

**МЕТОД РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ
КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ**

© 2000 г. А. М. Токмачев*, А. Л. Чугреев** **

*Государственный научный центр Российской Федерации

"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

**Российская академия наук, Высший химический колледж, Москва

Применяемый для расчета магнитных и оптических свойств комплексов переходных металлов (КПМ) метод эффективного кристаллического поля расширен с тем, чтобы учитывать электроны, находящиеся на тех орбиталях лигандов, заселенность которых меняется в ходе химического превращения. Построен эффективный гамильтониан для системы из сильно коррелированных электронов d -оболочки и электронов на пересекающихся в ходе процесса орбиталях лигандов. Показано, что учет полного конфигурационного взаимодействия для этой подсистемы позволяет определить структуру основного и возбужденных электронных состояний КПМ. Полученная вычислительная процедура применена к исследованию реакции изомеризации квадрициклана в норборнадиен в ординационной сфере Со-тетрафенилпорфирина.

Описание свойств комплексов переходных металлов (КПМ) представляет важную проблему для квантовой химии. Для изучения электронной структуры КПМ используются как *ab initio*, так и полуэмпирические подходы [1–5]. В некоторых случаях такие подходы позволяют достичь удовлетворительного согласия с экспериментом. Тем не менее, необходимо отметить, что несмотря на затраченные усилия, эти методы не способны надежно воспроизвести не только экспериментальные значения энергий электронных $d-d$ -переходов, но зачастую даже спин и симметрию основного состояния комплекса. Более того, открытая оболочка атома переходного металла порождает большое количество низколежащих возбужденных состояний, что вызывает проблемы со сходимостью процедуры самосогласованного поля (ССП), лежащей в основе всех стандартных квантово-химических методов, и ведет к пространственной и спиновой нестабильности системы. Метод функционала плотности вообще плохо применим для описания возбужденных состояний и систем с открытой оболочкой. Трудности всех подходов, основанных на приближении самосогласованного поля обусловлены тем, что электроны в d -оболочке переходного металла сильно коррелированы. Теория кристаллического поля, которая учитывает корреляцию электронов в d -оболочке, успешно описывает экспериментальные данные, зависящие от спектра электронных состояний, но основывается на чисто эмпирическом описании взаимодействия d -оболочки и лигандов, что не позволяет учесть конкретную структуру лиган-

дов и вычислить параметры расщеплений одноэлектронных d -уровней.

Метод эффективного кристаллического поля (ЭКП) [6], использующий комбинацию методов эффективного гамильтониана и групповых функций, учитывает как корреляции внутри d -оболочки, так и перенос заряда между d -оболочкой и лигандами. Он был применен к исследованию $d-d$ -спектров большой серии КПМ [7, 8] и показал удовлетворительное (с точностью до 1000 см^{-1}) совпадение с экспериментом. Однако этот метод рассматривает корреляционные эффекты только внутри d -оболочки и, следовательно, не может описывать соединения и процессы, в которых электронные корреляции в лигандах важны. К числу таких процессов следует отнести реакции органических лигандов в координационной сфере КПМ. Расширению подхода ЭКП для учета электронных корреляций в лигандах, важных для описания их реакций, и посвящено настоящее сообщение.

Для большинства химических реакций можно выделить относительно небольшое количество электронных переменных (квантовых чисел одно- или многоэлектронных состояний), изменяющих свои значения в ходе химической реакции. Такие электронные переменные мы будем называть существенными. В случае реакции циклоприсоединения двух молекул олефина с образованием циклобутанового кольца существенными электронными переменными будут квантовые числа (неприводимые представления) ВЗМО и НСМО, которые пересекаются в ходе процесса, что делает эту реакцию запрещенной в соответствии с прави-

лами Вудворда–Хоффманна [9]. В случае других типов реакций выделение соответствующих электронных переменных также возможно.

Общее описание реакционной способности металлоорганических соединений приведено в работе [10]. Для каждого комплекса металла с органическим лигандом, подвергающимся химическому превращению, мы проведем разбиение всех электронных переменных на подгруппы. Во-первых, выделим d -систему, включающую только d -орбитали атома переходного металла. Все остальные орбитали составляют лигандную l -систему.

Гамильтониан электронов системы должен быть переписан в соответствии с принятым разбиением электронов на группы. В методе ЭКП [8] использовалось следующее разбиение гамильтониана:

$$H = H_d + H_l + H_c + H_R, \quad (1)$$

где H_d – гамильтониан электронов d -системы, H_l – гамильтониан электронов l -системы, H_c и H_R описывают соответственно кулоновское и резонансное взаимодействие между d - и l -системами. Согласно [6], эффективный гамильтониан l -системы имеет вид

$$H_l^{\text{eff}} = H_l + \text{tr}_d(P_d H_c), \quad (2)$$

где P_d есть затравочная матрица плотности d -электронов, а tr_d предусматривает суммирование по переменным d -системы. Согласно [6], переход от исходного гамильтониана l -системы к эффективному сводится к перенормировке одноэлектронных параметров атома переходного металла

$$U_{ii}^{\text{eff}} = U_{ii} + \frac{1}{5} n_d \sum_{\mu} g_{\mu i} \quad (3)$$

и

$$Z_M^{\text{eff}} = Z_M - n_d. \quad (4)$$

Волновую функцию электронов l -системы определяем, используя приближение Хартри–Фока. Применяя к эффективному гамильтониану H_l^{eff} процедуру ССП, получаем канонические молекулярные орбитали l -системы. В отличие от оригинального ЭКП, среди МО l -системы имеются такие, заселенность которых меняется в ходе химической реакции. Они составляют активную часть (r -система) лигандной системы. Для каждого рассматриваемого процесса выбор МО (одноэлектронных состояний), которые необходимо включить в r -систему, индивидуален.

Рассмотрим теперь разбиение полного электронного гамильтониана, отвечающее задаче описания реагирующего лиганда в КПП

$$H = H_{d \oplus r} + H_{l \ominus r} + H'_c + H'_R, \quad (5)$$

где последние два слагаемых описывают кулоновское и резонансное взаимодействия между подсистемами $d \oplus r$ и $l \ominus r$. Используя как и в [6] парционирование по Лёвдину [11], получаем эффективный гамильтониан подсистемы $d \oplus r$

$$H_{d \oplus r}^{\text{eff}} = H_{d \oplus r} + \langle \langle H'_c + H'_{RR} \rangle \rangle_{l \ominus r}, \quad (6)$$

где резольвентное слагаемое имеет вид

$$H'_{RR} = P H'_R Q (E Q - Q H_0 Q)^{-1} Q H'_R P. \quad (7)$$

Мы использовали обозначение P для оператора проектирования на пространство состояний с фиксированным числом электронов в системах $d \oplus r$ и $l \ominus r$. Оператор Q -проектирования комплементарен оператору P . Диагональная по числу частиц в подсистемах часть гамильтониана обозначена как

$$H_0 = H_{d \oplus r} + H_{l \ominus r} + H'_c. \quad (8)$$

Получаемый таким образом эффективный электронный гамильтониан зависит от энергии. Мы полностью пренебрегаем этой зависимостью, что соответствует второму порядку операторной теории возмущений Рэлея–Шредингера по H'_R .

Для построения эффективного гамильтониана системы $d \oplus r$ мы используем МО системы $l \ominus r$, полученные при разбиении гамильтониана (1), т.е. считаем их не зависящими от степени учета корреляций внутри r -системы. Методика построения эффективного гамильтониана для системы $d \oplus r$ в нашем рассмотрении близка к аналогичному построению, проводимому в методе ЭКП. В настоящей работе мы расширили это построение для учета r -системы. Рассмотрим все вклады в эффективный гамильтониан системы $d \oplus r$

$$H_{d \oplus r}^{\text{eff}} = H_1^{d \oplus r} + H_2^{d \oplus r}, \quad (9)$$

где $H_1^{d \oplus r}$ и $H_2^{d \oplus r}$ представляют собой одноэлектронный и двухэлектронный вклады в эффективный гамильтониан соответственно.

$$H_1^{d \oplus r} = \sum_{\mu \in d} H_{1at, \mu \mu}^{d \oplus r} + \sum_{\mu, \nu \in d} H_{1ECF, \mu \nu}^{d \oplus r} + \sum_{\mu \in d, i \in r} H_{1res, \mu i}^{d \oplus r} + \sum_{i \in r} H_{1int, ii}^{d \oplus r} + \sum_{i, j \in r} H_{1dint, ij}^{d \oplus r}, \quad (10)$$

где

$$H_{1at, \mu \mu}^{d \oplus r} = (U_{dd} + P_{ss} g_{sd} + \{P_{p_x p_x} + P_{p_y p_y} + P_{p_z p_z}\} \bar{g}_{pd}) \sum_{\sigma} d_{\mu \sigma}^+ d_{\mu \sigma} \quad (11)$$

представляет собой кулоновское взаимодействие электронов на d -орбиталях атома переходного металла, а обозначение P_{aa} использовано для диагонального элемента одноэлектронной матрицы плотности $l \ominus r$ -системы; вклад эффективного кристаллического поля равен

$$H_{1\text{ECF}, \mu\nu}^{d \oplus r} = \sum_{\sigma} \left[\sum_L (P_{LL} - Z_L) V_{\mu\nu}^L - \sum_{j \in l \ominus r} \beta_{\mu j} \beta_{\nu j} \left\{ \frac{(1 - n_j/2)^2}{\Delta E_{dj}} - \frac{(n_j/2)^2}{\Delta E_{jd}} \right\} \right] d_{\mu\sigma}^+ d_{\nu\sigma}, \quad (12)$$

где P_{LL} – электронная плотность на атоме L лиганда, за исключением создаваемой электронами r -системы; резонанс между d - и r -системами описывается выражением

$$H_{1\text{res}, \mu i}^{d \oplus r} = \sum_{\sigma} \beta_{\mu i} (d_{\mu\sigma}^+ r_{i\sigma} + \text{h.c.}), \quad (13)$$

где h.c. обозначает эрмитово сопряженное слагаемое;

$$H_{1\text{int}, ii}^{d \oplus r} = \sum_{\sigma} \left(\epsilon_i - \sum_{j \in r} n_j (J_{ij} - (1/2)K_{ij}) \right) r_{i\sigma}^+ r_{i\sigma}, \quad (14)$$

где n_j – заселенность j -той МО r -системы, а J_{ij} и K_{ij} – кулоновский и обменный интегралы между r -МО i и j ; кулоновскому взаимодействию между r - и d -системами соответствует вклад в эффективный гамильтониан

$$H_{1\text{dint}, ij}^{d \oplus r} = -n_d \sum_{\sigma} G_{dij} r_{i\sigma}^+ r_{j\sigma}, \quad (15)$$

где G_{dij} – матричный элемент кулоновского взаимодействия ($d_2 d_2 | ij$). Рассмотрим двухэлектронные вклады в эффективный гамильтониан $d \oplus r$ -системы:

$$H_2^{d \oplus r} = \sum_{\mu, \nu, \rho, \eta \in d} H_{2\mu\nu\rho\eta}^{d \oplus r} + \sum_{\mu \in d; i, j \in r} H_{2\mu ij}^{d \oplus r} + \sum_{i, j, k, l \in r} H_{ijkl}^{2d \oplus r}, \quad (16)$$

$$H_{2\mu\nu\rho\eta}^{d \oplus r} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\tau} (\mu\nu | \rho\eta) d_{\rho\tau}^+ d_{\mu\sigma}^+ d_{\nu\sigma} d_{\eta\tau}, \quad (17)$$

где использовано стандартное обозначение для двухэлектронных матричных элементов

$$H_{2\mu ij}^{d \oplus r} = \sum_{\sigma\tau} G_{\mu ij} d_{\mu\sigma}^+ d_{\mu\sigma} r_{i\tau}^+ r_{j\tau}, \quad (18)$$

$$H_{2ijkl}^{d \oplus r} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\tau} (ij | kl) r_{k\tau}^+ r_{i\sigma}^+ r_{j\sigma} r_{l\tau}. \quad (19)$$

Поскольку число электронных переменных в нашем рассмотрении остается относительно небольшим, то нет необходимости введения дальнейших упрощений; даже имеющиеся вычислительные средства позволяют решать задачу полного конфигурационного взаимодействия (КВ) в этом ограниченном пространстве. Решение этой задачи дает энергии основного и возбужденных состояний системы $d \oplus r$, а также вклады различных конфигураций в эти состояния. Таким образом, мы можем определить, какие конфигурации дают максимальные вклады в основное состояние системы и определить изменения в волновой функции комплекса вдоль пути перегруппировки координированного лиганда.

Предложенный выше алгоритм был реализован в вычислительном пакете CATALYST. Для описания электронной структуры l -системы использованы простые полуэмпирические методы CNDO и INDO, которые продемонстрировали удовлетворительные результаты при вычислении параметров кристаллического поля в методе ЭКП [8, 12]. В качестве примера использования этой процедуры для описания электронной структуры КПМ, содержащих химически активные лиганды, рассмотрим реакцию изомеризации квадрициклана в норборнадиен в координационной сфере металлопорфиринов. Эта реакция хорошо изучена теоретически и экспериментально [13, 14]. В отсутствие катализатора эта реакция запрещена по симметрии, так как в ходе превращения реагента в продукт происходит пересечение МО симметрии b_1 и b_2 , являющихся ВЗМО и НСМО для норборнадиена и квадрициклана соответственно. Реакция может быть осуществлена каталитически в присутствии ряда КПМ.

Для интерпретации экспериментальных данных ранее использовалась теория Манго–Шахтштейндера (МШ) [15]. Пересечение термов ВЗМО и НСМО не позволяет пройти превращению без нарушения орбитальной симметрии. Согласно теории МШ, в присутствии катализатора орбитальная симметрия может сохраняться за счет перехода пары электронов с ВЗМО реагента на вакантную орбиталь катализатора той же симметрии и одновременного перехода пары электронов с заполненной орбитали катализатора на НСМО реагента, чем достигается формальное снятие симметрийного запрета. Однако сравнение катали-

тической активности различных комплексов в рамках этой теории приводит к противоречию с экспериментальными данными. Так, в работе [16] было показано, что теория МШ дает неправильные результаты при объяснении сравнительной каталитической активности Со-тетрафенилпорфирина (Со-ТФП) и Мп-фталоцианина (Мп-Фц) в реакции изомеризации квадрициклана в норборнадиен. Основное состояние Со-ТФП – это дублет ${}^2A_{1g}$ с полностью заполненными орбиталями d_{xz} и d_{yz} , имеющими ту же симметрию, что и пересекающиеся МО реагента, и следовательно, Со-ТФП не способен принимать на них электроны с ВЗМО реагента и проявлять каталитическую активность в соответствии с теорией МШ. В то же время, в Мп-Фц эти орбитали лишь однократно заполнены и способны участвовать в перераспределении электронов, что согласно теории МШ является условием проявления комплексом каталитической активности. Эксперимент же обнаруживает, что Со-ТФП проявляет значительную активность, а Мп-Фц – нет. Аналогичные проблемы возникают при описании этого каталитического процесса с позиций вибронной теории [17], так как в ее рамках основную роль в процессе активации также играет перераспределение электронов между заполненными и вакантными МО активируемой молекулы.

Объяснение сравнительной активности различных комплексов было предложено в работах [18–20]. Каталитическая активность объяснялась существенным вкладом в основное состояние конфигураций с электронными возбуждениями внутри d - и r -систем. Основными предположениями работ [18–20] были: сохранение спектра электронных возбуждений свободного катализатора при наличии координированного реагента, применимость двухорбитальной модели реакции изомеризации и синглетное основное состояние для квадрициклана–норборнадиена вдоль всего пути перегруппировки. Каталитическая активность Со-ТФП объяснялась вкладом в основное (2A_1) состояние комплекса реакционноспособной конфигурации, являющейся прямым произведением квартета ${}^4A_{2g}$ или ${}^4B_{2g}$ Со-ТФП и триплета 3A_2 квадрициклана–норборнадиена, т.е. произведением возбужденных электронных состояний d - и r -систем. Примешивание такого состояния не может осуществиться за счет прямого взаимодействия с доминирующей конфигурацией, а происходит за счет взаимодействия каждой из них с состояниями с переносом заряда между d - и r -системами. В настоящей работе мы исследовали адекватность этого механизма, используя вычислительный пакет CATALYST.

В нашем рассмотрении мы ограничились той областью конфигураций комплекса, в которой выполняются основные предположения работы [20].

Для описания электронной структуры лигандов мы использовали метод CNDO. Путь химической реакции исследовали в предположении, что молекула катализатора Со-ТФП сохраняет свою геометрическую структуру и расстояние от атома кобальта до центра четырехчленного кольца в квадрициклане не изменяется в ходе процесса и составляет 2.00 Å. В качестве орбиталей r -системы, мы выбрали пересекающиеся в ходе перегруппировки ВЗМО и НСМО квадрициклана–норборнадиена, которые имеют симметрию b_1 и b_2 .

При исследовании перегруппировки свободной молекулы мы получили, что в крайних точках пути реакции низшие синглетное и триплетное состояния, полученные из двух орбиталей r -подсистемы разделены по энергии примерно на 7 эВ, в то время, как в области барьера реакции, максимум терма 1A_1 даже слегка превышает минимум терма 3A_2 . В той области реакционного пути, где основным состоянием реагента является синглет (то есть при условии выполнимости предположений работы [20]), основным состоянием реакционного комплекса являлся терм симметрии 2A_1 , доминирующий вклад в который дает прямое произведение основного дублетного терма Со-ТФП и основного синглетного терма реагента. Для всего пути реакции определен вклад в основное состояние комплекса дают конфигурации с переносом заряда между Со-ТФП и реагентом (суммарный вес порядка 1%). Для спектра Со-ТФП характерно наличие низколежащего квартета ${}^4A_{2g}$. Прямое произведение этого состояния и триплета 3A_2 квадрициклана–норборнадиена дает дублет той же орбитальной симметрии, что и прямое произведение основных состояний Со-ТФП и квадрициклана–норборнадиена. Вклад этой конфигурации в основное состояние реакционного комплекса сильно меняется вдоль пути реакции, становясь максимальным вблизи вершины барьера реакции. В этой области такая конфигурация становится главной примесью в основном состоянии и имеет амплитуду около 0.15.

Таким образом, предложенный метод расчета КПП, содержащих химически активные лиганды, в целом подтверждает картину, предложенную в работе [20], о том, что каталитическая активность Со-ТФП в реакции изомеризации квадрициклана в норборнадиен может быть обусловлена существенным вкладом в основное состояние каталитического комплекса реакционноспособной конфигурации, полученной из возбужденного квартетного состояния Со-ТФП и возбужденного триплетного состояния квадрициклана–норборнадиена.

Таким образом, в настоящей работе развит метод расчета электронных состояний комплексов переходных металлов, содержащих химически

активные лиганды, явно учитывающий корреляцию электронов как в *d*-оболочке, так и для группы существенных электронных переменных реагента. Развитый метод был реализован в виде вычислительного пакета и применен к рассмотрению изомеризации квадрициклана в норборнадиен в координационной сфере Со-ТФП.

Авторы приносят глубокую благодарность И.А. Мисуркину за ценное обсуждение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32824) и INTAS (проект 94-4089).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zerner M.C., Bacon A.D. // *Theoret. Chim. Acta.* 1979. V. 53. P. 21.
2. Edwards W.D., Weiner B., Zerner M.C. // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. P. 6188.
3. Newton J.E., Hall M.B. // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. P. 2573.
4. Morokuma K. // *Ibid.* 1990. V. 25. P. 3110.
5. Stavrev K.K., Zerner M.C. // *Int. J. Quantum Chem.* 1997. V. 65. P. 877.
6. Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A. // *Theoret. Chim. Acta.* 1992. V. 83. P. 389.
7. Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A. // *Int. J. Quantum Chem.* 1996. V. 58. P. 161.
8. Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. С. 1256, 1264.
9. Woodward R.B., Hoffmann R. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1965. V. 87. P. 395.
10. Tchougréeff A.L. // *Int. J. Quantum Chem.* 1996. V. 58. P. 67.
11. Löwdin P.-O. *Perturbation theory and its application in quantum mechanics* / Ed. by C.H. Wilcox. N.Y.: Wiley, 1966.
12. Токмачев А.М., Чугреев А.Л. // *Хим. физика.* 1999. Т. 18. № 1. С. 80.
13. Hogeveen H., Nusse B.J. // *Tetrahedron Lett.* 1973. № 38. P. 3667.
14. Bishop K.S. // *Chem. Rev.* 1976. V. 76. P. 461.
15. Mango F.D. // *Adv. Catal.* 1969. V. 20. P. 291.
16. Manassen J. // *J. Catal.* 1970. V. 18. P. 38.
17. Берсукер И.Б. // *Журн. физ. химии.* 1985. Т. 59. С. 1099.
18. Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // *Докл. АН СССР.* 1986. Т. 291. С. 1177.
19. Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // *Теорет. и эксперим. химия.* 1988. Т. 24. С. 398.
20. Tchougréeff A.L., Misurkin I.A. // *Chem. Phys.* 1989. V. 133. P. 77.