

УДК 547.1'1 (31.21.29)

А. В. Фатеев, О. Х. Полещук

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В МЕТАЛЛОЦЕНАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

В работе проведена оптимизация геометрии молекул металлоценов двумя различными функционалами плотности. Полученные структурные и спектральные данные сопоставлены с имеющимися экспериментальными значениями. На основании расчета методом натуральных валентных орбиталей сделан вывод о величине донорно-акцепторного и дативного взаимодействий при образовании металлоценов. С использованием процедуры разложения энергии получены значения ионности и ковалентности связи между атомами металла и углерода.

Ключевые слова: теория функционала плотности, металлоцены, донорно-акцепторное и дативное взаимодействие, ковалентность связи.

ВВЕДЕНИЕ

Металлоцены – органические соединения, образованные в основном переходным металлом и циклопентадиеном [1, 2]. Молекулы металлоценов имеют вид «сэндвича»: ион металла со степенью окисления +2 находится между двумя параллельными циклопентадиенильными кольцами на равном от них расстоянии. В различных металлоценах связь металл – лиганд может носить как ковалентный, так и ионный характер. Взаимное расположение циклопентадиенильных колец зависит от соединения и образует призматическую или антипризматическую конфигурацию.

Многолетнее изучение металлоценов показало, что они имеют широкую практическую применимость. При этом как практический, так и непосредственно теоретический интерес представляют молекулярные комплексы на основе ферроцена, его производные, позволяющие получать внутрикомплексные соединения, целый ряд гетерометаллических производных. Они находят применение, наряду с металлоценосодержащими полимерами, в качестве полупроводниковых материалов в электронике, катализаторов в органическом синтезе и т. д. Системы, содержащие несколько гетерометаллов в пределах одной молекулы, представляют интерес и как модели для развития общей теории обменных взаимодействий. Имеются сведения о том, что хелатные комплексы переходных металлов, содержащие ферроценовый фрагмент, оказались катализаторами полимеризации стирола наряду с хелатами на основе другого π -комплекса – циклопентадиенилтрикарбонилмарганца (ЦТМ, цимантрен).

Целью данной работы является исследование природы химической связи в молекулах металлоценов с помощью квантово-химических расчетов методом функционала плотности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Все расчеты были проведены с использованием стандартного пакета программ GAUSSIAN'03 [3]. Для проведения теоретических исследований был

использован квантово-химический метод функционала плотности (DFT, Density Functional Theory). Расчеты проводили гибридным методом функционала плотности B3LYP, с обменным функционалом Беке (B3) [4] и корреляционным функционалом Ли, Янга и Пара (LYP) [5]. Для всех атомов использовался полноэлектронный базисный набор 6-31G(d). Структура всех рассчитанных молекул была полностью оптимизирована, отсутствие мнимых частот колебаний подтверждало их стационарный характер. Кроме того, оптимизация металлоценов в газовой фазе была выполнена с помощью амстердамского функционала плотности – АФП (ADF, Amsterdam Density Functional) [6], который использует Слетеровские орбитали в отличие от программы GAUSSIAN. Мы использовали расчетную схему bp86/TZ2P+, которая обычно приводит к лучшим результатам, чем B3LYP/6-31G(d).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение геометрических параметров

Были выполнены расчеты большого количества молекул металлоценов с металлами в степени окисления +2. Оптимизированные структуры имеют симметрию D_{5d} и находятся в заслоненной конформации, что согласуется с литературными данными.

Мы сравнили экспериментальные значения длин связей C–C и C–Fe, полученных методом газовой электронографии [7, 8], с рассчитанными двумя методами длинами связей (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что структура, оптимизированная в АФП, дает длину связи C–Fe ниже экспериментального значения на 0,016 Å. В то же время структура, полученная в программе Гауссиан, дает длину связи 2,052 Å, что соответствует экспериментальному значению. К тому же Гауссиан показывает все углерод-углеродные связи одинаковыми (1,428), тогда как АФП дает разброс 1,421–1,434 Å, что не соответствует экспериментальным данным.

Известно, что атом железа может находиться в высоко- и низкоспиновом состоянии. Рассчитанная

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные методом $B3LYP/6-31G(d)$ и $bp86/TZ2P+$ значения длин связей $C-C$ и $C-Fe$ в ферроцене, Å

	Эксперимент	АФП bp86/TZ2P+		Гауссиан $B3LYP/6-31G(d)$		
		$Fe(C_5H_5)_2$	Ср	$Fe(C_5H_5)_2$ S = 0	Ср	$Fe(C_5H_5)_2$ S = 0
C–C	$1,42 \pm 0,01$	1,383–1,434	1,421–1,434	1,414	1,428	1,421–1,429
C–Fe	$2,06 \pm 0,01$	–	2,044	–	2,052	2,232–2,370
C–H	–	1,092	1,086	1,09	1,082	1,083

энергетическая щель между высоко- и низкоспиновым состояниями ферроцена составляет 19 ккал/моль. Согласно литературным данным эта разница превышает 40 ккал/моль. В высокоспиновом ферроцене нарушается симметричность колец, они выходят из параллельных плоскостей. Длины связей $Fe-C$ при этом увеличиваются и значительно искажаются. Были также рассчитаны металлоцены, содержащие не только переходные металлы, но и непереходные элементы. Рассчитанные двумя методами экспериментальные длины связей приведены в табл. 2.

Таблица 2

Длины связей металл-углерод и углерод-углерод металлоценов, Å

Металлоцен	Связь	Эксп.	Гауссиан	АФП
$Pb(C_5H_5)_2$	Pb–C	2,778	2,777	2,770
	C–C	1,430	1,419	1,415
$Sn(C_5H_5)_2$	Sn–C	2,706	2,727	2,646
	C–C	1,431	1,419	1,420
$Be(C_5H_5)_2$	Be–C	1,93	2,05	2,04
	C–C		1,418	1,415
$Ni(C_5H_5)_2$	Ni–C	2,196	2,132	
	C–C	1,430	1,408	
$Co(C_5H_5)_2$	Co–C	2,119	2,130	
	C–C	1,429	1,421	
$Ti(C_5H_5)_2Cl_2$	Ti–C	2,372	2,394	2,384
	C–C	1,397	1,407	1,407
$Mn(C_5H_5)_2$	Mn–C	2,383	2,256	2,056
	C–C	1,429	1,426	1,429
$Cr(Bz)_2$	Cr–C	2,150	2,155	2,107
	C–C	1,423	1,418	1,415
$Cr(Bz)(CO)_3$	Cr–C	2,208	2,229	2,172
	C–C	1,417	1,413	1,412

Для всех металлоценов наблюдаются хорошие корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программах Гауссиан и АФП длинами связей металл – кольцо (рис. 1, 2). Расстояния $C-C$ в циклопентадиениле примерно одинаковы во всех комплексах. При переходе от циклопентадиенила к

металлоценам происходит удлинение связи $C-C$ примерно на 0,014 Å. Это говорит о том, что часть π -электронной плотности переходит со связей $C-C$ на связи $C-Fe$, и кратность связи уменьшается.

$$R(M-C)(\text{эсп.}) = 0,2 + 0,99R(M-C)(\text{расч.})$$

$$r = 0,999; \text{sd} = 0,01; n = 7$$

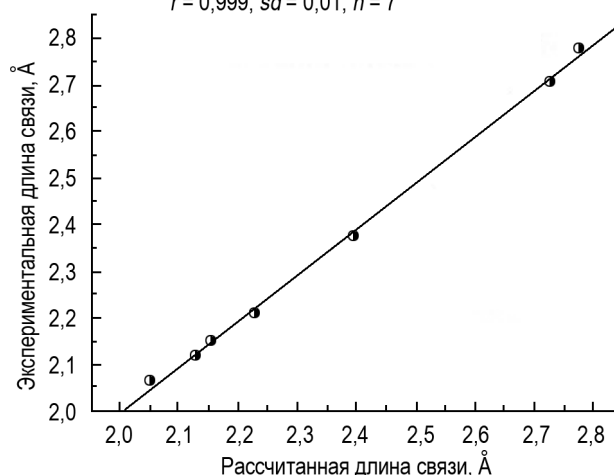


Рис. 1. Зависимость между экспериментальными и рассчитанными методом $B3LYP/6-31G(d)$ длинами связей в металлоценах

$$R(M-C)(\text{эсп.}) = 0,01 + 1,005R(M-C)(\text{расч.})$$

$$r = 0,996; \text{sd} = 0,03; n = 6$$

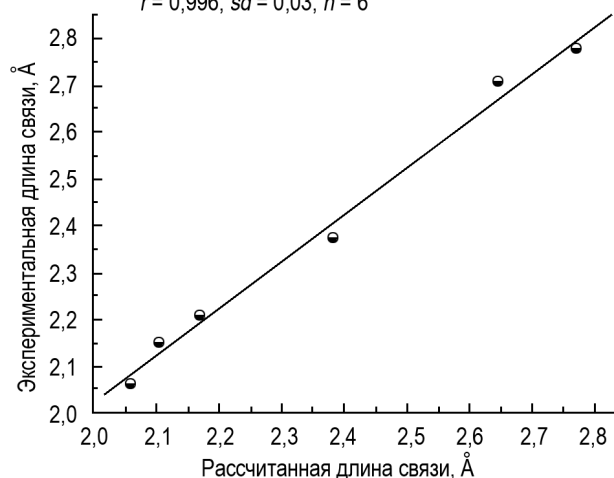


Рис. 2. Зависимость между экспериментальными и рассчитанными методом $BP86/TZ2P+$ длинами связей в металлоценах

Заряды на атомах в ферроцене, рассчитанные в программе АФП и Гауссиан

Атом	Гауссиан			АФП			
	Mulliken atomic charges	APT	NBO Natural charge	Mulliken atomic charges	Hirshfeld charge analysis	Voronoi charges	Мультиплетные заряды
C	-0,205	0,042	-0,358	0,280-0,283	-0,057 - -0,065	-0,070 - -0,077	-0,207 - -0,256
H	0,149	0,029	0,256	-0,292 - -0,310	0,056-0,057	0,075-0,079	0,218-0,232
Fe	0,557	-0,714	1,023	0,225	0,049	-0,037	0,096

Наряду с изменениями длин связи должны меняться также эффективные заряды на атомах в результате переноса электронной плотности с лиганда на металл и наоборот. Мы проанализировали семь различных типов зарядов в молекуле ферроцена (табл. 3). Три схемы из расчетов Gaussian и четыре из АФП. Из табл. 3 видно, что малликеновские заряды из Gaussian имеют близкие значения на всех атомах углерода и водорода соответственно, а заряд на атоме Fe равен +0,556, что достаточно хорошо соотносится с экспериментом.

Все экспериментальные методы предсказывают заряд на атоме железа в диапазоне +0,6 – +1,4. Такая же закономерность прослеживается и с натуральными зарядами (NBO расчет), на атоме Fe заряд равен +1,023. Схемы распределения зарядов по Вороному, Хершфильду и мультиплетные заряды показывают разные заряды на атомах водорода и, главное, атомах углерода, что не может не настораживать. К тому же заряд на атоме железа по этим схемам расчета близок к нулю (-0,037; 0,049; 0,096 соответственно), что не соответствует эксперименту.

ЯМР-спектры

Изменение эффективных зарядов на атомах углерода и водорода в лигандах сказывается на химических сдвигах в спектроскопии ЯМР.

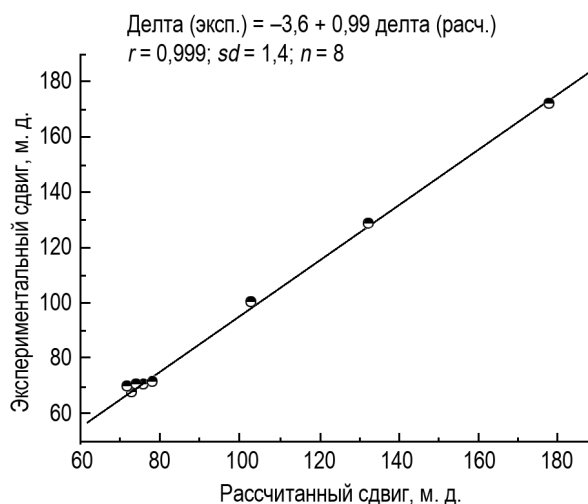
В табл. 4 приведены экспериментальные [9] и рассчитанные в программе Гауссиан химические сдвиги таких лигандов, как циклопентадиенил и бензол в свободном состоянии и в комплексах с железом (ферроцен и ферроцен карбоновой кислоты).

Таблица 4

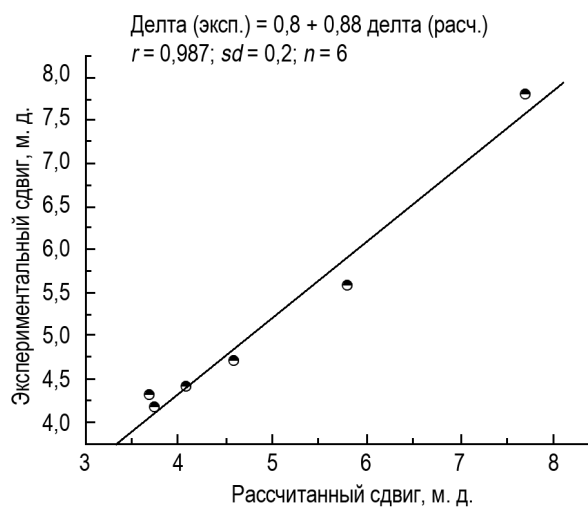
Химические сдвиги в спектре ЯМР

Соединение	Экспериментальный сдвиг ^{13}C	Рассчитанный сдвиг ^{13}C	Экспериментальный сдвиг ^1H	Рассчитанный сдвиг ^1H
Циклопентадиенил-анион	100	103,2; 103,0; 102,9	5,57	5,7; 5,8; 6,0
Ферроцен	67,85	72,6; 73,1	4,15	3,66; 3,76; 3,81
Ферроцен карбоновая кислота	171,9; 71,7; 70,9; 69,8; 69,4	178; 78; 76; 74; 72	12,2; 4,7; 4,4; 4,3	4,6; 4,1; 3,7
Бензол	128,5	132,6	7,8	7,7
$\text{Ct}(\text{Bz})_2$		80,2; 79,4; 80,5		4,1; 4,2; 4,3

Можно видеть, что взаимодействие органического лиганда с ионом металла приводит к значительно уменьшению сдвига атомов углерода и протонов, при этом различие между экспериментальными и рассчитанными значениями близки между собой (рис. 3). Такие изменения химических сдвигов связаны также со сдвигом электронной плотности с атомов углерода и водорода.



а



б

Рис. 3. Зависимость между экспериментальными и рассчитанными химическими сдвигами в спектрах ЯМР (а – для ^{13}C , б – для ^1H)

Сравнение ИК-спектров

Таблица 5

Используя оптимизированную геометрию, мы рассчитали ИК-спектр ферроцена. Большинство из 57 частот имеют нулевую или очень низкую интенсивность и в спектре не проявляются. Все они группируются в пять пиков, так как некоторые частоты очень близки и на спектре сливаются. На рис. 4 показан рассчитанный ИК-спектр ферроцена с пятью отчетливо видимыми пиками, который хорошо согласуется с экспериментальным спектром (рис. 5).

Экспериментальные и рассчитанные методом B3LYP/6-31G* частоты, см⁻¹

Тип колебания	$\nu_{\text{экспер}}$	$\nu_{\text{расч}}$	$\nu_{\text{расч}} \cdot 0,994$
Валентное ($\nu_{\text{C-Fe}}$)	477	480	477
Деформационные кольца (γ_{CH})	817	845	840
Деформационные C-H ($\alpha_{\text{CCH}}, \nu_{\text{CC}}$)	1001	1036	1030
Дышащее колебание кольца (ν_{CC})	1105	1141	1134
Валентные CH (ν_{CH})	3027	3256	3237

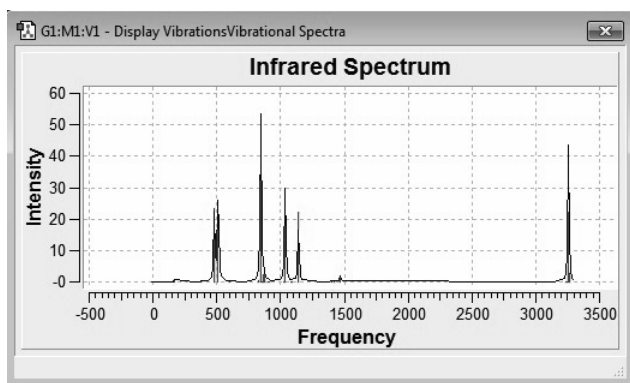


Рис. 4. Рассчитанный методом B3LYP/6-31G* ИК-спектр ферроцена, см⁻¹.

С помощью программы Gaussian Viewer мы провели отнесение частот. Все результаты представлены в табл. 5.

Первый пик $\nu = 477 \text{ см}^{-1}$ соответствует перемещению атома железа по оси симметрии между кольцами. Близкий к нему пик $\nu = 511 \text{ см}^{-1}$ соответствует перемещению атома железа в плоскости, параллельной кольцам. На экспериментальном спектре также видны 2 пика в этой области с максимумом при 477 см^{-1} . В ИК-спектре дибензолхрома эти частоты колебаний равны 452 и 488 см^{-1} .

При образовании комплекса ферроцена в циклопентадиенильных фрагментах уменьшаются только две частоты – дышащее колебание кольца и валентное колебание C-C связей на 17 и 32 см^{-1}

соответственно. Уменьшение частоты, соответствующее связи, свидетельствует об ее ослаблении и увеличении ее длины. Действительно, длина углерод-углеродной связи увеличилась на $0,014 \text{ \AA}$. Можно предположить, что часть π -электронной плотности сдвинулась на свободные орбитали атома железа. То есть осуществилось донорно-акцепторное ($\text{Fe} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4$) взаимодействие. С другой стороны, не исключен перенос электронов неподеленной электронной пары (НЭП) атома железа на π^* -орбиталь циклопентадиенила, что тоже ослабляет C-C связь. Для более глубокого понимания природы связи в металлоценах необходимо проанализировать перераспределение электронной плотности при образовании их из исходных соединений.

Анализ химической связи в молекулах ферроцена и дибензолхрома

Расчет натуральных орбиталей связи (NBO) [11] показал, что ферроцен имеет 3-трехцентровые связи между атомами углерода и железа: одну связывающую (рис. 6) и две разрыхляющие. В образовании связывающей молекулярной орбитали принимают участие негибридные $2p$ -орбитали углерода и d -орбитали атома железа. Заселенность связывающей орбитали $1,5 \text{ e}$, а разрыхляющих $1,2$ и $0,2 \text{ e}$.

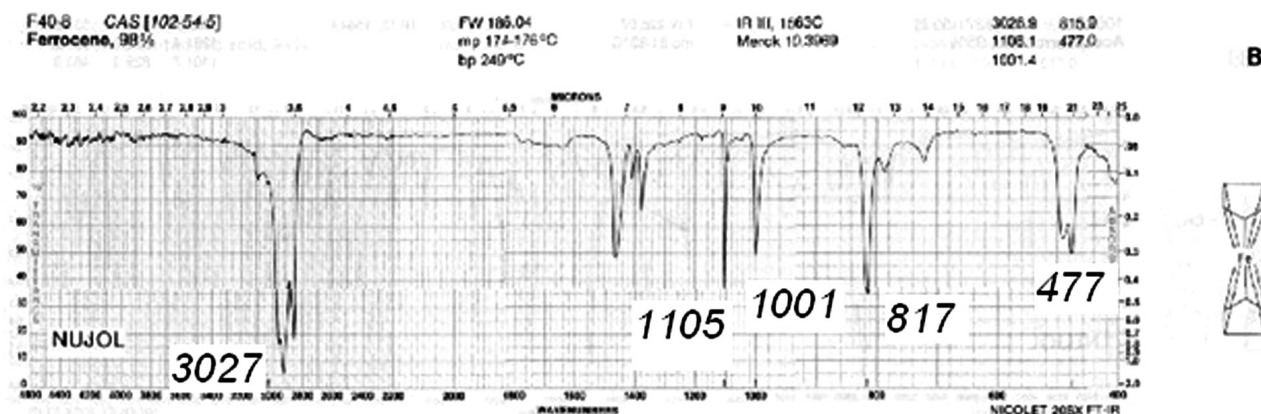


Рис. 5 Экспериментальный ИК-спектр ферроцена (шкала не линейная) [10]

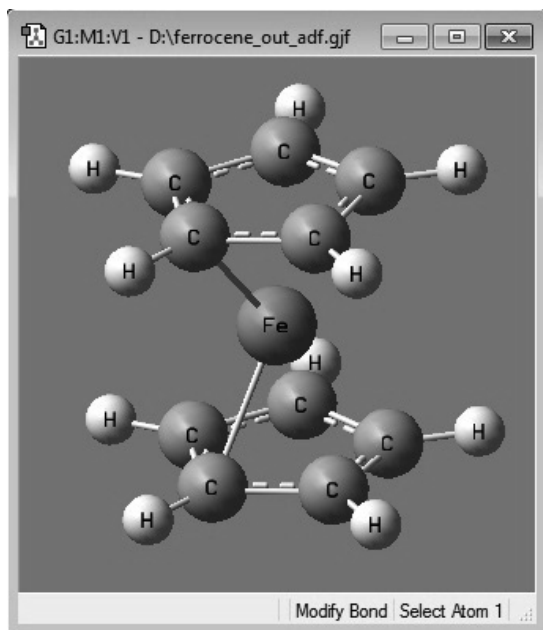


Рис. 6. Трехцентровая связь в ферроцене

Не сложно предположить, что подобных взаимодействий может оказаться 5 или даже 10. Причем симметричная геометрия указывает на эквивалентность этих взаимодействий.

Все взаимодействия орбиталей в рамках теории возбуждения второго порядка можно разбить на несколько групп. Первая группа отвечает за донорно-акцепторное взаимодействие: $\pi(\text{C}-\text{C}) \rightarrow \text{LP}, \text{LP}^*(\text{Fe})$. Суммарная энергия возмущения равна 331 ккал/моль. С учетом трехцентрковой связи $\text{C}-\text{Fe}-\text{C}$ энергия «донирования» возрастает до 371 ккал/моль. Здесь видно, что связь образуется не между конкретными атомами кольца и железом, а между π -связью (фрагмент $\text{C}=\text{C}$) и атомом железа. Поскольку фрагмент $\text{Fe}-\text{C}_2$ представляет собой равнобедренный треугольник, то такая связь должна рассматриваться как преимущественно трехцентровая.

Вторая группа представляет собой дативное взаимодействие $\text{LP}(\text{Fe}) \rightarrow \pi^*(\text{C}-\text{C})$ с суммарной энергией возмущения 129 ккал/моль, что примерно втрое меньше ДА-взаимодействия. Таким образом, расчет показал, что в молекуле ферроцена донирующее взаимодействие превосходит дативное.

Расчет показывает, что в ферроцене имеется 5 НЭП (LP). Четыре из них принадлежат связывающим d-орбиталям с заселенностью 1,97; 1,69; 1,67; 0,71 e и одна – разрыхляющей s-орбитали с заселенностью 0,22 e.

Из этих данных следует, что первая НЭП не участвует ни в каких взаимодействиях, поскольку ее заселенность близка к двум. Вторая и третья НЭП участвуют в дативном взаимодействии, то есть осуществляется перенос электронной плотности с d-орбитали металла на разрыхляющую орбиталь кольца. Остальные НЭП частично принимают электроны от лигандов, и поэтому их заселенность невелика (0,2–0,7 e).

В дибензолхроме в результате расчета обнаруживаются также 5 НЭП атома хрома, одна из которых – связывающая с заселенностью 1,9 e и 4 разрыхляющие с заселенностью около 0,2 e. В данном комплексе наблюдается только донорно-акцепторное взаимодействие: $\pi(\text{C}-\text{C}) \rightarrow \text{LP}, \text{LP}^*(\text{Cr})$. Суммарная энергия возмущения равна 361 ккал/моль. Однако в этой молекуле отсутствует дативное взаимодействие, что, по-видимому, и объясняет меньшую устойчивость этого комплекса по сравнению с ферроценом.

Представляет интерес вопрос о доле ионности и ковалентности координационной связи металл-кольцо. Используя процедуру разложения энергии Амстердамского функционала плотности, мы рассчитали следующие вклады (табл. 6).

$$E_{\text{общ}} = E_{\text{орб}} + E_{\text{эл-стат}} + E_{\text{Паули}}$$

где $E_{\text{орб}}$ – энергетический вклад, отвечающий за взаимодействия между всеми орбиталями системы; $E_{\text{Паули}}$ – вклад, характеризующий энергию отталкивания фрагментов; $E_{\text{эл-стат}}$ – вклад, который включает электростатическое притяжение фрагментов молекулы.

По закону Гесса мы можем вычислить изменение каждого энергетического вклада при комплексообразовании. Это изменение энергии будет относиться к новой связи Fe с кольцами. Схема реакции образования молекулы ферроцена может происходить как по ионному, так и радикальному механизмам:

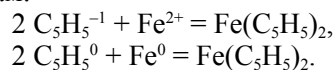


Таблица 6

Анализ разложения энергии, ккал/моль

Энергия	Ферроцен	Cr^{-1}	Fe^{2+}	ΔE	Дибензолхром	Бензол	Cr^0	ΔE
$E_{\text{орб}}$	-12628	-5896	542	-1388	-15243	-7381	35	-446
$E_{\text{эл-стат}}$	-2817	-1092	0	-633	-3297	-1346	0	-605
$E_{\text{Паули}}$	12331	5573	0	1185	14814	6969	0	876
$E_{\text{общ}}$	-3115	-1415	542	-827	-3726	-1758	35	-210

По первому механизму из таблицы 6 видно, что орбитальная энергия (ковалентность связи) превосходит электростатическую энергию (ионность связи), при этом доля ковалентности связи составляет 69 %.

Для молекулы дибензолхрома ($2 C_6H_6 + Cr^0 = Cr(C_6H_6)_2$) расчет приводит к другим соотношениям между орбитальными и ковалентными взаимодействиями. Видно, что изменение электростатической энергии больше, чем орбитальной, и доля ковалентности связи составляет только 42 %.

В табл. 7 приведены средние значения энергий связей с участием атома железа, взятые из литературных данных.

Таблица 7
Средние значения энергии некоторых химических связей с атомом Fe

Связь	$E_{\text{средн.}}, \text{кДж/моль}$
Fe–O	926
Fe–S	797
Fe–C	376

Используя рассчитанные общие энергии по ионному механизму, общая энергия всех связей между циклопентадиенильными кольцами и атомом железа равна 827 ккал/моль (табл. 6). Поделив это значение на количество связей (при условии, что все атомы связаны, их должно быть десять), получаем 82,7 ккал/моль или 346 кДж/моль. То есть энергия связи между каждым атомом углерода и атомом железа близка к средней, а значит, все связи полноценные. Подобный расчет в программе Гауссиан по изменению свободной энергии Гиббса дает значение 703 ккал/моль. При рассмотрении радикального механизма программа АФП дает изменение общей энергии в 232 ккал/моль, а измене-

ние свободной энергии Гиббса оказалось равным 199 ккал/моль. Полученные результаты согласуются с экспериментальными значениями (635 ккал/моль для ионного процесса и 158 ккал/моль для радикального [12, 13]).

Молекула дибензолхрома несколько менее устойчива. Учитывая, что в ней существует 12 равноценных связей, энергия связи между атомом хрома и атомом углерода составила 73 кДж/моль, что меньше энергии π -связи.

ВЫВОДЫ

Оптимизированы структуры ряда металлоценов. Показано, что ферроцен имеет симметрию D_{5d} и находится в заслоненной конформации (газовая фаза). Аналогичные структуры рассчитаны и для других металлов.

Показано, что рассчитанные длины связей металл–углерод и углерод–углерод, частоты в ИК-спектре, химические сдвиги ЯМР ^{13}C и 1H ферроцена и его кислоты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Показано, что для ферроцена донорно-акцепторное взаимодействие $\pi(C-C) \rightarrow LP, LP^*(Fe)$ примерно в три раза превосходит дативное взаимодействие $LP(Fe) \rightarrow \pi^*(C-C)$. Для дибензолхрома химическая связь описывается только донорно-акцепторным взаимодействием $\pi(C-C) \rightarrow LP, LP^*(Cr)$, а дативное взаимодействие отсутствует.

Разделение энергии в комплексах ферроцена и дибензолхрома показало, что доля ковалентности связи Fe–C составляет 69 %, связи Cr–C – 42 %. Энергия каждой из десяти связей в ферроцене равна 346 кДж/моль, а энергия каждой из 12 связей в дибензолхроме составляет 73 кДж/моль, что указывает на значительно меньшую стабильность этого комплекса.

Список литературы

1. Фишер Э., Вернер Г. π -комплексы металлов, М.: Мир, 1968, 235 с.
2. Посон П. Химия металлорганических соединений, М.: Мир, 1970, 350 с.
3. Gaussian 03, Revision B.03, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, Stratmann H. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. DaStrain K. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi, Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C. and Pople J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003.
4. Becke A. D. J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648.
5. Lee C., Yang W., Parr R.G. Phys. Rev. (B). 1988. Vol. 37. P. 785.
6. ADF2005.01; SCM. Theoretical Chemistry. Vrije Universitat: Amsterdam, The Netherlands, URL: <http://www.scm.com/>
7. Вилков Л. В., Матрюков В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978, 224 с.
8. Бацанов С. С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог МГУ, 2000, 292 с.
9. URL: <http://www.anchem.ru/forum/read.asp>
10. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry>

11. Полещук О. Х., Риттер Р. А., Фатеев А. В. Исследование донорно-акцепторной связи в комплексах элементов третьей группы (главной подгруппы) в приближении натуральных орбиталей связи // Вестн. Том. гос. пед. ун-та. 2004. № 6. С. 28–32.
12. Rayon V. M., Frenking G. Chem. Eur. J. 2002. Vol. 8. P. 4693.
13. Lein M., Frunzke J., Timoshkin A., Frenking G. Chem. Eur. J. 2001. Vol. 7. P. 4155.

Фатеев А. В., кандидат химических наук, доцент кафедры.
Томский государственный педагогический университет.
Ул. Киевская, 60, Томск, 634061.
E-mail: fateevav@tspu.edu.ru

Полещук О. Х., доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой.
Томский государственный педагогический университет.
Ул. Киевская, 60, Томск, 634061.
E-mail: poleshch@tspu.edu.ru

Материал поступил в редакцию 14.05.2013.

A. V. Fateev, O. K. Poleshchuk

ANALYSIS OF THE CHEMICAL BOND IN THE METALLOCENES USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY METHODS

The paper presents the optimization of the molecular geometry of metallocenes by two different density functionals. The resulting structural and spectral data are compared with the experimental values. The conclusion is based on the calculation method of the natural valence orbitals of the value of the magnitude of the donor-acceptor and dative interactions in the formation of metallocenes. Following the procedure of decomposition of the energy, the values of the ionic and covalent character of bonds between the metal and carbon atoms were calculated.

Key words: *density functional theory, metallocenes, ionic and covalent character of bonds.*

Fateev A. V.
Tomsk State Pedagogical University.
Ul. Kievskaya, 60, Tomsk, Russia, 634061.
E-mail: fateevav@tspu.edu.ru

Poleshchuk O. Kh.
Tomsk State Pedagogical University.
Ul. Kievskaya, 60, Tomsk, Russia, 634061.
E-mail: poleshch@tspu.edu.ru