

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук

на правах рукописи



Айсин

Ринат Равильевич

СТРОЕНИЕ НЕКЛАССИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ 4 И 14 ГРУПП ПО ДАННЫМ
КОМПЛЕМЕНТАРНОГО ПОДХОДА ОПТИЧЕСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Лаборатории молекулярной спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Научный консультант:

Букалов Сергей Сергеевич

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории молекулярной спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Официальные оппоненты:

Анаников Валентин Павлович

доктор химических наук, академик РАН, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

Нечаев Михаил Сергеевич

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Кетков Сергей Юлиевич

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита диссертации состоится 16 декабря 2021 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан __ сентября 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.161.01 при ИНЭОС РАН



Ольшешская В. А.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Одним из направлений современной фундаментальной химии является синтез и изучение элементо- и металлоорганических соединений, в которых центральный атом металла имеет нестандартную валентность и/или координационное окружение. Зачастую такие молекулы дополнительно стабилизированы за счет эффекта сопряжения или ароматичности, изучение которых представляет самостоятельный интерес. В частности, ароматичность как одна из ключевых концепций в химии, является очень многогранным по проявлениям свойством молекулы, возникающее вследствие циклической делокализации, которое трудно однозначно экспериментально измерить и сравнить. Поэтому необходимо применять как можно большее количество критериев. Это особенно важно в отношении металлоорганических ароматических систем, поскольку атом металла, обладающий большей поляризуемостью и дополнительными электронными возможностями, такими как свободные орбитали и неподеленные электронные пары, может участвовать в сопряжении как с кратными, так и с ординарными связями. С учетом этих факторов необходимо проверить, уточнить и при необходимости модифицировать существующие критерии ароматичности, разработанные изначально для углеводородов.

Современная оптическая спектроскопия в сочетании с анализом результатов с помощью расчётных *ab initio* и DFT методов квантовой химии является мощным методом исследования строения молекул. Такой комплементарный подход позволяет успешно решать множество задач фундаментальной и прикладной науки. Во-первых, можно устанавливать строение и координационные свойства полиненасыщенных лигандов в составе металлокомплексов, при этом могут быть исследованы как твердые рентгеноаморфные вещества, так и их растворы. Во-вторых, изучать равновесия и процессы ассоциации и диссоциации, дополнительных межмолекулярных взаимодействий в конденсированном агрегатном состоянии. В-третьих, сравнительный анализ данных позволяет делать выводы о таких важных свойствах электронного строения как тип взаимодействия, донорно/акцепторные эффекты заместителей, вклады резонансных структур и наличие сопряжения или ароматичности. Число экспериментальных критериев ароматичности невелико, поэтому спектроскопия комбинационного рассеяния как метод чувствительный к любому виду сопряжения занимает главенствующую позицию. Не стоит забывать, что в ряде случаев данные электронной, колебательной спектроскопии или квантовой химии обладают самостоятельным интересом, в том числе методологическим.

Цель работы состоит в исследовании явления ароматичности и сопряжения для широкого круга металлоорганических соединений 4 и 14 групп с применением широко набора современных экспериментальных и теоретических методов. Представляет интерес изучить электронное строение N-гетероциклических тяжелых аналогов карбена (тетриленов) 6 типов, а также соединений, содержащих элемент 14 группы в новом валентном состоянии (пирамиданы, аллилтетрилены, соединения с кратными E=E связями), металациклопропенов 4 и 14 групп, 5-ти и 7-ми членных металациклокумуленов и металларадиаленов металлоценов 4 группы. Необходимо выявить применимость, возможности и ограничения критериев ароматичности при их использовании для металациклов, а также изучить роль атома металла в сопряжении и построить ряды ароматичности в зависимости как от атома металла, так и его окружения. В качестве основного экспериментального метода использована спектроскопия КР. Теоретический блок исследований базируется на современных квантово-механических расчетных методах: изомеризационная энергия стабилизации (ISE), независимый от ядра химический сдвиг

(NICS), анизотропия плотности наведенных токов (ACID), координатно-инвариантные магнитно-наведенные токи (GIMIC) и электронная плотность делокализованных связей (EDDB).

Научная новизна и практическая значимость. Методами квантовой химии и колебательной спектроскопии впервые изучены электронное строение и ароматичность металлоорганических соединений 4 и 14 групп, построены ряды изменения степени ароматичности для тяжелых аналогов карбена 14 группы типа Ардуэнго, их бенз- и пиридо-аннелированных производных, и амидофенолятов, пирамиданов, η^3 -аллилтетриленов, дисилена и дигермена нового типа, сила- и гермациклопропенов, а также металациклопропеновых, 5- и 7-членных металациклокумуленовых, металациклопентадиеновых и трициклических металла[4]радиаленовых комплексов металлоценов 4-й группы. Были разработаны подходы оценки чистого эффекта ароматичности в металациклах на основе экспериментальных методов (УФ-вид. и КР), усовершенствован и модифицирован ряд расчетных индексов ароматичности (ISE, NICS, GIMIC, EDDB). Сформулированы критерии, по которым можно отличать ароматические металлоорганические системы от просто сопряженных. Обнаружен новый тип ароматичности за счет сопряжения многоцентровых связей металл-углерод. Управление степенью ароматичности и сопряжения за счет внедрения нужного атома металла в молекулах аналогов карбена и металлоценовых комплексах способствует тонкой настройке молекулярных нано LC-генераторов, а также каталитических свойств, которыми обладают многие из изученных молекул.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Предложенный комплекс критериев ароматичности позволяет выявить дополнительные электронные и геометрические эффекты, влияющие на точность определения степени ароматичности.

2. Современные критерии ароматичности EDDB и GIMIC обладают наибольшей универсальностью и надежностью интерпретации результатов для металлоорганических молекул. Топология распределения магнитных токов и анализ форм и заселенностей естественных орбиталей делокализованных связей позволяют определить топологию ароматичности. Традиционные методы ISE и NICS работают для π -сопряженных систем (N-гетероциклические тетрилены), метод ACID не работает для циклов, содержащих элемент 14 группы.

3. Ароматические соединения 14 группы демонстрируют тенденцию усиления эффекта ароматичности вниз по группе от Si к Pb. При агрегации тетриленов за счет образования E←N координационных связей происходит ослабление эффекта ароматичности или ее полное исчезновение.

4. Пирамиданы, η^3 -аллилтетрилены и 5-членные циклокумулены обладают ароматичностью за счет сопряжения координационных металл-углерод связей, при этом работает традиционное правило ароматичности "4n+2" или "4n".

5. Параметры магнитных критериев существенно зависят от размера цикла, поэтому ряды по степени изменения ароматичности, построенные на их основе, могут быть искажены. Сравнение ароматичности циклов по магнитным критериями надежно при условии одинакового их размера.

Личный вклад автора. Экспериментальная работа, связанная с регистрацией спектров и квантово-химические расчеты, приведенные в диссертации, выполнены лично автором. Выбор темы, постановка задач и целей исследования, обсуждение и обобщение всех полученных результатов, формулирование научных положений и выводов, которые

выносятся на защиту, принадлежат лично автору настоящей работы. Спектры КР тетриленов типа Ардуэнго и их бензаннелированных аналогов, пирамиданов, дисилена и дигермена получены совместно с С. С. Букаловым (ИНЭОС РАН). Спектры УФ-вид. амидофенолятов и пиридо-аннелированных тетриленов получены совместно с А. В. Лаловым (ИОХ РАН). Образцы исследованных соединений предоставлены В. В. Бурлаковым, В. С. Богдановым, М. В. Андреевым (ИНЭОС РАН), А. В. Забулой, Р. Вестом (Висконсин, США), Х. Рёски, М. Дриессом (Берлин, Германия), М. Г. Чегеревым, К. В. Арсеньевой, А. В. Пискуновым (ИМХ РАН), которым автор выражает благодарность.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены автором на Международных конференциях: "International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry" (2008, Н.Новгород), 7th International Symposium on Silicon Chemistry (2014, Берлин), "Modern Trends in Organometallic Chemistry and Catalysis" Dedicated to the 90th Anniversary of the Academician M. E. Vol'pin (2014, Москва), "Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges." (2015, Н. Новгород), "Topical Problems of Modern Chemistry" (2019, Н. Новгород), на всероссийских конференциях "Комбинационное рассеяние – 85 лет исследований" (2013, Красноярск), "ИНЭОС-60. Химия Элементоорганических соединений и полимеров" (2014, Москва), "Кластер конференций по органической химии" (2016, С.-Петербург), на конкурсе научных работ ИНЭОС OPEN CUP (2018, Москва) и «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (2020, Казань).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 21 научных статьях в международных журналах и российских переводных изданиях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, заключения, выводов, методологической части, списка цитируемой литературы (473 ссылки). Материал диссертации изложен на 330 страницах и включает 106 таблиц, 37 схем и 145 рисунков.

Основное содержание работы

1. Ароматические и сопряженные соединения элементов 14 группы

N-гетероциклические карбены и их тяжелые аналоги (тетрилены) (Рис. 1) представляют собой важный класс двухвалентных соединений 14-й группы, интерес к которым не утихает на протяжении последних 20 лет. Результаты пионерских работ Ардуэнго по синтезу карбена **1C** были подхвачены группой Веста, Денка, Гудата и Пискунова, в результате был синтезирован ряд стабильных тетриленов **1Si**, **1Ge** и **1Sn**. Хорошо известно, что бензаннелирование приводит к дополнительному повышению термической стабильности, так тетрилены ряда **2** известны даже в случае $E = Pb$, а для гермилена **2Ge** и станнилена **2Sn** не требуется кинетическая стабилизация объемными заместителями. Бензаннелированные тетрилены ряда амидофенолятов **3Ge**, **3Sn** и **3Pb** для обеспечения их кинетической стабильности требуют дополнительного стерического экранирования. Несмотря на предсказание дестабилизирующего действия пиридо-аннелирования по сравнению с бензаннелированием, тетрилены **4** и **5** оказались термически устойчивыми.

Стабильность **1–5** вызвана двумя факторами: акцепторным эффектом атомов O или N и эффектом π -делокализации электронов, т.е. ароматичностью. Действительно, в системе сопряжения участвует 6 (для **1**) или 10 (для **2–5**) π -электронов, что соответствует правилу Хюккеля $4n+2$. Представляло интерес изучить на современном уровне эффект ароматичности в **1–5** в зависимости от природы двухвалентного атома E и сравнить системы между собой.

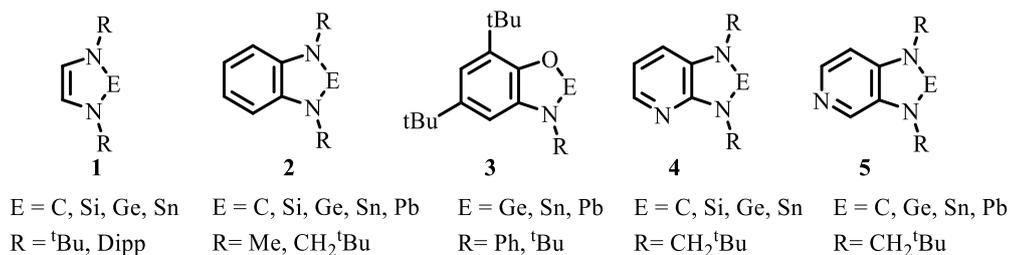


Рисунок 1. Изученные N-гетероциклические тетриланы **1–5**.

Среди большого количества критериев ароматичности, описанных в литературном обзоре диссертации, были выбраны и применены критерии из различных групп, а именно изомеризационная энергия стабилизации (ISE), оптическая спектроскопия (единственный экспериментальный метод), магнитные критерии, независимый от ядра химический сдвиг (NICS), анизотропия плотности наведенных токов (ACID), координатно-независимые магнитно-наведенные токи (GIMIC), а также электронная плотность делокализованных связей (EDDB). Значения большинства использованных критериев часто бывают искажены эффектами объемных заместителей, поэтому результаты расчетов приведены, в основном, для H- или Me-замещенных модельных молекул.

1.1. Пятичленные тетриланы $(HCNR)_2E$, где $E = C, Si, Ge, Sn$ типа Ардуэнго (1)

Известные ранее спектральные данные (УФ-вид. и КР) для **1C**, **1Si** и **1Ge** были дополнены аналогичными данными для станнилена с 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ заместителями (**1Sn**). Критерий оптической спектроскопии основан на том, что π -сопряжение приводит к батохромного сдвигу полос поглощения, понижению частоты колебания и многократному росту интенсивности линий КР симметричных колебаний только тех групп, которые участвуют в сопряжении. Для ряда **1** использованы три независимых параметра: положение полосы λ_{max} π - π^* перехода, частота колебания двойной C=C связи и интенсивность соответствующей линии КР ($I_{C=C}$). Для надежного применения этих критериев на основе расчета частот и форм нормальных колебаний (NCA) было показано, что колебание $\nu_{C=C}$ в **1** можно считать характеристическим и атом E не принимает в нем участия. КР спектры в области 1400-1600 cm^{-1} растворов **1** в *цикло*-C₆D₁₂ сопоставлены на Рис. 2, интенсивности нормированы по линии деформационного колебания CH₃-группы ($\delta_{CH_3}^{as} \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$), которая не участвует в сопряжении.

Интенсивность линии $\nu_{C=C}$ в спектрах КР (1529–1574 cm^{-1}) на Рис. 2а постепенно возрастает в ряду C < Si < Ge < Sn (ряд **A**). При этом частота колебания $\nu_{C=C}$ меняется в другой последовательности Si < C < Ge < Sn (ряд **B**). Согласно теории П.П. Шорыгина, предрезонансное усиление в КР спектрах связано с электронными спектрами поглощения, представленными для **1** на Рис. 2б. Результаты TD-DFT расчетов на уровне PBE0/6-311+G(d,p), cc-pVTZ-pp (для Sn) показали, что самая длинноволновая полоса в случае тяжелых **1Si**, **1Ge** и **1Sn** относится к π - π^* переходу. Для карбена **1C** π - π^* переход имеет значение λ_{max} 214 нм. Как видно из Рис 2б. при переходе вниз по группе наблюдается батохромный сдвиг λ_{max} , что совпадает с рядом **A** роста интенсивности КР.

Индекс NICS(R) (R – расстояние над центром цикла в Å) является самым популярным критерием ароматичности, но несмотря на свою простоту, не всегда однозначно позволяет отличить ароматические системы от неароматических, поскольку значения NICS(R) могут быть искажены, что особенно важно в случае металл-содержащих циклов. Наряду с тем, что одиночные значения NICS(1), NICS(2) и NICS(1)_{zz} для **1C**, **1Si** и **1Ge** были известны ранее, была протестирована совокупность методик NICS-scan и NICS_{in-out} (Рис. 3). Первая

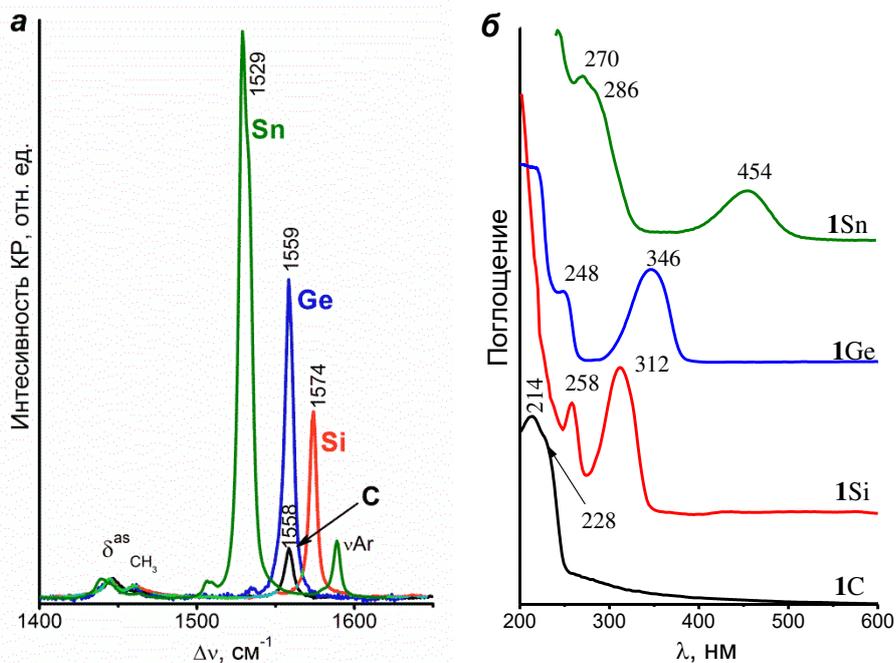


Рисунок 2. Фрагмент спектров КР (а) соединений $(\text{HCNR})_2\text{E}$ (**1**) в растворе *цикло*- C_6D_{12} в области колебания $\nu\text{C}=\text{C}$; УФ-вид. спектры (б) для твердых **1**.

заключается в построении зависимости компонент NICS (изотропное, in-plane и out-of-plane) от расстояния над центром цикла; вторая – в корреляции компонент $\text{NICS}_{\text{in-plane}}$ и $\text{NICS}_{\text{out-of-plane}}$ (кривая $\text{NICS}_{\text{in-out}}$). Для сравнения систем на количественном уровне использованы значение минимума кривой $\text{NICS}_{\text{out-of-plane}}$ и так называемое значение FiPC-NICS, являющиеся значением NICS, в котором плоскостная компонента $\text{NICS}_{\text{in-plane}}$ равна нулю.

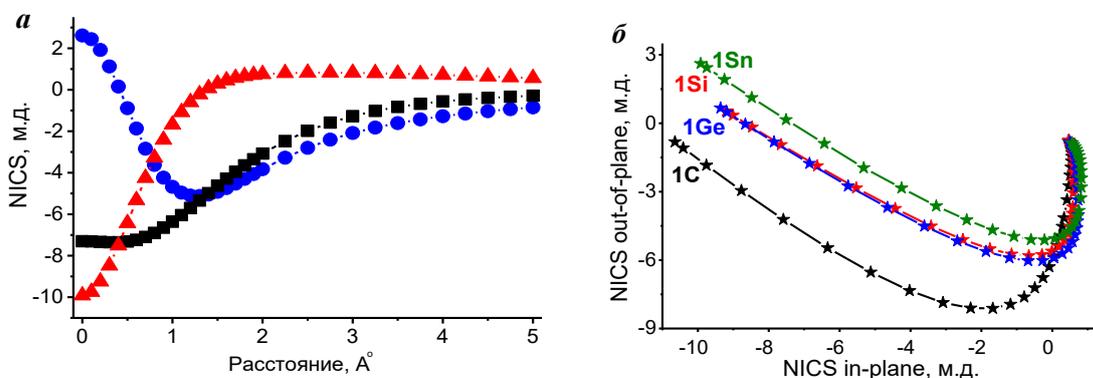


Рисунок 3. Кривые NICS-scan для **1Sn** (а) и кривые $\text{NICS}_{\text{in-out}}$ для **1** (б); ■ – изотропный NICS, ▲ - $\text{NICS}_{\text{in-plane}}$, ● – $\text{NICS}_{\text{out-of-plane}}$.

Таблица 1. Значения параметров NICS-scan, ISE, IRCS и EDDB для тетриленов $(\text{HCNR})_2\text{E}$ (**1**)

Молекула	минимум $\text{NICS}_{\text{out-of-plane}}$, М.Д.	“FiPC-NICS”, М.Д.	ISE, ккал/моль	IRCS, пА/Т	π -EDDB, \bar{e}
1C	-8.1 ($r=1.0 \text{ \AA}$)	-5.9	-16.6	10.4	2.54
1Si	-5.8 ($r=1.1 \text{ \AA}$)	-5.6	-14.2	8.7	2.33
1Ge	-6.0 ($r=1.1 \text{ \AA}$)	-5.9	-17.2	8.9	2.67
1Sn	-5.1 ($r=1.3 \text{ \AA}$)	-5.1	-22.6	8.6	2.87
C_6H_6	-9.8 ($r=1.0 \text{ \AA}$)	-9.9	-32.2	11.9	5.33

Форма кривой $\text{NICS}_{\text{out-of-plane}}$, проходящей через минимум при расстояниях над циклом отличных от нуля, сходна с аналогичной кривой для бензола и другими простыми π -ароматическими УВ и тем самым подтверждает наличие π -ароматичности. Полученные значения NICS (Табл. 1) показывают, что степень ароматичности всего ряда **1** значительно

меньше, чем для бензола. При сравнении тетриленов **1** между собой возникает новый ряд $C > Ge > Si > Sn$ (ряд **C**), расположение кривых $NICS_{in-out}$ (Рис. 3б) дает визуальное представление этого ряда.

Аналоги карбена типа **1** содержат одну двойную связь и поэтому для них возможно вычисление изомеризационной энергии стабилизации (ISE) как наиболее надежного энергетического критерия (Схема 1).

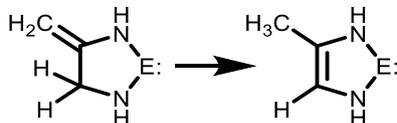


Схема 1. Схема расчета ISE для $(HCNR)_2E$ (**1**, R=H).

Рассчитанные значения ISE для **1** (R=H) на уровне PBE0/6-311+G(d,p) (cc-pVTZ-pp для Sn) оказались почти в два раза меньше, чем для бензола. При их сравнении получается ряд **B**, что совпадает с изменением частоты $\nu_{C=C}$ в экспериментальных спектрах КР.

Современными магнитными критериями является группа методов, анализирующие магнитные токи (IC), среди которых пользуются популярностью методы ACID и GIMIC. Метод ACID основан на феноменологическом наблюдении, что при наличии сопряжения значение анизотропии магнитного экранирования в окрестности сопряженного фрагмента должно возрастать. Таким образом, изоповерхность ACID должна быть замкнута по ароматическому циклу. Именно такая замкнутая поверхность ACID при стандартном изозначении 0.005 ат. ед. (желтый) наблюдается для карбена **1C** (Рис. 4) Для тяжелых тетриленов **1Si**, **1Ge** и **1Sn** изоповерхность ACID имеет неоднородность по циклу (Рис. 4). Значения анизотропии IC в области атома E в $\sim 3-5$ раз меньше, чем на атомах C и N, поэтому замкнутую поверхность ACID можно наблюдать при значительно меньших изозначениях (синий). Формально результаты ACID опровергают циклическую делокализацию в молекулах **1Si**, **1Ge** и **1Sn**, что неверно.

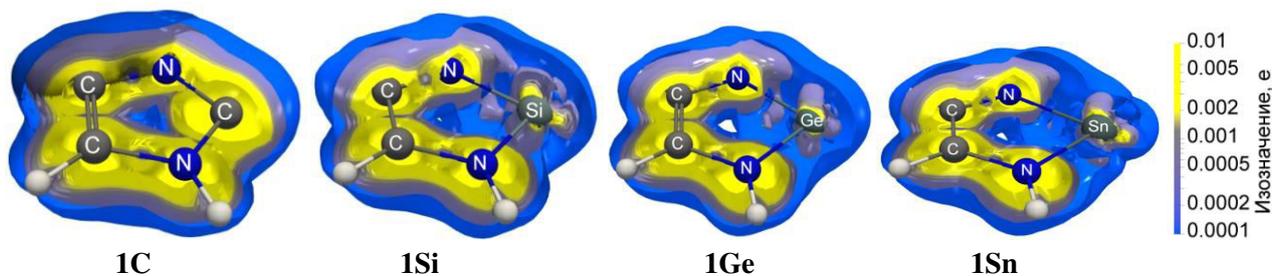


Рисунок 4. Изоповерхности функции ACID для $(HCNR)_2E$ (**1**, R=H).

В отличие от метода ACID, метод GIMIC основан на строгой теории и анализирует непосредственно распределение магнитно-наведенных токов. Для этого метода достаточно уровня теории GIAO-V3LYP/Def2-TZVP, который и был использован. Самым распространенным способом визуализации IC является построение изоповерхности модуля IC для диа- и парамагнитных вкладов по отдельности (JMod). Для всего ряда тетриленов **1** изоповерхность диамагнитных токов (синяя) при стандартном изозначении 0.03 ат. ед. расположена снаружи цикла (Рис. 5), охватывает все сопряженные связи и атомы, а также доминирует над поверхностью парамагнитных токов (оранжевый), расположенной внутри цикла. Такая картина JMod характеризует тетрилены **1** как ароматические с участием атома E^{II}.

Проведена количественная оценка силы результирующего кольцевого тока (значение IRCS, Табл. 1). В принципе, кольцевой ток моноциклической молекулы не зависит от выбора связи, относительно которой строится сетка интегрирования. На практике значения IC по

циклу немного отличаются, полученные значения для каждой связи отличаются не более чем на 0.2 нА/Т. Это позволяет сделать важный вывод, что присутствие тяжелого атома не вызывает критически больших ошибок.

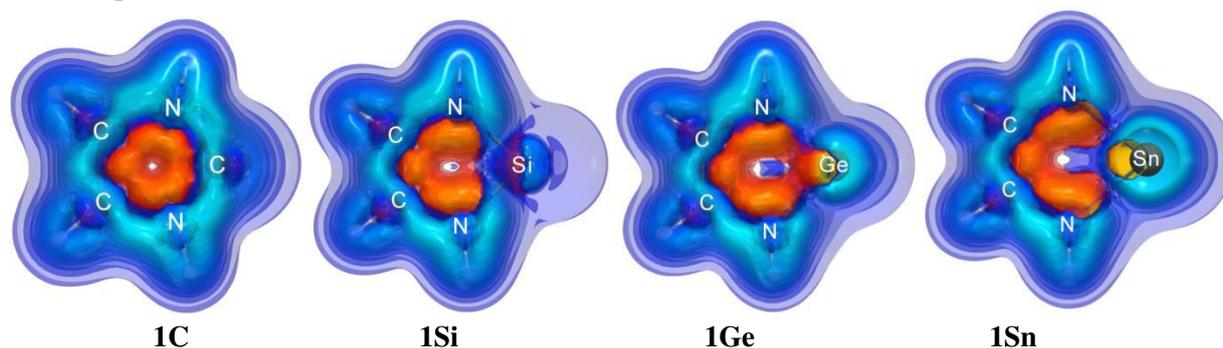


Рисунок 5. Изоповерхность модуля IC (JMod) для (HCNR)₂E (**1**, R=H); синий – диатропные IC, оранжевый – паратропные IC.

Наибольшее значение силы IC наблюдается для карбена **1C** (10.5 нА/Т). Замещение атома C^{II} в кольце на более тяжелый атом E^{II} приводит к уменьшению кольцевого тока, который имеет самое низкое значение в случае силилена **1Si** (8.6 нА/Т). Хорошо известно, что чем сильнее магнитно-индуцированный кольцевой ток, тем больше степень ароматичности. Так степень ароматичности по силе IC убывает в ряду C > Ge > Sn >~ Si, который совпадает с рядом C на основе индексов NICS.

Большинство электронных критериев сложно применить в гетероциклическим системам, содержащим атом металла. Современный метод "электронная плотность делокализованных связей" (EDDB) на основе теории NBO позволяет изучить любую сопряженную систему и не требует построения систем сравнения. Этот метод был применен для циклов **1** на уровне теории PBE0/Def2-TZVPP. Для ароматических молекул изоповерхность EDDB при стандартном изозначении 0.015 е (оранж.) должна быть замкнута по всему циклу, так в случае карбена **1C** изоповерхность, имеющая вид π-облака, замкнута по всем атомам цикла (Рис. 6). Для тяжелых **1Si**, **1Ge** и **1Sn** наблюдается меньшая плотность в области E–C связей, так поверхность EDDB охватывает весь цикл только при меньшем изозначении 0.005 е (пурпурный). При этом стоит заметить, что толщина поверхности становится почти равномерной по всему циклу; полость около тяжелого атома E обусловлена внутренними электронами.

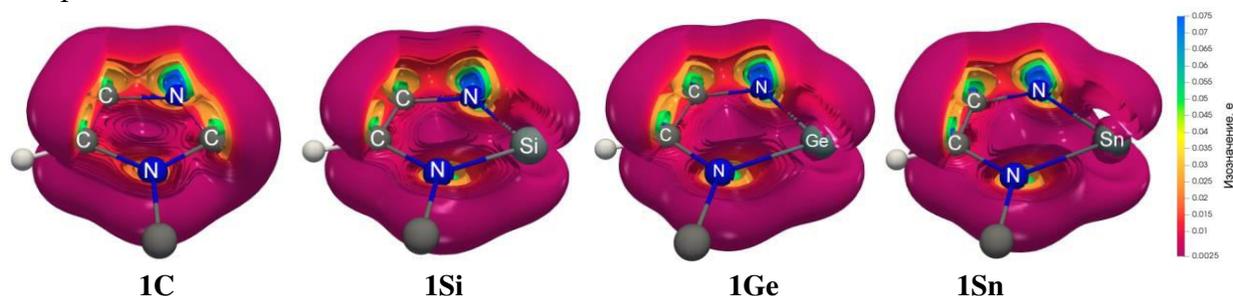


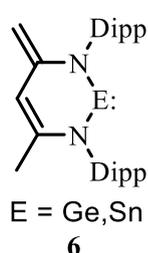
Рисунок 6. Мульти-изоповерхность EDDB(r) для (HCNR)₂E (**1**, R = ^tBu).

Были получены интегральные значения функции EDDB(r), которые показывают, сколько электронов эффективно делокализовано по всей молекуле или по выбранному фрагменту. Для тетриленов **1** значение EDDB может достигать 6 ē, т.к. именно 6 π-электронов делокализовано в системе. В таблице 1 приведены значения для π-вклада (π-EDDB_H), которые указывают на 38-47% степени делокализации и убывают в ряду Sn > Ge > C > Si (ряд **B**). Стоит отметить, что низкое значение EDDB_F для NC=CN фрагмента (0.69 – 0.80 е) указывает на ключевое участие атома E в циклической делокализации.

Сравнение полученных рядов ароматичности для 1. Все примененные критерии ароматичности, кроме ACID, подтвердили π -ароматичность в **1**. Однако, в зависимости от критерия получены три ряда изменения степени ароматичности:

КР интенсивность $\nu_{C=C}$ и λ_{max} :	$Sn > Ge > Si > C$ (A),
Частота $\nu_{C=C}$, ISE, EDDB:	$Sn > Ge \geq C > Si$ (B),
Индексы NICS, сила кольцевого IC (GIMIC):	$C > Ge \geq Si \geq Sn$ (C),

Несоответствие рядов **A**, **B** и **C** не является чем-то особенным, такое наблюдается даже для углеводородов. Ряды **A** и **B** отличаются только положением карбена **1C**, при этом ряд **B** совпадает с известными ранее экспериментальными данными, такими как хим. сдвиги протонов ($=CH$) и длины $C=C$ и $C-N$ связей. Согласно критериям NICS, ISE, и GIMIC степень ароматичности меняется не сильно, а по значениям π -EDDB все представители ряда показывают близкую степень делокализации. Критерии ISE и EDDB оценивают чистый π -эффект, тогда как на частоты колебаний и магнитные критерии влияет донорный эффект атома металла. Если из рассмотрения рядов **A** и **B** исключить карбен, то среди тяжелых АК **1Si, Ge, Sn** чистый эффект π -ароматичности усиливается вниз по группе.



Хорошей моделью сравнения для развития методологии изучения ароматичности послужили сопряженные силилен и гермилен **6**. Такие тетрилены содержат 7 π -электронов в 6-членном цикле. **6Si** проявляет в колебательных спектрах ярко выраженную *транс*-диеновую систему, участвующую в сопряжении, тогда как ароматичности не возникает. Это также подтверждено данными магнитных критериев. Ход кривых NICS-scan для **6** выглядит типичным для неароматических систем образом (Рис. 7а), в частности, кривая $NICS_{out-of-plane}$ не содержит минимума при $R \neq 0$ Å. Распределение IC в рамках метода GIMIC (Рис. 7б) показывает, что имеется набор чередующихся областей локальных токов, при этом парамагнитный и диамагнитный токи сопоставимы по величине, что приводит к очень малым значениям IRCS (< 1.2 nA/T)

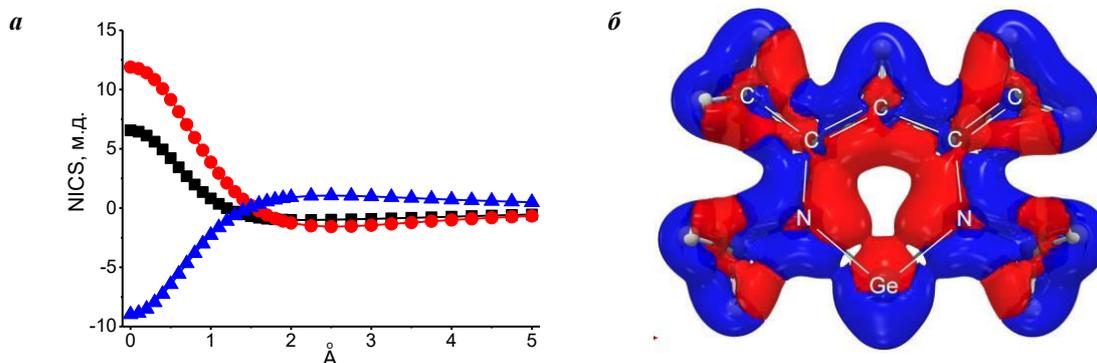


Рисунок 7. Данные методов NICS-scan (а) и GIMIC (б) для **6Ge** (R=Me).

1.2. Бензаннелированные тетрилены $C_6H_4(NR)_2E$, E= C, Si, Ge, Sn, Pb (2)

N-метилзамещенные гермилен и станилен $C_6H_4(NMe)_2E$. Бензаннелированные тетрилены **2** обладают высокой стабильностью, так известны гермилен и станилен без стерически загруженных заместителей. При этом N-метил замещенный гермилен **2Ge(Me)**, описанный как красная жидкость, является самым первым представителем среди всего семейства **1–5**. Аналогичный станилен **2Sn(Me)**, синтезированный гораздо позже, по данным PCA и ЯМР претерпевает димеризацию. Представляло интерес изучить процесс димеризации **2Sn(Me)**, для чего получены и проанализированы его КР и УФ-вид. спектры, гермилен **2Ge(Me)** охарактеризован методом PCA.

Полученные спектры КР (Рис. 8) были полностью отнесены с использованием NCA расчетов. Спектры КР для **2Ge(Me)** как кристаллического образца, так и его расплава совпадают и соответствуют мономеру. Спектр раствора **2Sn(Me)** по общему виду схож со спектром мономерного **2Ge(Me)**, но частоты некоторых колебаний немного сдвинуты. Спектры кристаллического станилена, являющегося димером, значительно усложнены. Частоты колебаний орто-замещенного кольца и Sn–N связей сдвинуты, в области ниже 200 см⁻¹ имеются новые полосы колебаний участием координационных N→Sn связей.

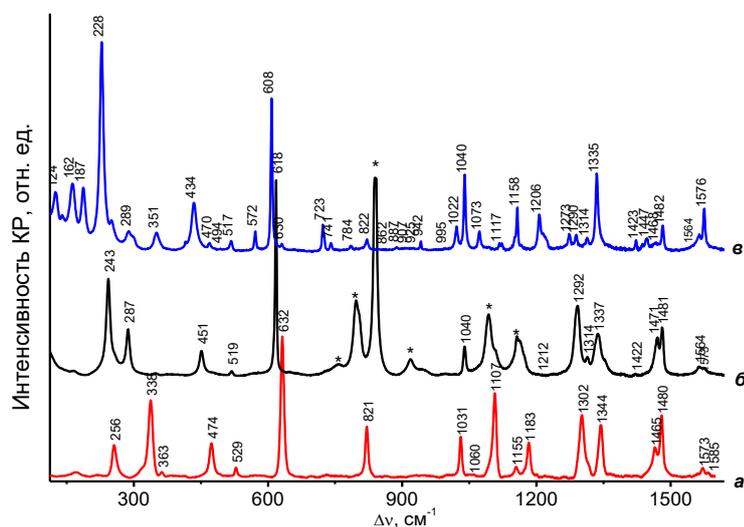


Рисунок 8. Спектры КР для C₆H₄(NMe)₂E (**2(Me)**): гермилена **2Ge(Me)** (а), раствор **2Sn(Me)** в THF-*d*₈ (б) и кристаллический **2Sn(Me)** (в). *–линии THF-*d*₈.

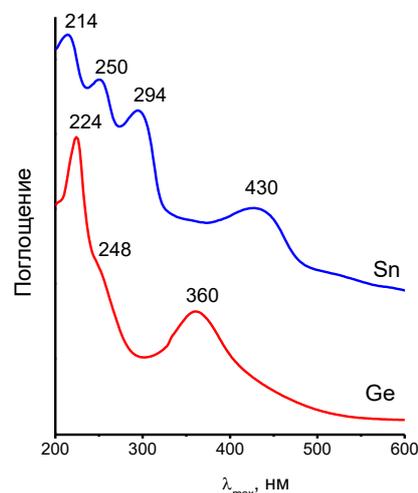


Рисунок 9. УФ-вид. спектры твердых образцов **2Ge(Me)** и **2Sn(Me)**.

Электронные спектры поглощения (Рис. 9) были зарегистрированы для твердых образцов и проинтерпретированы с помощью TD-DFT расчетов на уровне PBE0/6-311+(d,p), cc-pVTZ-pp (для Sn). В спектре **2Ge(Me)** наблюдается три максимума поглощения (360, 248 и 224 нм), тогда как в спектре **2Sn(Me)** наряду с 430, 250 и 214 нм имеется дополнительная полоса 294 нм, соответствующая переходу между ВЗМО[-1] и НСМО[+2], последняя включает орбитали координационных Sn←N связей.

Таблица 2. Рассчитанные термодинамические параметры (ккал/моль) димеризации **2Ge(Me)** и **2Sn(Me)**

E =	Функционал	ΔE	ΔH ⁰ ₂₉₈	ΔG ⁰ ₂₉₈
Ge	PBE	-5.6	-4.6	+4.6
	PBE0	+6.1	+6.7	+18.7
	M06-2X	-6.0	-5.6	+7.5
Sn	PBE	-1.7	-1.5	+12.3
	PBE0	-5.6	-5.5	+8.6
	M06-2X	-20.1	-20.2	-5.4

Были оценены ΔH⁰ и ΔG⁰ для димеризации **2Ge(Me)** и **2Sn(Me)** с использованием функционалов PBE, PBE0, M06-2x. Анализ этих данных показывает, что энергии PBE недооценивают, а M06-2x переоценивают прочность взаимодействий E←N. Результаты с использованием функционала PBE0 хорошо согласуются с экспериментальными данными (РСА, спектры КР и ЯМР), так ΔH⁰ димеризации для **2Sn(Me)** отрицательная (–5.5 ккал/моль), а ΔG⁰ – положительная (+8.6 ккал/моль), что соответствует диссоциации при растворении.

Ароматичность тетриленов типа $C_6H_4(NCH_2^iBu)_2E$ (2**)**

Критерий оптической спектроскопии λ_{max} для бициклических **2** применен по аналогии с моноциклическими **1**. Согласно результатам TD-DFT расчетов на уровне PBE0/6-311++G(d,p), cc-pVTZ-pp (для Sn, Pb), самая длинноволновая полоса поглощения карбена **2C** 277 нм оказывается другой природы ($n-\pi^*$) по сравнению с $\pi-\pi^*$ (или $\pi-p_z$) в тяжелых **2Si–Pb** (326, 362, 448 и 500 нм, Рис. 10). Полосой $\pi-\pi^*$ типа в карбене **2C** является следующая полоса с максимумом 248 нм. В ряду **2** наблюдается батохромный сдвиг $\pi-\pi^*$ вниз по группе, как и для **1**, поэтому степень ароматичности увеличивается в ряду $C > Si > Ge > Sn > Pb$ (ряд **A**). Аналогичный ряд **A** получен независимо при сравнении КР спектров (Рис. 11), полное отнесение которых дано на основе отнесения спектров для **2Ge(Me)** и **2Sn(Me)**. Для сравнения степени ароматичности использованы частота и интенсивность линии КР $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ (A_1), относящаяся к $\nu C\equiv C$ колебанию *орто*-замещенного бензольного кольца, которая в классификации Вильсона обозначается $8b$. В этом колебании не принимает участие атом E, поэтому его параметры отображают электронное строение **2**.

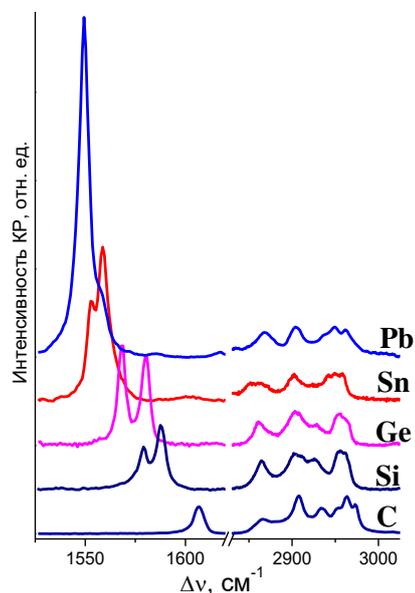
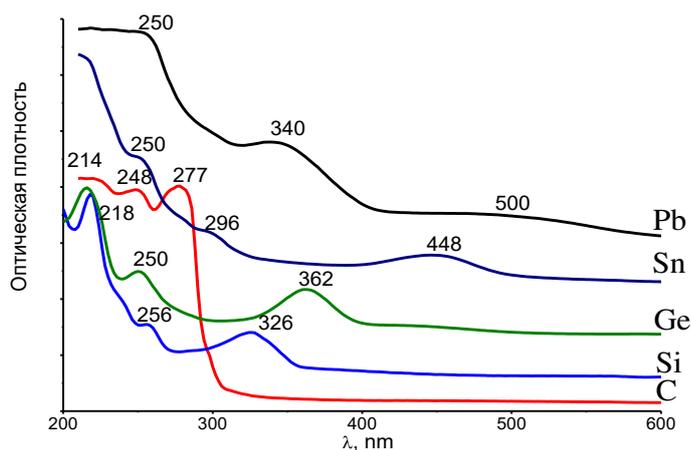


Рисунок 10. УФ-вид. спектры для твердых образцов $C_6H_4(NR)_2E$ (**2**, $R = CH_2^iBu$).

Рисунок 11. Фрагмент спектров КР для твердых образцов $C_6H_4(NR)_2E$ (**2**, $R = CH_2^iBu$).

Молекулы **2** содержат два цикла, методики NICS применены для каждого цикла по отдельности. Данные, полученные для бензольного шестичленного фрагмента **2**, являются тривиальными и типичны для любых замещенных бензолов. Сравнение результатов NICS наиболее интересно для 5-членного карбенового цикла (Рис. 12 и Табл. 3). Форма кривых NICS-scan и их взаимное расположение указывают на наличие π -ароматичности в циклах C_2N_2E , форма кривых полностью повторяет кривые для **1**. Тяжелые АК **2Si–Pb** с точки зрения NICS-scan и $NICS_{in-out}$ практически одинаковы, тогда как для карбена **2C** минимум $NICS_{out-of-plane}$ и FiPC-NICS имеют наименьшие отрицательные значения среди всей серии (Табл. 3.) По индексам NICS получен следующий ряд ароматичности $C > Ge \sim Si \sim Sn \sim Pb$ (ряд **B**), в нем наибольшей степенью ароматичности обладает карбен **2C**.

Для оценки энергии стабилизации в молекулах **2** был протестирован традиционный подход, а именно: рассчитаны значения резонансной энергии (RE) и энергии ароматической стабилизации (ASE) на уровне PBE0/6-311++G(d,p), cc-pVTZ-pp (для Sn, Pb).

Полученные значения варьируются от -30 до -60 ккал/моль, ряды ароматичности на их основе не совпадают с рядами на основе других методов, поэтому применена более точная методика ISE. Реакции для расчета ISE могут быть сконструированы различными способами, но интерес представляют только реакции (1) или (2) (Схема 2). Значение $ISE_{\alpha 1}$ оценивает энергию стабилизации системы в целом, значения $ISE_{\alpha 2}$ – только замещенного бензольного кольца. Все полученные значения ISE оказались отрицательными (Табл. 3), что подтверждает наличие π -ароматичности. Значение $ISE_{\alpha 2}$ при замене двухвалентного атома E меняется при переходе от C к Pb в узком диапазоне ($-26.6 \div -31.4$ ккал/моль), эти значения сопоставимы со значением ISE для бензола (33.6 ккал/моль). Оказалось, что значения $ISE_{\alpha 1}$ ($-44.3 \div -47.1$ ккал/моль) больше, чем $ISE_{\alpha 2}$, но меньше, чем в нафталине (-54.5 ккал/моль). Значение $ISE_{\alpha 1}$ меняется слабо в ряду $Pb \geq Sn \geq Ge \geq C \geq Si$ (ряд A'). Для сравнения вклада атома E также была использована разница значений $ISE_{\alpha 1}$ и $ISE_{\alpha 2}$ (ΔISE_{α}). Самой большой величиной ΔISE_{α} обладает плюмбилен **2Pb** (-17.0 ккал/моль), наименьшей – силилен **2Si** (-12.2 ккал/моль). Сравнение значений ΔISE_{α} приводит к ряду A'.

Таблица 3. Параметры расчетных критериев ароматичности для $C_6H_4(NR)_2E$ (2)

Молекула	$ISE(\alpha 1)$	$ISE(\alpha 2)$	$\Delta ISE(\alpha)$	IRCS	EDDB _F	EDDB _F	π - EDDB	Min NICS out-of-plane	FiPC- NICS
					C_6N_2E	C_2N_2E			
	ккал/моль			nA/T	e			м.д.	
2C	-44.9	-31.5	-13.5	8.2	7.66	2.10	6.91	-7.07	-5.88
2Si	-44.3	-32.1	-12.2	6.8	7.75	2.31	6.98	-5.00	-4.89
2Ge	-45.6	-31.4	-14.2	7.9	7.94	2.52	7.17	-5.40	-5.37
2Sn	-46.4	-30.7	-15.7	7.8	8.09	2.62	7.34	-5.14	-5.13
2Pb	-47.1	-30.1	-17.0	7.8	8.12	2.67	7.51	-4.81	-4.77
Нафталин	-54.5	-26.6	-27.9	12.9	7.51	3.39	6.92	-12.7	

Значения IRCS и NICS рассчитаны на уровне B3LYP/6-311+G**, UGBS (Sn,Pb), остальные – на уровне PBE0/Def2-TZVP. Значения ISE рассчитаны для 2 с R = H.

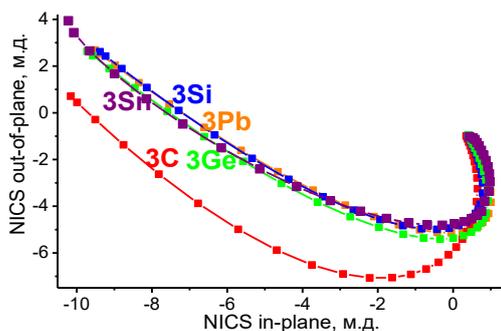


Рисунок 12. Кривая $NICS_{in-out}$ для пятичленного цикла **2**, рассчитанная на уровне GIAO-B3LYP/6-311+G**, UGBS.

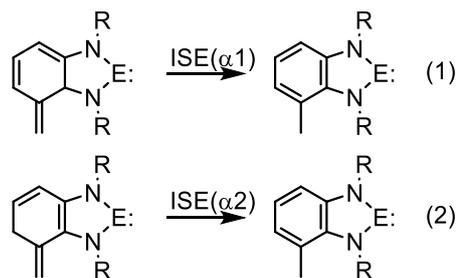


Схема 2. Реакции для расчета значения $ISE(\alpha)$ для **2**.

Для тетриленов **1** метод ACID не сработал, а именно: в области E–N связей значение анизотропии IC оказалось очень низким. В **2** результаты ACID полностью аналогичны, что позволяет сделать вывод о системности ошибки этого метода для молекул, содержащих тяжелый атом 14 группы.

Результаты метода GIMIC показали, что изоповерхность JMod для **2** выглядит усложненной (Рис. 13) и похожа на соответствующую изоповерхность для нафталина. Поверхность диамагнитных токов (синий) расположена снаружи и охватывает оба цикла, важно, что отсутствует "пустота" в области атома E. Однако область центральной C=C связи выглядит специфически из-за частичной компенсации кольцевых токов соседствующих

циклов. IC бензольного и карбенового цикла значительно различаются, их суперпозиция приводит к уменьшению значения силы IC центральной C=C связи. При переходе вниз по группе от C к Pb значения IRCS карбенового цикла немного уменьшаются (на ~1 nA/T), тогда как IC в бензольном кольце (~12 nA/T) практически не меняются. Стоит отметить, что меняется вид поверхности JMod вокруг атома E, как это наблюдается для циклов **1**. При сравнении значений силы тока (IRCS) получен ряд C > Ge ~ Sn ~ Pb >> Si (B”).

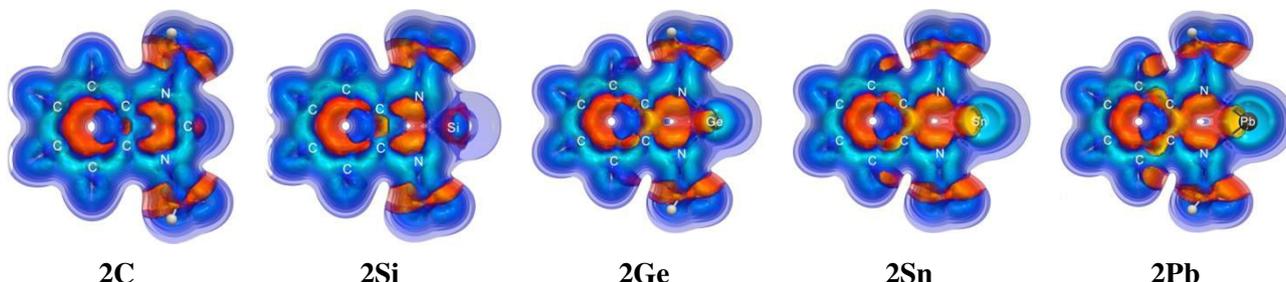


Рисунок 13. Изоповерхность JMod для $C_6H_4(NR)_2E$ (**2**, R= Me); синий – диатропные IC, оранжевый – паратропные IC.

Электронный критерий EDDB оказался очень удобным для изучения π -ароматичности АК типа **1**, и был применен для более сложных бензаннелированных **2** на том же уровне теории PBE0/Def2TZVPP. В случае тяжелых АК **1** результаты визуализации распределения EDDB показали, что функция EDDB(**r**) в области тяжелого атома E имеет меньшую плотность, которая еще уменьшается с увеличением размера атома E. Аналогичная картина наблюдается и для **2**. На Рис. 14 можно заметить, что изоповерхность EDDB не охватывает окрестности атомов Si, Ge, Sn или Pb при стандартном изозначении 0.015 e (оранж.), она замыкается полностью только при значении 0.002-0.005 e (пурпурный). На первый взгляд, может показаться, что метод EDDB опровергает ароматичность бензаннелированных карбенов **2** как системы в целом, однако это не так, что стало очевидно при количественном рассмотрении.

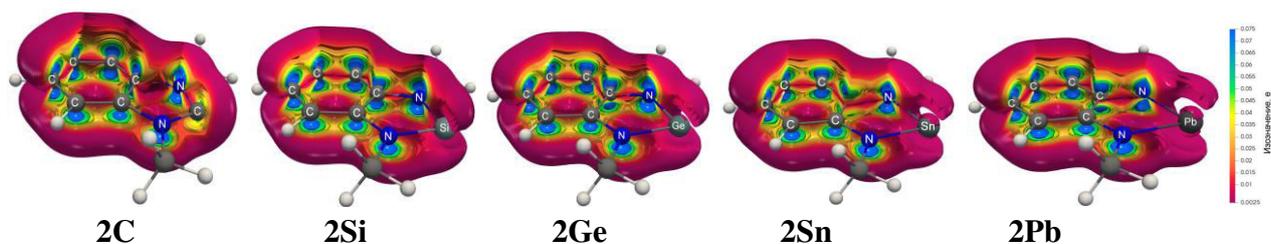


Рисунок 14. Мульти-изоповерхность EDDB(**r**) для $C_6H_4(NR)_2E$ (**2**, R= Me).

Анализ естественных орбиталей делокализованных связей (NODB) показал, что бициклическая система сопряжения **2**, включающая 10 π -электронов, состоит из пяти NODB орбиталей π -типа. Среди них NODB(4) и NODB(5), имеющие вклад от карбенового цикла, обладают меньшей заселенностью (0.88÷1.02 e) по сравнению с NODB(1÷3) (1.54÷1.82 e), в которые вносят вклад атомы углерода бензольного кольца. Это указывает на неравномерную делокализацию по двум циклам. Об этом также свидетельствуют интегральные значения π -EDDB_H (Табл. 3). Число делокализованных электронов по обоим циклам для **2** не достигает формального значения 10 и варьируется от 6.91 до 7.51 e, что или равно, или больше аналогичного значения для нафталина (6.92 e). В карбеновом пятичленном цикле число эффективно делокализованных электронов (EDDB_F) варьируется от 2.10 до 2.67, что примерно на 0.5 e меньше, чем в пятичленных **1**. Согласно значениям EDDB_F и π -EDDB_H,

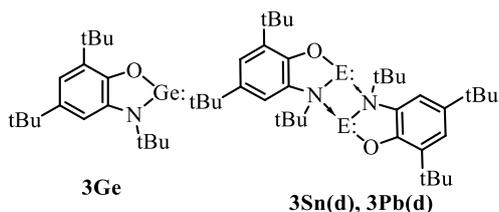
при переходе вниз по группе от С к Pb степень делокализации увеличивается как в целом в системе, так и в карбеновом цикле.

Сопоставление рядов ароматичности $C_6H_4(NR)_2E$ (2). Все использованные критерии, кроме ACID, подтвердили наличие ароматичности бициклических тетраенов **2**, содержащих 10 π -электронов. Получены следующие ряды ароматичности:

УФ-вид. λ_{max} :	Pb > Sn > Ge > Si > C	A
Интенсивность КР	Pb > Sn > Ge \approx Si > C	A
Частота колебания 8b	Pb > Sn > Ge \approx Si > C	A
ISE $_{\alpha 1}$, Δ ISE $_{\alpha}$:	Pb > Sn > Ge > C > Si	A'
NICS-scan и NICS $_{in-out}$:	C > Ge \geq Sn \geq Si \geq Pb	B
GIMIC:	C > Ge \sim Sn \sim Pb \geq Si	B'
EDDB:	Pb > Sn > Ge > Si > C	A

Все критерии оптических спектров и метод EDDB дают ряд **A**, в котором степень ароматичности растет при переходе вниз по группе. Ряд **A'** на основе ISE отличается от ряда **A** только положением силилена **2Si**, что не существенно, т.к. изменения значений ISE малы. В ряду **B**, основанном на магнитных критериях NICS и GIMIC, наибольшей ароматичностью обладает карбен, тогда как для тяжелых тетраенов степени ароматичности примерно одинаковы, причем, в зависимости от критерия, различия варьируются. Несоответствие рядов может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, критерии основаны на различных свойствах и поэтому могут оценивать не только эффект π -ароматичности, но и σ -ароматичностью, при этом в методах EDDB и ISE учтен донорный эффект атома металла и σ -сопряжение. Во-вторых, некоторые критерии оценивают степень ароматичности системы в целом (УФ-вид., КР, EDDB) некоторые – отдельно по каждому из циклов (NICS, GIMIC, Δ ISE, EDDB). Все расчетные критерии показывают, что **1** обладают большей ароматичностью, нежели их бензаннелированные производные **2**.

1.3. Бициклические амидофеноляты $C_6H_2(tBu)_2(ON-tBu)E$, E=Ge, Sn, Pb (3)



Новые представители семейства гетероциклических бензаннелированных тетраенов с амидофенолятным лигандом типа **3** отличаются от **2** тем, что один амино заместитель замещен на атом кислорода, при этом для обеспечения кинетической стабильности потребовалось введение в бензольное кольцо дополнительных объемных заместителей. Среди амидофенолятов устойчивы только гермилен, станнилен и плюмбилен, однако попытки синтезировать силилен не увенчались успехом.

Согласно данным PCA, гермилен **3Ge** оказался мономерным, станнилен **3Sn** и плюмбилен **3Pb** в кристалле образуют димеры за счет образования $N \rightarrow E^{II}$ координационных связей, подобно бензаннелированному **2Sn(Me)**. Были изучены электронное строение новых представителей АК, проявление сопряжения/ароматичности в них, а также влияние процесса димеризации на ароматические свойства.

Расчитанные геометрические параметры **3** на уровне PBE0/Def2-ZTVP практически идеально воспроизводят данные PCA, при этом введение релятивистской поправки ZORA оказалось необязательным. Анализ длин связей показывает, что связи E–N и C–N при димеризации значительно удлиняются (на ~ 0.015 Å). С другой стороны, в ряду мономеров с увеличением размера атома E связи C–N и C–O постепенно укорачиваются (на $\sim 0.005 \div 0.009$

Å) одновременно с удлинением С=C центральной связи (0.006 ± 0.010 Å). Эти слабые изменения могут свидетельствовать о небольшом уменьшении ароматичности при переходе от **3Ge** к **3Pb** и слабом нарастании степени хиноидности.

Для применения оптического критерия – положение полос π - π^* поглощения – были зарегистрированы УФ-вид. спектры, как твердых образцов **3**, так и их растворов в гептане (Рис. 15), которые проинтерпретированы с использованием TD-DFT расчетов. Спектры кристаллических образцов **3Sn** и **3Pb** существенно отличаются от спектров их растворов. Согласно расчетам на уровне PBE0/Def2-TZVP, в спектрах мономеров, которые присутствуют в растворах **3** и в кристаллическом образце **3Ge**, самая длинноволновая полоса (360, 448 и 530 нм для **3Ge**, **3Sn** и **3Pb**, соответственно), принадлежит к переходу π - p_z типа. Батохромный сдвиг этой полосы свидетельствует о росте ароматичности в ряду $Pb > Sn > Ge$. При образовании димера в кристаллах **3Sn(d)** и **3Pb(d)** полоса поглощения при 448 или 530 нм пропадает, что предполагает исчезновение ароматичности с участием атома E^{II}.

Спектры КР для твердых образцов **3** (Рис. 16) были зарегистрированы и проинтерпретированы с помощью NCA расчетов на уровне TPSS-D3BJ/Def2-TZVP. Для сравнения спектров проведена нормировка интенсивностей по линиям ν_{CH} (2900 - 3000 cm^{-1}) ^tBu-заместителей, не участвующих в сопряжении. Спектр мономерного гермилена **3Ge** значительно выделяется за счет высокой интенсивности большого числа линий. Спектры димерных **3Sn(d)** и **3Pb(d)** значительно слабее по интенсивности и очень похожи. Перед тем как применить сдвиг линии колебания $\delta b \sim 1600$ cm^{-1} для оценки ароматичности, показано что, в нем не принимает участие атом E. В случае димерных **3Sn(d)** и **3Pb(d)** происходит как значительное увеличение частоты колебания, так и уменьшение интенсивности по отношению к аналогичной линии **3Ge**, что соответствует УФ-вид. спектрам.

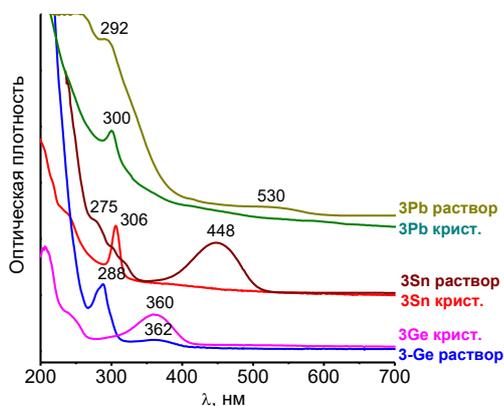


Рисунок 15. Электронные спектры поглощения для $C_6H_2(^tBu)_2(ON-^tBu)E$ (**3**).

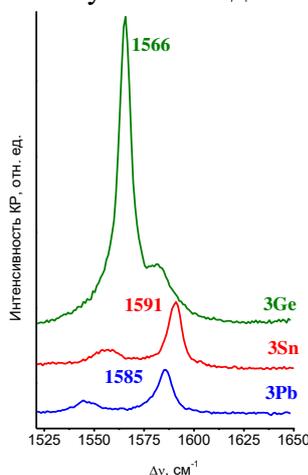


Рисунок 16. Фрагмент спектров КР в области колебания δb бензольного кольца для кристаллических образцов $C_6H_2(^tBu)_2(ON-^tBu)E$ (**3**).

Энергии димеризации **3** были оценены на различных уровнях теории, использованы функционалы PBE0 и TPSS с введением дисперсионной (D3BJ) и релятивисткой (ZORA) поправок, а также неспецифической сольватации. Результаты всех методов (Табл. 4) показали, что прочность димеров **3** от Ge, к Sn и Pb увеличивается, что согласуется с увеличением Льюисовской кислотности атома E^{II}. Энергии димеризации, рассчитанные функционалом PBE0, хорошо согласуются с экспериментальным наблюдением, что димерные **3Sn(d)** и **3Pb(d)** диссоциируют в растворе, при этом использование поправки ZORA очень слабо влияет на полученные значения энергии. Энергии димеризации при использовании дисперсионной поправки D3BJ с функционалом TPSS оказываются

Таблица 4. Значения ΔE_{tot} , ΔH_{298}° и ΔG_{298}° (ккал/моль) для димеризаций $C_6H_2(Bu)_2(ON^iBu)E$ (**3**).

Метод	E	ΔE_{tot}	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°
PBE0	Ge	4.1	4.4	18.5
	Sn	-8.4	-8.0	5.8
	Pb	-13.2	-12.6	0.7
ZORA PBE0	Ge	4.2	4.4	18.6
	Sn	-10.2	-9.9	4.0
	Pb	-13.9	-13.3	0.1
TPSS D3BJ	Ge	-12.2	-11.8	1.9
	Sn	-23.6	-23.1	-9.5
	Pb	-28.6	-28.0	-14.9
PBE0 SMD(THF)	Ge	6.4	7.7	19.3
	Sn	-4.0	-3.6	10.8
	Pb	-5.1	-3.9	7.4

значительно переоцененными и неправдоподобными. Использование модели сольватации SMD с функционалом PBE0 дает хорошие результаты, при этом энергия димеризации ожидаемо уменьшается на 7–8 ккал/моль.

Для 5-членного карбенового цикла в мономерных **3** применены подходы NICS-scan и NICS_{in-out} на уровне GIAO-B3LYP/Def2-TZVP. Полученные кривые NICS-scan и NICS_{in-out} для пятичленного карбенового цикла оказались типичны для π -ароматических систем и аналогичны кривым для **1** и **2** (Рис. 17а). Стоит отметить, что часто используемое в литературе значение NICS(0)_{zz} (значение на кривой NICS_{out-of-plane} при R = 0 Å) для мономерных молекул

3_{Me} положительное, что могло бы вызвать противоречие с наличием ароматичности как таковой. Значения минимума NICS_{out-of-plane} и FiPC-NICS являются отрицательным (Табл. 5) и в целом близки к аналогичным значениям NICS бензанилированных **2**.

Данные оптических спектров показали отсутствие ароматичности в димерах **3**. Это также подтверждает критерий NICS. Так для 5-членного цикла **3Sn(d)** и **3Pb(d)** кривые NICS-scan выглядят особым образом (Рис. 17б). Изотропная кривая осциллирует около 0 м.д., кривые NICS_{out-of-plane} и NICS_{in-plane} начинаются с противоположных знаков и осциллируют также около 0 м.д. при R больше 1 Å.

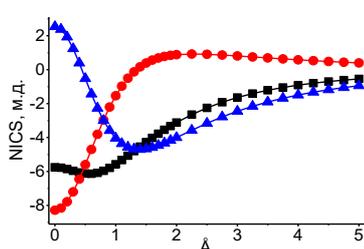


Рисунок 17а. Кривые NICS-scan для 5-членного цикла мономерного **3Pb**

■ – изотропный NICS, ● – NICS_{in-plane}, ▲ – NICS_{out-of-plane}.

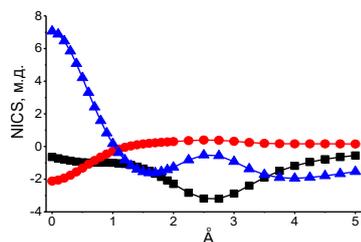


Рисунок 17б. Кривые NICS-scan для 5-членного цикла димерного **3Pb(d)**.

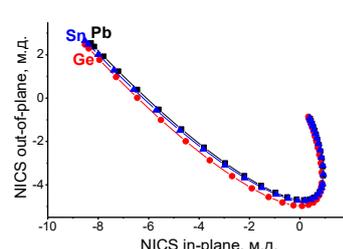


Рисунок 17в. Кривые NICS_{in-out} для 5-членного цикла мономерных **3**.

Для изучения особенностей распределения IC в рамках метода GIMIC, были получены данные для мономерных и димерных амидофенолятов **3**. Результаты GIMIC для мономерных **3** качественно повторяют результаты для **2**. Изоповерхность модуля IC для димеров **3Sn(d)** и **3Pb(d)** (Рис. 18б.) выглядит прерывистой, более того, в пятичленном цикле парамагнитный вклад (красный) визуально соизмерим с диамагнитным (синий). При димеризации сила IC (IRCS) с 7 нА/Т уменьшается до 1.5 нА/Т, что наряду с оптическими спектрами подтверждает исчезновение ароматичности в димерных **3(d)**.

Таблица 5. Параметры расчетных критериев ароматичности для $C_6H_2(Bu)_2(ON^iBu)E$ (**3**).

Молекула	IRCS, нА/Т	EDDB _F , e		π -EDDB, e	Min NICS out-of-plane, м.д.	FiPC-NICS, м.д.
		C ₆ NOE	C ₂ NOE			
3Ge	7.1	7.26	1.92	6.70	-5.0	-5.0
3Sn	7.0	7.30	2.05	6.80	-4.7	-4.7
3Pb	7.1	7.40	2.19	6.92	-4.7	-4.6
3Sn(d)	1.1	6.35	0.87	6.14	–	–
3Pb(d)	1.6	6.42	0.91	6.12	–	–

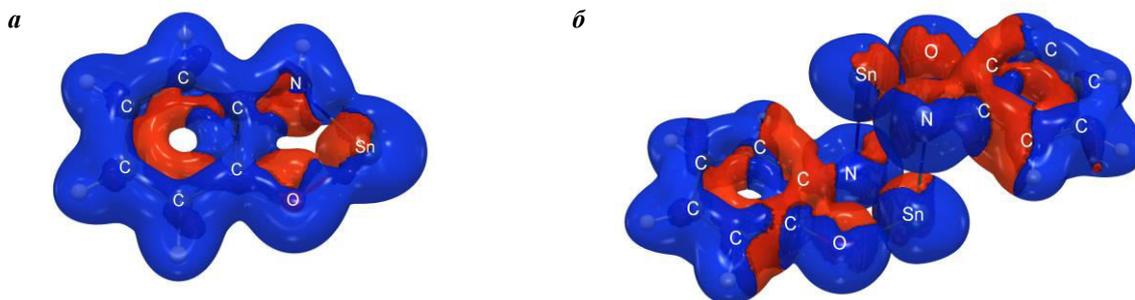


Рисунок 18. Изоповерхность модуля IC (JMod) (изозначение = 0.025 ат. ед.) для мономерного (а) и для димерного (б) $C_6H_2(tBu)_2(ON-Me)E$ (**3Sn**).

При анализе естественных орбиталей делокализованных связей (NODB) мономеров **3** выяснилось, что NODB(1÷3) по форме полностью повторяют таковые для бензаннелированных **2**. Главное отличие **3** от **2** кроется в различии NODB4 и NODB5, вклад в которые вносит карбеновый цикл. Если для **2** NODB4 и NODB5 являются симметричной и антисимметричной комбинацией π -компонент E–N–C фрагментов и одинаково заселены (~ 1 е), то для **3** эти орбитали совершенно различны. NODB4 относится к E–N–C фрагменту с заселенностью ~ 0.8 е (Табл. 5), NODB5 – к E–O–C фрагменту и заселенностью ~ 0.7 е. Суммарная заселенность всех NODB(1÷5) (значение π -EDDB) и NODB(4+5) для АК типа **3** оказалась меньше, чем для **2**. В ряду мономерных **3** прирост значений EDDB при переходе от **3Ge** к **3Pb** очень мал (~ 0.1 е).

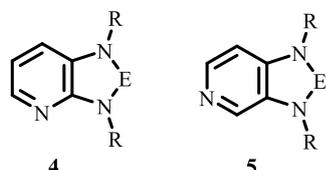
Анализ результатов для амидофенолятов 3. В результате исследования тетриленов **3** было выявлено, что в димерных станилене и плюмбилене ароматичность не распространяется на карбеновый цикл. По сравнению с мономерными **3** исчезновение ароматичности в пятичленном цикле проявляется как исчезновение полосы π - p_z поглощения 448 и 530 нм, снижение интенсивности КР, сдвиг полос колебаний бензольного кольца $8b$ в высокочастотную область, изменения кривых NICS-scan и NICS_{in-out}, в частности исчезновения ярко-выраженного минимума NICS_{out-of-plane}; прерывистый характер изоповерхности JMod и очень низкие значения кольцевых токов 5-членного цикла, снижение количества делокализованных электронов, которое становится близко к таковому для аминофенола.

Для мономерных **3** были получены следующие ряды ароматичности



Одни критерии говорят о почти одинаковой степени ароматичности в ряду **3**, другие – о ее слабом росте вниз по группе. По-видимому, критерии оптической спектроскопии λ_{max} и интенсивность КР обладают более высокой чувствительностью к изменению степени ароматичности. Среди тетриленов **1–5** все использованные критерии говорят о более низкой степени ароматичности амидофенолятов **3**.

1.4. Пиридо-анелированные N-гетероциклические тетрилены



E = C, Si, Ge, Sn
R = CH₂^tBu

E = C, Ge, Sn, Pb
R = CH₂^tBu

Ранее предполагалось, что пиридо-аннелирование обладает дестабилизирующим эффектом в **4** и **5** по сравнению с бензаннелированием в **2**. Поэтому представляло интерес сравнить ароматические свойства этих молекул, используя отработанный набор критериев.

В твердом состоянии и в растворе тетрилены **4C–Ge** существуют в мономерной форме аналогично

бензаннелированным **2**. Полученные УФ-вид. спектры **4** и результаты TD-DFT показали, что длина волны π - π^* перехода в **4**, так же как в **2**, увеличивается от карбена вниз по группе (243, 324, 360, 437 нм, Рис. 19).

Спектры КР всей серии **4** за счет понижения симметрии немного усложнены по сравнению со спектрами **2**, но общее сходство присутствует. Частота колебания замещенного пиридинового кольца (аналог колебания *8b* для **2**) понижается в ряду от **4C** к **4Sn**, при этом ее интенсивность растет (Рис. 20), т.е. в ряду **4** вниз по группе ароматичность усиливается. Важно, что ее прирост при переходе от **4Ge** к **4Sn** меньше, чем при переходе от **2Ge** к **2Sn** примерно в ~1.5 раза.

Для ряда тетриленов **4**, дополненного плюмбиленом, были получены параметры расчетных критериев ароматичности NICS-scan, NICS_{in-out}, ISE, EDDB и GIMIC (Табл. 6). Тенденции изменения ароматичности в **4** по данным различных критериев

$$\begin{aligned} \text{ISE, EDDB: } & \text{Pb} \geq \text{Sn} \geq \text{Ge} \geq \text{C} \geq \text{Si} & \text{NICS: } & \text{C} > \text{Ge} \geq \text{Si} \sim \text{Sn} \sim \text{Pb} \\ \text{GIMIC: } & \text{C} > \text{Ge} \sim \text{Pb} \sim \text{Sn} \geq \text{Si} & \text{Инт. КР, } \nu_{\text{C}=\text{C}}, \lambda_{\text{max}} (\pi\text{-}\pi^*): & \text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si} > \text{C} \end{aligned}$$

практически полностью повторяет наблюдаемые для ряда **2**. Однако изменение степени ароматичности по критериям ISE и EDDB в ряду от **4C** к **4Pb** совсем небольшое. Численные значения критериев NICS, ISE, EDDB указывают на то, что если и есть дестабилизирующий эффект пиридоаннелирования в **4**, то он не вызван существенным изменением степени ароматичности.

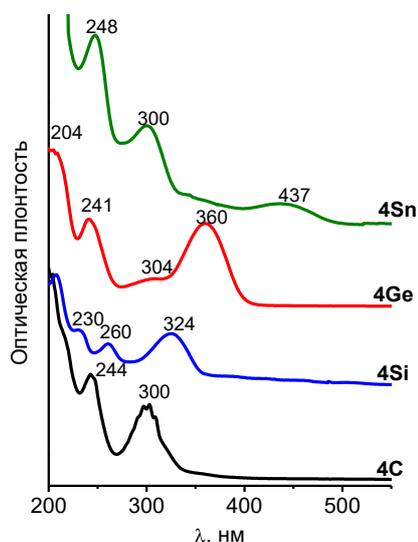


Рисунок 19. УФ-вид. спектры растворов $b\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{N-R})_2\text{E}$ (**4**, $\text{R} = \text{CH}_2^t\text{Bu}$).

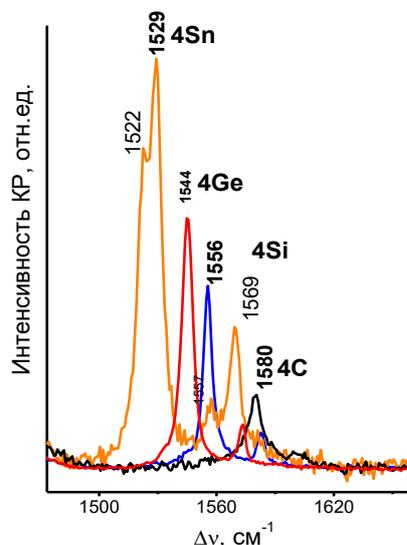


Рисунок 20. Спектры КР в области $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ для кристаллических $b\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{N-R})_2\text{E}$ (**4**, $\text{R} = \text{CH}_2^t\text{Bu}$).

Таблица 6. Параметры расчетных критериев ароматичности для $b\text{-C}_5\text{NH}_3(\text{N-R})_2\text{E}$ (**4**)

Молекула	ISE(α 1)	ISE(α 2)	Δ ISE(α)	IRCS	π -EDDB	EDDB _F	EDDB _F	Минимум NICS _{out-of-plane}	FiPC-NICS
	ккал/моль					нА/Г	$\text{C}_6\text{N}_2\text{E}$		
4C	-40.0	-32.0	-8.0	9.6	7.28	8.12	2.50	-7.5	-4.7
4Si	-39.6	-33.3	-6.3	7.0	7.25	8.08	2.35	-4.4	-4.2
4Ge	-40.9	-32.8	-8.1	7.6	7.49	8.31	2.54	-4.8	-4.7
4Sn	-41.6	-32.3	-9.3	7.4	7.68	8.34	2.54	-4.4	-4.4
4Pb	-42.2	-31.8	-10.4	7.5	7.67	8.39	2.54	-4.3	-4.3

Значения ISE оценены для $\text{R} = \text{H}$. Уровень теории PBE0/Def2-TZVP.

Изомерные пиридо[с]аннелированные тетриленины **5** в случае E= Ge, Sn, Pb образуют прочные тетрамеры **5(t)** за счет образования E←N координационной связи с пиридиновым атомом азота. Термодинамические параметры их образования из мономеров были оценены на уровне PBE0/Def2-TZVP. Полученные значения (Табл. 7) подтвердили существование тетрамерной формы **5** в растворе неполярных растворителей.

Таблица 7. Термодинамические параметры (ккал/моль) тетрамеризации **5**, рассчитанные на уровне PBE0/Def2-TZVP

E=	ΔE_{tot}	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°
Приближение изолированной молекулы			
Ge	-56.2	-54.6	-15.8
Sn	-74.1	-72.1	-34.8
Pb	-71.5	-69.1	-33.0
Модель сольватации SMD (ТГФ)			
Ge	-45.2	-43.6	-5.2
Sn	-48.6	-46.6	-9.1
Pb	-46.0	-43.7	-7.6

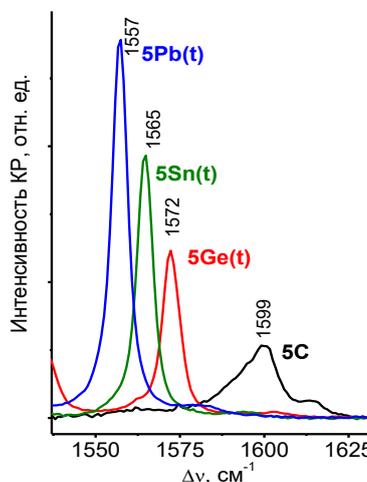


Рисунок 21. Фрагмент спектров КР тетриленинов **5**.

Спектры КР для **5Ge–Pb** демонстрируют большее количество полос в области 700–1600 cm^{-1} по сравнению с спектрами **2** и **4**, где расположены колебания замещенного пиридинового кольца. Колебание, аналогичное *8b* для **5** ($\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$), сдвинуто относительно аналогичного колебания для **4** на $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$, его интенсивность возрастает в ряду от **5C** к **5Pb**, но в значительно меньшей степени, чем для **2** и **4**. По-видимому, эффект ароматичности в тетрамерных **5** ослабевает, но не пропадает. Степень ее уменьшения была оценена методами GIMIC и EDDB (Табл. 8). Так, значение силы наведенного тока (IRCS) в 5-членном цикле при тетрамеризации уменьшается существенно (на $\sim 3 \text{ nA/T}$). В то же время количество делокализованных электронов (значение π -EDDB) убывает на 0.8–1.0 е. При этом тетрамерные **5Ge**, **5Sn** и **Pb** по степени делокализации между собой не различаются. В ряду мономеров **5** по значениям ISE и EDDB степень π -ароматичности не изменяется или изменяется мало, то по данным магнитных критериев карбен **5C** самый ароматический, тяжелые аналоги **5Si–Pb** различаются мало, что аналогично тетриленинам **2** и **4**.

Таблица 8. Параметры расчетных критериев ароматичности для *c*-C₃H₃N(N-R)₂E (**5**)

Молекула	ISE(α 1),	ISE(α 2)	Δ ISE(α)	IRCS	π -EDDB _H	EDDB _F C ₂ N ₂ E	Минимум NICS _{out-of-plane}	FiPC-NICS
	ккал/моль							
5C	-46.7	30.6	-16.0	9.7	7.00	2.47	-7.6	-5.2
5Si	-44.8	31.4	-13.4	7.1	7.16	2.28	-4.5	-4.4
5Ge	-45.7	-30.4	-15.3	7.6	7.32	2.46	-4.9	-4.8
5Sn	-45.1	-29.3	-15.8	7.4	7.42	2.48	-4.4	-4.4
5Pb	-45.2	-28.5	-16.7	7.5	7.53	2.54	-4.3	-4.3
5Ge(t)	-44.4	-35.4	-8.9	4.5	6.50	1.44	-3.3	-3.0
5Sn(t)	-44.2	-33.4	-10.8	4.3	6.51	1.40	-3.1	-2.7
5Pb(t)	-43.7	-32.3	-10.4	4.4	6.51	1.39	-3.1	-2.6

Значения ISE оценены аналогично Схеме 2 для **5** (R= Me). Уровень теории PBE0/Def2-TZVP.

1.5 Пирамиданы

Пирамиданы C_4R_4E представляют собой уникальный класс соединений, в которых формально 4-валентный атом E имеет вывернутое валентное состояние, названное пирамидальным. Первыми были синтезированы пирамиданы 14 группы состава $C_4(SiMe_3)_4E$, где $E = Ge, Sn, Pb$ (**7Ge–Pb**). Среди их тяжелых аналогов, только полностью германиевый пирамидан **7Ge₅**, существующий в двух формах, также оказался термически устойчивым. Совсем недавно синтезированы В и Р- содержащие аналоги **7В** и **7Р**.

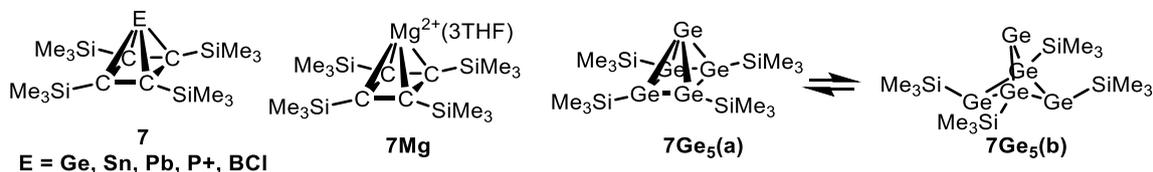


Рисунок 22. Известные представители пирамиданов **7**.

Важным вопросом в строении **7** являлось выявление степени ионности связей $E-C$, поскольку их реакционная способность сходна с ионным **7Mg**. Один из единственных экспериментальных критериев ионности/ковалентности связи является спектроскопия КР, которой были изучены пирамиды 14 группы **7Ge–Pb**. Формально пирамиданы содержат 6 внутри-клеточных электронов и подчиняются правилу Джеммиса-Шлеера для 3D-ароматичности. Соединения **7** термически стабильны в инертной атмосфере, по-видимому, немаловажную роль в их стабилизации играет ароматичность, поэтому она изучена представленным выше набором критериев ароматичности.

Спектры КР пирамиданов **7Ge–Pb** (Рис. 23) были проинтерпретированы на основе NCA расчетов на уровне PBE/6-311G(d,p), cc-pVTZ-pp (для Sn и Pb); интенсивности были отнормированы по линиям $\delta^{as}CH_3$ и νCH_3 . Наиболее интенсивные линии КР при 478 (**7Ge**), 432 (**7Sn**) и 405 (**7Pb**) cm^{-1} , относятся к валентным колебаниям $\nu^{s}E-C$ (A_1). Эти колебания не совсем характеристичны, более того, меняется механика колебаний при переходе от **7Ge** к **7Pb**. К вырожденной антисимметричной моде $\nu^{as}E-C$ относятся две линии ~ 335 и ~ 350 cm^{-1} (кристаллическое расщепление). Таким образом, пирамиданы демонстрируют инверсию частот $\nu E-C$ (частота симметричного колебания выше антисимметричного), что указывает на необычное валентное состояние атома E . Аналогичная инверсия наблюдается для тетриленов. При сравнении спектров КР **7Ge–Pb** и литиевой соли $Li_2[C_4(SiMe_3)_4]$ очевидно, что высокая интенсивность линии $\nu E-C$, кото-

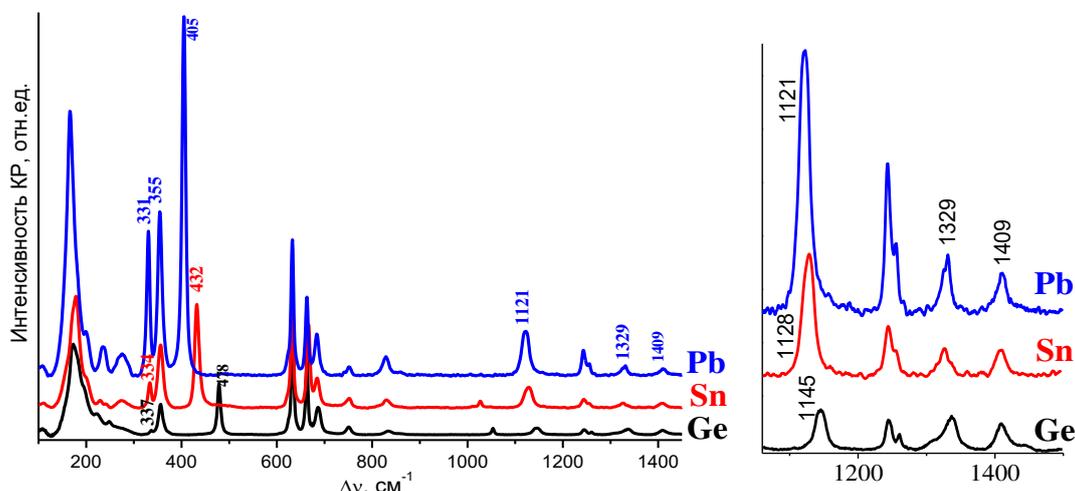


Рисунок 23. Спектры КР кристаллических образцов пирамиданов $C_4(SiMe_3)_4E = Ge, Sn, Pb$ (**7**).

рая увеличивается с размером атома E, соответствует высокой степени ковалентности связей E–C. Согласно результатам NCA расчетов, колебания C₄ цикла в **7Ge–Pb** являются изолированными, при этом апикальный атом E в них не участвует, что позволяет строго сравнивать ν_{CC} внутри серии **7Ge–Pb**. Антисимметричное (E) колебание ν^{as}CC, соответствует линии КР при ~1120 см⁻¹, симметричное (A₁) колебание для C₄ цикла является дыхательной модой и имеет частоту ~1320 см⁻¹. Сравнение линий ν_{CC} внутри серии показывает, что при переходе от **7Ge** к **7Sn** и **7Pb** частота линии E ~ 1120 см⁻¹ уменьшается, тогда как ее интенсивность растет (Рис. 23). Это наблюдение предполагает рост степени ароматичности при переходе вниз по группе.

Тип E–C взаимодействия в **7Ge–Pb** также изучен с помощью подхода Р. Бейдера QТАИМ. Известные ранее данные были значительно уточнены, что привело к противоположной интерпретации. Так, топологические параметры, рассчитанные на уровне PBE0/6-311G(d,p), UGBS (для атомов Ge, Sn и Pb), указывают на промежуточный тип взаимодействия связей E–C в пирамидах **7Ge–Pb**. При этом высокие значения индексов делокализации (0.57, 0.56 и 0.54 для **7Ge**, **7Sn** и **7Pb**, соответственно) и полной электронной энергии H_e(r) (-0.0250 для **7Ge**, -0.0123 для **7Sn** и -0.0103 ат. ед. для **7Pb**) соответствуют значительной степени ковалентности E–C связей.

Ароматичность пирамиданов

Подходы NICS-scan и NICS_{in-out} были применены к C₄ основанию и C₂E граням в **7Ge–Pb** на уровне GIAO-V3LYP/6-311G(d,p),UGBS. Форма кривых NICS-scan и NICS_{in-out} для C₄-цикла соответствует типичным π-ароматическим циклам (Рис. 24). Ход кривых NICS для C₂E грани имеет сходство с ходом кривых для C₃H₃⁺ и C₃H₂O (см. Рис. 36 в Разделе 2). Таким образом, критерии NICS подтверждают трехмерный ароматический характер пирамиданов **7Ge–Pb**. По значениям кривых NICS, FiPC-NICS и минимума NICS_{out-of-plane}, степень ароматичности для **7Ge–Pb** меняется в рядах: C₄: Pb > Sn > Ge C₂E: Sn ≥ Pb > Ge.

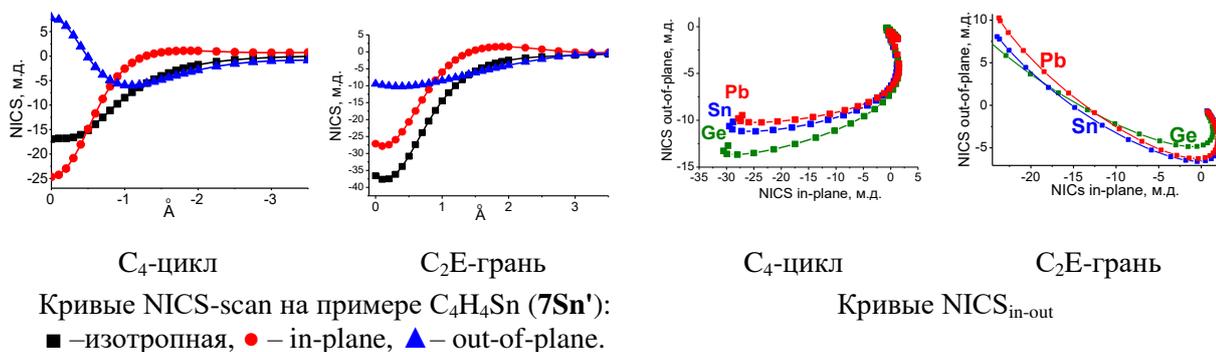


Рисунок 24. Результаты NICS для C₄-цикла и C₂E-грани в пирамидах **7Ge–Pb** на уровне GIAO-V3LYP/6-311+G**, UGBS.

По совокупности данных NICS ароматичность увеличивается вниз по группе, что совпадает с критерием спектроскопии КР. На уровне теории V3LYP/Def2-TZVP для всех известных пирамиданов **7** были применены самые современные критерии GIMIC и EDDV. По топологии распределения IC при двух перпендикулярных ориентациях магнитного поля (Z и X) пирамиданы **7** разделяются на три типа. В случае ковалентных **7** (E = Ge, Sn, Pb, P+, BCl) и **7Ge₅(a)** в пирамидальной неискаженной геометрии наблюдается изоповерхность JMod типа **I**, которая на примере **7Ge'** (R = H) представлена на Рис. 25. При обеих ориентациях поля диамагнитные токи (синий) охватывают всю молекулу и доминируют над парамагнитными токами (красный), при этом плотность токов качественно равномерна по системе. В случае ионного пирамидана **7Mg** токи расположены главным образом в области

Таблица 9. Значения силы IC в пирамидах **1-7** и **1'-7'**

Молекула	IRCS, nA/T
C_4H_4Ge (7Ge')	16.8
C_4H_4Sn (7Sn')	16.2
C_4H_4Pb (7Pb')	15.3
C_4H_4P+ (7P')	18.5
C_4H_4BCl (7B')	13.1
$C_4(SiMe_3)_4Mg-3THF$ (7Mg')	3.2
Ge_4GeH_4 (7Ge₅(a)')	16.7
Ge_4GeH_4 (7Ge₅(b)')	17.3
$C_4(SiMe_3)_4Ge$ (7Ge)	16.1
$C_4(SiMe_3)_4Sn$ (7Sn)	14.9
$C_4(SiMe_3)_4Pb$ (7Pb)	15.2
$C_4(SiMe_3)_4P+$ (7P)	18.2
$C_4(SiMe_3)_4BCl$ (7B)	12.6
$C_4(SiMe_3)_4Mg-3THF$ (7Mg)	1.3
$Ge_4Ge(SiMe_3)_4$ (7Ge₅(a))	18.0
$Ge_4Ge(SiMe_3)_4$ (7Ge₅(b))	17.1

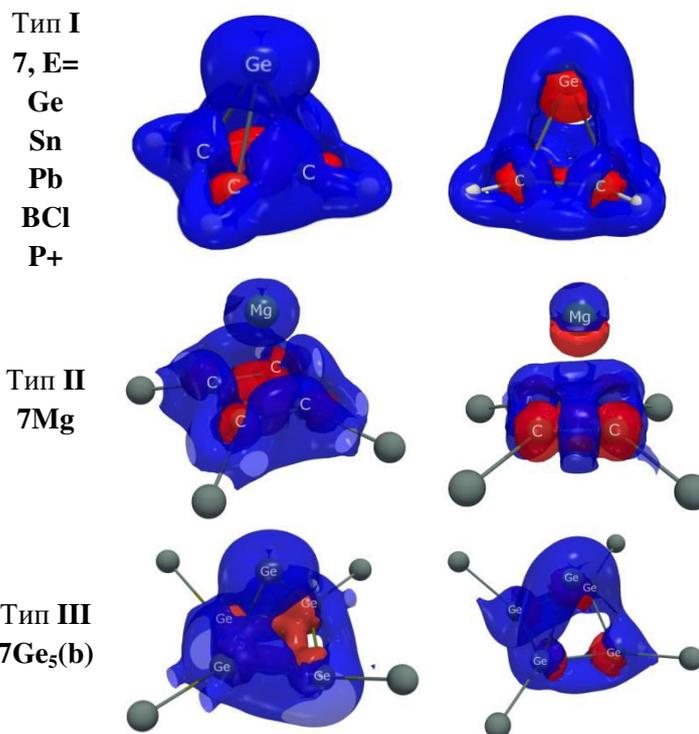


Рисунок 25. Исоповерхности модуля IC при ориентации поля *Z* (слева) и *X* (справа) трех типов в пирамидах **7**. Тип I представлен на примере C_4H_4Ge (**7Ge'**).

C_4 -цикла (тип II), их изоповерхность аналогичная изоповерхности для π -ароматических циклов. Для полностью германиевого искаженного пирамидана **7Ge₅(b)**, при ориентации поля *Z* диамагнитные IC охватывают только самые короткие Ge–Ge связи, по линии более длинного межатомного расстояния Ge...Ge наблюдается прерывистость IC (тип III). Поэтому делокализация в **7Ge₅(b)** имеет псевдо-трехмерный характер. Таким образом, распределение IC подтверждает 3D-ароматический характер для ковалентных **7**, в отличие от классической ароматичности π -типа в **7Mg**.

Значения силы тока для ковалентных пирамиданов оказались большие (от 12.6 до 18.0 nA/T, Табл. 9). Ионный пирамидан **7Mg** демонстрирует слабый ток (1.3 или 3.0 nA/T) из-за отсутствующей 3D-делокализации. Введение заместителя SiMe₃ приводит лишь к небольшому уменьшению IRCS (до ~1 nA/T). С учетом всех данных IRCS для **7** получен следующий ряд по степени ароматичности: P > Ge ≥ Sn ~ Pb > B.

Несмотря на существенное различие изоповерхности JMod для изомеров пентагерманиевого пирамидана **7Ge₅(a)** (тип I) и **7Ge₅(b)** (тип III), наблюдается малое различие значений IRCS (от 0.4 до 0.9 nA/T).

Анализ делокализованных NODB орбиталей показывает, что три таких орбитали имеют высокую заселенность: по ~1.2 e для **7Ge–Pb**, ~0.9 e для **7B** и **7P**, (~0.6 e) для **7Ge₅**. Их форма повторяет заполненные канонические молекулярные орбитали, образующиеся при E←C₄ связывании, дополнительно подтверждая трехмерный характер за счет сопряжения дативных E–C связей. Это наглядно продемонстрировано при построении изоповерхности EDDB (Рис. 26). Значения EDDB_F, показывающие количество эффективно делокализованных электронов, получены для полиэдра C₄E и сравнены с соответствующими значениями для его основания. Количество делокализованных электронов в C₄E для **7Ge–Pb** составляет ~3.5 e, что соответствует 60% степени делокализации. При этом для **7Ge–Pb** количество делокализованных электронов в C₄ цикле практически в два раза меньше, чем в C₄E полиэдре. Для формальной соли **7Mg** количество делокализованных электронов также равно

~3.5, но они на 97% сосредоточены в C₄-цикле. В **7B** и **7P** значение EDDB_F меньше (2.4 и 2.9 е), и наименьшее (1.7–2.0 е) для изомеров **7Ge₅**. Таким образом, метод EDDB подтвердил 3D-ароматичность для ковалентных **7** в отличие от ионного **7Mg**, при этом степень ароматичности меняется в ряду Pb ≥ Sn ≥ Ge > B > P. Для **7Ge–Pb**, этот ряд повторяет ряд, полученный на основе данных спектров КР.

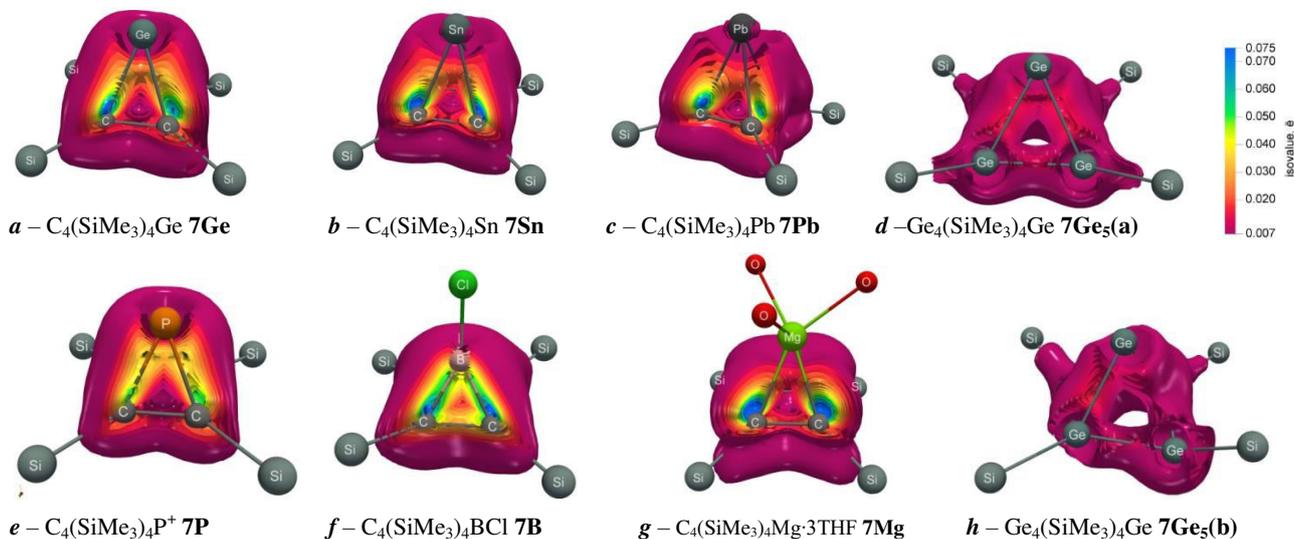
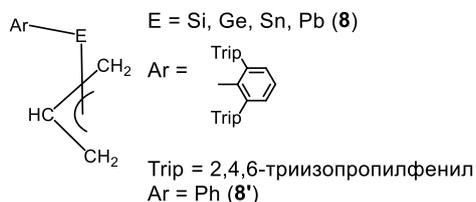


Рисунок 26. Мульти-изоповерхность функции EDDB(**r**) для пирамиданов **7**.

1.6 η³-Аллилтетрилены Ar–E–η³-Allyl E= Si, Ge, Sn, Pb



Аллилстаннилен **8Sn** и плюбилен **8Pb** – представители симметричной η³-координации аллила, крайне нетипичной для элементов основной группы. Были изучены электронное строение и причины устойчивости симметричной структуры **8**. Необычные химсдвиги ¹¹⁹Sn и ²⁰⁷Pb позволяют предполагать

наличие делокализации или ароматичности. Поэтому к ряду **8**, дополненному силиленом и гермиленом, применен набор современных критериев ароматичности (ISE, NICS, GIMIC, EDDB).

Экспериментальные геометрические параметры **8** хорошо воспроизводятся расчетами на уровне PBE0/Def2-TZVPP. В свою очередь, модельные молекулы **8'**, в которых арильный заместитель заменен на фенил, геометрически очень мало отличаются от **8**, поэтому результаты расчетных методов для **8'** распространены на **8**.

Анализ молекулярных орбиталей **8'** показал, что перекрытия орбиталей атома E^{II} с аллилом имеют прямое родство с аллильными комплексами d-металлов с той лишь разницей, что участвуют орбитали с разным угловым моментом. Независимый метод изучения

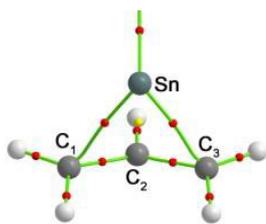


Рисунок 27. Фрагмент QTAIM молекулярного графа для η³-аллилстаннилена (**8Sn**).

электронного строения QTAIM анализ показал, что в молекулярном графе (Рис. 27) имеется два связевых пути металл–аллил, соответствующие боковым связям E–C₁ и E–C₃, тем самым формируя 4-членный неплоский металлацикл. Топологические параметры для **8** и **8'** показывают промежуточный тип взаимодействия (большое

значение плотности ρ(**r**) и положительный лапласиан ∇²ρ(**r**)) для E–C связей. При этом связи E–C в **8** схожи со связями E–C в пирамиданах C₄TMS₄E E= Ge, Sn, Pb (**7**), что указывает на общий характер этого взаимодействия.

На кривых сканирования NICS-scan, которые расположены в отрицательной области, имеется минимум $NICS_{out-of-plane}$ (Рис. 28), который явно соответствует ароматической системе, при этом кривые $NICS_{in-out}$ указывают на сложный тип ароматичности в **8**. Поскольку физические основы, обуславливающие вид кривых NICS, недостаточно изучены, точно определить топологию ароматичности не представляется возможным. Тем не менее, можно сравнить степень делокализации молекул **8'** в ряду металлов, что хорошо видно по кривым $NICS_{in-out}$ (Рис. 28б). Так, степень ароматичности убывает в ряду $Ge > Si > Sn > Pb$ (ряд **D**).

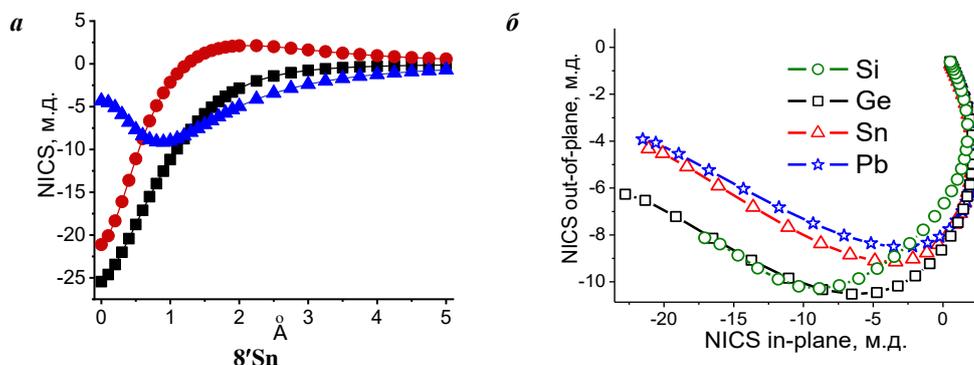


Рисунок 28. Результаты сканирования индексов NICS для $Ph-E-\eta^3-C_3H_5$, $E = Si, Ge, Sn, Pb$ (**8'**); компоненты NICS: ■ – изотропная, ● – in-plane, ▲ – out-of-plane.

При анализе делокализованных NODB орбиталей для **8'** обнаружено, что NODB4 и NODB5 (Рис. 29) сходны по форме с ВЗМО[-1] и ВЗМО[-11], соответственно, и обладают высокой примерно равной заселенностью (более 1 \bar{e}). Это означает, что две орбитали (4 электрона) ответственны за делокализацию в аллилметаленах **8**. Изоповерхность функции EDDB(**r**) (Рис. 30) показывает, что наибольшая плотность сосредоточена на боковых E–C, хотя плотность в центре металлацикла также достаточно высокая, что необычно. Вид изоповерхности EDDB(**r**) не имеет ничего общего с π -облаком, поэтому топология ароматичности отнесена к in-plane типу.

Согласно значениям EDDB, степень делокализации уменьшается в ряду $Pb > Sn > Ge \gg Si$ (**A**)

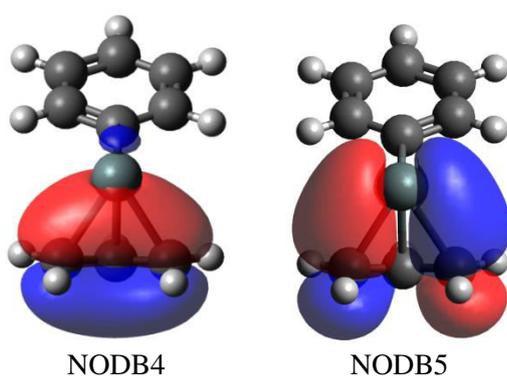


Рисунок 29. NODB орбитали, относящиеся к металл–аллил взаимодействию в $Ph-E-\eta^3-C_3H_5$ (**8'**).

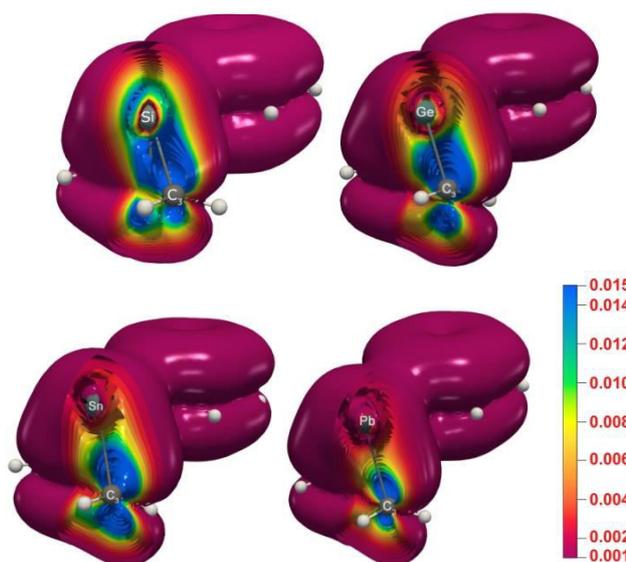


Рисунок 30. Мульти-изоповерхность EDDB(**r**) для $Ph-E-\eta^3-C_3H_5$, $E = Si, Ge, Sn, Pb$ (**8'**), шкала иззначений (\bar{e}).

Поскольку **8** содержит ароматический арильный заместитель, для количественной оценки методом EDDB необходимо разделение вкладов, что было сделано двумя способами: по

орбитальным и атомным вкладам. При этом значение $EDDB_{in-plane}$, вычисленное как сумма заселенностей NODB4 и NODB5, варьируется от 1.52–2.61 \bar{e} , что соответствует степени делокализации 38–67 %, для силилена **8'Si** значение наименьшее (1.52 \bar{e} ~ 38%). Анализ значений $EDDB_F$ для фрагментов C_3 (~0.8 \bar{e}) и EC_3 (~2.5 \bar{e}), которые различаются почти в 3 раза, указывает на делокализацию именно за счет координационных E–C связей.

При анализе магнитно-наведенных токов в рамках метода GIMIC обнаружено, что диамагнитные кольцевые токи (синяя изоповерхность IC) охватывают весь металлацикл и движутся вдоль C–C и боковых E–C связей (Рис. 31а). Результирующий кольцевой ток и, соответственно, путь делокализации проходит по периметру цикла (Рис. 31б) и явно отличается от π -ароматических циклов. Наблюдаемый путь делокализации относится к *in-plane* типу, поскольку наибольшая плотность IC находится в непосредственной близости к плоскости, проходящей через E, C_2 и C_3 атомы. Наблюдаемое распределение IC в аллилах **8** сходно с распределением в *in-plane* ароматических M-циклокумуленах (Раздел 3.2).

Значение силы наведенных токов (IRCS) оказывается большим, который немного уменьшается при переходе от **8'Si** (11.9 nA/T) к **8'Ge** (11.9 nA/T), **8'Sn** (10.5 nA/T) и **8'Pb** (10.1 nA/T).

Результаты, полученные в рамках методов NICS, EDDB и GIMIC, демонстрируют наличие ароматичности в **8'**. Однако, при количественной оценке степени делокализации данные методов не совпадают:

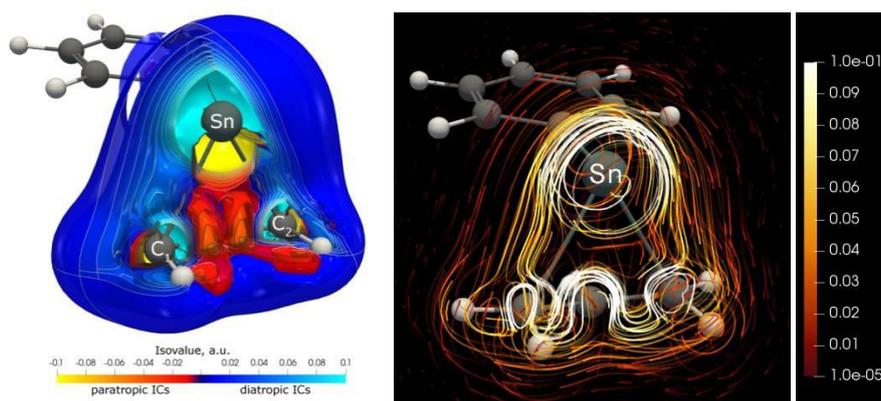


Рисунок 31. Изоповерхность модуля IC (JMod) и карта изолиний IC для Ph-Sn- η^3 -C₃H₅ (**1'Sn**).

$$\text{NICS: Ge} \geq \text{Si} > \text{Sn} > \text{Pb} \quad (\mathbf{D})$$

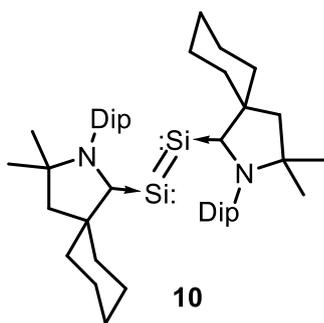
$$\text{EDDB: Pb} > \text{Sn} > \text{Ge} \gg \text{Si} \quad (\mathbf{A})$$

$$\text{GIMIC: Si} \sim \text{Ge} > \text{Sn} > \text{Pb} \quad (\mathbf{D}')$$

Ряды на основе NICS и GIMIC (**D** и **D'**) разнятся незначительно, поскольку сравниваемые значения для **8'Si** и **8'Ge** очень близки. Несовпадение рядов вызвано изменением размера цикла и, возможно, σ -эффектом. Можно предположить, что ряд **A** является более точным, поскольку ряд **D** искажен за счет зависимости IRCS от размера полиэдра.

Что касается выяснения типа ароматичности, то анализ СМО и NODB орбиталей указывает на 4 электрона делокализованных по 4 атомам. Поскольку металл–аллильный фрагмент EC_3 является неплоским, р-орбитали C_1 , C_3 и E атомов лежат в одной плоскости, тогда как р-орбиталь C_2 атома находится в параллельной плоскости. В таком случае обнаруженную 4-электронную ароматичность в **8** можно отнести к «квази» *in-plane* типу. Более того, происходит смена фазы за счет p_x и π_2 орбиталей, что указывает на топологию по Мебиусу. Таким образом, неудивительно, что правило $4n+2$ для *in-plane* ароматичности, предложенное Шлеером, не выполняется.

1.7 Дисиладикарбен $\text{cAAC} \rightarrow \text{Si}=\text{Si} \leftarrow \text{cAAC}$ (**10**)



2,3-Дисиладикарбен (**10**) представляет собой соединение кремния в формальной степени окисления 0. Представляло интерес изучить электронное строение такого необычного соединения. Полученные QТАИМ данные на уровне M06-2X/6-311++G(d,p) для **10** показали наличие Si=Si двойной связи с высоким индексом делокализации (1.25). Более того, обнаружен стабилизирующий эффект за счет обратного донирования π -типа неподеленной пары Si на карбеновый атом. Это приводит к увеличению индекса делокализации C←Si до

~0.85 по сравнению со стандартным значением (0.55). Построенные карты деформационной плотности (Рис. 33) демонстрируют расположение π -плотности и неподеленных пар Si=Si фрагмента. Колебание двойная связь Si=Si в этой молекуле носит изолированный характер (PED 68%) и проявляется в виде интенсивной линии КР при 482 cm^{-1} .

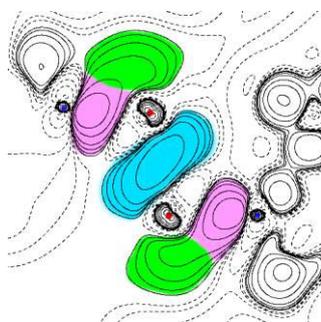


Рисунок 32. Деформационная электронная плотность в проекции $\text{C} \rightarrow \text{Si}=\text{Si} \leftarrow \text{C}$ плоскости для **10**, рассчитанная на уровне M06-2x/6-311++G(d,p). Голубые области – Si=Si связь, зеленые – неподеленные пары атома Si, розовые – Si-C связи. Красные точки – атомы C, синие – атомы Si.

1.8 Синий дигермен $(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_2\text{Ge}=\text{Ge}(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)_2$ (**9**)

Строение дигермена $(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_2\text{Ge}=\text{Ge}(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)_2$ (**9**), который обладает высокой степенью пирамидализации атомов Ge за счет стерического эффекта заместителей, было исследовано экспериментально (КР и УФ-вид.) и теоретически (NCA, TD-DFT и QТАИМ). Температурные измерения КР и УФ-вид. спектров показали, что дигермен **9** не претерпевает диссоциации до гермилена, как предполагалось ранее, при нагревании до $120 \text{ }^\circ\text{C}$ в твердом состоянии и до $80 \text{ }^\circ\text{C}$ в растворе, что подтверждает устойчивость двойной связи Ge=Ge. На основе NCA расчетов показано, что колебание $\nu_{\text{Ge}=\text{Ge}}$ проявляется в виде интенсивной линии КР в области $270\text{--}340 \text{ cm}^{-1}$. При облучении лазером более высокой мощности (>5

мВт), соединение **9** в кристалле претерпевает трансформацию, сопровождающуюся исчезновением линии КР $\nu_{\text{Ge}=\text{Ge}}$. Этот процесс фотодиссоциации вызван близостью линии лазера 632.8 nm и полосы поглощения **9** ($\lambda_{\text{max}} = 616 \text{ nm}$). Данные температурной зависимости спектра КР (Рис. 33) дигермена **9** показали, что имеет место конформационный изомеризм за счет затрудненного вращения вокруг Ge–Si связей.

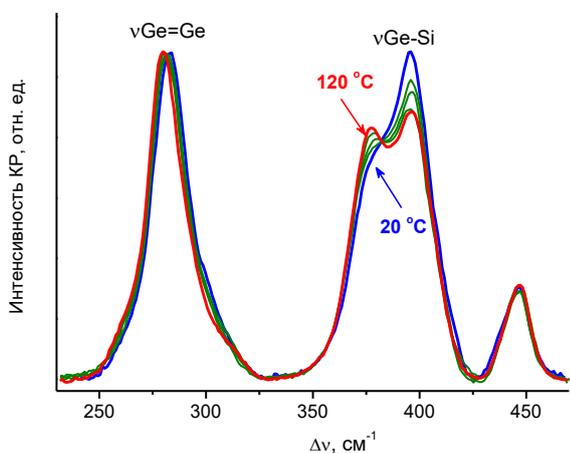
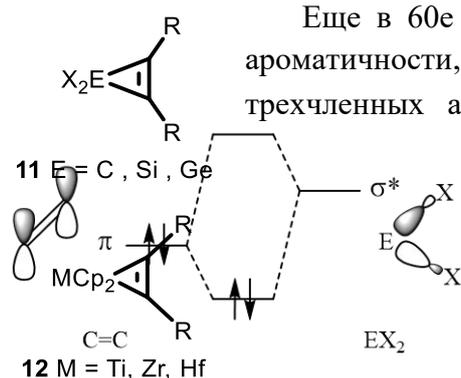


Рисунок 33. Температурная зависимость спектра КР дигермена $(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_2\text{Ge}=\text{Ge}(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)_2$ (**9**).

2. Циклопропены 4 и 14 групп E(M)C₂R₂



Еще в 60е годы акад. Вольпин, развивая концепцию небензоидной ароматичности, рассмотрел возможность существования самых маленьких трехчленных ароматических систем с двумя π -электронами ($n=0$ по правилу Хюккеля $4n+2$). Идея состояла в том, что при замене фрагмента HC^+ в циклопропенилий катионе на гетероатом с подходящей вакантной (p или d) орбиталью должен образовываться ароматический цикл. Для проверки этого предположения ранее были синтезированы сила- и гермациклопропены **11**. Так, они

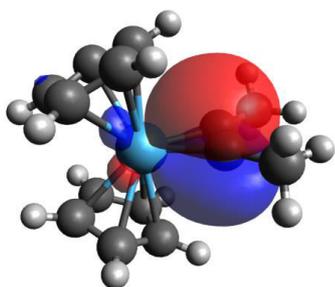
обладают повышенной устойчивостью, необычными химсдвигами ЯМР ^{13}C (150-190 м.д.) и ^{29}Si (от -87 до -106 м.д.), а также пониженную частоту колебания двойной связи $\nu\text{C}=\text{C}$ 1500–1570 cm^{-1} . Концепция участия d-орбиталей атомов Si и Ge уже была отвергнута мировым сообществом, но объяснения свойств **11** по-прежнему не было. В середине 90-х Гёллер и Кларк дали объяснение, указывая на взаимодействие π -связи $\text{C}=\text{C}$ с вакантной низколежащей разрыхляющей σ^* -орбиталью фрагмента EX_2 , по форме напоминающей p-орбиталь и расположенной перпендикулярно к циклу. Не так давно такой тип сопряжения был назван “гиперсопряженным” или “псевдо- π ”.

В литературе регулярно подчеркивается сходство химического поведения металациклопропенов (МЦП) 14- (**11**) и 4- (**12**) групп. На основании частоты $\nu\text{C}=\text{C}$, ^{13}C химсдвигов кольцевых атомов углерода для циклопропенов **12** 4 группы также предполагается наличие ароматичности. Комплементарный подход к изучению ароматичности на основе современных критериев, отработанный для тетриленов **1–6** (Раздел 1) был применен к циклопропенам **11** и **12** с целью выявить эффект ароматичности, который завуалирован другими эффектами.

Структурный критерий. Ароматичность должна приводить к изменению длин связей в молекуле, для МЦП – к удлинению связи $\text{C}=\text{C}$ и укорочению связей $\text{C}-\text{E}/\text{M}$. На основе анализа литературных данных о геометрическом строении **11** и **12**, а также расчетных длин связей оба типа МЦП показывают укорочение $\text{E}/\text{M}-\text{C}$ связей и удлинение $\text{C}=\text{C}$ связи. При отсутствии каких либо дополнительных эффектов, такие изменения могли бы быть проинтерпретированы как увеличение степени ароматичности **12** вниз по группе от Ti к Hf. Однако для **12** это можно объяснить также известным упрочением связей $\text{M}-\text{C}$ при переходе вниз по группе от Ti к Zr и Hf.

Электронные критерии. В качестве традиционных электронных критериев ароматичности использованы связевые индексы: двухцентровый индекс делокализации $\delta(\text{A},\text{B})$ и трехцентровый FBO (упрощенная версия $\delta(\text{A},\text{B},\text{C})$). Они должны отражать порядок связи. Ароматичность стремится к выравниванию не только длин связей но и их порядков, поэтому внутри рядов **11** и **12** увеличение ароматичности должно уменьшать порядок двойной связи $\text{C}=\text{C}$ и увеличивать порядок $\text{E}(\text{M})-\text{C}$ связи. В свою очередь трехцентровый индекс должен увеличиваться. Порядки связей $\text{E}-\text{C}$ (~ 1.2) больше формального порядка 1, что уже подразумевает упрочнение этих связей за счет дополнительного эффекта циклического сопряжения. В ряду $\text{C}-\text{Si}-\text{Ge}$ порядок связи $\text{C}=\text{C}$ (~ 1.5) наибольший для **11Si** и наименьший для **11Si**, тогда как для $\text{E}-\text{C}$ связей всё наоборот. Такие изменения $\delta(\text{A},\text{B})$ говорят об увеличении ароматичности в ряду $\text{Si} > \text{Ge} > \text{C}$. Для циклопропенов **12** значение $\delta(\text{A},\text{B})$ двойной $\text{C}=\text{C}$ связи также не достигает формального порядка 2, а при переходе атома M вниз

по 4 группе постепенно уменьшается с одновременным увеличением индекса $\delta(A,B)$ связи M–C. Тенденции изменений связевых индексов совпадают с изменениями длин связей.



Применение нового электронного критерия EDDB показало, что заселенность NODB π -типа для **12** имеет очень малое значение (0.2 e), что соизмеримо с заселенностями орбиталей σ -связей. Таким образом, данные EDDB не подтвердили наличия существенного π -взаимодействия в **12**.

Рисунок 34. π -NODV орбиталь для $Cp_2Ti-\eta^2-C_2Me_2$ (**12Ti**).

Энергетический критерий ISE. Среди всех циклопропенов рядов **11** и **12** только для циклопропена **11C_{Me}** получено положительное значение ISE, т.е. согласно этому критерию, молекула не обладает π -ароматическими свойствами. Для силациклопропена **11Si_{Me}** значение ISE (~ -10 ккал/моль) отрицательное и примерно вдвое больше, чем соответствующее значение для гермациклопропена **11Ge_{Me}** (~ -6.0 ккал/моль), что можно трактовать как псевдо- π ароматичность молекулы **11Si_{Me}** и ее уменьшение в **11Ge_{Me}**. Для циклопропенов типа **12_{Me}** получены отрицательные значения ISE того же порядка (от -7.5 до 10.7 ккал/моль), причем для **12Zr** и **12Hf** они близки между собой и больше, чем для **12Ti**. Таким образом, рассчитанные значения ISE для **11Si_{Me}**, **11Ge_{Me}** и **12_{Me}** отрицательные, уменьшаются от **11Si_{Me}** к **11Ge_{Me}** и увеличиваются от **12Ti** к **12Zr** и **12Hf**. На первый взгляд, результаты ISE можно однозначно приписать ароматичности, ее уменьшению от **11Si** к **11Ge** и увеличению в ряду **12**: Ti < Zr < Hf

Колебательный критерий. В качестве экспериментального критерия ароматичности могла бы быть использована колебательная спектроскопия, для циклопропенов частота и интенсивность линии КР $\nu_{C=C}$. Полученные спектры КР $Cp^*_2MC_2(SiMe_3)_2$ (**12'_{TMS}**), M=Ti, Zr, Hf были отнормированы по линии $\delta^{as}CH_3$ (~ 1450 см⁻¹) (Рис. 35). Однако расчеты колебаний **12** на уровне TPSS-D3BJ/Def2-TZVPP показали, что главное условие характеристичности колебания $\nu_{C=C}$ не соблюдается. Поэтому наблюдаемое поведение частоты этого нелокализованного колебания, как и рост ее интенсивности в ряду **12'_{TMS}**, не обязательно трактовать как наличие и усиление ароматичности. При учете как увеличения прочности взаимодействия M–C вниз по 4-группе, так и роста поляризуемости атома металла, эти факты можно объяснить именно участием в этом колебании наряду с координатой $\nu_{C=C}$ и координаты M–C. В случае циклопропенов **11** колебание $\nu_{C=C}$ также оказалось нехарактеристическим. Анализ литературных данных колебательных спектров **11Si** и **11Ge** показал, что частота $\nu_{C=C}$ в силациклопропенах ниже, чем в гермациклопропенах. Это свидетельствует о большей степени ароматичности **11Si** по сравнению с **11Ge**, что совпадает с данными ISE.

NICS. Применение критерия NICS в случае МЦП осложнено малым размером цикла и наличием в нем атома элемента/металла. Известно, что на значения NICS сильно влияет σ -эффект (близость мнимого атома Bq к атомам и связям в цикле) и σ -ароматичность, особенно актуальная для трехчленных циклов. Применимость методик NICS-scan и NICS_{in-out} была продемонстрирована на примере органических трехчленных циклов. Известно, что циклы $C_3H_3^+$, $C_2H_2C=O$ являются π -ароматическими, тогда как циклопропен и циклопропан не обладают π -ароматичностью, но проявляют σ -ароматичность. У всех 4х молекул кривые NICS_{out-of-plane} расположены строго в отрицательной области. Кривые NICS_{in-out} для всех этих молекул также лежат строго в области отрицательных значений, таким образом, кривые NICS подтверждают ароматический характер (Рис. 36), но тип ароматичности у них неодина-

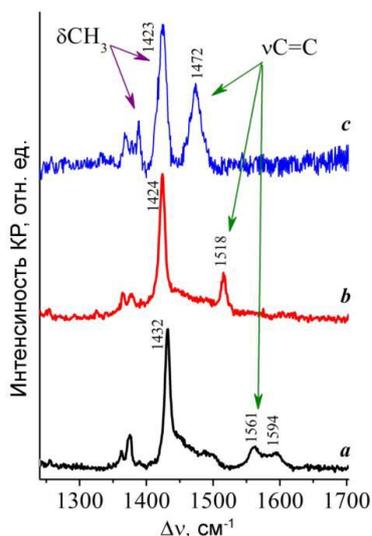


Рисунок 35. Сравнение спектров КР молекул $\text{Cp}^*_2\text{MC}_2(\text{TMS})_2$, $\text{M}=\text{Ti}(a)$, $\text{Zr}(b)$ и $\text{Hf}(c)$.

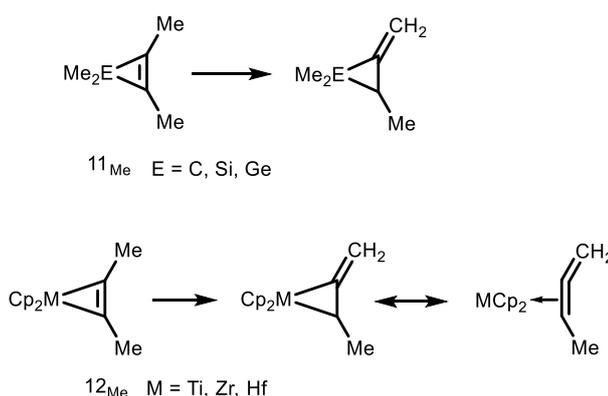


Схема 3. Изодесмические реакции для оценки значения ISE циклопропенов **11** и **12**.

ковый. В случае π -ароматичности на кривой $\text{NICS}_{\text{out-of-plane}}$ обязательно должен наблюдаться четкий минимум при значениях R отличных от нуля (Рис. 36а *синий*), как это наблюдается для заведомо π -ароматических молекул C_3H_3^+ и $\text{C}_2\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ и не наблюдается для C_3H_4 и C_3H_6 . При анализе кривых $\text{NICS}_{\text{in-out}}$ было обнаружено, что для π -ароматических молекул эти кривые имеют специфическую дугообразную форму с загибом (примеры кривых для C_3H_3^+ , $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ и для бензола даны на Рис. 36б). В то же время кривые $\text{NICS}_{\text{in-out}}$ для только σ -ароматических молекул C_3H_4 (**11_{C_H}**) и C_3H_6 имеют другую форму (Рис. 36б), такая форма кривых $\text{NICS}_{\text{in-out}}$, по-видимому, присуща σ -ароматическим молекулам. Анализ традиционных (одиночных) значений $\text{NICS}(0)$, $\text{NICS}(1)$, $\text{NICS}(0)_{zz}$ и $\text{NICS}(1)_{zz}$ не позволяет сделать такие выводы.

В случае сил- и гермациклопропенов (**11_{Si_H}** и **11_{Ge_H}**) форма кривых $\text{NICS}_{\text{out-of-plane}}$ и $\text{NICS}_{\text{in-out}}$ однозначно указывает на π -тип ароматичности (в данном случае на псевдо- π), при этом степень ароматичности в **11_{Si}** чуть больше, чем в **11_{Ge}** (Рис. 37).

При оценке индексов NICS для МЦП 4-группы (**12**) потребовалось исключить влияние Ср колец, что было сделано по атомным вкладам в рамках теории Р. Бейдера QTAIM. Ход NICS-scan для **12_H** (Рис. 38а) явно не соответствуют π -ароматичности, предполагаемой ранее. Так, кривая $\text{NICS}_{\text{out-of-plane}}$ для **12_H** не проходит через минимум при значениях R отличных от 0 Å. Кривая компоненты in-plane, проходит через минимум, но начинается в положительной области и пересекает ноль. Форма $\text{NICS}_{\text{in-out}}$ (Рис. 38б) описывает дугу, но повернутую к оси

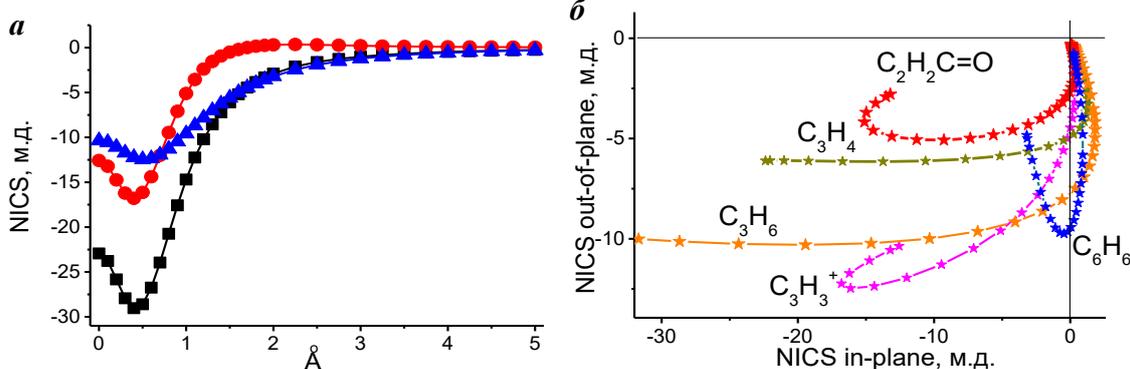


Рисунок 36. Кривые NICS-scan для C_3H_3^+ (а) и кривые $\text{NICS}_{\text{in-out}}$ (б) для C_3H_3^+ , C_3H_4 , C_3H_6 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ и C_6H_6 . ■ – изотропный NICS, ▲ - $\text{NICS}_{\text{in-plane}}$, ● - $\text{NICS}_{\text{out-of-plane}}$.

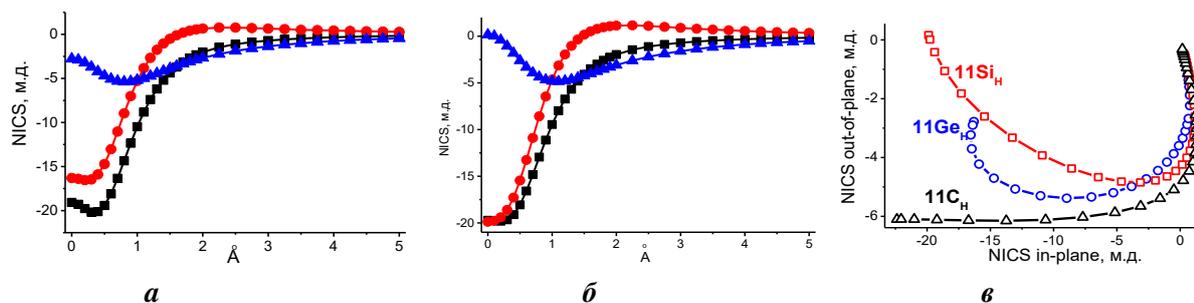


Рисунок 37. Кривые NICS-scan для 11Si_H (а) и 11Ge_H (б) циклопропенов и кривые $\text{NICS}_{\text{in-out}}$ (в);
 ■ компоненты NICS: ■ – изотропная, ● – in-plane, ▲ – out-of-plane.

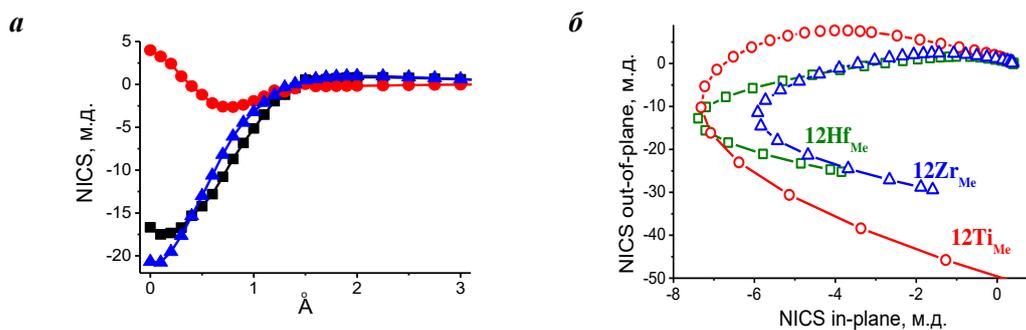


Рисунок 38. Кривые NICS-scan для 12Zr_{Me} (а) и $\text{NICS}_{\text{in-out}}$ (б);
 компоненты NICS: ■ – изотропная, ● – in-plane, ▲ – out-of-plane.

ординат, а не к оси абсцисс. Такой вид кривых NICS-scan и $\text{NICS}_{\text{in-out}}$ не встречался ранее в литературе.

GIMIC. По литературным данным циклы C_3H_6 и C_3H_4 демонстрируют сильный (10.0 nA/T) и средний (6.7 nA/T) результирующий диамагнитный ток. Полученные данные о распределении IC для SiC_2H_4 и GeC_2H_4 (Рис. 24) представлены в виде карт изолиний IC (Рис 24.) Для циклопропенов 11_H хорошо различим преобладающий кольцевой ток (чем ярче полосы, тем сильнее ток). Он расположен по периметру трехчленного цикла и движется по часовой стрелке, что соответствует диатропному т.е. ароматическому току. Для количественной оценки распределения IC рассчитаны сила кольцевого IC (IRSC). Это значение для псевдо- π -ароматических 11Si_H и 11Ge_H , составляет ~ 5 nA/T, что ниже значения 10.5 nA/T для π -ароматического C_3H_3^+ катиона и 6.7 nA/T для σ -ароматического циклопропена 11_CH .

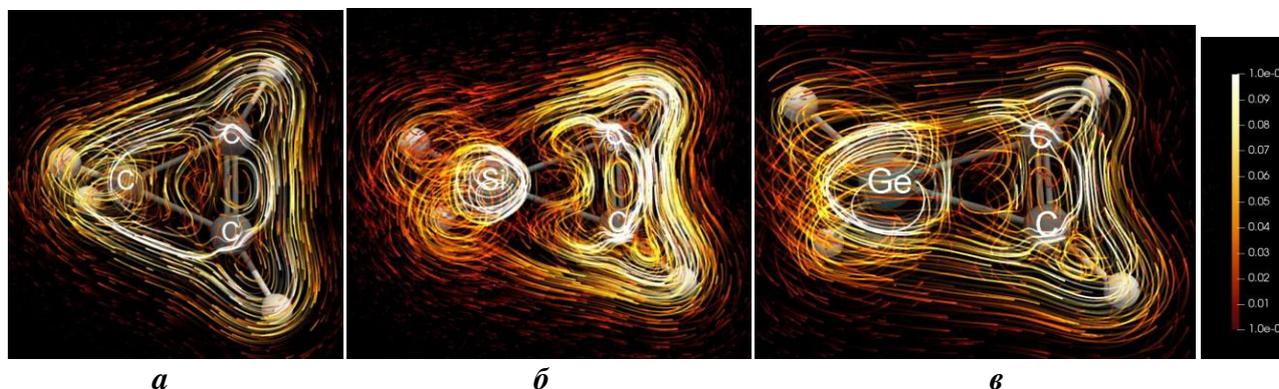


Рисунок 38. Визуализация линий IC в рамках метода GIMIC для циклопропенов 11CH (а), 11Si_H (б) и 11Ge_H (в).

Изоповерхности модуля IC (JMod) для циклопропенов типа **12**, содержащих атомы Ti, Zr и Hf принципиальным образом отличается от изоповерхности для **11**. В области $\text{C}=\text{C}$ связи преобладают диамагнитные токи (синий), вокруг металла – парамагнитные (красный), что

приводит к неоднородности изоповерхностей IC (Рис. 39а). Линии IC для **12TiH** (Рис. 39б) демонстрируют отдельные локальные токи: слабые вокруг С=С связи и доминирующие (яркие линии) вокруг атома металла.

Представленные выше результаты для МЦП типов $R_2EC_2R'_2$, $E=C, Si, Ge$ (**11**) и $Sr_2MC_2R_2$, $M=Ti, Zr, Hf$ (**12**), а именно: (1) удлинение С=С связи с одновременным удлинением Е/М–С связей (структурный критерий); (2) уменьшение индекса делокализации С=С с

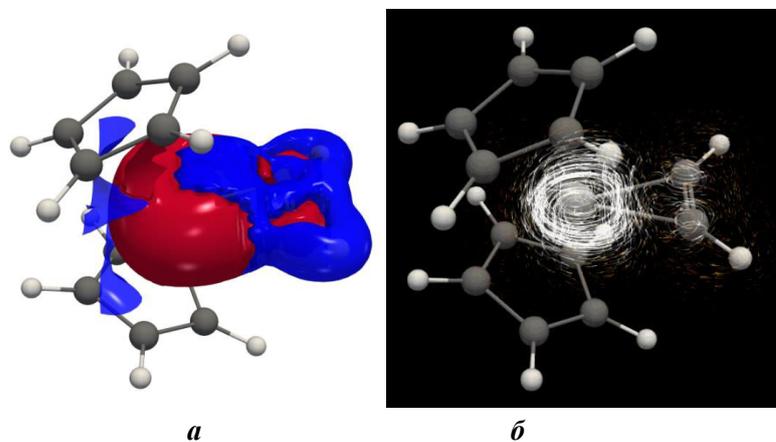


Рисунок 39. Изоповерхность J_{mod} (а) и карта изолиний IC (б) для $Sr_2Ti-\eta^2-C_2H_2$ (**12TiH**). IC вокруг Sr колец не показаны для наглядности.

одновременным увеличением аналогичного значения Е/М–С связей (электронный критерий); (3) понижение частоты колебания $\nu_{C=C}$ (оптический критерий); (4) отрицательные значения изомеризационной энергии стабилизации (энергетический критерий) – в целом сходны для обоих типов молекул и могут быть рассмотрены как следствие наличия в них ароматичности, что предполагалось ранее.

Для молекул **11** все критерии единообразно говорят о псевдо- π ароматичности **11Si** и **11Ge**, σ -ароматичности для **11C**. Однако, результаты, полученные для **12** магнитными критериями NICS и GIMIC и электронным EDDB, отвергают их ароматичность. Этот факт не является неожиданным, поскольку исходные фрагменты Sr_2M и R_2E^{II} в строгом смысле не являются изоглобальными, тем самым их аддукты с ацетиленами характеризуются различными типами связывания. Для **12** схема перекрывания молекулярных орбиталей была проанализирована ранее, но в ней был упущен очень важный момент. Анализ форм ВЗМО-6 и ВЗМО-1 показывает, что эти орбитали могли бы ответственны за дополнительное π -связывание. Обе орбитали являются **заполненными**, и тем самым π -взаимодействие не приводит к выигрышу энергии. НСМО, которая является d-орбиталью, не подходит по симметрии к π -связям лиганда. Таким образом, на основе теории связи, π -взаимодействие как причина/предпосылка ароматичности **12** отсутствует. Экспериментальным доказательством наличия свободной d-орбитали служит тот факт, что стерически незагруженные комплексы **12** присоединяют молекулы основания Льюиса (ТГФ, MeCN, PMe₃).

Результаты анализа МО согласуются с критериями NICS и GIMIC и не подтверждают π -ароматичность **12**, но тогда возникают противоречия с другими примененными методами. Молекулы **12** в сущности являются π -комплексами ацетилена, поэтому важны два очевидных эффекта. Первый заключается в упрочении М–С связей, образованных переходными металлами, при движении вниз по группе, второй – в наличии обратного донирования, которое укорачивает М–С связи и удлиняет С=С связь. Оба эти эффекта определяют результаты (1)–(3). Отрицательное значение ISE для **12** объясняется тем, что с правой стороны гомодесмической реакции ISE на Схеме 3 находится π -комплекс аллена. ISE

описывает относительную устойчивость π -комплекса аллена и ацетилена, последний оказался прочнее, о чем свидетельствуют более короткие М–С связи в **12**. Уменьшение частоты колебания и рост интенсивности в спектрах КР для колебания $\nu_{C=C}$ в серии **12'**(TMS) необязательно интерпретировать как рост степени ароматичности. Эти изменения вызваны нехарактеристичностью колебания $\nu_{C=C}$, а именно участием в нем координаты ν_{M-C} .

3. Комплексы металлоценов 4 группы с полиненасыщенными лигандами

В разделе 2 описаны особенности циклопропенов 4 группы, являющихся комплексами ацетилена с металлоценом. Химия таких комплексов оказалась очень богатой и многогранной. В частности, при взаимодействии МЦП или металлоцена с диацетиленами можно перейти к классу металациклокумуленов, к которому относятся комплексы **13** и **14** (Рис. 40). В отличие от классических циклокумуленов, несмотря на формально напряженный цикл, **13** и **14** термически стабильны, а некоторые из них стабильны даже на воздухе. Изучению электронного строения **13** посвящено несколько работ, в которых подчеркивается роль дополнительного донирования на металл центральной связью С=C. В рамках диссертационного исследования были изучены колебательные спектры и электронное строение (Раздел 3.1), а также свойства сопряжения/ароматичности основных представителей **13** и **14** (Раздел 3.2) в сравнении с родственными комплексами **12** и **15**.

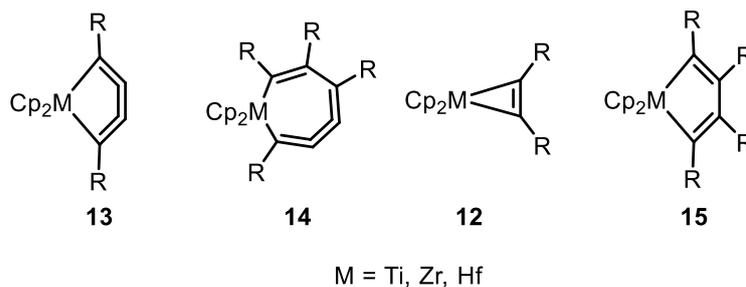


Рисунок 40. Изученные комплексы металлоценов 4 группы с ненасыщенными лигандами.

3.1. Электронное строение и колебательные спектры 5- и 7-членных М-циклокумуленов **13** и **14**

Анализ молекулярных орбиталей (СМО) для **13** и **14** был проведен на уровне PBE0/Def2-TZVP. Граничные СМО металлоценов Cp_2M состоят из d-орбиталей металла, лежащих в бисекторной плоскости (Схема 4). Эти орбитали могут эффективно перекрыться только с теми орбиталями, которые симметричны относительно плоскости лиганда, поэтому классического π -сопряжения металла с лигандом в **12-15** не должно наблюдаться.

Три граничные СМО кумуленового лиганда в **13** лежат в плоскости и могут взаимодействовать с орбиталями Cp_2M (Схема 4а). НСМО и ВЗМО[-1] лиганда эффективно перекрываются с ВЗМО и НСМО металлоцена, образуя ВЗМО и ВЗМО[-6], соответственно. В классическом представлении эти две орбитали могут быть рассмотрены как комбинация двух 3с-2е связей. Ранее рассматривались только эти две орбитали, очевидно, что число электронов 4 не соответствует правилу in-plane ароматичности $4n+2$, предложенному Шлеером. В системе перекрывания СМО циклокумулена **13** присутствует также орбиталь ВЗМО[-7] (результат взаимодействия ВЗМО[-2] и НСМО[+1], являющаяся 5-центральной). Поэтому в цикле **13** на 3х орбиталях задействовано 6 электронов, принадлежащих всем атомам металацикла, что теперь может соответствовать правилу ароматичности $4n+2$.

В лиганде циклокумулена **14** орбитали НСМО[+2], ВЗМО и ВЗМО[-3] симметричны относительно плоскости (Схема 4). Перекрывание СМО удобно рассмотреть через

образование **15** с алкиновым заместителем и его последующую изомеризацию в **14**. За образование M–C₁ и M–C₂ связей циклопентадиенового цикла в **15** ответственны ВЗМО[-2] и ВЗМО[-1], соответственно. При изомеризации **15** в **14** образуется связь M–C₃, при этом происходят два процесса. Компонента π-орбитали C≡C связи в ВЗМО[-1] хорошо подходит по симметрии и взаимодействует с компонентой d-орбитали, что приводит к понижению энергии ВЗМО[-1]. ВЗМО[-8] М-циклопентадиена **15**, в которую вносит наибольший вклад π-орбиталь связи C≡C, перекрывается с НСМО. Это перекрывание в силу симметрии является слабо связывающим для M–C₃ взаимодействия. Таким образом, в **14** за взаимодействие металла с C=C=C=C фрагментом (связи M–C₂ и M–C₃) отвечают 2 орбитали. Очевидно, что имеющиеся 4 электрона формально не соответствуют правилу ароматичности 4n+2.

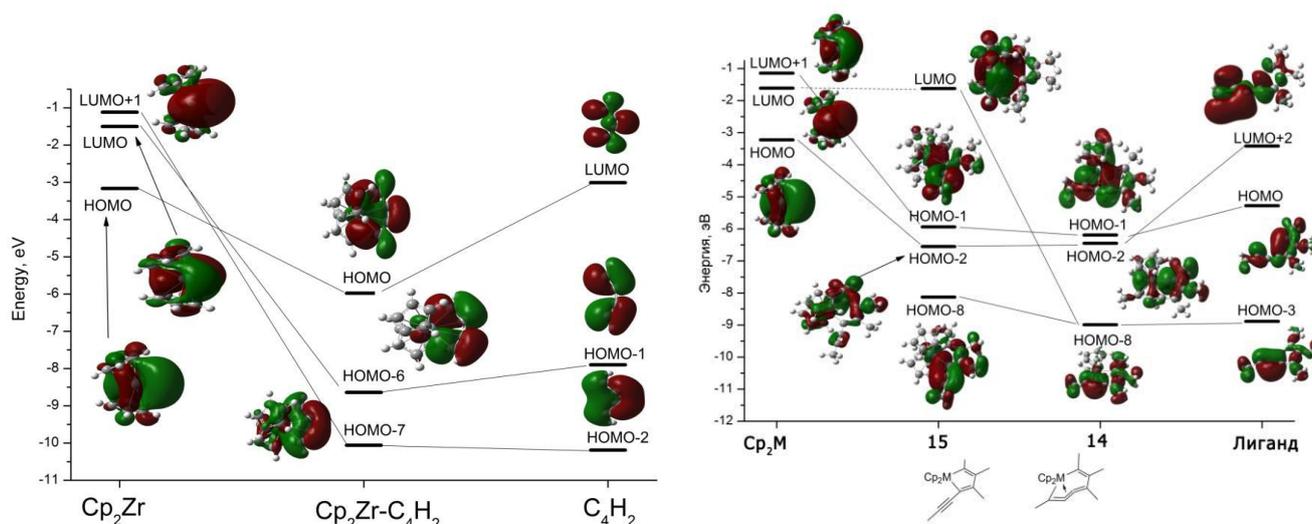


Схема 4. Диаграмма перекрывания молекулярных орбиталей (СМО) при образовании М-циклокумуленов **13** (слева) и **14** (справа).

Среди 5-членных циклокумуленов **13** самыми устойчивыми являются $\text{Cp}_2\text{M}(\eta^4\text{-}t\text{BuC}_4t\text{Bu})$, $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ [**13**(^tBu)], которые были изучены методом колебательной спектроскопии (КР и ИК). Для этих молекул ранее были известны данные о их геометрии, которые хорошо воспроизводятся расчетами на уровне PBE0/6-311G(d,p), cc-pVTZ-pp (для Zr, Hf). Необычными являются длины СС связей ($1.27 \pm 1.34 \text{ \AA}$), они оказываются промежуточными между длинами связей в диацетилене и кумулене. Удлинение центральной С=С связи предполагает ее взаимодействие с атомом металла (3с–2е связь). Поэтому комплексы **13** принято рассматривать как гибрид двух резонансных форм (Схема 5).

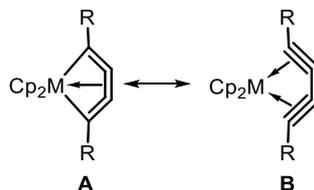


Схема 5. Резонансные формы 5-членных М-циклокумуленов **13**.

В колебательном спектре **13** наибольший интерес вызывают колебания металациклокумулена. Расчеты частот и форм нормальных колебаний показывают, что имеются три колебания с частотами ~ 1900 , ~ 1650 и $\sim 1280 \text{ см}^{-1}$. Средняя линия КР $\sim 1900 \text{ см}^{-1}$ относится к полносимметричному колебанию (ν_1^s) боковых С=С связей с вкладом центральной связи С=С в противофазе (Рис. 41, 42). Второе колебание $1650\text{--}1740 \text{ см}^{-1}$ М-циклокумулена (ν_2^{as}) является антисимметричным растяжением С¹–С² и С³–С⁴ связей и очень

слабая в спектре КР. Третье колебание, которому соответствует средняя линия КР~1280 см⁻¹ (ν_3^s), имеет сходство с дыхательной модой, но с наибольшим вкладом центральной С²–С³ связи. Наблюдаемая механика колебаний, промежуточная между кумуленом и диацетиленом подтверждает наличие двух резонансных форм **A** и **B** (Схема 5).

Отличительной особенностью 7-членных кумуленов **14** является то, что они известны только для М = Zr, тогда как в случае М = Ti и Hf образуются изомерные металацикло-

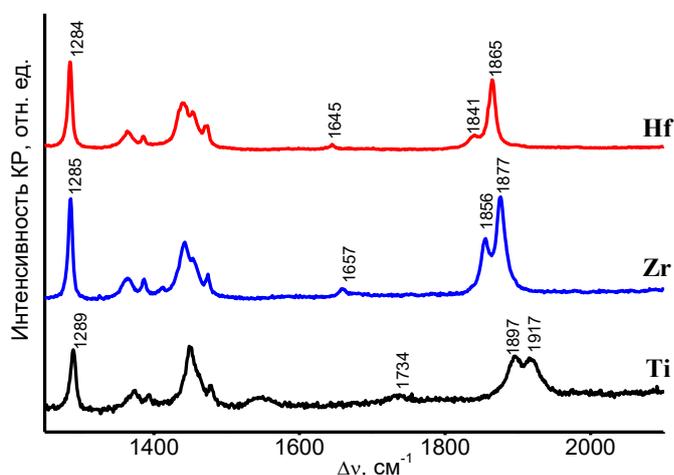


Рисунок 41. Сравнение спектров КР в области колебаний кратных СС связей для твердых образцов Cp₂M(η⁴-tBuC₄tBu), М=Ti, Zr, Hf (**13**).

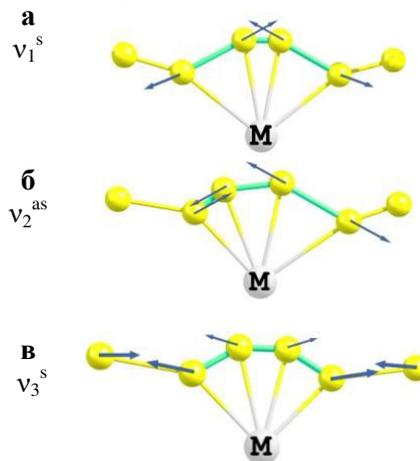


Рисунок 42. Форма колебаний ν_1^s , ν_2^{as} и ν_3^s для фрагмента С₄М в **13**.

пентадиены **15**. Были исследованы колебательные спектры шести представителей **14Zr(a-e)** (Схема 6). Геометрические параметры **14Zr** свидетельствуют о том, что циклы типа **14Zr** содержат двойную С⁵=С⁶ связь и кумуленовый фрагмент С¹=С²=С³=С⁴, в котором центральная связь С²=С³ дополнительно координирована с металлом. Стоит отметить, что примененный метод расчета PBE0/Def2-TZVP очень хорошо воспроизводит экспериментальную геометрию **14Zr(a-e)**. Исходя из геометрии и реакционной способности, металациклокумулены **14Zr** принято рассматривать как суперпозицию двух резонансных форм: циклокумулена (**A**) и цирконоциклопентадиена, в котором боковой алкиновый заместитель координирован с металлом (**B**), их резонансный гибрид формально является бициклом (**C**, Схема 6).

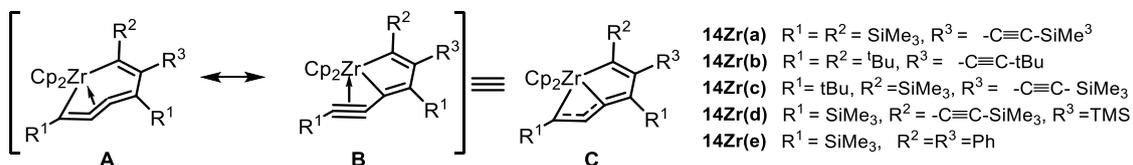


Схема 6. Изученные циклокумулены **14Zr** и их резонансные формы.

Колебания Zr-циклокумуленов **14** имеют некоторые общие черты с 5-членными циклокумуленами **13**. Для обеих молекул колебательные спектры содержат полосу кратных $\nu_{C\equiv C}$ колебаний очень необычной частоты ~ 1800–1900 см⁻¹ (ν_1). Это симметричное валентное колебание кумуленового фрагмента (Рис. 42а) в силу отсутствия какой-либо симметрии для молекулы **14**, в отличие от **13**, проявляется в ИК спектре как полоса средней интенсивности и как сильная линия в спектре КР (Рис. 43). Линия антисимметричного колебания ν_2 в области 1600 см⁻¹ обладает очень слабой интенсивностью в спектрах КР **14Zr(b)** и **14(Zr)d**, а в спектрах **14Zr(a,c,e)** не проявляется вовсе. Колебание ν_2 проявляется как полоса средней ИК интенсивности (Рис. 43). В случае комплексов **14Zr(a-d)**

присутствует интенсивная линия КР $\sim 2100 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к колебанию тройной связи в боковом алкиновом заместителе. Привлекает внимание еще одна интенсивная линия КР $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$ (ν_4), которая относится к чистому колебанию $\nu\text{C}=\text{C}$ фрагмента R-C=C-R для **14Zr(a-d)**. В случае комплекса **14Zr(e)** ($R^2, R^3 = \text{Ph}$) в колебании ν_4 принимают участие бензольные кольца, что приводит к повышению ее частоты на $\sim 80 \text{ см}^{-1}$ (Табл. 10).

Таблица 10. Аналитически важные частоты колебаний кратных связей в спектрах КР циклокумуленов **14Zr**

Соединение	ν_1	ν_2	ν_4	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$
14Zr(a)	1879 (1874) с.	(1648)	1400 с.	2127 (2124)
14Zr(b)	1891 с.	1687 оч.сл.	1412 с.	2205
14Zr(c)	1893 с.	(1691)	1406 с.	2127
14Zr(d)	1855 с. (1851)	1610 оч.сл. (1605)	1393 с.	2065 (2060)
14Zr(e)	1873 с.		1486 с.	–

В скобках даны значения частот колебаний, полученные из ИК спектров.

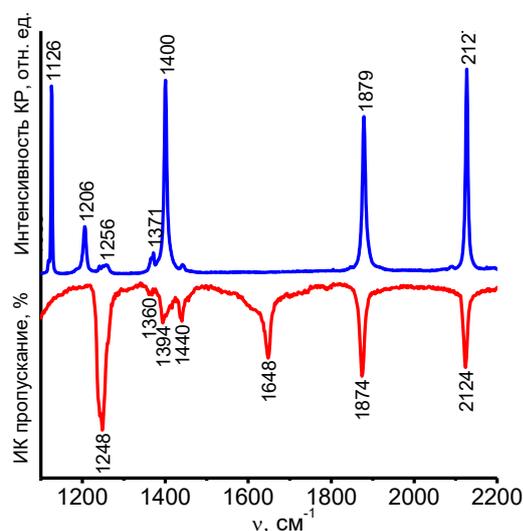


Рисунок 43. Колебательный спектр в области кратных СС связей комплекса Бухвальда **14Zr(a)**.

В колебательных спектрах **14** наблюдаются отдельно колебания двойной С=C связи и кумулена С=C=C=C, механика которого, как и в случае **13**, носит усредненный характер.

QTAИМ анализ был проведен для $\text{Sr}_2\text{M}(\eta^4\text{-}t\text{BuC}_4t\text{Bu})$ [**13^{tBu}**] на уровне PBE0/6-311G(d,p), UGBS (для Ti, Zr, Hf), молекулярный граф представлен на Рис. 44а. Критические точки связи ВСП (3;-1) для **13^{tBu}** обнаружены не только для формальных связей $\text{C}^1=\text{C}^2$, $\text{C}^2=\text{C}^3$, $\text{C}^3=\text{C}^4$, $\text{C}^1\text{-M}$ и $\text{C}^4\text{-M}$. Между металлом, C^2 и C^3 атомами обнаружен T-образный связевой путь (Рис. 44а). Он является топологической нестабильностью, которая исчезает при снятии симметрии в случае MeC_4tBu лиганда (Рис. 44б). T-образный путь также отсутствует для **12**, для которых в молекулярном графе имеются два связевых пути M-C и один С=C (Рис. 44в), что подтверждает циклопропенную резонансную форму. Топологические параметры для ВСП С=C связей в **13** типичны для двойных связей, в частности индекс делокализации $\delta(\text{A},\text{B})$ (1.5–1.9). При переходе от Ti к Zr и Hf различие параметров $\rho(\mathbf{r})$, $V(\mathbf{r})$ и $\delta(\text{A},\text{B})$ между центральной и боковыми С=C связями уменьшается, то же наблюдается при сравнении боковых и центральной M-C связей. Результаты QTAИМ анализа согласуются с геометрическими параметрами и показывают тенденцию выравнивания связей в ряду металлов от Ti к Zr и Hf.

Молекулярный граф **14Zr** (Рис. 45) показывает наличие трех связевых путей Zr-C, которые расположены по кратчайшим расстояниям Zr...C, что соответствует резонансному гибриду (структура **С** на схеме б). Среди топологических параметров С≡С связей (Табл. 11) можно выделить повышенное значение индекса делокализации $\delta(\text{A},\text{B})$ связи $\text{C}^1=\text{C}^2$ (1.91), что указывает на существенный вклад резонансной формы **В**. T-образный связевой путь от центральной С=C связи в **14Zr** отсутствует, однако связевой путь Zr-C³ значительно искривлен. При сравнении молекул **13Zr** и **14Zr** оказалось, что значения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, $\delta(\text{A},\text{B})$ и плотности потенциальной энергии $V(\mathbf{r})$ (Табл. 12) в критических точках всех связей Zr-C для пятичленных кумуленов **13Zr** несколько выше, чем для семичленных **14Zr**. Поскольку в **13** и **14** одинаковое количество связевых путей Zr-C, можно

сделать вывод, что прочность пятичленных кумуленовых комплексов **13Zr** выше, чем 7-членных **14Zr**. Удивительно, что, согласно значениям $V(\mathbf{r})$, среди трех связей $Zr-C$ именно связь $Zr-C^1$, которая рвется при изомеризации в **15Zr**, является самой прочной. По-видимому, относительная устойчивость изомерных молекул **14** и **15** зависит от других факторов.

Таблица 11. Топологические параметры (ат.ед.) для $Cr_2M(\eta^4-tBuC_4tBu)$ [**13(tBu)**] на уровне PBE0/6-311G(d,p), UGBS

Связь	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$	$V(\mathbf{r})$	$\delta(A,B)$
13Ti(tBu)					
Ti-C ¹	0.0697	0.1580	-0.015	-0.0699	0.49
TiC ^T	0.0735	0.2105	-0.013	-0.0803	0.32
C ¹ =C ²	0.3598	-1.0020	-0.400	-0.5577	1.89
C ² =C ³	0.3397	-0.9717	-0.461	-0.6722	1.53
13Zr(tBu)					
Zr-C ¹	0.0719	0.1544	-0.016	-0.0714	0.51
Zr-C ^T	0.0734	0.2000	-0.014	-0.0782	0.32
C ¹ =C ²	0.3506	-0.9722	-0.442	-0.6418	1.84
C ² =C ³	0.3420	-0.9750	-0.404	-0.5659	1.58
13Hf(tBu)					
Hf-C ¹	0.0804	+0.1762	-0.020	-0.0850	0.52
Hf-C ^T	0.0760	+0.2261	-0.014	-0.0857	0.31
C ¹ =C ²	0.3419	-0.9151	-0.420	-0.6113	1.79
C ² =C ³	0.3499	-1.0188	-0.422	-0.5901	1.60

Таблица 12. Топологические параметры (ат. ед.) для **14Zr(b)** ($R^1, R^2, R^3 = tBu$, $R^4 = -C \equiv C - tBu$).

Связь	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$V(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$	$\delta(A,B)$
Zr-C ¹	0.0609	0.1135	-0.0545	-0.013	0.40
Zr-C ³	0.0691	0.1256	-0.0656	-0.017	0.38
Zr-C ⁶	0.0599	0.0652	-0.0445	-0.014	0.48
C ¹ =C ²	0.3542	-0.9785	-0.6721	-0.458	1.91
C ² =C ³	0.3308	-0.9107	-0.5483	-0.388	1.58
C ³ =C ⁴	0.3327	-0.9697	-0.5249	-0.383	1.57
C ⁴ -C ⁵	0.2624	-0.6436	-0.2987	-0.229	1.05
C ⁵ =C ⁶	0.3096	-0.8291	-0.4405	-0.323	1.56

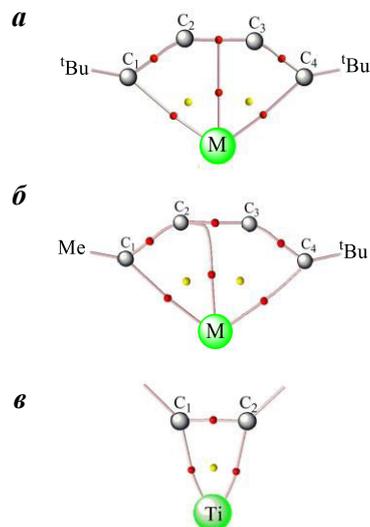


Рисунок 44. QTAIM молекулярный граф для $Cr_2Ti(\eta^4-tBuC_4tBu)$ (а), $Cr_2Ti(\eta^4-tBuC_4Me)$ (б) и $Cr_2Ti(\eta^2-C_2tBu_2)$ (в). Красные точки – ВСП (3;-1), желтые точки – RCP(3;+1).

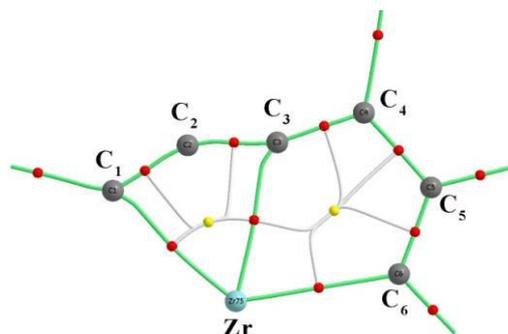


Рисунок 45. Фрагмент молекулярного графа кумулена **14Zr**.

*Исследование изомеризации 7-членных циклокумуленов **14Zr(e)** и **14(Zr)d**.* При регистрации спектров КР твердого образца **14Zr(e)** ($R^2, R^3 = Ph$) под действием He-Ne лазера (2 мВт, плотность излучения $\sim 2 \cdot 10^3$ Вт/см²) была обнаружена необратимая трансформация его спектра (Рис. 46). При номинальной мощности (Рис. 46б и 46в) в спектре появлялась новая линия 2078 см⁻¹, увеличивались линии 1434 см⁻¹ и 1580 см⁻¹ наряду с уменьшением интенсивности кумуленовой линии ν_1 1874 см⁻¹. Небольшие изменения наблюдались в области 600–700 см⁻¹. Через ~ 1.5 ч облучения сильно нарастает фон, что приводит к невозможности наблюдения за процессом. Полученные данные позволяют сделать вывод, что в луче красного лазера кристаллический циклокумулен **14(Zr)e** необратимо изомеризуется в соответствующий цирконоциклопентадиен **15(Zr)e** (Схема 7). Рассчитанные энтальпия ΔH^0_{298} и энергия Гиббса ΔG^0_{298} на уровне PBE0/Def2-TZVP для этого процесса составили 6.0 и 2.5 ккал/моль, соответственно.

На основе известных данных ЯМР для комплекса **14Zr(d)** был ранее обнаружен процесс вырожденной изомеризации (Схема 4). На основе сравнения ИК спектров кристаллического

образца и его раствора в гептане (Рис. 47) показано, что молекула сохраняет в растворе циклокумуленовую структуру. С этим выводом согласуются результаты расчетов на уровне PBE0/Def2-TZVP, согласно которым циклопентадиеновая структура **15Zr(d)** является переходным состоянием с одной мнимой модой -36 см^{-1} и энергией активации $\Delta G^{\ddagger}_{298}$ равной 8.6 ккал/моль, поэтому обнаружение молекулы **15Zr(d)** невозможно.

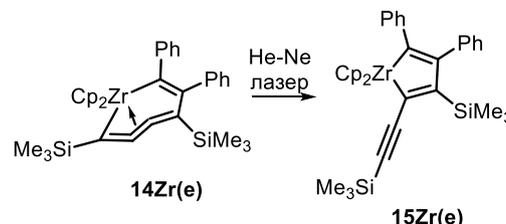
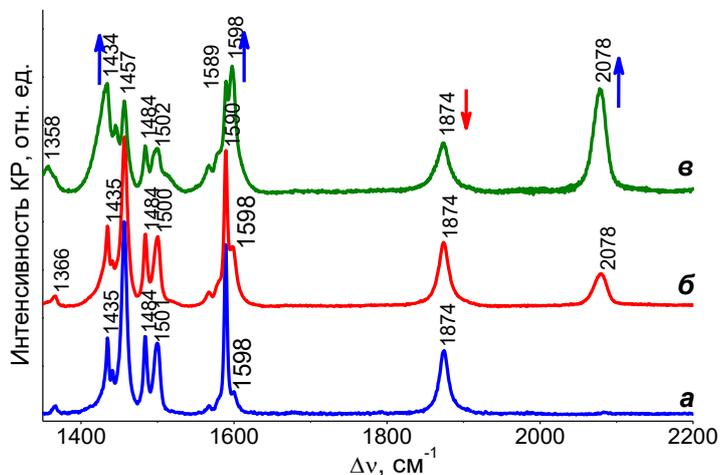


Схема 7. Схема обнаруженной реакции изомеризации **14Zr(e)**.

Рисунок 46. Процесс изомеризации **14Zr(e)** по спектрам КР.

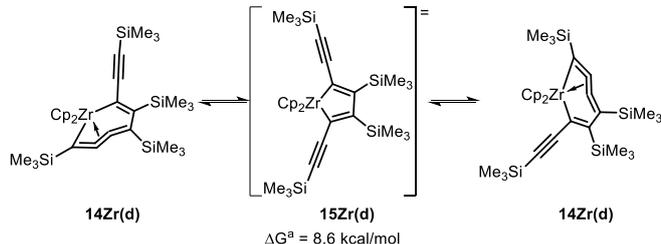


Схема 8. Вырожденная изомеризация комплекса **14(Zr)d**.

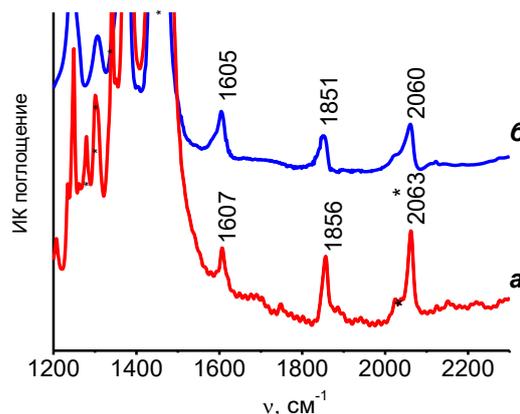


Рисунок 47. Сравнение ИК спектров раствора в гексане (a) и твердого (b) образца **14Zr(d)**.

3.2. Ароматичность 5- и 7- членных М-циклокумуленов

Тенденции выравнивания длин связей, их топологических параметров, усреднение механики колебаний побудило исследовать ароматические свойства в циклокумуленах **13** и сравнить их с родственными циклокумуленами **14**. Для этих молекул был применен комплекс современных расчетных методов NICS-scan, NICS_{in-out}, GIMIC, EDDB и ISE.

Значения ISE для **13** и **14**, рассчитанные на уровне PBE0/Def2TZVP, оказались небольшой величины ~ -7.5 ккал/моль для **13** и ~ -12 ккал/моль для **14**. Модели сравнения в расчете ISE демонстрируют искажение длин М–С связей, изменение прочности которых вносит существенный вклад в значение ISE. Поэтому критерий ISE не подтвердил наличие существенного π -сопряжения в **13** и **14** аналогично циклопропенам **12**.

При построении кривых NICS-scan для **13** и **14** проявился нежелательный эффект близкорасположенных ароматических Ср колец; этот эффект исключен путем выделения атомных вкладов в рамках теории QTAIM. Расчет индексов NICS выполнен на уровне B3LYP/Def2-TZVP, UGBS (для Ti, Zr, Hf).

Для пятичленных циклокумуленов типа **13** ход кривых NICS-scan (Рис. 48) практически не меняется при смене металла и заместителей R, их вид на первый взгляд сходен с ходом кривых для МЦП **12**. Разница в том, что кривая $NICS_{in-plane}$ в случае **13** находится строго в области отрицательных значений и повторяет ход других компонент NICS. Профиль NICS-scan очевидно не соответствует π -делокализации, для которой должен наблюдаться минимум на кривой $NICS_{out-of-plane}$. В данном случае все компоненты NICS(0) (изотропное ~ -33 м.д.) и NICS(1) (изотропное ~ -15 м.д.) очень слабо зависят от природы М, поэтому силу эффекта сопряжения в **13Ti**, **13Zr** и **13Hf** можно считать примерно одинаковой.

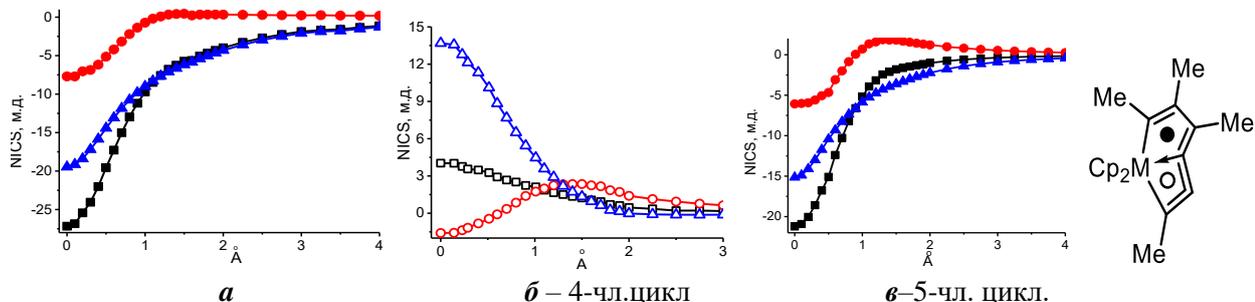


Рисунок 48. Кривые NICS-scan для **13Zr(Me)**(a) и **14Zr(Me)** (б,в). Вклад Cp-колец исключен; компоненты NICS: ■ – изотропная, ● – in-plane, ▲ – out-of-plane.

Циклокумулены **14** формально представляют собой бицикл, поэтому кривые NICS построены относительно центров 5- и 4-членных циклов, они также мало зависят от атома М и заместителей. Ход кривых NICS-scan циклопентадиенового фрагмента (Рис. 48б) полностью повторяет типичный для неароматических циклов, тогда как кривые для 4-членного цикла в составе **14** (Рис. 48в) повторяют кривые для **13** с той лишь разницей, что кривая компоненты $NICS_{in-plane}$ пересекает ось абсцисс. Такой профиль NICS-scan не отвергает частичную ароматичность в **14**.

Зависимость компоненты $NICS_{out-of-plane}$ от $NICS_{in-plane}$ (кривая $NICS_{in-out}$) для 5-членного цикла **13** и 4-членного цикла в составе **14** (Рис. 49) находится в области отрицательных значений, что может свидетельствовать о наличии ароматичности. Форма этой кривой имеет S-образный вид, который не встречался ранее. Очевидно прослеживается зависимость от природы металла. Поскольку нет физических обоснований для формы кривых NICS, на основе этих данных нельзя сделать вывод, уменьшается или увеличивается степень ароматичности от Ti к Zr и Hf.

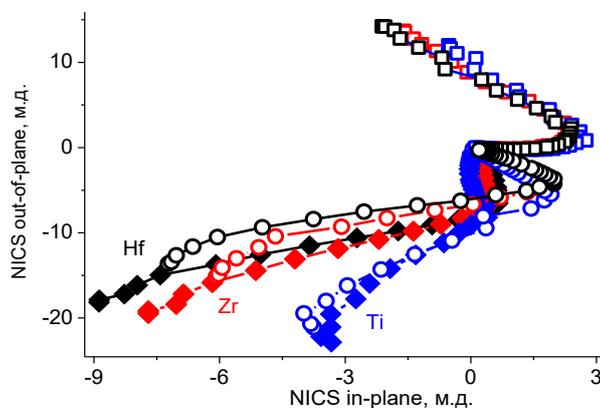


Рисунок 49. Кривые $NICS_{in-out}$ для **13** (■), 4-чл. цикл (○) и 5-чл. цикл (□) в **14**, R = Me, M = Ti (син.), Zr (красн.), Hf(черн.). Вклад Cp-колец исключен.

Анализ распределения наведенных токов (IC) в рамках метода GIMIC позволил выявить ряд особенностей траектории ароматичности. Так карта линий IC для пятичленных кумуленов **13** показывает, что снаружи и внутри цикла имеются замкнутые по всему циклу диамагнитные кольцевые токи, что не встречалось ранее и указывает на делокализацию, отличную от классических π или σ типов. Показана зависимость хода диамагнитного тока от природы металла: для **13Ti** он не выходит за пределы цикла и огибает атом Ti внутри цикла (Рис. 50а), для **13Zr** и **13Hf** он огибает металл снаружи цикла (Рис. 50б,в). Такое различие хода IC приводит к различию изоповерхности модуля IC (JMod, Рис. 51). В среднем значение силы кольцевого тока IC для **13** варьируется около 15 nA/T, что значительно больше, чем в бензоле и Cp^- анионе (~12 nA/T). Замена металла от Ti к Zr и Hf немного понижает значения IC (не более 1 nA/T), эффект становится слабо выраженным при $R = {}^t\text{Bu}$ и Me_3Si .

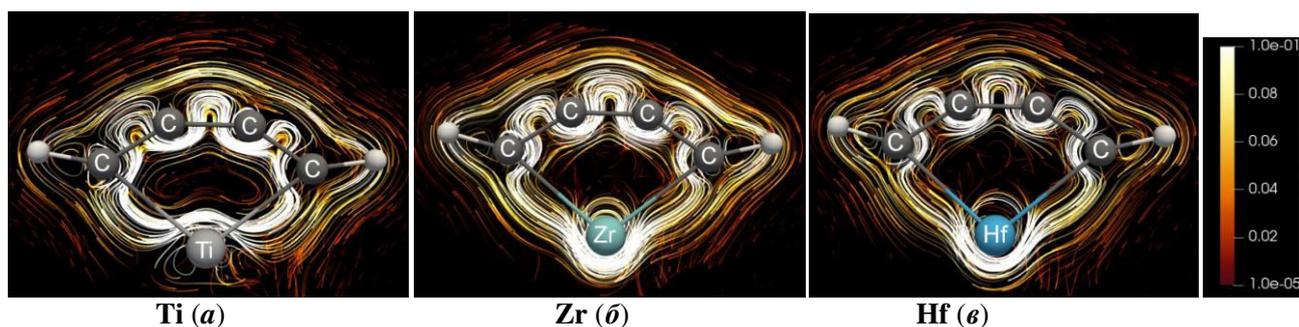


Рисунок 50. Карта линий наведенных токов для **13** ($R = \text{H}$) (шкала IC, ат.ед.).

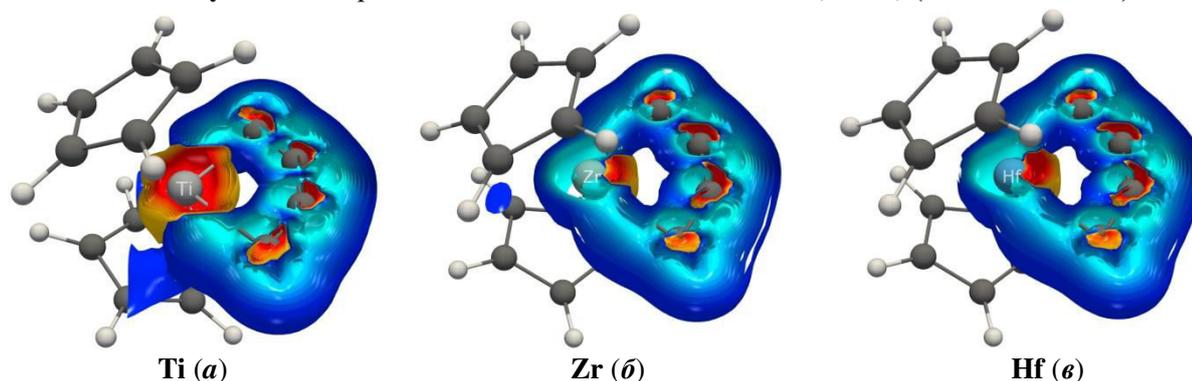


Рисунок 51. Изоповерхность модуля IC диа(син.) и пара(красн.)-тропных вкладов для **13** ($R = \text{H}$).

В случае 7-членных циклокумуленов **14** распределение IC выгладит как суперпозиция двух структур: металациклокумулена **13** и металациклопентадиена **15**. В неароматическом металацикле **15** наблюдаются локальные токи атома металла и бутадиенового фрагмента. Перекрывание распределения IC двух циклов в **14** приводит к тому, что в $\text{M}(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C})$ цикле появляется внутрициклический парамагнитный ток, но что важно, внутрициклический диамагнитный IC 4-членного цикла не замыкается на металле. Это выглядит как серия чередующихся диа- и парамагнитных участков изоповерхности Jmod (Рис. 52). Замена металла качественно не меняет распределение IC, система **14** остается неароматической.

Интегральное значение функции $\text{EDDB}(\mathbf{r})$, показывающее количество делокализованных электронов, для фрагмента MC_4 в **13** варьируются в пределах 5.35–6.79 е. В это значение включены электроны сопрягающихся π -связей кумулена, перпендикулярных циклу. Их эффект был исключен путем использования заселенностей делокализованных NODB орбиталей относящихся к $\text{M}-\text{C}$ связям. Обнаружено, что форма орбиталей NODB7, NODB8 и NODB9 (Табл. 13) может быть проинтерпретирована в рамках более классического подхода как делокализация трех $3s-2e$ связей, т.е. наблюдаемый тип делокализации является уникальным и отличается от классической σ -ароматичности. Степень делокализации, полу-

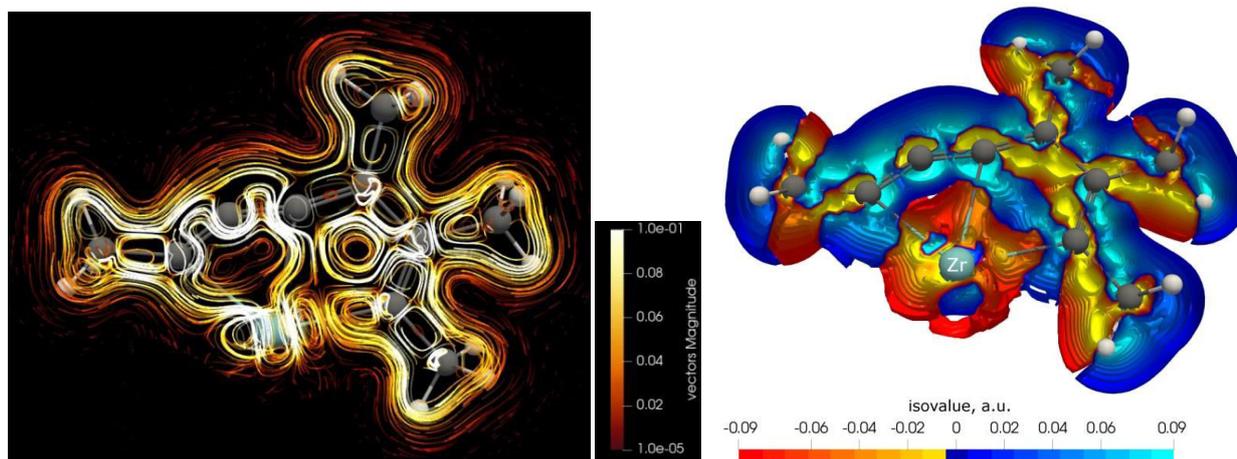


Рисунок 52. Карта линий IS для 7-членного Zr-цикломулена **14Zr** (R=Me). IS в области Cp-колец не показаны для наглядности.

Таблица 13. Форма и заселенности (\bar{e}) NODB орбиталей, соответствующих связям M–C в 5-членных цикломуленах **13** (R=Me)

	NODB7	NODB8	NODB9	Сумма Заселенностей
M=				
Ti	1.27	1.02	0.97	3.26
Zr	1.14	0.86	0.82	2.83
Hf	1.07	0.81	0.76	2.65

ченная как сумма заселенностей NODB7–9 (2.65–3.26 \bar{e}) деленная на 6 \bar{e} (т.к. три орбитали), меняется в пределах от 43 до 55 %, что соизмеримо со степенью делокализации в **1–5**. В ряду металлов степень делокализации уменьшается от **13Ti** к **13Zr** и **13Hf**.

В случае 7-членных **14** картина NODB совсем иная (Табл. 14). Связям M–C соответствуют также 3 орбитали, напоминающие СМО. Однако наименее заселенная ($\sim 0.4 \bar{e}$) NODB13 относится к M–C₆ связи, а обе NODB7 и NODB8 – к взаимодействию металла с C=C=C фрагментом (M–C₁ и M–C₃ связи). Эффект делокализации в 4-членном цикле **14** можно оценить как сумму заселенностей NODB7 и NODB8, меняющуюся в пределах 1.63–2.48 \bar{e} .

Таблица 14. Форма и заселенности (\bar{e}) NODB связей M–C для 7-членных цикломуленов **14**, R=Me

	NODB7	NODB8	NODB13	Сумма Заселенностей NODB7 и NODB8
M=				
Ti	1.30	1.16	0.42	2.48
Zr	0.96	0.84	0.35	1.80
Hf	0.92	0.73	0.38	1.63

Изоповерхность $EDDB(\mathbf{r})$ наглядно демонстрирует путь делокализации и на интуитивном уровне позволила различить металациклы **12–15**. Для циклопропенов **12** и циклопентадиенов **15** она выглядит прерывистой в области $M-C$ связей (см. Рис. 53 для $M = Zr$, для $M = Ti$ и Hf картина аналогична). Это указывает на отсутствие ароматичности в металациклах **12** и **15**. В случае соединений **13** и **14** в области кумуленового $C=C=C=C$ фрагмента наблюдается достаточно высокая плотность, сопоставимая с плотностью вокруг Sr кольца. Если изоповерхность для **14** на связях $M-C_1$ и $M-C_2$ выглядит тоньше, чем на связях $C=C$, то для 5-членных кумуленов **13** плотность равномерна по всему циклу и даже в области центральных $M-C$ связей.

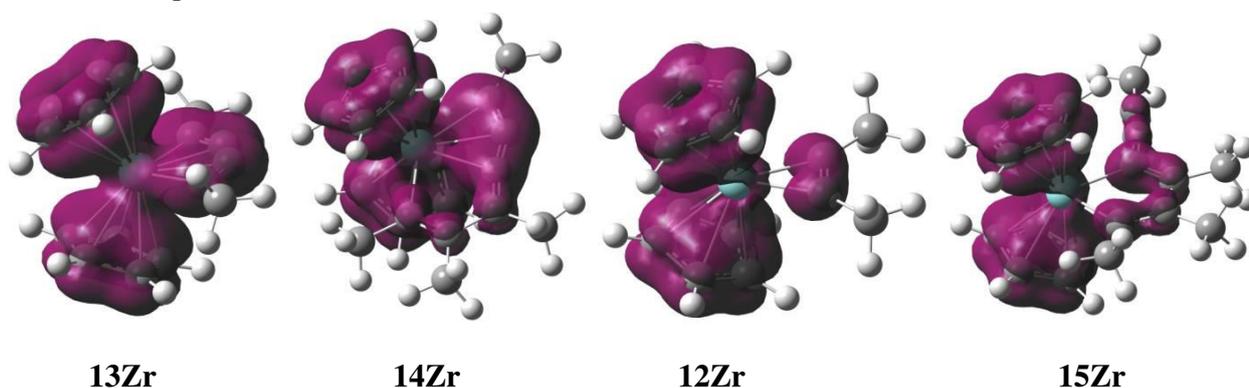


Рисунок 53. Изоповерхность $EDDB(\mathbf{r})$ для **12–15** при иззначении 0.015 е.

Результат выделения вклада от *in-plane* орбиталей (Рис. 54) более наглядно демонстрирует делокализацию металациклокумуленов для **13** и **14**. Вид изоповерхности *in-plane*- $EDDB(\mathbf{r})$ циклокумуленового цикла **13** значительно отличается от изоповерхности в области Sr -колец, первая симметрична относительно бисекторной плоскости (Рис. 53а), вторая похожа на π -облако и имеет узловую плоскость. Таким образом метод $EDDB$ указывает на *in-plane* тип ароматичности циклокумулена **13**, и ее отсутствие в **12**, **14** и **15**.

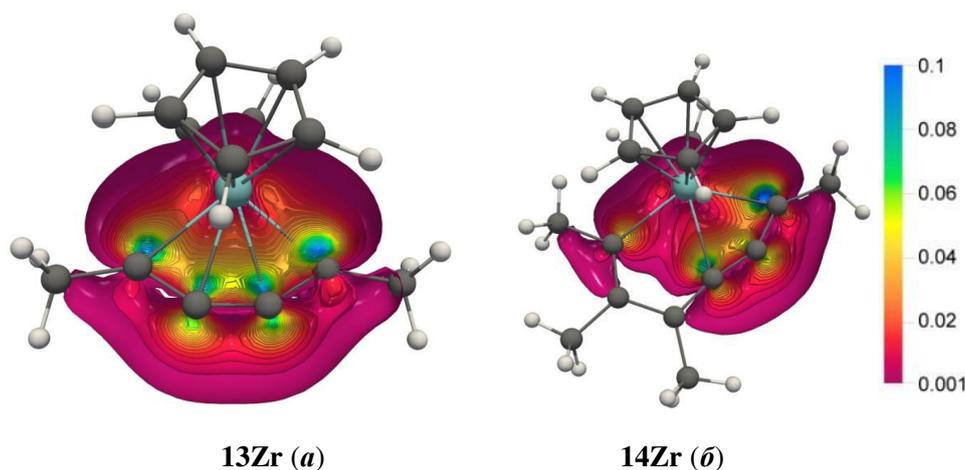


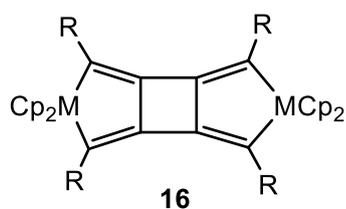
Рисунок 54. Срез вдоль плоскости металацикла мульти-изоповерхности $EDDB(\mathbf{r})$, состоящей из плоскостных $NODB$ орбиталей, для циклокумуленов **13Zr** и **14Zr**.

Для молекул **13** и **14** примененные критерии ароматичности показывают: (1) значения ISE не подтверждают существенный эффект π -делокализации. (2) Подходы $NICS$ -scan и $NICS_{in-out}$ указывают на наличие сопряжения, которое одинаково для **13** и **14** и отлично от π -типа. (3) Метод $GIMIC$ для **13** демонстрирует наличие сильного диамагнитного тока внутри цикла, подтверждая *in-plane* ароматичность. Распределение IC в молекулах типа **12**, **14** и **15**

соответствует неароматическим системам. Степень ароматичности **13** убывает от Ti к Zr и Hf. (4) Метод EDDB продемонстрировал наличие бѐ in-plane ароматичности в **13** со степенью делокализации 43-55%, убывающей в ряду от Ti к Zr и Hf. Результаты разных методов совпадают в том, что в металациклах **13** и **14** отсутствует хоть сколько бы значимая π -ароматичность. Данные самых новых критериев GIMIC и EDDB подтвердили in-plane ароматичность **13** и ее отсутствие в **14**, **12** и **15**. Степень ароматичности **13**, согласно этим критериям, немного зависит от природы металла и уменьшается в ряду от Ti к Zr и Hf. Магнитный критерий NICS не видит качественного различия между **13** и **14**, в отличие от магнитного критерия GIMIC. По-видимому, для **12–14** критерий NICS не работает.

Анализ молекулярных и NODB орбиталей показывает, что участвуют в сопряжении все 4 атома углерода в лиганде. Вид NODB7–9 указывает, что делокализованы три 3с–2е связи, лежащие в плоскости цикла. При этом правило счета электронов (в цикле **13** их 6) соответствует $4n+2$ правилу ароматичности для in-plane ароматичности, предложенному Шлеером. Очевидно, что неароматические 7-членные кумулены **14**, в которых содержатся 4 электрона (две 3с–2е связи) не удовлетворяют этому правилу.

3.3 Трициклические металла[4]радиалены



M = Ti, Zr, Hf, R = Ph

Металла[4]радиалены **16** как единственные представители такого типа соединений имеют потенциальный интерес для создания органических проводников и ферромагнетиков подобно их органическим аналогам. Формально соединения **16** являются продуктом [2+2] циклоприсоединения М-циклокумуленов **13**, но синтезированы были только Ph-замещенные. Для объяснения устойчивости **16** были проведены расчеты на уровне PBE0/Def2-

TZVP термодинамических параметров формальной димеризации **13** в радиалены **16** с широким набором заместителей. Полученные значения ΔG°_{298} , представленные в Табл. 15, являются отрицательным только при R=H, Me и Ph для всех трех металлов. С увеличением размера заместителя относительная устойчивость металларадиаленовой структуры постепенно уменьшается, а также немного искажается плоский радиаленовый фрагмент. Более того, устойчивость **16** меняется в ряду металлов Hf > Ti > Zr. Поэтому именно **16Zr(Ph)** как наименее устойчивый был синтезирован последним. Введение объемных заместителей ^tBu и Me₃Si еще сильнее искажает металларадиален, который становится менее устойчивым по сравнению с циклокумуленом **13**. Это находит подтверждение в реакциях реактива Нигиши с диацетиленами C₄R₂, R = ^tBu и Me₃Si, в которых при соотношении 1:1 образуются исключительно циклокумулены **13**.

Были зарегистрированы и изучены спектры КР радиаленов **16** (R = Ph). Для отнесения колебаний выполнены NCA расчеты на уровне TPSS/Def2-TZVP. М-радиаленовый фрагмент не идентифицируется в ИК спектре ввиду его симметричной структуры. Спектры КР **16Ti–Hf** в области выше 500 см⁻¹ сходны между собой (Рис. 55). Самая интенсивная линия КР 1558 см⁻¹ относится к колебанию A₁, в котором все С=C связи колеблются в противофазе с С–С связями 4-членного цикла. Другое колебание A₁ (~1240 см⁻¹) проявляется как слабая линия КР. Интенсивные линии КР 1592, 1123 и 607/621 см⁻¹ относятся к колебаниям ν_8 бензольного кольца, дыханию Ср и неплоским деформациям СН, соответственно.

Таблица 15. Рассчитанные значения термодинамических параметров (ккал/моль) димеризации кумуленов **13** с образованием радиаленов **16** на уровне PBE0/Def2-TZVP

M	R	ΔE_{tot}	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°
Ti	H	-40.32	-40.77	-28.28
	Me	-30.45	-29.90	-19.27
	Ph	-25.46	-25.96	-8.94
	^t Bu	20.47	19.05	39.74
	Me ₃ Si	2.62	1.92	20.99
Zr	H	-38.56	-38.93	-25.20
	Me	-26.79	-27.17	-13.83
	Ph	-22.07	-22.40	-5.35
	^t Bu	15.86	14.66	36.10
	Me ₃ Si	-0.78	-2.02	19.36
Hf	H	-43.72	-43.97	-31.50
	Me	-32.00	-32.31	-18.71
	Ph	-27.09	-27.32	-11.11
	^t Bu	11.75	10.61	31.70
	Me ₃ Si	-5.44	-6.61	14.48

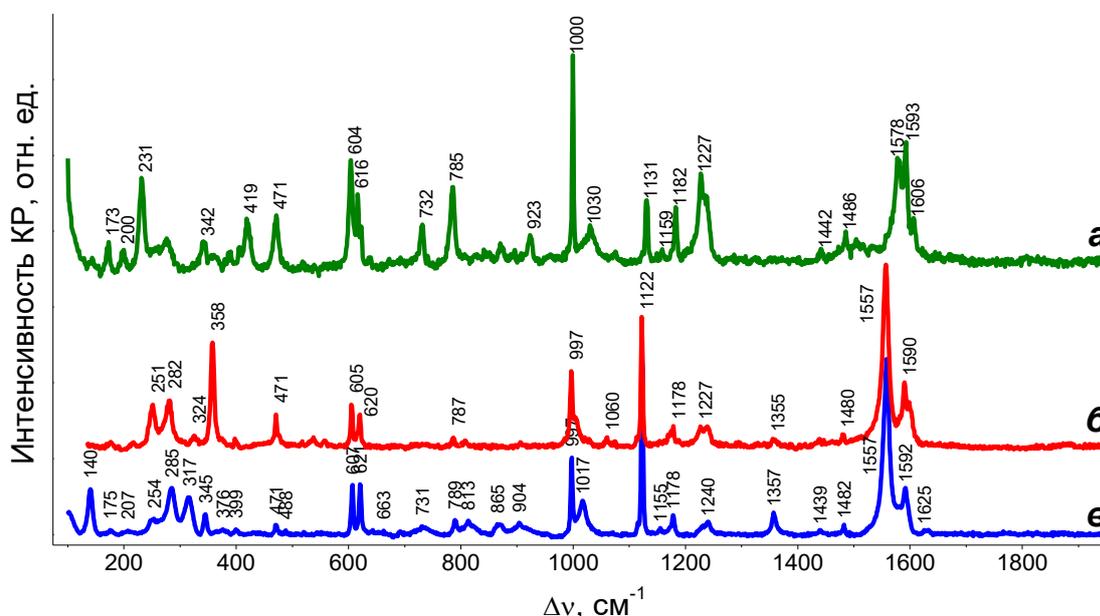


Рисунок 55. Спектры радиаленов **16** M=Ti (a), Zr (b), Hf (c), записанные при низкой мощности лазера.

Во время регистрации спектров обнаружено, что при увеличении мощности более 0.002 (**16Ti** и **16Zr**) и 0.2 мВт (**16Hf**) происходит фотохимический процесс. В случае **16Ti** это обычная деградация, тогда как в спектрах **16Zr, Hf** появляется и нарастает линия 1836 (**13Zr**) или 1825 см⁻¹ (**13Hf**), относящаяся к колебанию ν₁ М-циклокумулена типа **13**. Вторая симметричная линия колебания ν³ циклокумулена проявляется при 1341 см⁻¹. После облучения в течение 2 ч трансформация спектров прекращается, процесс оказался необратимым и доходит до некоторого равновесного состояния. Для трансформации **16Zr** потребовалась мощность лазера на порядок меньше, чем для **16Hf**, что согласуется с большей относительной устойчивостью последнего.

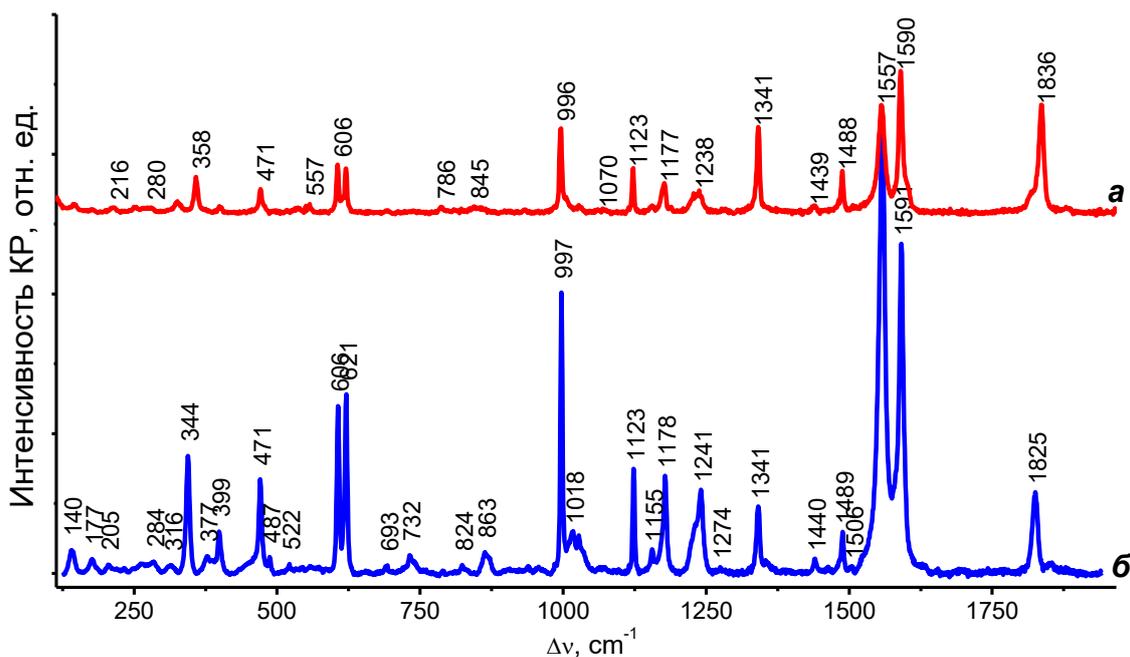


Рисунок 56. Спектры радиаленов **16Zr(a)** и **16Hf(b)** после облучения лазером более 2ч.

Формально центральный C_4 -цикл радиаленов **16** содержит 4 π -электрона, характерные для антиароматичности, что может вызывать дестабилизацию системы. Чтобы выяснить имеет ли место антиароматичность, исследовано сопряжение в **16** методами GIMIC и EDDB на уровне B3LYP/Def2-TZVP.

Распределение наведенных токов (IC) для молекул **16Zr(H)** (Рис. 57, для $M = Ti$ и Hf картины аналогичны) в рамках метода GIMIC показывает, что диамагнитные токи (синий) расположены снаружи и огибают $C=C$ связи. Парамагнитные токи (красный) сосредоточены главным образом внутри C_4 -цикла и вокруг атомов M . Для оценки степени антиароматичности **16** были проинтегрированы IC относительно связей $C-C$ и $C=C$ радиаленового фрагмента. Полученные значения силы IC во всех циклах **16** имеют небольшие отрицательные величины (в пределах от -2.5 до -3.8 nA/T), в сравнении с циклобутadiеном (-19.9 nA/T), что указывает на слабый антиароматический характер **16**.

Сравнение силы IC с органическим [4]радиаленом $c-(C=CH_2)_4$ (IRCS = -1.6 nA/T) показывает, что для **16(H)** сила IC в ~ 2 раза больше. Его абсолютное значение меняется при замене металла в ряду Zr (-3.8 nA/T) > Hf (-3.4 nA/T) > Ti (-2.8 nA/T). Таким образом, антиароматичность в **16** слабая, следовательно, дестабилизирующий эффект также слабый, однако в ряду **16** антиароматичность наибольшая для $M = Zr$, что хорошо согласуется со значениями его относительной устойчивости.

Электронный критерий степени делокализации EDDB показал совсем небольшое число эффективно делокализованных электронов в 4-членном цикле (1.98, 2.06 и 2.05 \bar{e} для **16Ti(H)**, **16Zr(H)** и **16Hf(H)**, соответственно). Так, степень делокализации для **16M** ($\sim 25\%$) немного больше, чем для органического [4]радиалена (1.62 $\bar{e} \sim 20\%$). Хотя в ряду металлов значение EDDB меняется мало, оно наибольшее для **16Zr(H)**, что совпадает с данными GIMIC.

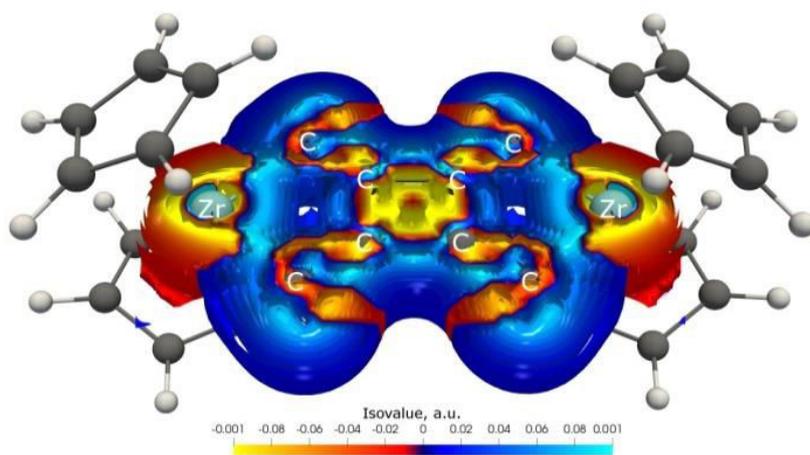


Рисунок 57. Исоповерхность модуля IC (JMod) для $1Zr(II)$.

Заключение

Для выявления и оценки эффекта ароматичности металлациклов 4 и 14 групп предложен комплементарный подход на основе экспериментальных (оптическая КР и УФ-вид. спектроскопия) и расчетных (ISE, NICS, ACID, GIMIC и EDDB) критериев различной природы. Все использованные в работе критерии ароматичности, кроме метода ACID, подтвердили наличие ароматичности π -типа в тетриленах **1–5**. Поскольку физические основы методов оценки ароматичности различны, полученные ряды ароматичности в зависимости от природы атома E^{II} обнаруживают некоторые особенности. Ряды на основе электронного EDDB и энергического ISE критериев для тетриленов **2–5** совпадают и указывают на тенденцию увеличения степени π -ароматичности от C к Pb. Такая же тенденция, но более ярко выраженная, обнаружена на основе экспериментальных критериев оптической спектроскопии (положение и интенсивность линий КР $\nu_{C=C}$, λ_{max} π - π^* перехода). Следует отметить, что спектральные критерии обладают большей чувствительностью по сравнению с другими методами. Тенденция усиления ароматичности вниз по группе совпадает с тенденцией увеличения кислотности по Льюису и поляризуемости атома E. Все критерии показывают, что в ряду тяжелых тетриленов **1–5** наблюдается постепенное увеличение степени ароматичности от Si к Pb, тогда как карбены могут занимать различные положения в ряду. Важным является то, что значение силы кольцевого тока (IRCS) зависит от размера цикла – чем больше цикл, тем слабее кольцевой ток. Поэтому 5-членный цикл карбенов **1C–5C** при прочих равных должен обладать большей силой тока, нежели их тяжелые аналоги. Влияние размера цикла на IRCS при таком сравнении оказывается больше, чем изменение ароматичности, что объясняет противопоставление магнитного ряда ароматичности другим рядам, хотя он и совпадает с интуитивными химическими ожиданиями о большей степени ароматичности карбенов **1C–5C**. В тоже время размер цикла в **1–5** от Si к Ge, Sn и Pb увеличивается, и в этой же последовательности возрастает значение IRCS. В этом случае эффект ослабления силы тока с расширением цикла от Si к Pb оказывается слабым, поэтому значения критерия IRCS соответствуют общей тенденции усиления ароматичности вниз по группе. Очевидно, что по параметру IRCS можно сравнивать степень ароматичности в одинаковых по размеру циклах. Анализ данных IRCS для тетриленов **1–5** (Табл. 1,3,5,6,8) показывает, что для каждого из элементов $E = C, Si, Ge, Sn$ и Pb получается единый ряд ароматичности $1 > 2 \sim 5 \sim 4 > 3$, который совпадает с рядом, построенным на основе данных NICS и EDDB.

Отработанный на **1–6** комплементарный подход доказательства эффекта именно ароматичности и оценки ее степени использован для соединений **7, 8** и **11-16**. Полученные данные продемонстрировали ароматический характер псевдо- π типа в сила- и герма-циклопропенах **11**, при этом выявлено, что циклопропены **12**, содержащие Ti, Zr или Hf, не обладают ароматичностью. В случае пирамиданов **7**, аллилов **8** и 5-членных М-циклокумуленов **13** примененный подход позволил выявить новый тип ароматичности за счет сопряжения многоцентровых металл-углерод связей; наиболее эффективны оказались методы GIMIC и EDDB. Ряды ароматичности для циклокумуленов **13**, построенные на основе данных различных критериев, практически совпадают и соответствуют небольшому увеличению степени ароматичности от Ti к Zr и Hf. Анализ полученных результатов для соединений **12-16** показал, что критерии ISE и NICS неэффективны при изучении металлациклов 4-группы.

Эффект ароматичности может быть завуалирован/искажен другими электронными эффектами, поэтому критерии оптической спектроскопии, EDDB (в некоторых случаях) и ISE в большей мере количественные критерии. Магнитные критерии обладают особенностями при количественном сравнении, но результирующий диамагнитный ток, особенно сильный, возникает вследствие именно эффекта ароматичности. Для определения типа ароматичности необходимо проанализировать топологию результирующего диамагнитного кольцевого тока. Его расположение на некотором удалении от плоскости цикла ($\sim 1 \text{ \AA}$) указывает на π -делокализацию, в плоскости цикла – на σ -ароматичность. Особый случай ароматичности в плоскости (in-plane) соответствует наличию диамагнитного тока как снаружи, так и внутри цикла. Выводы о типе ароматичности на основе анализа магнитных токов необходимо подтвердить результатами анализа делокализованных NODB орбиталей и их заселенностей. Анализ этого типа орбиталей по сравнению с анализом канонических молекулярных орбиталей имеет преимущество в простоте интерпретации. Количество высокочисленных NODB орбиталей указывают на число электронов, участвующих в делокализации, их форма – на π -, σ - или in-plane тип циклического сопряжения, сумма заселенностей NODB является количественной характеристикой степени делокализации.

Сопоставление полученных и литературных данных показывает, что нет оснований всецело соотносить чистый эффект ароматичности с реакционной способностью. Эффект ароматичности в тетриленах **1–5** по данным EDDB соответствует степени делокализации от ~ 30 до ~ 50 %, что приводит к дополнительной энергетической стабилизации (значения ISE от ~ 10 до ~ 20 ккал/моль). В целом эффект ароматичности в **1–5** значительно слабее, чем в классических ароматических молекулах (бензол, пиридин, имидазолий катион и др), и оказывает второстепенное влияние на их реакционную способность. Карбены по химическому поведению всегда отличаются от их тяжелых аналогов, поскольку на реакционную способность сильнее влияют прочность связей, основность (карбены обладают значительно большей основностью), химическая жесткость, потенциалы окисления/восстановления, увеличение устойчивости двухвалентного состояния от C к Pb, а также особенности каждого элемента E^{II} , например, склонность к диспропорционированию (характерно для соединений Sn и Pb). Стоит также подчеркнуть, что ароматичность в тетриленах **1–5** экранирует вакантную p_z -орбиталь атома E, что приводит к его неспособности/ослаблению координировать основание Льюиса (ТГФ, CH_3CN). При растворении неароматические димеры **2Sn(Me)** и **3Sn,Pb** диссоциируют, при этом ароматичность восстанавливается, что компенсирует энергию димеризации. На реакционную

способность комплексов металлоценов 4-группы в основном влияют два фактора: размер координационной сферы металла и прочность связей, увеличивающиеся вниз по группе.

ВЫВОДЫ

1. Предложен универсальный комплексный подход идентификации ароматичности/антиароматичности и ее топологии. Проведена оценка степени ароматичности в N-гетероциклических тетраленах 6-ти типов, пирамиданов, η^3 -аллилтетриленов, циклопропеннов 4 и 14 группы, а также металлоциклокумуленов и радиаленов 4 группы с использованием современных критериев различной природы методами оптической спектроскопии и квантовой химии.

2. Продемонстрированы возможности и ограничения таких методов как: электронная спектроскопия поглощения (значения λ_{\max} π - π^* переходов), спектроскопия КР (интенсивность и положение линий колебаний $\nu_{C=C}$), изомеризационная энергия стабилизации (ISE), методики на основе независимого от ядра химического сдвига (NICS-scan и NICS_{in-out}), анизотропия плотности наведенных токов (ACID), электронная плотность делокализованных связей (EDDB) и координатно-инвариантные магнитно-наведенные токи (GIMIC).

3. Показано, что наиболее надежной интерпретацией обладают результаты методов: электронного EDDB и магнитного GIMIC. Более традиционные методы ISE и NICS работают для π -сопряженных систем (N-гетероциклические тетралены), метод ACID не работает для циклов, содержащих элемент 14 группы. Более того на основе EDDB, GIMIC и анализа молекулярных орбиталей сформулированы принципы определения топологии ароматичности.

4. Ароматичность в изученных металлоорганических соединениях имеет степень делокализации электронов 30–60% и приводит к энергетической стабилизации в пределах 10–20 ккал/моль. Для соединений 14 группы (N-гетероциклические тетралены, пирамиданы, η^3 -аллилтетрилены) наблюдается тенденция небольшого усиления эффекта ароматичности вниз по группе от Si к Pb.

5. При агрегации тетраленов за счет образования E←N координационных связей происходит ослабление эффекта ароматичности (пиридо-аннелированные тетралены) или ее полное исчезновение (димерные бензаннелированные тетралены и амидофеноляты).

6. Разработанный комплексный подход позволил выявить совершенно новый тип циклической делокализации за счет сопряжения координационных металл–углерод связей в плоских и неплоских циклах, а также трехмерных пирамиданах. Установлено, что такой тип ароматичности для плоских и трехмерных систем подчиняется правилу счета электронов " $4n+2$ ", для неплоских – " $4n$ ".

7. Обнаружено, что ряды ароматичности, построенные на основе NICS и GIMIC результатов, а также ряды на основе частот колебаний и значений EDDB совпадают между собой. Не совпадение рядов ароматичности возникает вследствие различной физической основы методов и, следовательно, учета дополнительных эффектов (стерический эффект, изменение размера цикла). Только применение комплекса методов позволяет правильно оценить эффект ароматичности.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **Aysin R. R.**, Leites L. A., Burlakov V. V., Shur V. B., Beweries T., Rosenthal. U. Peculiarities of vibrational spectra and electronic structure of the five-membered metallacyclocumulenes of the group 4 metals. // *Eur. J. Inorg. Chem.* — 2012. — P. 922–928.
2. Avakyan V. G., Bukalov S. S., **Aysin R. R.**, Leites L. A. Unstable 1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disilacyclobutane and its polymerization. vibrational spectroscopy and quantum-chemistry study. // *Organometallics* — 2012. — Vol. 31. — P. 7063–7073.
3. Mondal K. C., Samuel P. P., Roesky H. W., **Aysin R. R.**, Leites L. A., Neudeck S., Lübben J., Dittrich B., Holzmann N., Hermann M., Frenking G. One-electron-mediated rearrangements of 2,3-disiladibene. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2014. — Vol. 136. — P. 8919–8922.
4. Leites L. A., Bukalov S. S., **Aysin R. R.**, Piskunov A. V., Chegrev M. G., Cherkasov V. K., Zabula A. V., West R. Aromaticity of an unsaturated N-heterocyclic stannylene $(\text{HCRN})_2\text{Sn}^{\text{II}}$ as studied by optical spectra and quantum chemistry. comparison in the series $(\text{HCRN})_2\text{E}^{\text{II}}$, E = C, Si, Ge, Sn (R = t-Bu or Dip). // *Organometallics* — 2015. — Vol. 34. — P. 2278–2286.
5. Bukalov S. S., **Aysin R. R.**, Leites L. A., Kurykin M. A., Khrustalev V. N. Non-rigid molecule of copper(II) diiminate $\text{Cu}[\text{CF}_3\text{C}(\text{NH})\text{C}(\text{F})\text{C}(\text{NH})\text{CF}_3]_2$, its conformational polymorphism in crystal and structure in solutions (Raman, UV-vis and quantum chemistry study). // *J. Mol. Struct.* — 2015. — Vol. 1098. — P. 246–254.
6. **Aysin R. R.**, Leites L. A., Bukalov S. S., Zabula A. V., West R. Molecular structures of N,N'-Dimethylbenzimidazoline-2-germylene and -stannylene in Solution and in Solid State by Means of Optical (Raman and UV-vis) Spectroscopy and Quantum Chemistry Methods. // *Inorg. Chem.* — 2016. — Vol. 55. — P. 4698–4700.
7. Leites L. A., **Aysin R. R.**, Bukalov S. S., Lee V. Ya., Sugawara H., Sekiguchi A. The study of bonding in pyramidanes $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}_4]\text{E}$ (E = Ge, Sn, Pb) by optical (Raman, UV-vis) spectroscopy and quantum-chemical methods. // *J. Mol. Struct.* — 2017. — Vol. 1130. — P. 775–780.
8. **Aysin R. R.**, Bukalov S. S., Leites L. A., Zabula A. V. Optical spectra, electronic structure and aromaticity of benzannulated N-heterocyclic carbene and its analogues of the type $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NR})_2\text{E}$: (E = Si, Ge, Sn, Pb). // *Dalton Trans.* — 2017. — Vol. 46. — P. 8774–8781.
9. Leites L. A., **Aysin R. R.**, Bukalov S. S., Yao S., Driess M. The study of the structure of the six-membered unsaturated N-heterocyclic silylene LSi : and related compounds by the methods of optical (Raman, IR, UV-vis) spectroscopy. // *J. Mol. Struct.* — 2018. — Vol. 1166. — P. 311–314.
10. **Aysin R. R.**, Leites L. A., Bukalov S. S. Aromaticity of some carbenes and their heavier analogs in light of gauge-including magnetically induced current approach as a new magnetic criterium. // *Int. J. Quantum Chem.* — 2018. — P. e25759

11. Лейтес Л. А., **Айсин Р. Р.**, Кононова Е. Г., Букалов С. С. Колебательные спектры и электронное строение 11-вершинных борсодержащих кластеров. Сравнение в ряду $[B_{11}H_{11}]^{2-}$, $[CB_{10}H_{11}]^-$ и $C_2B_9H_{11}$. // Изв. АН. Сер. Хим. — 2018. — С. 1340–1349.
12. **Aysin R. R.**, Bukalov S. S., Leites L. A., Lee V. Ya., Sekiguchi A. Electronic Structure and conformational isomerism of the digermene $(tBu_2MeSi)_2Ge=Ge(SiMe_2tBu)_2$ as studied by temperature-dependent Raman and UV-vis spectra and quantum-chemistry calculations. // J. Organomet. Chem. — 2019. — Vol. 892. — P. 18–23.
13. **Aysin R. R.**, Bukalov S. S., Leites L. A., Lalov A. V., Tsys K. V., Piskunov A. V. Aromaticity suppression by intermolecular coordination. optical spectra and electronic structure of heavy carbene analogues with an amidophenolate backbone. // Organometallics — 2019. — Vol. 38. — P. 3174–3180.
14. **Aysin R. R.**, Leites L. A., Bukalov S. S. Aromaticity of 1-heterocyclopropenes containing an atom of group 14 or 4. // Organometallics — 2020. — Vol. 39. — P. 2749–2762.
15. Arsenyeva K. V., Ershova I. V., Chegerev M. G., Cherkasov A. V., **R. R. Aysin**, Lalov A. V., Fukin G. K., Piskunov A. V. Reactivity of O,N-heterocyclic germylene and stannylene towards μ -dithio-bis(tricarbonyliron). // J. Organomet. Chem. — 2020. — Vol. 927. — P. 121524.
16. **Айсин Р. Р.**, Букалов С. С. Ароматичность ненасыщенных N-гетероциклических карбенов и их тяжелых аналогов согласно методу EDDB. // Изв. АН, Сер. хим. — 2021. — С. 706–714.
17. **Aysin R. R.**, Bukalov S. S. Electronic Structure of 7-membered zirconacyclocumulenes by vibrational spectra and QTAIM. // J. Mol. Struct. — 2021. — Vol. 1231. — P. 130002.
18. **Aysin R. R.**, Bukalov S. S. Aromaticity of 5- and 7-membered metallacyclocumulenes of the group 4. // Organometallics — 2021. — Vol. 40. — P. 938–947.
19. **Aysin R. R.**, Bukalov S. S. Three-Dimensional aromaticity in pyramidanes C_4R_4E , E = Ge, Sn, Pb, P+, BCl and Ge_4R_4Ge . // Mendeleev Comm. — 2021. — Vol. 31. — P. 481–483.
20. **Aysin R. R.**, Bukalov S. S. Four electron aromaticity in η^3 -allyltetrylenes $Ar-E-\eta^3$ -Allyl E = Si, Ge, Sn, Pb. // J. Mol. Struct. — 2021. — Vol. 1242. — P. 130735.
21. **Aysin R. R.**, Andreev M. V., Bogdanov V. S., Bukalov S. S., Korlyukov A. A., Dorovatovskii P. V., Burlakov V. V. Structure and conjugation study of organometallic [4]radialenes of group 4 metallocenes. The synthesis of zirconium [4]radialene. // Organometallics — 2021. — Vol. 40. — P. 1344–1350.