**Зарядовые характеристики титаноцена дикарборанила по методу NBO**

***Р.В. Ластовка1, Г.В. Лукова2, А.А. Милов3***

*Студент, 1 курс магистратуры*

*1Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*

*2Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

*3Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской Академии наук, Ростов-на-Дону, Россия*

*E-mail:* *c-si-ge@mail.ru*

Определение заселенностей орбиталей и зарядовых характеристик координационных соединений – ключевая задача в металлокомплексном катализе, молекулярной фотонике и т.д., которая не может быть решена экспериментально. Металлоцены подгруппы титана − металлоорганические комплексы, обладающие самыми редкими и наименее изученными состояниями с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ), в том числе уникальными фосфоресцентными3ПЗЛМ [1, 2]. В настоящей работе в приближении естественного популяционного анализа (NPA, или в общем виде − NBO) систематически оценены заселенности орбиталей и атомные заряды на примере титаноцена дикарборанила Ti(η5:η1-CpCMe2CB10H10C)2, обладающего уникальными излучательными состояниями ПЗЛМ.

Электрический дипольный момент Ti(η5:η1-CpCMe2CB10H10C)2, полученный разными расчетными методами, находится в диапазоне 10–12 Дебай, это соответствует полярной молекуле и не характерно для металлоорганических соединений. В табл. 1 приведены результаты расчетов атомных зарядов титаноцена в приближении NBO с использованием популярных методовab initioХартри-Фока (HF) и теории функционала плотности.

Таблица 1. Дипольный момент и зарядовые характеристики Ti(η5:η1-CpCMe2CB10H10C)2.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Метод | *μ* (Дебай) | *q*(Ti) | *q*(Cp) | *q*(Carb) | *q*(>CMe2) |
| B3LYP/6–31G\*\* | 10.740 | +1.732 | –0.244 | –0.733 | +0.110 |
| B3LYP/6–311G\*\* | 10.641 | +1.501 | –0.146 | –0.702 | +0.098 |
| B3LYP/6–311++G\*\* | 10.642 | +1.643 | –0.219 | –0.723 | +0.120 |
| CAM–B3LYP/6–31G\*\* | 10.982 | +1.747 | –0.241 | –0.745 | +0.111 |
| CAM–B3LYP/6–311G\*\* | 10.890 | +1.499 | –0.136 | –0.713 | +0.096 |
| CAM–B3LYP/6–311++G\*\* | 10.911 | +1.706 | –0.233 | –0.738 | +0.117 |
| HF/6–31G\*\* | 11.865 | +2.085 | –0.337 | –0.830 | +0.124 |
| HF/6–311G\*\* | 11.766 | +1.865 | –0.237 | –0.806 | +0.112 |
| HF/6–311++G\*\* | 11.836 | +2.034 | –0.304 | –0.810 | +0.099 |
| M06/6–31G\*\* | 10.812 | +1.715 | –0.226 | –0.746 | +0.117 |
| M06/6–311G\*\* | 10.621 | +1.457 | –0.117 | –0.714 | +0.103 |
| M06/6–311++G\*\* | 10.715 | +1.702 | –0.234 | –0.737 | +0.123 |

Пояснения*. q*(Ti) – заряд на титане. *q*(Cp) – заряд на каждом из двух Ср–лигандов. *q*(Carb) **–** заряд на каждом из двух карборанильных лигандов. *q*(>CMe2) **–** заряд на каждом из двух >CMe2 мостиков.

Подавляющее большинство использованных методов разного уровня теории предоставили реалистичные данные: заряд на металле: +1.1...+1.8, заряды на лигандах: −0.05...−0.35 (циклопентадиенилы) и −0.50...−0.80 (карборанилы). Соответственно, приближение NBO достаточно надежно описывает атомные заряды целевой полярной молекулы и в значительной степени не зависит от базисного набора.

*Работа выполнена в соответствии с госзаданием ФИЦ ХФ и МХ РАН (№ госрегистрации 124013000686-3), госзаданием ЮНЦ РАН 122020100282-6.*

**Литература**

1. Loukova G.V. Springer Handbook of Inorganic Photochemistry. Chapter 19 / Eds.: D. Bahnemann, A. O. T. Patrocinio. Springer Handbooks. Cham: Springer. 2022. P. 465–499.

2. Loukova G.V. Organometallic Compounds: Preparation, Structure and Properties. Chapter 4 / Ed.: H.F. Chin.N. Y.: Nova Sci. Pub. 2010. P. 159–196.