседании диссертационного совета ДМ 002.099.01 в Институте физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН по адресу г. Уфа, пр. Октября, 71.

Отзывы на автореферат направлять по адресу 450075, г. Уфа, пр. Октября, 151, ИФМК УНЦ РАН, диссертационный совет.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИФМК УНЦ РАН

Автореферат разослан " " 2009 года

Учёный секретарь  
диссертационного совета

Ломакин Г.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

Диссертация направлена на решение актуальной проблемы химической физики – проблемы количественного описания энергетического спектра положительных молекулярных ионов сложных металлоорганических  $\pi$ -комплексов переходных металлов в валентной области. Исследование энергетики ионных состояний изолированных молекул методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС), определение энергии, природы и последовательности электронно-возбужденных состояний катионов металлоорганических соединений в совокупности с современными квантовыми методами расчета расширяют наши фундаментальные знания о химической связи, важны для понимания механизмов реакций, связанных с переносом электрона, для развития квантовых методов расчета и физики каталитических процессов. В этом контексте особенно актуальным становится комплексное применение экспериментальных и теоретических физических методов исследования электронного строения вещества для изучения и решения проблем органической, неорганической и элементоорганической химии. Создание новых оптических металлополимерных сред, развитие молекулярной электроники, теории функционала электронной плотности, методов целенаправленного синтеза, теории катализа и других химических научных направлений, требуют понимания базовых количественных закономерностей изменения энергетических характеристик сложных соединений. Результаты данного исследования дают возможность предсказания энергии ионизации валентных электронов сложных молекулярных систем, установления механизмов взаимодействия 3d-электронной подсистемы атома переходного металла с  $\pi$ -электронной подсистемой органического лиганда, установления природы электронных состояний ионов металлоорганических  $\pi$ -комплексов.

Поскольку многие химические реакции связаны со способностью молекулы отдавать электрон, то знание главной энергетической

характеристики - потенциалов ионизации - крайне желательно для понимания механизмов реакций и создания теоретических моделей реакционного центра, связанных с переносом электрона. Экспериментальное определение вертикальных ПИ не всегда возможно из-за низкой летучести большинства сложных органических и металлоорганических соединений. В таких случаях расчетные методы оценки ПИ становятся особенно востребованными. Для органических молекул, как правило, вполне успешной оказывается оценка вертикальных ПИ в рамках теоремы Купманса в приближении ХФ. Однако не существует надежного и доступного способа определения вертикальных ПИ для молекулярных систем с атомами переходных металлов. В диссертационной работе предложена относительно простая калибровочная процедура для оценки вертикальных ПИ металлоорганических соединений с помощью квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности (ТФП).

### **Цель и задачи диссертационной работы.**

Целью настоящей диссертационной работы является решение проблемы количественного описания энергетического спектра положительных молекулярных ионов сложных металлоорганических  $\pi$ -комплексов переходных металлов в валентной области.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать и реализовать комплекс мер по улучшению спектральных характеристик фотоэлектронного спектрометра ЭС3201, включающий модернизацию системы прямого ввода пробы и системы сбора, обработки и представления фотоэлектронных данных, приводящий к принципиальным улучшениям характеристик и расширению функциональных возможностей спектрометра ЭС3201.

2. Исследовать спектры энергетических состояний положительных ионов металлоорганических  $\pi$ -комплексов 4-х классов, основу которых составляют изоэлектронные соединения - бисбензолхром ( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr( $\eta^6$ -

$C_6H_6$ ), бензол-хромтрикарбонил ( $\eta^6-C_6H_6$ )Cr(CO)<sub>3</sub>, ферроцен ( $\eta^5-C_5H_5$ )Fe( $\eta^5-C_5H_5$ ) и циклобутadiен-железотрикарбонил ( $\eta^4-C_4H_4$ )Fe(CO)<sub>3</sub> методом молекулярной УФ ФЭС. На основе сравнительного анализа ФЭ спектров выявить общие и специфические закономерности изменения спектра энергетических состояний молекулярных ионов  $\pi$ -комплексов.

3. Провести на современном уровне массивованные неэмпирические квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности  $\pi$ -комплексов с полной оптимизацией их геометрии и сопоставить одноэлектронные энергии КШ экспериментальным потенциалам ионизации. Выявить устойчивые функциональные связи между ними, исследовать возможность описания энергетического спектра положительных молекулярных ионов  $\pi$ -комплексов переходных металлов с помощью одноэлектронных энергий КШ в рамках теоремы Купманса.

#### **Научная новизна работы.**

Научная новизна настоящей диссертационной работы заключается в том, что в процессе ее выполнения:

- впервые измерены газофазные фотоэлектронные спектры широкого ряда  $\pi$ -комплексов хрома и железа, определены вертикальные энергии ионизации данных соединений, установлена природа соответствующих ионных состояний;

- впервые проведены неэмпирические расчеты электронной структуры широкого ряда  $\pi$ -комплексов хрома и железа методами теории функционала плотности с полной оптимизации геометрии, показано соответствие расчетных и экспериментальных данных;

- впервые достоверно показано, что одноэлектронные энергии и орбитали Кона-Шема, получаемые в рамках метода ТФП для основного состояния нейтральной молекулы пригодны для количественного описания энергетического спектра электронных состояний ионов  $\pi$ -комплексов переходных металлов.

### **Практическая значимость.**

Практическая ценность работы заключается в разработке системного подхода, позволяющего прогнозировать основные энергетические особенности взаимодействия органических соединений с переходными металлами, которые лежит в основе многих явлений, используемых в практических целях, например, при синтезе новых металлополимерных материалов и материалов с аномально высокими нелинейными оптическими свойствами, при создании новых материалов для молекулярной электроники, при производстве сверхчистых металлов, в катализе и т.д. Представляется перспективным использование результатов данной работы для разработки на основе  $\pi$ -комплексов бисбензолхрома материалов для фотокатодов ФЭУ открытого типа с регулируемой длинноволновой границей. Использование полученных результатов позволит прогнозировать свойства таких материалов целенаправленно создавать новые материалы с заранее заданными свойствами.

### **Научные положения, выносимые на защиту.**

На защиту выносятся следующие научные положения:

1. Методика получения молекулярных фотоэлектронных спектров труднолетучих и термонестабильных соединений, включающая модифицированную систему прямого ввода пробы и усовершенствованные системы сбора, обработки и представления фотоэлектронных данных. Количественные экспериментальные данные об энергетике состояний молекулярных ионов  $\eta^6$ -бисареновых  $\pi$ -комплексов хрома,  $\eta^6$ -хромтрикарбонильных  $\pi$ -комплексов,  $\eta^5$ -ферроценов и  $\eta^4$ -железотрикарбонильных  $\pi$ -комплексов, полученные из анализа HeI-фотоэлектронных спектров .
2. Результаты неэмпирических расчетов  $\eta^6$ -бисареновых  $\pi$ -комплексов хрома,  $\eta^6$ -хромтрикарбонильных  $\pi$ -комплексов,  $\eta^5$ -ферроценов и  $\eta^4$ -железотрикарбонильных  $\pi$ -комплексов, полученные методом теории

функционала плотности в приближениях B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G(d), SVWN/6-31G(d) и BP86/6-31G(d).

3. Эффект аддитивного влияния функциональных заместителей в бензольных кольцах на энергию основного и первого возбужденного ионного состояния бисареновых  $\pi$ -комплексов. Электростатическая модель, связывающая обнаруженный эффект с аддитивным влиянием на 3d-оболочки центрального атома хрома внутримолекулярных электростатических потенциалов, генерируемых зарядами на атомах замещенных бензолов.
4. Вывод об аномально сильной стабилизации  $\pi$ -электронных состояний ионов ароматических молекул в хромтрикарбонильных комплексах, обусловленной совместным действием отрицательного индуктивного эффекта со стороны  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы и обменного взаимодействия. Вывод, основанный на модели конкуренции спин-орбитального и обменного взаимодействий, о значительном ослаблении взаимодействия между  $\pi$ -электронной системой координированного бензола и  $\text{pr-AO}$  галогенов в хромтрикарбонильных комплексах по сравнению со свободными галогенбензолами.
5. Эффект разделения  $\pi$ -электронной системы полициклических ароматических молекул в хромтрикарбонильных комплексах на две невзаимодействующие  $\pi$ -системы, одна из которых локализована на координированном фрагменте, а другая - на некоординированном фрагменте, сопровождающийся нарушением планарности полициклических ароматических молекул при взаимодействии с  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группой. Вывод о нарушении  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия и о независимости  $\pi$ -электронных подсистем ферроцена и  $\pi$ -заместителей в случае введения  $\text{CO}$ -группы между ними.
6. Метод расчета потенциалов ионизации в рамках «расширенной» теоремы Купманса:  $\text{ПИ} = -\epsilon_{\text{кш}} + D_{\text{к}}$ , где ПИ - величина рассчитываемого потенциала ионизации комплекса,  $\epsilon_{\text{кш}}$  - одноэлектронная энергия Кона-Шема,  $D_{\text{к}}$  - дефект Купманса, постоянная для данного типа МО энергетическая поправка.

### **Апробация работы.**

Результаты работы широко представлены на российских и международных конференциях:

European Workshop on UV Molecular Photo-electron Spectroscopy, Rimini, Italy, 1983; 5-th Seminar on Electron Spectroscopy of Socialist Countries, Dresden, GDR, 1984; 3 и 4 Всесоюзная конференция по металлоорганической химии, Уфа, 1985; Казань, 1988; 6-ая Европейская конференция по металлоорганической химии, Рига, 1985; XII International Conference on Organometallic Chemistry, Vienna, Austria, 1985; VIII, IX, XIV FECHEM Conference on Organometallic Chemistry, Veszprem, Hungary, 1989; Heidelberg, Germany, 1991, Gdansk, Poland, 2001; Europhysics Conference, 6-th Granada Seminar on Computational Physics, Granada, Spain, 2000; 5, 6 и 8 Всероссийская школа-конференция по квантовой и вычислительной химии им. В.А. Фока, Новгород, 2002;2003, 2004; XX International Conference on Organometallic Chemistry, Corfu, Greece, 2002; International Symposium "Nano-Giga Challenges in Microelectronics Research", Moscow, Russia, 2002; Международная школа «NATO Advanced Study Institute on Metal-Ligand interactions in molecular-, nano-, micro- and macro-systems» Cetraro, Italy, 2002

### **Личный вклад автора.**

Все включенные в диссертацию экспериментальные и расчетные данные получены лично автором или при его непосредственном участии, или под его руководством. Постановка задачи исследования, анализ и интерпретация полученных экспериментальных и расчетных данных, обобщение полученных результатов, а также формулировка основных научных положений выполнены лично автором. Ему принадлежит основная часть идей, принципиальных объяснений наблюдаемых химико-физических эффектов. Он написал или принимал активное участие в написании всех научных публикаций по теме диссертации.



Автор глубоко признателен соавторам М.М. Тимошенко, В.И. Клейменову, М.Е. Акопяну, В.Н. Байдину за плодотворное творческое сотрудничество, помощь в разработке экспериментальных методик, в обсуждении ряда полученных результатов. Автор выражает глубокую благодарность соавторам, без участия которых данная работа была бы в принципе невозможна, сотрудникам ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН, И.И. Крицкой, Г.П. Зольниковой, Л.П.Юрьевой, Н.Н.Зайцевой, И.А.Уралец, Н.А.Устынюку, за синтез большинства  $\pi$ -комплексов железа и хрома, профессорам Ю.С. Некрасову, Кравцову Д.Н., Ю.А. Борисову за полезное обсуждение полученных результатов. Автор признателен соавторам Б.В. Бардину, В.А. Белову и Н.В. Мамро, внесшим значительный вклад в модернизацию систем управления, получения и обработки данных. Автор благодарит профессоров Ш.Тома (Словакия), Б. Бильдштейн (Австрия), И.Ф. Лельи (Италия), а также профессора Н.В. Гэрбэлэу (Молдова) за плодотворное участие в планировании ряда экспериментов и обсуждение результатов.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. В конце диссертационной работы приведен список используемой литературы, включающий 308 названий. Диссертация содержит 337 страницы, 127 рисунков и 78 таблиц.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во **введении** обоснована актуальность данной работы, сформулированы цели исследований, охарактеризована научная новизна и практическая ценность полученных результатов, представлены защищаемые положения.

**В первой** главе представлен анализ результатов экспериментальных и теоретических исследований геометрического строения, электронной структуры и ФЭ спектров ряда  $\pi$ -комплексов переходных металлов. Изложено

возникновение, развитие, физические основы метода ФЭС. Проведено важное в методологическом плане рассмотрение основных аспектов теории функционала электронной плотности, включая основы и обоснования ТФП. Проведен анализ современных неэмпирических методов расчета ПИ и показано, что для определения в реальном времени геометрической и электронной структуры сложных металлоорганических систем методам ТФП нет альтернативы. Детально проанализировано современное состояние исследований в этих областях для производных 4-х классов  $\pi$ -комплексов – бисбензолхрома, бензолхромтрикарбонила, ферроцена, железотрикарбонильных  $\pi$ -комплексов и их производных. Показано, что в научной литературе не ставится и даже не формулируется общая проблема количественного описания энергетического спектра ионных состояний  $\pi$ -комплексов переходных металлов; расчетные схемы, применяемые для оценки ПИ, либо слишком сложны, либо недостаточно точны, чтобы быть эффективными инструментами, отсутствует системный подход к выбору объектов, уровень извлечения и анализа спектральной информации недостаточно высок, решаемые задачи носят конкретный характер.

Все это позволяет считать проблему, поставленную в данной диссертационной работе, тесно связанной с актуальными направлениями современной химической физики, обладающей большой степенью новизны и уникальности, не дублирующей результаты исследований других экспериментальных и расчетных работ.

**Вторая глава** содержит описание разработанной методики получения ФЭ спектров труднолетучих соединений и методики проведения неэмпирических квантово-химических расчетов. Подробно описана большая методическая работа по улучшению спектральных характеристик фотоэлектронного спектрометра ЭС3201, связанная в частности, с созданием усовершенствованной системой напуска труднолетучих соединений. В

результате принципиально улучшились характеристики спектрометра ЭС3201: - стало возможным получение ФЭ спектров термически нестабильных соединений, температура пиролиза которых лишь на несколько градусов превосходит температуру сублимации; - максимальный температурный предел нагрева ионизационной камеры достиг  $650^{\circ}$  К, что резко расширило круг исследуемых объектов; - масса исследуемого образца была снижена до 5-7 миллиграмм вместо 500 мг в штатном режиме, что привело к экономии дорогостоящих соединений; - значительно улучшилось энергетическое разрешение спектрометра. С целью извлечения бóльшей спектральной информации была разработана методика оценки относительных сечений фотоионизации, основанная на анализе экспериментальных ФЭ спектров.

В разделе 2.2 представлены результаты выбора расчетных методов ТФП для исследования электронного строения изучаемых комплексов. Устойчивость результатов к различным обменно-корреляционным функционалам была проверена для железотрикарбонильных комплексов. Расчеты электронной структуры проводились в базисе 6-31G(d) тремя расчетными методами ТФП: 1) в приближении локальной плотности с обменным-корреляционным функционалом Слэтера, Воско, Вилка и Нусера SVWN; 2) с градиентно-подправленным функционалом Беке и Пердюю BP86; 3) с гибридным обменно-корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра B3LYP. Поскольку оказалось, что методы B3LYP и BP86 дают практически равноценные результаты, то, учитывая более широкое использование в научной практике функционала B3LYP, расчеты производных бисбензолхрома, хромтрикарбонильных комплексов и ферроценов проводились только с функционалом B3LYP. В отдельных случаях (для комплексов, содержащих атомы галогенов) расчеты проводились с использованием псевдопотенциалов, в частности, в базисе LANL2DZ. Для интерпретации ФЭ спектров и характера ионных состояний использовались только одноэлектронные энергии и одноэлектронные волновые функции КШ. Все приведенные в данной работе

расчеты проводились с полной оптимизацией геометрии соединений. Критерием достижения локального минимума служило отсутствие отрицательных значений частот нормальных колебаний.

Расчеты проводились в Петродворцовом Телекоммуникационном Центре СПбГУ с использованием лицензионного пакета квантово-химических программ GAUSSIAN-03, установленного на высокопроизводительном LINUX-кластере, построенном на базе ПК с 4×2 процессорами Intel Xeon/2200, с 4 Gb RAM и 80 Gb HDD.

В конце главы приведено описание методики оценки относительных сечений фотоионизации, основанной на модели Гелиуса с использованием расчетных одноэлектронных волновых функций КШ.

**Третья глава** посвящена изложению результатов исследования электронного строения производных бисбензолхрома (ББХ) методами ФЭС и ТФП. На основе сравнительного анализа ФЭ спектров проведена первичная интерпретация ФЭ спектров без привлечения неэмпирических квантово-химических расчетов.

Для несимметричных цианпроизводных  $\pi$ -комплексов - бисбензолхрома ( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>R<sub>1</sub>)Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN), R<sub>1</sub>=CN, CF<sub>3</sub>, F, Cl, H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub> впервые установлены эмпирические закономерности аддитивного влияния заместителей на первые два потенциала ионизации, что позволяет надежно и с высокой точностью предсказывать первые ПИ  $\pi$ -комплексов бисбензолхрома без привлечения квантово-химических расчетов. Предложена простая электростатическая модель, основанная на использовании квантово-химических расчетов методом ХФ в полуэмпирическом варианте MNDO, объясняющая экспериментально установленную аддитивность влияния заместителей на первые потенциалы ионизации  $\pi$ -комплексов бисбензолхрома. Представляется перспективным использование установленных закономерностей для разработки на основе  $\pi$ -комплексов бисбензолхрома материалов для фотокатодов ФЭУ открытого типа с регулируемой длинноволновой границей.

В разделе 3.1 приведены экспериментальные и расчетные структурные данные всех исследованных  $\pi$ -комплексов БХ, куда входят 10 соединений в основном несимметричные цианпроизводные -  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R}_1)\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN})$ ,  $\text{R}_1=\text{CN}$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ , БХ, его метильные  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2\text{Cr}$  и дифенильные производные  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$ . Достаточно широкий спектр донорных и акцепторных заместителей в верхнем бензольном кольце позволял проследить влияние заместителей на первые и более высокие ПИ.

Фотоэлектронные спектры производных БХ анализируются в разделе 3.3. Вертикальные ПИ  $\pi$ -комплексов БХ приведены в табл. 1. Оказалось, что величины энергетических сдвигов ПИ<sub>1</sub> БХ при введении в бензольные кольца различных заместителей являются аддитивными величинами. Эти величины  $\Delta(\text{R}_i)$  показаны в таблице 2.

Таблица 1. Вертикальные потенциалы ионизации бисареновых  $\pi$ -комплексов хрома  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R}_2)$  в эВ.

$(\text{R}_1, \text{R}_2)$	ПИ <sub>1</sub>	ПИ <sub>2</sub>	ПИ <sub>3</sub>	ПИ <sub>4</sub>	ПИ <sup>ит</sup> <sub>3,4</sub>
(H,H)	5.40	6.40	9.6		9.6
(CN,CH <sub>3</sub> )	5.73	6.70	9.61	9.97	9.8
(CN,OCH <sub>3</sub> )	5.75	6.75	9.10	10.00	9.8
(CN,H)	5.85	6.89	9.93	10.41	10.1
(CN,Cl)	6.09	7.09	9.70	10.50	10.0
(CN,F)	6.14	7.09	9.93	10.49	10.2
(CN,CF <sub>3</sub> )	6.21	7.21	не разрешена		10.4
(CN,CN)	6.41	7.41	10.14	10.54	10.3

Таблица 2. Величины  $\Delta(\text{R}_i)$  энергетических сдвигов ПИ<sub>1</sub> производных БХ при введении в бензольное кольцо различных заместителей  $\text{R}_i$  (эВ)

$\text{R}_i$	$\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{H}$	$\text{Cl}$	$\text{F}$	$\text{CF}_3$	$\text{CN}$
$\Delta(\text{R}_i)$	-0.10	-0.05	0.00	+0.20	+0.25	+0.33	+0.50

Установленные эмпирические закономерности аддитивного влияния заместителей на ПИ позволяют надежно и с высокой точностью предсказывать первые ПИ  $\pi$ -комплексов производных БХ без привлечения квантово-химических расчетов в соответствии с формулой  $\text{ПИ}_1(\text{R}_i)=5.40+\Sigma(\Delta(\text{R}_i))$ .

В разделе 3.4. представлены результаты применения электростатической модели, связывающей обнаруженный эффект с аддитивным влиянием на 3d-оболочки центрального атома хрома внутримолекулярных электростатических потенциалов, генерируемых зарядами на атомах замещенных бензолов.

В рамках простой электростатической модели точечных зарядов, основанной на использовании рассчитанных методом ХФ в полуэмпирическом варианте MNDO зарядов по Малликену, были рассчитаны электростатические потенциалы, наведенные в месте расположения атома хрома заряженными атомами замещенных бензолов. На рис. 1 показана линейная корреляция между экспериментальными ПИ<sub>1</sub> и для 9 комплексов. В разделе 3. анализируются расчетные данные, полученные методом ТФП для, совместно с экспериментальными ПИ<sub>1</sub>. В качестве примера на рис. 2 и в табл. 3. приведены данные для комплекса (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cr(CNC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). На основании

сравнительного анализа всего массива экспериментальных и расчетных данных интерпретированы ФЭ спектры исследованных π-комплексов ББХ. Установлено, что одноэлектронные энергии КШ правильно описывают последовательность возбужденных ионных состояний в диапазоне энергий 7-12 эВ. Показана эффективность модели Гелиуса для количественного описания сечений фотоионизации валентных орбиталей π-комплексов ББХ.

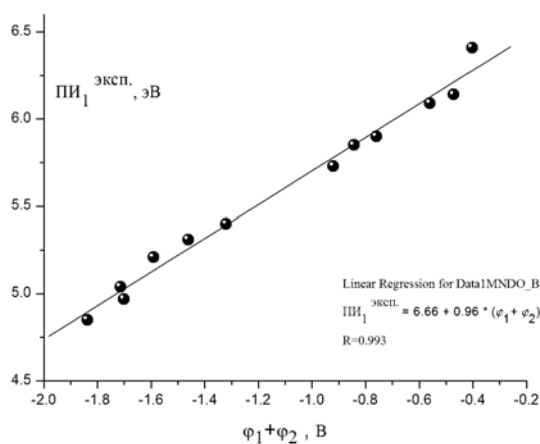


Рис. 1 Первые ПИ и рассчитанные молекулярные электростатические потенциалы π-комплексов ББХ.

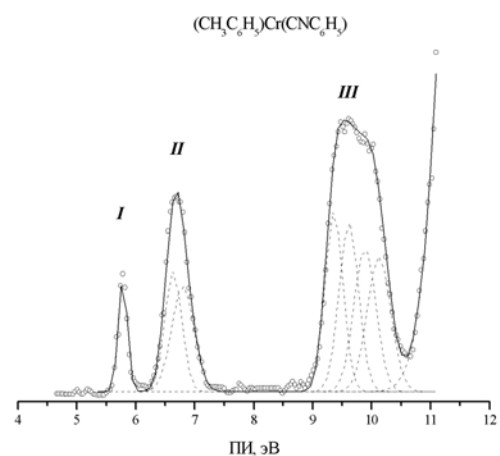


Рис. 2. HeI-фотоэлектронный спектр комплекса (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cr(CNC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

Таблица 3. Потенциалы ионизации,  $\varepsilon_i$  - энергии КШ,  $D_K$  - дефекты Купманса, состав и характер МО комплекса  $(CH_3C_6H_5)Cr(CNC_6H_5)$  согласно расчетам методом B3LYP/6-31(d).

Полоса ФЭ спектра	П $I_i$ , (эВ)	П $I_i^*$ , (эВ)	$\varepsilon_i$ (эВ)	$D_K$ (эВ)	Тип МО ( $C_s$ )	Вклад АО в МО (%)		Характер МО
						3dCr	2pN	
<i>I</i>	5.73	5.73	-4.485	1.245	25a'	84.5	0.1	3d(z <sup>2</sup> )
<i>II</i>	6.70	6.63	-4.811	1.819	24a'	42.0	3.4	$\pi^* + 3d(x^2-y^2)$
		6.79	-4.858	1.932	15a''	34.0	0.1	$\pi^* + 3d(xy)$
<i>III</i>	9.61	9.55	-7.538	2.012	23a'	10.2	19.5	$b_1 + 3d(yz)$
		9.81	-7.650	2.160	22a'	11.0	0.5	$b_1 + 4p(Cr)$
	9.97	10.12	-7.818	2.302	14a''	12.3	0	$a_2^- + 3d(xz)$
		10.31	-8.085	2.225	13a''	8.7	0	$a_2^+ + 4p_x(Cr)$

П $I_i^*$  положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра

В разделе 3.6. «Дефект Купманса» представлен анализ результатов неэмпирических расчетов основных электронных состояний ряда непредельных и ароматических соединений методами ХФ и ТФП в приближении B3LYP/6-31G(d). Дефект Купманса  $D_K$ , определяемый как сумма потенциала ионизации и энергий МО (одноэлектронных энергий ХФ, КШ), является мерой отклонения рассчитанных одноэлектронных энергий  $\varepsilon_i$  от экспериментальных вертикальных П $I_i$ . Именно поэтому дефект Купманса  $D_K$  является удобным инструментом анализа качества теоретических приближений для описания энергетики ионных состояний молекул.

Рис. 3 показывает, что энергии КШ лучше описывают энергии электронных состояний ионов ароматических молекул, чем энергии ХФ. Установлено, что для  $\pi$ -МО ароматических соединений величина дефекта Купманса постоянна в диапазоне П $I_i$  8-13 эВ и равна  $2.41 \pm 0.25$  эВ.

Вместе с тем, оказалось, что  $D_K$  для первого ПИ линейных и циклических  $\pi$ -систем закономерно уменьшался от 3.2 до 2.2 эВ с увеличением числа электронов в молекуле (рис. 4). Обнаруженная зависимость прекрасно

описывается функцией экспоненциального затухания с асимптотическим пределом  $D_K = 2.12 \pm 0.06$  эВ, причем, начиная с  $N_e > 55$ , эту функцию затухания можно аппроксимировать константой  $D_K(N_e > 55) = 2,2 \pm 0.2$  эВ.

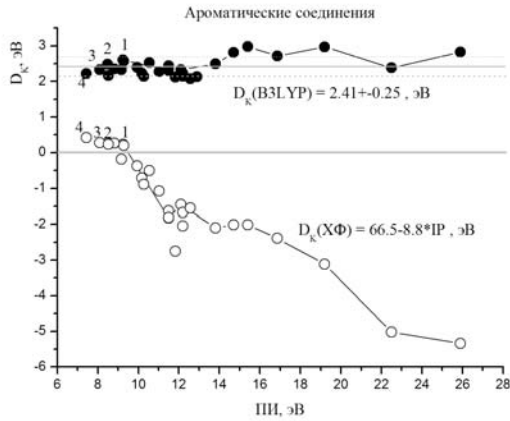


Рис. 3. Зависимость дефекта Купманса от вертикальных ПИ для: бензола (1), стирола (2), нафталина (3) и антрацена (4). ● - метод ТФП, ○ - метод ХФ.

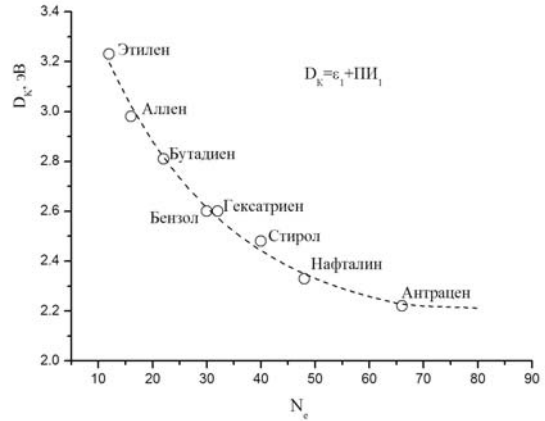


Рис. 4. Зависимость дефекта Купманса (V3LYP/6-31(d)) для  $ПИ_1$  от числа валентных электронов в непредельных и ароматических углеводородах.

Установленная закономерность отражает тот факт, что приближение ТФП лучше описывает системы с большим числом электронов. Эти результаты позволили сформулировать важное предположение о возможности определения вертикальных  $ПИ_i$  в терминах «расширенной» теоремы Купманса:

$$ПИ_i = -\epsilon_i + D_K, \quad (I)$$

где  $D_K$  играет роль, хотя и значительной, но постоянной энергетической поправки к  $\epsilon_i$  энергиям КШ.

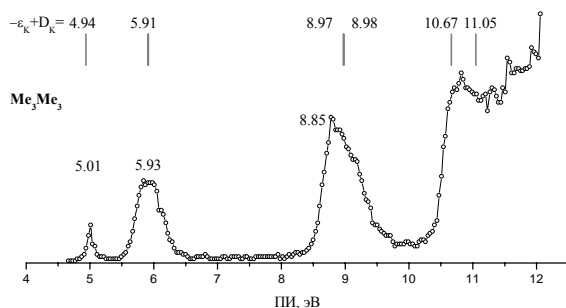


Рис. 5. NeI-фотоэлектронный спектр бис-(1-,3-,5-триметилфенил) хрома. Рассчитанные ПИ приведены в верхней части.

Во второй части раздела **3.6.** аналогичный подход распространен на  $\pi$ -комплексы БХ. Выявлено, что для расчетов V3LYP/6-31G(d) дефекты Купманса не зависят от энергий КШ, но уменьшаются с увеличением вклада  $3d(Cr)$ -АО в МО.



Хорошее согласие рассчитанных по уравнению I вертикальных ПИ иллюстрирует физический смысл энергий КШ, как приближенных потенциалов ионизации, и демонстрирует работоспособность формулы I для оценки энергий ионных состояний  $\pi$ -комплексов хрома (рис.5).

**В 4-ой главе** приведены результаты исследования электронного строения хромтрикарбонильных  $\pi$ -комплексов (ХТК) методами ФЭС и методом ТФП.

Для хромтрикарбонильных  $\pi$ -комплексов с монозамещенными бензолами ( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>R)Cr(CO)<sub>3</sub>, где R=H, F, Cl, Br, J, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br, CH<sub>2</sub>-OH, CH=CH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> и N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, с полизамещенными бензолами ( $\eta^6$ -1,2-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>, ( $\eta^6$ -1,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>, ( $\eta^6$ -1,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-Cr(CO)<sub>3</sub>; ( $\eta^6$ -1-OCH<sub>3</sub>, 3-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-Cr(CO)<sub>3</sub> и ( $\eta^6$ -1,3,5-CH<sub>3</sub>, 4-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>, а также с ароматическими полициклическими лигандами со структурной формулой ( $\eta^6$ -ARENE)Cr(CO)<sub>3</sub>, где ARENE= индан, тетрагидронафталин, инден, дигидронафталин, нафталин, 1-бромнафталин, 2-бромнафталин, флуорен и 2-бромфлуорен, выявлено, что энергии первых трех ионных состояний, соответствующих удалению электронов из МО, локализованных в основном на атоме Cr, слабо зависят от типа заместителей в лиганде в отличие от бисареновых комплексов хрома. Причиной слабого влияния заместителей на энергии МО 3d-типа в БХТ является совместное действие эффектов ковалентного связывания и отрицательного индуктивного эффекта со стороны Cr(CO)<sub>3</sub>-группы, приводящее к сильной (до 1.41 эВ) стабилизации  $\pi$ -состояний ионов лиганда. Вертикальные ПИ бисареновых  $\pi$ -комплексов хрома приведены в табл. 4, а ФЭ спектры галогенидов приведены на рис. 6.

Показано также, что параметрическая модель Хейльброннера, описывающая конкуренцию спин-орбитального и обменного взаимодействий, хорошо воспроизводит вертикальные ПИ ХТК комплексов галогенбензолов и предсказывает значительное ослабление взаимодействия между  $\pi$ -системой координированного бензола и  $\pi$ -АО галогенов по сравнению со свободными галогенбензолами.

Таблица 4. Потенциалы ионизации (эВ) монозамещенных ( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>R)Cr(CO)<sub>3</sub>- ХТК  $\pi$ -комплексов.

( $\eta^6$ -L)Cr(CO) <sub>3</sub>	ПИ <sub>1</sub> 3d(Cr)	ПИ <sub>2</sub> $\pi(b_1)$ -p(R)]	ПИ <sub>3</sub> $\pi(a_2)$	ПИ <sub>4,5</sub> np(R)	ПИ $\sigma(C_6H_5)$
L					
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7.39	10.65	10.65	-	12.27
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	7.59	10.71	11.00	14.49	12.85
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	7.53	10.27	10.81	11.68	12.68
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	7.49	10.08	10.84	11.00	11.79
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	7.45	10.78	11.30	9.53 - 10.21	12.13
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOMe	7.42	10.63	10.91	10.49	12.34
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -HC=CH <sub>2</sub>	7.42	10.69	11.43	9.70	12.62
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	7.40	10.60	10.82	9.47	12.14
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CDH <sub>2</sub>	7.39	10.45	10.63		12.34
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	7.37	10.53	11.02	10.70	12.15
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7.34	10.34	10.58		12.17
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	7.32	9.85	10.65	9.69	11.88
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7.00	10.37	10.95	8.45	12.07

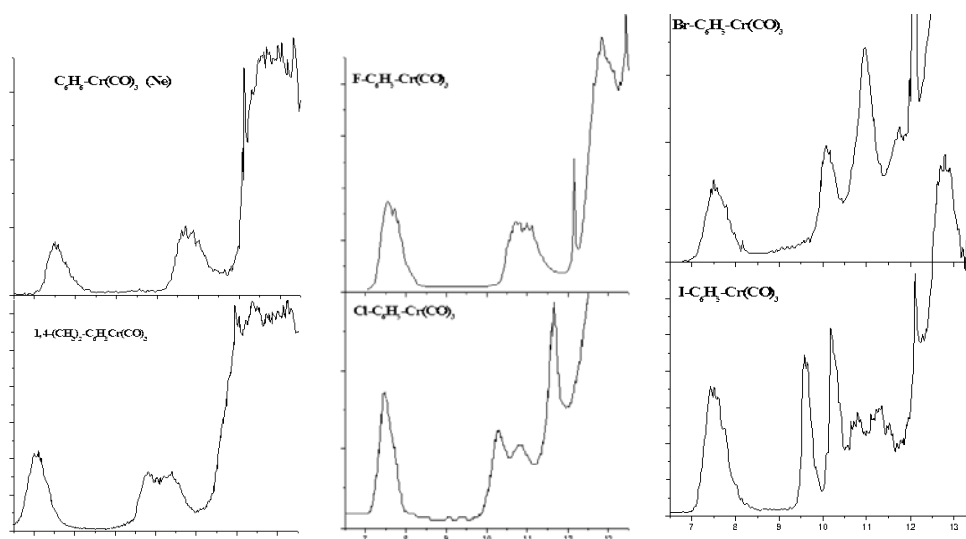


Рис 6. NeI-фотоэлектронный спектр БХТК, NeI-фотоэлектронные спектры пара-диметилзамещенного БХТК и галогенпроизводных БХТК.

Анализ показал, что простые электростатические модели не применимы для исследования электронных состояний ионов ХТК комплексов из-за сильного влияния электроотрицательных СО-групп.

В разделе 4.4. анализируются расчетные данные совместно с экспериментальными ПИ<sub>i</sub>. В качестве примера в табл. 5 приведены данные для комплекса (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>. Установлено, что одноэлектронные энергии КШ правильно описывают последовательность возбужденных ионных состояний в диапазоне энергий 7-12 эВ, 5.

Расчеты на уровне ТФП подтверждают все выводы, основанные на эмпирическом анализе ФЭ спектров, а последовательность энергий КШ совпадает с последовательностью ионных состояний. Показана эффективность модели Гелиуса для количественного описания сечений фотоионизации валентных орбиталей π-комплексов ХТК.

Для хромтрикарбонильных полициклических π-комплексов, геометрическая структура которых показана на рис. 7, расчет подтвердил

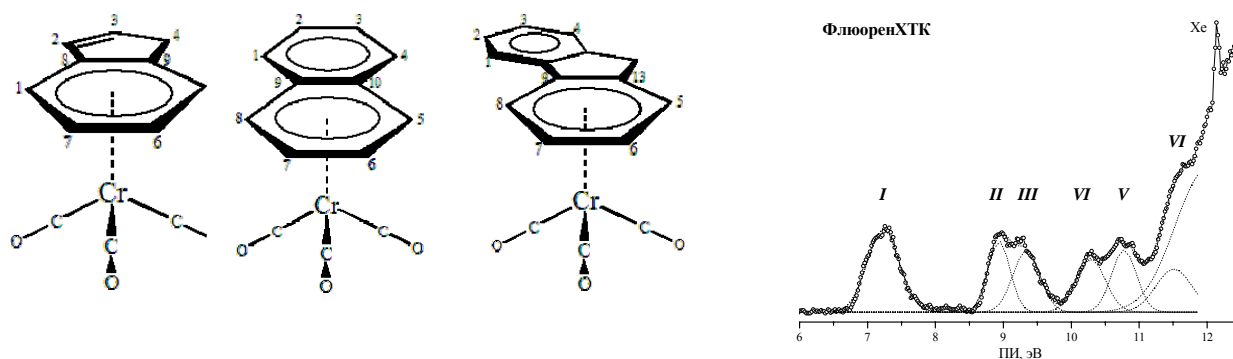
Таблица 5. Потенциалы ионизации,  $\epsilon_i$  - энергии КШ,  $D_K$  - дефекты Купманса, состав и характер МО комплекса (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub> согласно расчетам методом ТФП B3LYP/LANL2DZ.

Полоса ФЭ спектра	ПИ <sub>i</sub> , (эВ)	$\epsilon_i$ (эВ)	$D_K$ (эВ)	Тип МО (Cs)	Вклад АО в МО (в %)			Характер МО
					Cr	5pJ	CO	
<b>I</b>	7.45	-5.819	1.63	1a'	66.7	4	19.4	3d(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )
<b>I</b>	7.45	-5.901	1.55	1a''	60.5	0	25.6	3d(xy)
<b>I</b>	7.45	-6.187	1.26	2a'	79.7	0	17.4	3d(z <sup>2</sup> )
<b>5pJ</b>	9.53*	-7.567	1.96	3a'	7.6	73.8	2.3	5pJ-1π (b <sub>1</sub> )
<b>5pJ</b>	10.21*	-7.813	2.40	2a''	0	83.7	0	5pJ
<b>II</b>	10.78*	-9.080	1.70	3a''	11.7	0	6.0	1π (a <sub>2</sub> )
<b>III</b>	11.30*	-9.433	1.87	4a'	8.0	13.7	5.5	1π (b <sub>1</sub> )
	12.13	-10.269	1.86	4a''	0	32.4	4.7	σ(Bz)

\* положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра.

рентгеноструктурные данные, свидетельствующие об изломе плоскости полициклических ароматических молекул при координации. Установлено, что деформация плоской геометрии лиганда, приводит к разделению π-системы лиганда на две электронно-изолированные π-системы, одна из которых локализована на координированном фрагменте, а другая - на некоординированном фрагменте.

В качестве удивительного примера существования в одном соединении двух форм - координированного и некоординированного бензолов на рис. 7 и в табл.6 приведены данные для  $\pi$ -комплекса флюорен-ХТК. Из них следует, что ФЭ полосы *II*, *III* соответствуют удалению электронов из  $\pi$ -МО, локализованных на некоординированном кольце, а полосы *VI*, *V* - на координированном кольце.



Инден-ХТК      Нафталин-ХТК      Флюорен-ХТК      HeI-фотоэлектронный спектр флюоренхромтрикарбонила.

Рис. 7. Пространственная геометрическая структура основных полициклических ХТК комплексов.

Таблица 6. Потенциалы ионизации, энергии МО, дефекты Купманса, состав и характер МО флюоренхромтрикарбонила согласно расчетам методом ТФП в приближении B3LYP/LANL2DZ.

Полоса ФЭ спектра	ПИ*, эВ	Энергия МО, эВ	Дефект Купманса, эВ	Вклад АО в МО (в %)			Характер МО
				Cr	Флюорен **B <sub>u</sub> +B <sub>c</sub>	CO	
<i>I</i>	7.13	-5.501	1.63	60.0	4.2+12.4	23.4	3d(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )
	7.13	-5.603	1.53	55.1	1.1+17.3	26.5	3d(xy)
	7.13	-5.87	1.26	81.4	2.3+1.7	14.7	3d(z <sup>2</sup> )
<i>II</i>	8.80	-6.933	1.87	7.1	72.9+17.5	2.5	6 $\pi$
<i>III</i>	9.21	-7.115	2.10	0.5	96.2+3.1	0.1	5 $\pi$
<i>IV</i>	10.15	-8.564	1.59	8.0	6.8+81.1	4.1	4 $\pi$
<i>V</i>	10.64	-8.929	1.71	6.6	18.4+70.8	4.1	3 $\pi$
<i>VI</i>	11.38	-9.592	1.79	2.6	76.3+18.5	2.5	$\sigma$ (fluorene)

\*- положение максимума ГФ в разложении экспериментального ФЭ спектра.

\*\* - B<sub>u</sub>, – некоординированный бензол, B<sub>c</sub>-координированный бензол.

**Пятая глава** посвящена изложению результатов исследования электронного производных ферроцена (ФЦ). Основная цель исследования выбранных производных ФЦ заключалась в изучении спектральных проявлений взаимодействия  $\pi$ -систем ФЦ и  $\pi$ -органических заместителей.

В соответствии с основной целью все исследованные ФЦ структурно можно разделить на две основные группы. В первую группу входят 9 ферроценов с эффективной системой сопряжения  $\pi$ - систем циклопентадиенила и органических заместителей: винилферроцен -  $\text{Fc}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , фенилферроцен -  $\text{Fc}-\text{C}_6\text{H}_5$ , стирилферроцен -  $\text{Fc}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ , метокси, ферроценил-фенил, 1,3-бром, ферроценилфенил.

Во вторую группу входят семь ФЦ с общей формулой  $\text{Fc}-\text{CO}-\text{R}$ , где  $\text{R} =$  – винил, фенил, стирил, и его галогенпроизводные  $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Hal}$ , где  $\text{Hal} = \text{J}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$ .

Характерными особенностями электронной структуры  $\pi$ -сопряженных ФЦ являются: сильное  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие между  $\pi$ -системой циклопентадиенильного кольца и  $\pi$ -электронными подсистемами винила, фенила и стирила, идентичное  $\pi$ - $\pi$  взаимодействию в их органических аналогах - стироле, бифениле и Е-стильбене (табл.7, рис.8.); слабая зависимость энергий 3d-электронных состояний, локализованных на атоме железа, от типа  $\pi$ -заместителей и типа заместителей в фенильном кольце (табл.7). Величина энергетического расщепления « $\pi$ - $\pi$ -активных» полос **I** и **III** составляет 1,5-2.7 эВ для сопряженных ФЦ и их органических аналогов. Меньшая величина расщепления 2b<sub>1</sub>-1a<sub>2</sub> полос в бифениле (1.48 эВ) связана с бóльшим углом разворота фенильных колец.

Таблица 7. Вертикальные потенциалы ионизации (в эВ)  $\pi$ -сопряженных ферроценов.

	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> , 3d <sub>xy</sub>	3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	I-полоса	II- полоса	III- полоса
Fc	6,85	7,21		8,72 - 9,27	
Fc-CH=CH <sub>2</sub>	6,85	7,17	8,31	8,89 - 9,27	10,31
Fc-Ph	6,74	7,08	8,04	8,74 - 9,06	9,80
Fc-CH=CH-Ph	6,67	7,01	7,67	9,01 - 9,21	10,35
Fc-Ph-OCH <sub>3</sub>	6,75	7,10	7,80	8,7 - 9,1	~9.50
Мета-Fc-Ph-Br	6,93	7,27	8,27	8,8 - 9.3	9,87

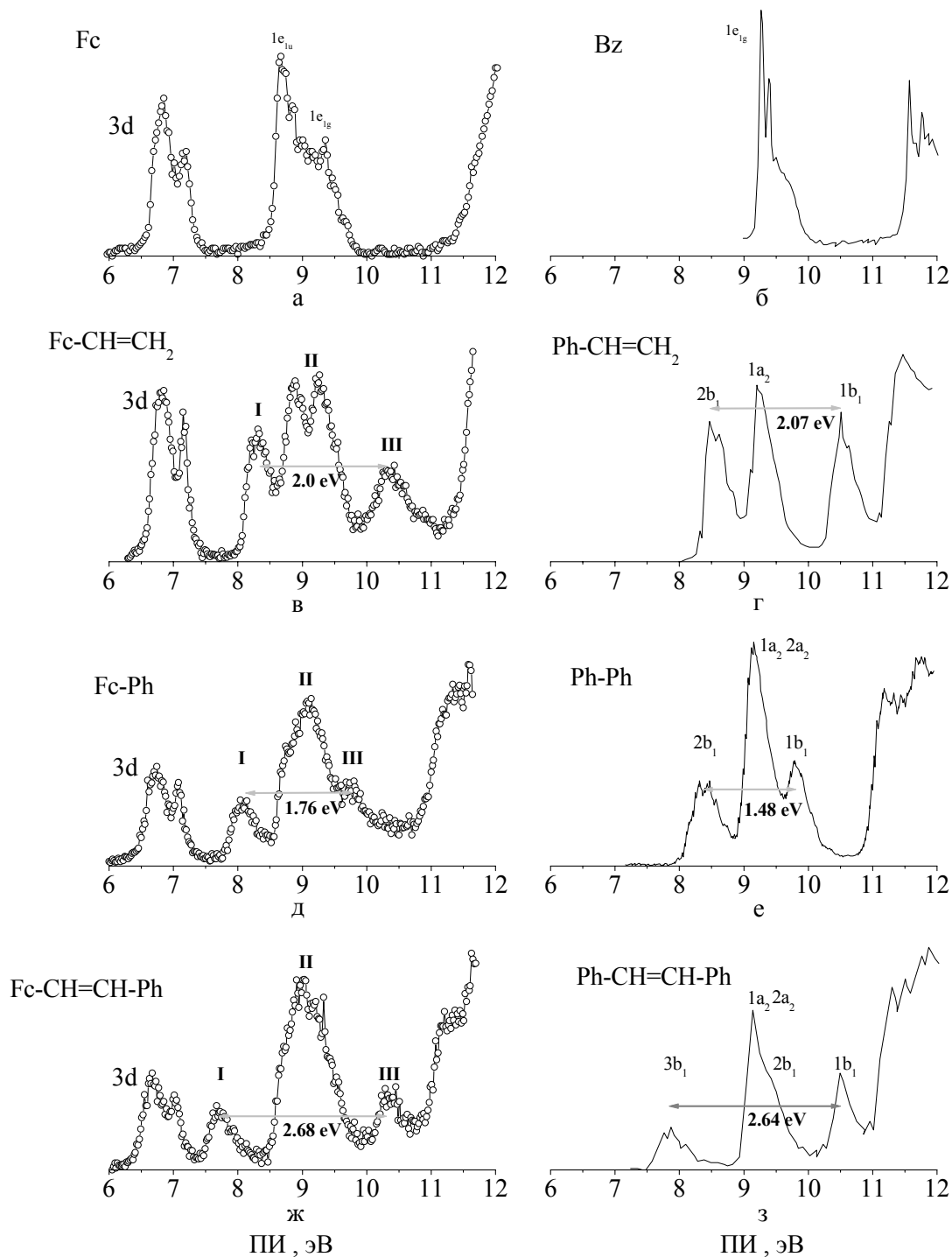


Рис.8. HeI-фотоэлектронные спектры ферроцена (а), бензола (б), винилферроцена (в), стирола (г), фенилферроцена (д), бифенила (е), стирилферроцена (ж) и Е-стильбена (з).

Установлено, что характерной особенностью электронной структуры несопряженных ферроценов является подавление  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между  $\pi$ -системой цикlopentadiенильного кольца и  $\pi$ -электронными подсистемами винила, фенила и стирила из-за блокирующего эффекта карбонильной группы,

что видно, например, из сравнения ФЭ спектров фенилферроцена и бензоилферроцена (рис. 9 и табл. 9). Прямым следствием этого эффекта является независимость  $\pi$ -электронных систем ФЦ и ароматических заместителей.

Для несопряженных ФЦ обнаружены спектральные проявления взаимодействия атома кислорода карбонильной группой с  $3d_{z^2}$ -АО Fe. На рис. 9 видно, что  $3d_{z^2}$ -пик размыт и проявляется в виде плеча, а не в виде острого пика, столь характерного для  $\pi$ -сопряженных ФЦ. Кроме того, средняя величина расщепления  $\Delta\Pi_{3d}$  для всех 7 исследованных ферроценилкетонов составляет  $0.27\pm 0.03$  эВ, что заметно меньше, чем расщепление  $3d$ -полос в  $\pi$ -сопряженных ферроценах ( $0.35\pm 0.01$  эВ). Расчеты полностью подтвердили существование

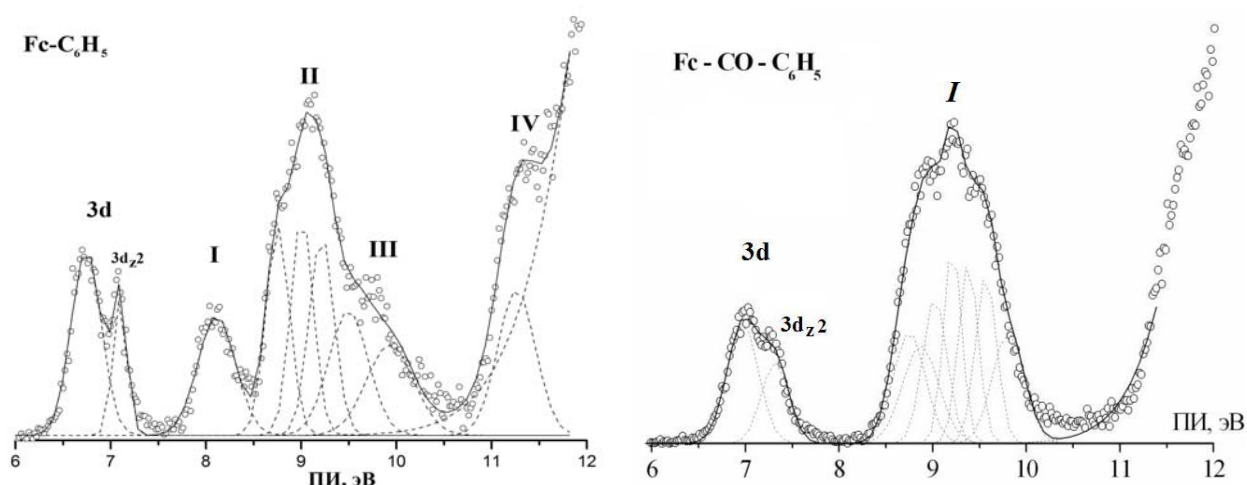


Рис. 9. HeI-фотоэлектронный спектр фенилферроцена и бензоилферроцена.

Таблица 9. Вертикальные потенциалы ионизации (в эВ) ферроценилвинилкетона, ферроценилстирилкетона и его галогенпроизводных.

<b>Fc-CO-CH=CHR</b>	$3d_{x^2-y^2}$	$3d_{z^2}$	<b>I-</b>	<b>II-</b>	<b>III-</b>	<b>IV-</b>	<b>npHal</b>
<b>R</b>	$3d_{xy}$		полоса	полоса	полоса	полоса	
<b>-H</b>	7.05	7.43	9.03	9.67	10.11		
<b>-Ph</b>	6.93	7.23	8.5	8.95	9.40	10.36	
<b>-Ph-J</b>	7.13	7.37	8.45-	9.00	9.64	10.54	9.64
<b>-Ph-Br</b>	7.13	7.42	8.47-	9.00	9.55	10.14	10.63
<b>-Ph-Cl</b>	7.00	7.26	8.38-	8.92	9.50	10.22	11.28
<b>-Ph-F</b>	6.97	7.21	8.43-	8.89	9.57	10.43	
<b>Fc-CO-Ph</b>	7.02	7.26		9.21			

антисвязывающего  $3d_{z^2}(\text{Fe}) - 2p(\text{O})$ -взаимодействия.

Выявлена зависимость энергетического зазора между электронно-возбужденными состояниями  $\pi$ - и  $3d$ -состояний молекулярных ионов от протяженности цепи  $\pi$ -сопряжения и введения донорных заместителей в фенильное кольцо (рис.10), что приводит к принципиальной возможности управлять энергией электронно-возбужденных  $\pi$ -состояний молекулярных ионов в сопряженных ФЦ. Показана эффективность модели Гелиуса для количественного описания сечений фотоионизации валентных орбиталей ФЦ.

Установлено, что для расчетов методами B3LYP/6-31G(d) величины дефектов Купманса для исследованных ФЦ постоянны ( $D_K=2.17\pm 0.15$  эВ) в области от 0 до 30% вкладов  $3d$  АО Fe в МО, и достаточно точно описываются линейной функцией  $D_K=2.41-0.018*N(3d\text{Fe})$ , в области 40-90% вкладов  $3d$  АО железа  $N(3d\text{Fe})$  в данную молекулярную орбиталь КШ.

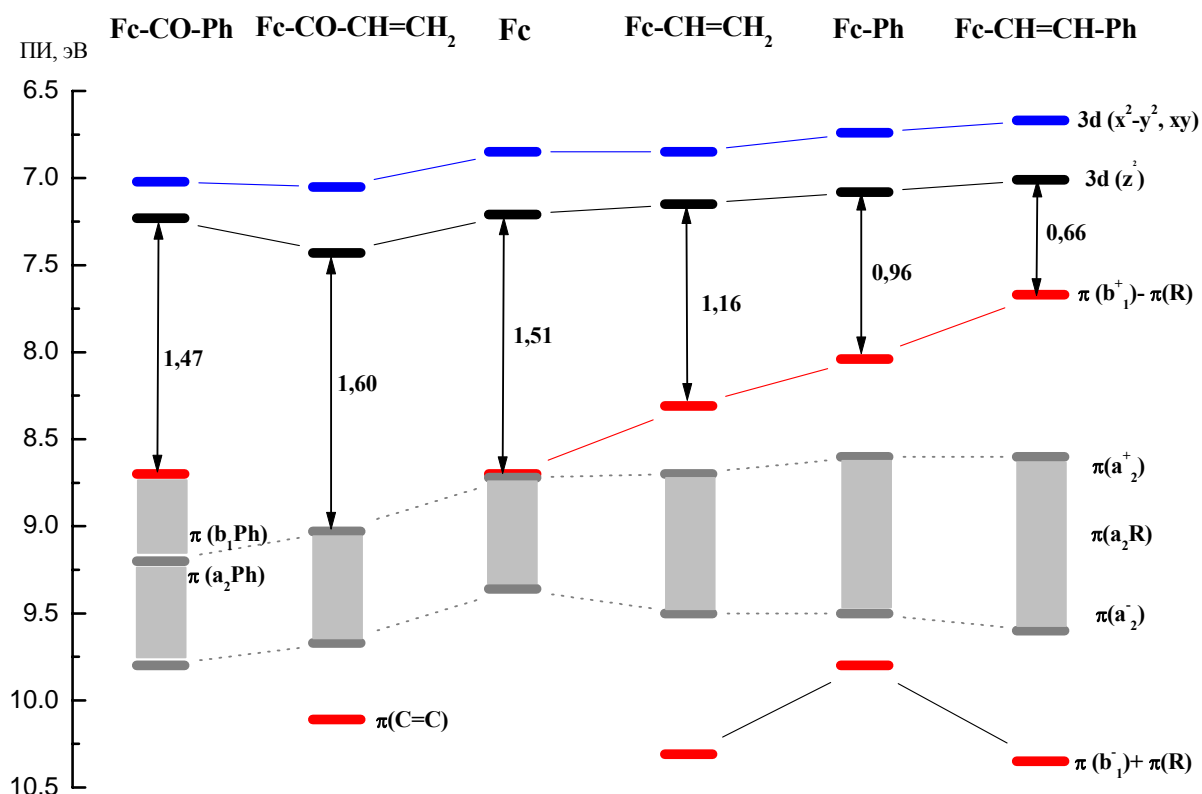


Рис.10. Энергетическая диаграмма для  $\pi$ -сопряженных и несопряженных ферроценов по данным фотоэлектронной спектроскопии.



**Шестая глава** посвящена исследованию железотрикарбонильных  $\pi$ -комплексов (ЖТК). Были изучены методом ФЭС 1,3-бутадиен-ЖТК -  $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$ ,  $\alpha$ -метилстирол-ЖТК -  $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$ , ортохинодиметан-ЖТК -  $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ , 1-винилнафталин-ЖТК -  $(\eta^4\text{-C}_{12}\text{H}_{10})\text{Fe}(\text{CO})_3$ , 2-винилнафталин-ЖТК -  $(\eta^4\text{-C}_{12}\text{H}_{10})\text{Fe}(\text{CO})_3$ , циклооктатетраен-ЖТК -  $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$ .

Главным свойством  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -группы является ее способность к фрагментной координации на цис-бутадиеновом фрагменте С1-С4 циклического лиганда, что проиллюстрировано на рис. 11. Согласно расчетам, С-Н-связи терминальных атомов углерода в координированном цис-бутадиеновом фрагменте не лежат в плоскости лиганда, а отклонены на значительный угол, что связано с изменением типа гибридизации с традиционной  $sp^2$ - на  $sp^3$ -гибридизацию вследствие  $\eta^4$ -координации. Наиболее ярко этот эффект проявляется в изломе нежесткого кольца координированного циклооктатетраена.

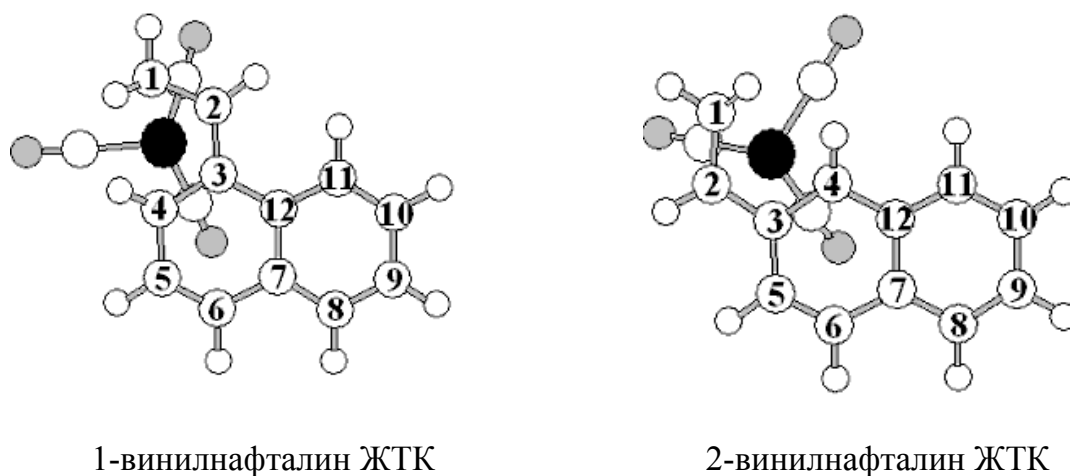
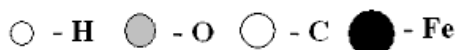


Рис. 11. Геометрическая структура некоторых железотрикарбонильных комплексов согласно расчетам методом V3LYP/6-31g(d).



Для диеновых ЖТК анализ ФЭ спектров (рис. 12) наиболее сложен из-за сильного перекрывания полос. Однако удалось показать, что квантово-химический расчет основного состояния изучаемых ЖТК методами ТФП в приближениях SVWN/6-31G(d), BP86/6-31G(d) и V3LYP/6-31G(d) не только

хорошо воспроизводит геометрию этих молекул, но и правильно описывает последовательность их возбужденных ионных состояний в широком диапазоне энергий 7-12 эВ. Анализ спектральных и расчетных данных для 12 ЖТК показал, что характерной особенностью образования химической связи изучаемых комплексов является сильное донорно-акцепторное взаимодействие верхнего  $2e$ -уровня  $Fe(CO)_3$ -группы с разрыхляющей  $\pi^*$ -НСМО и высшей занятой  $\pi$ -МО лиганда, что приводит к появлению в комплексе  $\pi$ -ВЗМО с большим вкладом АО Fe и выравниванию длин связей в координированном бутадиеновом фрагменте. Установлено, что МО с доминирующим вкладом  $3d$ -АО Fe сгруппированы в узкой области энергий, что является типичным для других исследованных  $\pi$ -комплексов переходных металлов. Показана эффективность модели Гелиуса для количественного описания сечений фотоионизации валентных орбиталей  $\pi$ -комплексов железа.

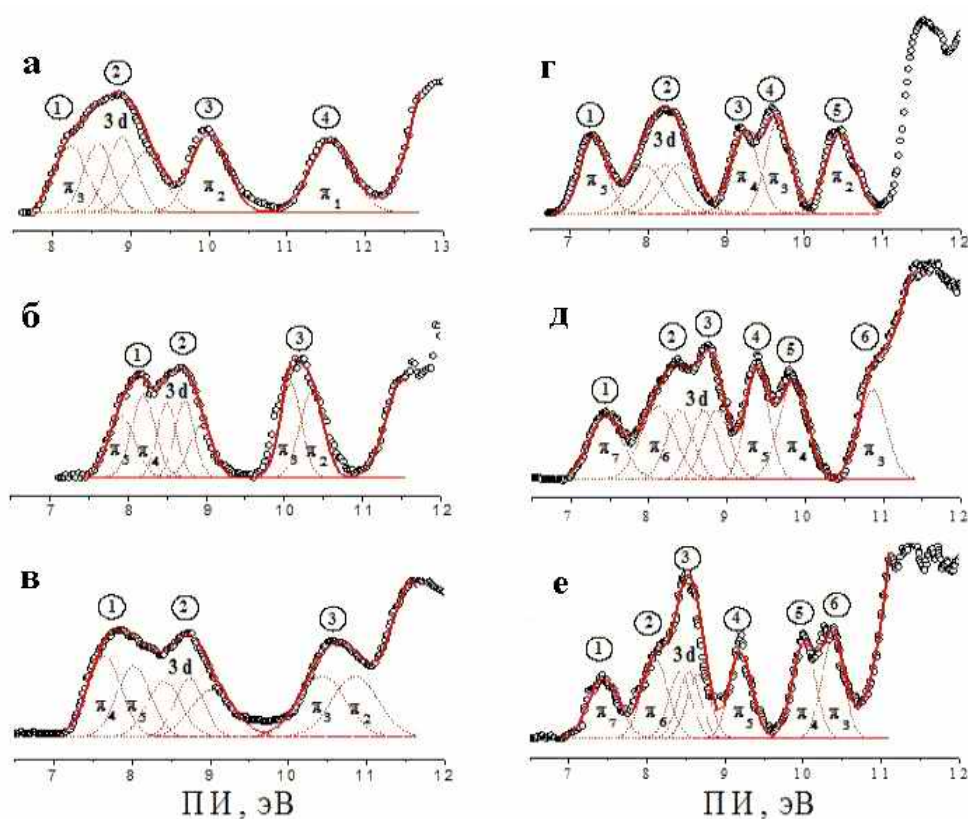


Рис. 12. HeI-фотоэлектронные спектры 1,3-бутадиенЖТК (а), ортохинодиметанЖТК (б), циклооктатетраенЖТК (в),  $\alpha$ -метилстиролЖТК (г), 1-винилнафталинЖТК (д) и 2-винилнафталинЖТК (е). ФЭ спектры разложены на гауссовы компоненты. Экспериментальные спектры показаны точками, гауссовы функции обозначены пунктиром; аппроксимированные ими ФЭ спектры – сплошной линией.

Для двух обменно-корреляционных функционалов SVWN и BP86 установлены линейные зависимости дефекта Купманса от энергии КШ на массиве 43-х экспериментальных ПИ шести ЖТК, изученных методом ФЭС:

$$D_K = -0.27 \cdot \varepsilon_{\text{КШ}} - 0.15 \text{ эВ}, (R=0.984) \text{ - для функционала SVWN};$$

$$D_K = -0.31 \cdot \varepsilon_{\text{КШ}} + 0.49 \text{ эВ}, (R=0.991) \text{ - для функционала BP86}.$$

На рис. 13 эти зависимости представлены в графической форме.

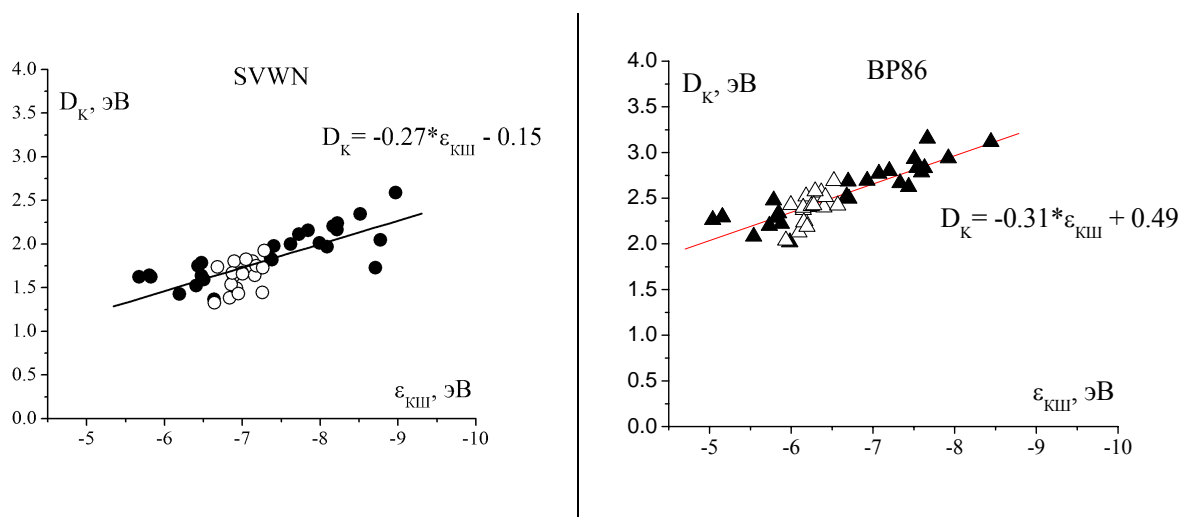


Рис.13. Зависимости дефекта Купманса  $D_K$  от орбитальных энергий КШ для комплексов БД-ЖТК, АМС-ЖТК, ОХДМ-ЖТК, 1-ВН-ЖТК, 2-ВН-ЖТК и ЦОТ-ЖТК согласно расчетам методами функционала плотности SVWN (● –  $\pi$ -МО; ○ – 3d-МО), BP86 (▲ –  $\pi$ -МО; △ – 3d-МО).

Для расчетов методом B3LYP/6-31G(d) установлено, что дефект Купманса не зависит от энергий КШ. При объединении данных для всех исследованных  $\pi$ -комплексов хрома и железа (рис. 14) зависимость усредненных дефектов Купманса  $D_K$  описывается линейной функцией от вклада АО металла  $N(3dM)$ :

$$D_K = 2.23(\pm 0.09) - 0.0116(\pm 0.0018) * N(3dM), R=0.897.$$

Этот результат свидетельствует об универсальном характере зависимости дефекта Купманса от степени локализации МО на атоме переходного металла для расчетов методом B3LYP/6-31G(d). Установлено, что с использованием полученных дефектов Купманса  $D_K$  для  $\pi$ -комплексов статистически достоверно выполняется «расширенная» теорема Купманса:

$$\text{ПИ} = -\epsilon_{\text{КШ}} + D_{\text{К}},$$

где **ПИ** - величина рассчитываемого потенциала ионизации комплекса,  $\epsilon_{\text{КШ}}$  - одноэлектронная энергия Кона-Шема,  $D_{\text{К}}$  - дефект Купманса, постоянная для данного типа МО энергетическая поправка, которую можно рассматривать как калибровочную константу. Описанный выше метод оценки вертикальных потенциалов ионизации воспроизводит вертикальные потенциалы ионизации комплексов с точностью, близкой к экспериментальной ( $\sim 0.2$  эВ).

Доказана работоспособность предложенного метода. Тем самым, получен эффективный инструмент для оценки энергий ионных состояний сложных молекулярных систем, включающих атомы переходных металлов.

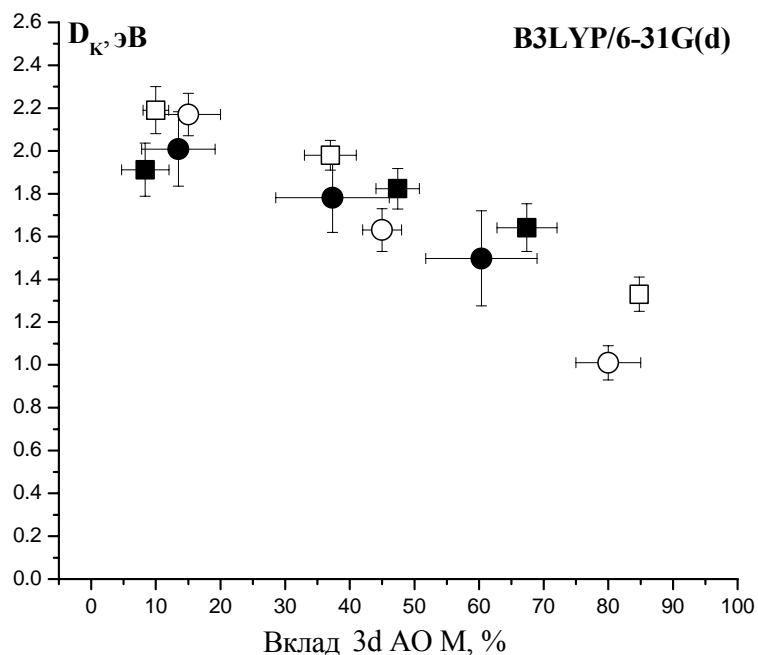


Рис. 14. Зависимость усредненных дефектов Купманса, рассчитанных методом B3LYP/6-31G(d), от вклада 3d АО переходного металла в соответствующую МО. ● – данные для железотрикарбонильных комплексов, ○ – данные для сопряженных ферроценов, ■ – данные для хромтрикарбонильных комплексов, □ – данные для бисареновых комплексов хрома.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана методика получения молекулярных фотоэлектронных спектров труднолетучих и термонестабильных соединений, включающая модифицированную систему прямого ввода пробы и усовершенствованные системы сбора, обработки и представления фотоэлектронных данных.
2. Впервые получены и проанализированы HeI-фотоэлектронные спектры свыше 60 металлоорганических  $\pi$ -комплексов 4-классов, основу которых составляют изоэлектронные соединения - бисбензолхром ( $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ )Cr( $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ ), бензол-хромтрикарбонил ( $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ )Cr(CO)<sub>3</sub>, ферроцен ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Fe( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) и циклобутadiен-железотрикарбонил ( $\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4$ )Fe(CO)<sub>3</sub>.
3. Методами теории функционала плотности в приближениях B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G(d) проведены квантово-химические расчеты электронной структуры всех изученных экспериментально  $\eta^6$ -бисареновых  $\pi$ -комплексов хрома,  $\eta^6$ -хромтрикарбонильных  $\pi$ -комплексов,  $\eta^5$ -ферроценов и  $\eta^4$ -железотрикарбонильных  $\pi$ -комплексов.
4. На основе детального анализа всей совокупности полученных экспериментальных и расчетных данных установлена последовательность и природа электронных состояний молекулярных ионов исследованных  $\pi$ -комплексов хрома и железа. Проведена оценка относительных теоретических и экспериментальных сечений фотоионизации валентных орбиталей.
5. Установлен эффект аддитивного влияния функциональных заместителей в бензольных кольцах на энергию основного и первого возбужденного ионного состояния бисареновых  $\pi$ -комплексов. Показана применимость электростатической модели, связывающей обнаруженный эффект с аддитивным влиянием на 3d-оболочки центрального атома хрома внутримолекулярных электростатических потенциалов, генерируемых зарядами на атомах замещенных бензолов.

6. Установлено существование эффекта аномально сильной (до 1.4 эВ) стабилизации  $\pi$ -электронных состояний ионов ароматических молекул в хромтрикарбонильных комплексах, обусловленной совместным действием отрицательного индуктивного эффекта со стороны  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы и обменного взаимодействия. С использованием модели конкуренции спин-орбитального и обменного взаимодействий показано, что координация на  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группе приводит к значительному ослаблению  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между  $\pi$ -системой координированного бензола и  $\text{pr-AO}$  галогенов по сравнению со свободными галогенбензолами.

7. Обнаружен и доказан эффект разделения  $\pi$ -системы полициклических ароматических молекул в хромтрикарбонильных комплексах на две электронно изолированные и невзаимодействующие  $\pi$ -электронные системы координированного и некоординированного фрагментов, сопровождающийся нарушением планарности полициклических ароматических молекул при взаимодействии с  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группой.

8. Показано существование сильного  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между  $\pi$ -системой циклопентадиенильного кольца ферроцена и  $\pi$ -электронными системами заместителей (винила, фенила и стирила). Установлено, что введение  $\text{CO}$ -группы между  $\pi$ -системами циклопентадиенильного кольца и  $\pi$ -заместителей эффективно блокирует  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие и приводит к независимости  $\pi$ -систем ферроцена и заместителей.

9. Доказано предположение о возможности расчета вертикальных потенциалов ионизации в соответствии с уравнением  $\text{PI}_i = -\epsilon_i + D_K$ , в котором  $\epsilon_i$  - одноэлектронные энергии КШ,  $D_K$  - дефект Купманса, играющий роль энергетической поправки. Для методов B3LYP/6-31G и B3LYP/6-31G(d) установлено, что  $D_K$  не зависит от  $\epsilon_i$ , но линейно зависит от вклада атомных 3d-

орбиталей металла  $N(3dM)$  в молекулярную орбиталь с энергией  $\varepsilon_i$  в соответствии с выражением  $D_K=2.23(\pm 0.09)-0.0116(\pm 0.0018)*N(3dM)$  эВ.

#### СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

##### **Основные положения диссертации отражены в следующих публикациях:**

По теме диссертационной работы опубликовано 41 печатная работа, в том числе 19 работ в регулярных российских и международных научных журналах.

##### **Статьи в журналах по списку ВАК**

Основные результаты работы опубликованы в 24 публикациях из 102 работ автора по тематике близкой к теме диссертации. Они представлены также в 14 тезисах докладов на российских и международных конференциях. Результаты работы регулярно обсуждались на научных семинарах кафедры фотоники физического факультета СПбГУ. Результаты и выводы, вошедшие в диссертацию, опубликованы в перечисленных ниже работах. Из них 13 статей (Д1-Д4, Д7-Д9, Д13, Д15-17, Д22-Д23) опубликованы в изданиях, включенных в рекомендованный ВАК «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий», 4 работы (Д10-Д11, Д14, Д21) - в журналах, включенных в рекомендованный ВАК «Список зарубежных научных журналов и изданий».

##### **Список публикаций, в которых изложены основные результаты диссертации.**

D.1. М.Е. Акопян, С.А. Ермолаев, Н.В. Бодриков, Н.В. Филиппова, Ю.В. Чижов «Квантово-химическое рассмотрение и ФЭ спектры галогенфенилтиазидов. Характер внутримолекулярных электронных взаимодействий», Доклады АН СССР, **230**, 95 (1976).

D.2. Акад. А.Н. Несмеянов, В.Н. Байдин, М.М. Тимошенко, Ю.С. Некрасов, И.И. Крицкая, Ю.В. Чижов « $\sigma$ - $\pi$  –сопряжение в аллилртутных системах: данные фотоэлектронных спектров», Доклады АН СССР, **251**, 1172 (1980).

D.3. Акад. А.Н. Несмеянов, В.Н. Байдин, М.М. Тимошенко, Ю.С. Некрасов, И.И. Крицкая, Ю.В. Чижов «He1-фотоэлектронное исследование

функционально замещенных производных камфена», Доклады АН СССР, **256**, 121 (1981).

D.4. М.М. Тимошенко, И.В. Коркошко, В.И. Клейменов, В.В. Рыльков, Н.Е. Петраченко, М.Е. Акопян, Ю.В. Чижов «Потенциалы ионизации родаминовых красителей», Доклады АН СССР, **260**, 138 (1981).

D.5. В.Н. Байдин, И.И. Крицкая, М.М. Тимошенко, Ю.А. Устынчук, Ю.В. Чижов «Фотоэлектронные спектры и строение органических производных ртути», Успехи фотоники, Ленинград, сборник ЛГУ №8, 8, 1983.

D.6. Yu.V.Chizhov, V.I.Kleimenov, I.I.Kritskaya, M.M.Timoshenko, G.P.Zolnikova, «The UV photoelectron spectroscopy study of the fragment coordination of aromatic ligands: irontricarbonyl  $\pi$ -complexes», Proc. European Workshop on UV Molecular Photoelectron Spectroscopy, P.110-111, Rimini, Italy, 1983.

D.7. Н.Е. Петраченко, М.Е. Акопян, В.И. Клейменов, М.В. Клейменов, И.В. Коркошко, М.М. Тимошенко, Ю.В. Чижов «Фотоэлектронный спектрометр для исследования труднолетучих соединений», Вестник ЛГУ, №22, вып.4, стр. 1983.

D.8. М.М. Тимошенко, Г.С. Медынский, В.Н. Байдин, М.Е. Акопян, Н.И. Васюкова, Ю.С. Некрасов, Ю.В. Чижов «Электронная структура производных бензолхромтрикарбонила: нарушение сопряжения между  $\pi$ -ароматической системой и заместителем координированного лиганда», Известия АН СССР, сер. хим., №6, 1425 (1985).

D.9. М.М. Тимошенко, В.И. Клейменов, Ю.А. Борисов, Г.П. Зольникова, Д.Н. Кравцов, И.И. Крицкая, Ю.В. Чижов «Исследование методом фотоэлектронной спектроскопии механизма фрагментной координации ароматических молекул с переходными металлами: железотрикарбонильные комплексы», Ж. структурной химии, **27**, 69 (1986).

D.10. L.P. Yur'eva, S.M. Peregudova, D.N. Kravtsov, A.Y. Vasiliev, Y.S. Nekrasov, N.L. Asfandiarov, M.M. Timoshenko, Y.V. Chizhov «The study of redox reactions of bisarenechromium complexes by rotating disk electrode technique. IV. Electrochemical oxidation and ionization potentials of bisarenechromium complexes», J. Organomet. Chem., **336**, 371 (1987).



D.11. M.M. Timoshenko, L.P. Yur'eva, N.N. Zaitseva, I.A. Uraletz, D.N. Kravtsov, N.L. Asfandiarov, Y.V. Chizhov «Electronic structure of bis-arene-chromium complexes», *J. Organomet. Chem.*, **361**, 79 (1989).

D.12. В.Н. Байдин, М.М. Тимошенко, Ю.В. Чижов «Оптимизация режимов работы рентгеновского спектрометра ЭС 2402», Методическое пособие, Ленинград, изд-во ЛГУ, 1990.

D.13. Н.В. Гербелэу, К.И. Индричан, С.П. Палий, В.Б. Арион, М.М. Тимошенко, Ю.В. Чижов «Масс-спектрометрия и фотоэлектронная спектроскопия координационных соединений никеля(II) с тетрадентатными лигандами», *Ж. органической химии*, **31**, 77 (1990).

D.14. A. Rosa, D. Riccardi, F. Lelj, Y.V. Chizhov «Porphyrin-like macrocyclic complexes: a spectroscopic and theoretical study of dibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraaza[14]annulen-nickel(II)», *Chem. Phys.*, **161**, 127 (1992).

D.15. Б.В. Бардин, В.А. Белов, Н.В. Мамро, И.Р. Николаев, Ю.В., Чижов «Автоматизированная система управления и регистрации многофункционального электронного спектрометра и прикладное программное обеспечение для обработки сложных электронных спектров», *Приборы и Техника Эксперимента*, №2, 68 (1999).

D.16. Б.В. Бардин, В.Д. Белов, Л.В. Новиков, Ю.В. Чижов «Использование оптимального фильтра Винера для деконволюции электронных спектров», *Научное приборостроение*, **9**, 53 (1999).

D.17. В.Д. Белов, Н.В. Мамро, М.И. Явор, Ю.В. Чижов «Энергоанализатор для фотоэлектронной спектроскопии на источниках синхротронного излучения», *Научное приборостроение*, **10**, 41 (2000).

D.18. N.E. Ovtchinnikova, O.A. Loza, I.V. Shakleina, V.D. Belov, Yu.V. Chizhov «Theoretical and experimental studies of transition-metal  $\pi$ -complexes: Ab initio and PM3(tm) calculations and photoelectron spectroscopy» «MODELING COMPLEX SYSTEMS: Sixth Granada Lectures on Computational Physics», *AIP Conference Proceedings*, vol. **574**, p. 288-289, 2001.

D.19. O.A. Loza, I.V. Shakleina, Y.V. Chizhov «On the problem of the physical interpretation of the Kohn-Sham orbital energies», *Book of Abstracts of NATO Advanced Study Institute on Metal-Ligand interactions in molecular-, nano-, micro-*

and macro-systems, p.33-34, Cetraro, Italy, 2002.

D.20. Y.V. Chizhov, O.A. Loza, I.V. Shakleina “The diferrocenyl cumulene molecular wires: Density Functional Theory study” Proc.of the 2-nd Int.Symp. “Nano-Giga Challenges in Microelectronics Research”, Moscow, Russia, p. 97-98, 2002.

D.21. B. Bildstein, O. Loza, Yu.V. Chizhov «Alpha,omega-Diferrocenyl cumulene molecular wires studied by density functional theory», *Organometallics*, **23**, 1825 (2004).

D.22. И.В. Крауклис, Ю.В. Чижов «Фотоэлектронная спектроскопия молекулярных систем и квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности: пи-комплексы железа L-Fe(CO)<sub>3</sub>», *Оптика и спектроскопия*, **96**, 55 (2004).

D.23. И.В. Крауклис, Ю.В. Чижов «Фотоэлектронная спектроскопия и расчеты методом функционала плотности железотрикарбонильных комплексов винилнафталинов», *Оптика и спектроскопия*, **98**, 379 (2005).

D24. И.В. Крауклис, В.Г. Маслов, Ю.В. Чижов, «Стационарная и нестационарная теория функционала плотности в применении к задачам прикладной нанофотоники», учебно-методическое пособие, изд. «Соло», с.3-219, Санкт-Петербург, 2007.

**Работы**, опубликованные в иных изданиях:

1. Timoshenko M.M., Kritskaya I.I., Zol'nikova G.P., Chizhov Yu.V. «HeI-photoelectron spectroscopy of some ( $\eta^4$ -Arene)Fe(CO)<sub>3</sub> and ( $\eta^6$ -Arene)Cr(CO)<sub>3</sub>  $\pi$ -complexes» Proc. of the 5-th Seminar on Electron Spectroscopy of Soc. Countries, p.147. Dresden, GDR, 1984.

2. Тимошенко М.М., Клейменов В.И., Чижов Ю.В. «Электронное строение  $\eta^2$ -,  $\eta^3$ -,  $\eta^4$ - и  $\eta^6$ -  $\pi$ -комплексов карбониллов переходных металлов по данным фотоэлектронной спектроскопии» Тезисы докл. 3-ей Всес. конф. по металлоорганической химии. Ч.II. С.73. Уфа, 1985.

3. Тимошенко М.М., Чижов Ю.В. «Исследование методом УФ фотоэлектронной спектроскопии фрагментной координации о-хинодиметана и циклооктатетраена с переходными металлами» Тезисы докл. 6-ой Европейской

конф. по металлоорганической химии. С.174. Рига, 1985.

4. Timoshenko M.M., Akopyan M.E., Vasyukova N.I., Nekrasov Yu.S., Chizhov Yu.V. «Photoelectron spectroscopy study of chromiumtricarbonyl complexes of benzene derivatives. Interruption of conjugation between  $\pi$ -system and the substituents» Abstr. XII International Conf. on Organometallic Chemistry, P.435. Vienna, Austria, 1985.

5. Байдин В.Н., Тимошенко М.М., Трифонова О.И., Устынюк Н.А., Устынюк Ю.А., Чижов Ю.В. «He1-фотоэлектронные спектры хромтрикарбонильных комплексов некоторых полициклических углеводородов» Тез. докл. IV Всесоюзной конф. по металлоорганической химии, Ч.111. С.119. Казань, 1988.

6. Timoshenko M.M., Baidin V.N., Chizhov Yu.V. «Photoelectron spectroscopy of some tricarbonyl chromium complexes» Abstracts of VIII FEChem Conference on Organometallic Chemistry. P.174. Veszprem, Hungary, 1989.

7. Timoshenko M.M., Baidin V.N., Toma S., Chizhov Yu.V. «UV photoelectron spectroscopy study of monosubstituted ferrocenes» Abstracts of IX FEChem Conference on Organometallic Chemistry, p.144, Heidelberg, Germany, 1991.

8. Loza O.A., Belov V.D., Chizhov Yu.V. «Conformational analysis of vinyl- and phenylferrocenes by photoelectron spectroscopy and ab initio calculations» Proc. XIV<sup>th</sup> FEChem Conference on Organometallic Chemistry, p. 122. Gdansk, Poland, 2001.

9. Ovchinnikova N.E., Chizhov Yu.V. «Ab initio calculations and UV molecular photoelectron spectra of benzene-, indene- and naphthalene tricarbonylchromium» Proc. XIV<sup>th</sup> FEChem Conf. on Organometallic Chemistry, p 128. Gdansk, Poland, 2001.

10. Shakleina I.V., Chizhov Yu.V. «Ab initio calculations and UV molecular photoelectron spectra of  $\alpha$ -methylstyrene-, orthoquinodimethane- and cyclooctatetraene- tricarbonyliron» XIV<sup>th</sup> FEChem Conf. on Organometallic Chemistry. Book of Abstracts. P 121. Gdansk, Poland, 2001.

11. Loza O.A., Shakleina I.V., Chizhov Yu.V. «On the problem of the physical interpretation of the Kohn-Sham orbital energies» V-th Session of the V.A. Fock School on Quantum and Comput. Chemistry. Book of Abstracts. P.58. Novgorod the

Great, Russia, 2002.

12. Ovchinnikova N.E., Belov V.D., Chizhov Yu.V. «UV molecular photoelectron spectra and *ab initio* calculations of ( $\eta^6$ -halobenzene) tricarbonylchromium complexes» Proc. of the “XX Int. Conf. on Organometallic Chemistry”, p.337, Corfu, Greece, 2002.

13. Bildstein B., Loza O.A., Chizhov Yu.V. «DFT study of mixed-valence compounds:  $\alpha,\omega$ -diferrocenyl cumulene molecular wires» 7-th Session of the V.A. Fock School on Quantum and Comput. Chemistry. Book of Abstracts. P.825. Novgorod the Great, Russia, 2003.

14. Krauklis I.V., Chizhov Yu.V. «Kohn-Sham energies and vertical ionization potentials: DFT study of irontricarbonyl complexes» 7-th Session of the V.A. Fock School on Quantum and Comput. Chemistry. Book of Abstracts. P.827. Novgorod the Great, Russia, 2003.