

УДК 543.442+544.18+547.1

СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛЕ КОМПЛЕКСА η^6 -[3-АЦЕТИЛТЕТРАГИДРО-6-ФЕНИЛ-2H-1,3-ОКСАЗИН]ТРИКАРБОНИЛХРОМА(0)

© 2019 г. Г. К. Фукин¹, *, Е. В. Баранов¹, А. В. Черкасов¹, Р. В. Румянцев¹, А. Н. Артемов², Е. В. Сазонова²

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: gera@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 05.03.2019 г.

После доработки 01.04.2019 г.

Принята к публикации 10.04.2019 г.

Проведено экспериментальное и экспериментально-теоретическое исследование (с использованием молекулярного инварианта) распределения электронной плотности для комплекса η^6 -[3-ацетилтетрагидро-6-фенил-2H-1,3-оксазин]трикарбонилхрома(0). Обнаружено, что топологические характеристики электронной плотности ($\rho(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$) в критических точках (3, -1) в экспериментальном и экспериментально-теоретическом распределении совпадают между собой в пределах “индексов переносимости”. Экспериментально-теоретическое исследование более надежно локализует “ожидаемые” критические точки (3, -1) между атомом хрома и ареновым лигандом.

Ключевые слова: прецизионный РСА, молекулярный инвариант, теория Р. Бейдера “Атомы в молекулах”, переносимость топологических параметров электронной плотности

DOI: 10.1134/S0132344X19090044

Изучение распределения электронной плотности по данным прецизионных рентгеноструктурных исследований является чрезвычайно полезным инструментом при решении многих химических проблем [1, 2]. Однако к кристаллам, которые используются в прецизионных исследованиях, предъявляются высокие требования. Это должны быть монокристаллы очень высокого качества с высокой отражающей способностью. Отметим, что зачастую просто получение монокристалла для прецизионного эксперимента – отдельная и трудоемкая задача, что заметно ограничивает экспериментальное изучение электронной плотности в практически важных соединениях. Недавно предложена концепция инвариантов (асферический атомный рассеивающий фактор) [3]. Фактически, это экспериментально-теоретический подход для исследования топологии электронной плотности, не требующий высокоугловых данных. Этот подход отлично зарекомендовал себя при выявлении взаимосвязи строения с физико-химическими свойствами для органических и неорганических солей, а также радикалов [4–7]. Следующим шагом развития концепции инва-

риантов стал молекулярный инвариант (асферический молекулярный рассеивающий фактор; в англоязычной литературе “whole-molecule aspherical scattering factor”), использованный для корректной идентификации атомов металла в координационных соединениях [8, 9] и анализе агостических взаимодействий в комплексе $[\text{Cr}_2\text{FeH}](\text{PF}_6)$ [10]. Кроме того, молекулярный инвариант использовали для оценки заселенностей *d*-орбиталей [11].

В настоящем исследовании на примере η^6 -[3-ацетилтетрагидро-6-фенил-2H-1,3-оксазин]трикарбонилхрома(0) (**Ia**) мы сравниваем топологические характеристики электронной плотности в критических точках (3, -1) в координационной сфере атома металла, полученные из прецизионного РСА и с использованием молекулярного инварианта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез **Ia** проводили прямой реакцией триаминхромтрикарбонила $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ в диоксане с 3-ацетил-6-фенил-2H-1,3-оксазином, полученным по известной методике [12].

Прецизионный PCA Ia проведен при 100 K на Bruker D8 Quest дифрактометре (графитовый монокроматор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программы SAINT [13]. Программа SADABS [14] использована для введения поправок на поглощение. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 с использованием программного пакета SHELXTL [15]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно в модели “наездника”.

Мультipoльное уточнение комплекса Ia проводили в рамках модели Хансена–Коппенса [16] с использованием программного пакета MoPro [17]. Все атомы водорода в прецизионном PCA перед мультipoльным уточнением нормализовали на идеальные нейтронографические расстояния [18]. Уровень мультipoльного разложения был гексадекапольным для атома хрома, октапольным для всех неводородных атомов и дипольным для атомов водорода. Все связанные пары атомов удовлетворяют тесту Хиршфельда [19]. Топологический анализ экспериментальной функции $\rho(\mathbf{r})$ проведен по программному пакету WINXPPO [20].

Для получения экспериментально-теоретической электронной плотности мы использовали рутинный массив экспериментальных рентгенодифракционных данных Ia. Оптимизация геометрии изолированной молекулы комплекса Ib методом функционала плотности (B3LYP/aug-cc-pVDZ [21–25]) с учетом дисперсионных взаимодействий в модели Грима [26, 27] проведена в программе Gaussian 09 [28]. Мультipoльность комплекса равна единице. Затем мы поместили оптимизированную молекулу комплекса Ib в псевдокубическую ячейку ($a = 30 \text{ \AA}$) (пр. гр. $P\bar{1}$) и с помощью программы Tonto [29] рассчитали теоретические структурные амплитуды ($\sin\theta/\lambda = 1.155 \text{ \AA}^{-1}$). На основе рассчитанных структурных амплитуд для кубической ячейки, с помощью программы MoPro [17], получены значения заселенностей сферически симметричной валентной оболочки (P_{val}) и описывающих ее деформацию мультipoльных параметров (P_{lm}) вместе с соответствующими коэффициентами расширения–сжатия (k , k') для каждого из атомов комплекса. Полученные значения P_{val} , P_{lm} , k и k' использованы (но сами не уточнялись) для уточнения координат и тепловых параметров атомов по экспериментальным отражениям ($\sin\theta/\lambda = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$) в реальной симметрии комплекса Ib.

Кроме того, мы провели два расчета без оптимизации геометрии молекулы Ia в разных функционалах и базисах в программе Gaussian 09 [28].

Для комплекса Ib использовали B3LYP/aug-cc-pVDZ [21–25], а для Ig применили M06/Def2TZVP [30, 31]. Процедура получения молекулярного инварианта аналогична вышеописанной.

Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для I (рутинное исследование), Ia (прецизионное исследование в мультipoльной модели) и II (прецизионное исследование в модели независимых атомов) приведены в табл. 1; R-факторы и остаточная электронная плотность для Ib–Ig – в табл. 2. Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1900920 (I), 1900921 (Ia) и 1900922 (II); http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечено выше, цель настоящего исследования – сравнение экспериментальных (прецизионные рентгенодифракционные исследования) и экспериментально-теоретических (с использованием молекулярного инварианта) топологических характеристик электронной плотности в комплексе Ia. Молекулярное строение комплекса Ia представлено на рис. 1. Геометрические характеристики комплекса Ia типичны для этого класса соединений [32–36]. Поэтому мы акцентируем внимание на различиях в расстояниях в координационной сфере атома хрома, полученных из прецизионного PCA (комплекс Ia) и молекулярных инвариантов (Ib; геометрия изолированной молекулы оптимизирована и Iv, Ig; геометрия изолированной молекулы не оптимизирована) (табл. 3). Анализ расстояний Cr–C показывает, что в целом расстояния в координационной сфере атома хрома в Ib–Ig в пределах 3σ совпадают с аналогичными расстояниями в Ia. Несколько большие различия наблюдаются для расстояний C–O.

Визуально, анализ распределения деформационной электронной плотности (ДЭП) в комплексах Ia–Ig показывает существенное сходство между экспериментальной и экспериментально-теоретической ДЭП (рис. 2).

Анализ заселенностей d -орбиталей [37] в комплексах Ib–Ig указывает на хорошее совпадение между ними вне зависимости от функционала, базиса и оптимизации геометрии (табл. 4). Заселенности d -орбиталей в Ia на качественном уровне согласуются с таковыми в Ib–Ig, однако имеются заметные различия в экспериментальных заселенностях d -орбиталей в Ia и ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)Cr(CO)₃ [32]. Отметим, что орбитали d_{z^2} (A представление), d_{xz} и d_{yz} (E_1 представление), d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ (E_2 представление) принимают участие в σ -, π - и δ -связывании с ареновым лигандом соответственно. Наибольшее расхож-

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурных экспериментов для модели независимых атомов (I, II) и мультипольной модели уточнения (Ia)

Параметр	Значение		
	I	Ia	II
Брутто-формула	$C_{15}H_{15}NO_5Cr$	$C_{15}H_{15}NO_5Cr$	$C_{15}H_{15}NO_5Cr$
<i>M</i>	341.28	341.28	341.28
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	6.4602(2)	6.4624(3)	6.4624(3)
<i>b</i> , Å	9.9433(4)	9.9490(4)	9.9490(4)
<i>c</i> , Å	12.0218(4)	12.0279(5)	12.0279(5)
α , град	72.683(2)	72.671(1)	72.671(1)
β , град	75.565(1)	75.557(1)	75.557(1)
γ , град	76.251(1)	76.243(1)	76.243(1)
<i>V</i> , Å ³	702.70(4)	703.62(5)	703.62(5)
<i>Z</i>	2	2	2
ρ (выч.), г см ⁻³	1.613	1.611	1.611
μ , мм ⁻¹	0.838	0.837	0.837
<i>F</i> (000)	352	352	352
Размер кристалла, мм	0.35 × 0.35 × 0.08	0.35 × 0.35 × 0.08	0.35 × 0.35 × 0.08
Область θ , град	2.45–30.29	2.45–51.43	2.45–54.52
Число собранных/независимых отражений	10101/184	197001/14034	197001/17491
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0300/0.0768	0.0246/0.0177	0.0365/0.0935
GOOF	1.034	0.991	1.042
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0.479/–0.484	0.727/–0.747	1.611/–1.174

Таблица 2. Значения *R*-факторов и остаточной электронной плотности в комплексах Iб–Iг

Параметр	Iб	Iв	Iг
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0244/0.0241	0.0296/0.0322	0.0313/0.0346
GOOF	0.991	0.991	0.991
ρ_{\max}/ρ_{\min} , e Å ⁻³	0.36/–0.39	0.38/–0.49	0.36/–0.52

дение наблюдается в заселенностях d_{yz} -орбиталей между комплексами Ia и $(\eta^6-C_6H_6)Cr(CO)_3$.

Анализ основных топологических характеристик электронной плотности (ЭП) в критических точках (3, –1) (КТ(3, –1)) на связях Cr–C_{CO} (табл. 3) показывает, что в комплексе Iг эти характеристики незначительно лучше согласуются с экспериментальными (Ia), чем в комплексах Iб и Iв. В свою очередь, при описании ненаправленных взаимодействий Cr–C_{арен} комплексы Iв и Iг показывают одинаковые значения топологических характеристик ЭП в КТ(3, –1), которые несколько лучше совпадают с экспериментальными, чем в Iб. Однако при сравнении топологических характеристик ЭП на связях C–O комплекс

Iб показывает лучшее совпадение с топологическими характеристиками в Ia, чем комплексы Iв и Iг. Тем не менее во всех комплексах (Iа–Iг) знак $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ на связях C–O отрицательный. Следует отметить, что квантово-химические расчеты не всегда воспроизводят знак $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ на связях C–O [32, 33].

Экспериментальные и экспериментально-теоретические топологические характеристики в Iа–Iг хорошо согласуются с аналогичными в $(\eta^6-C_6H_6)Cr(CO)_3$ [32] и $(\eta^6-Pcp)Cr(CO)_3$ (Pcp = [2.2]парациклофан) [38]. Кроме того, все значения $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в комплексах Iа–Iг (кроме величин $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ на связях C–O в Iв и Iг) лежат в пределах ин-

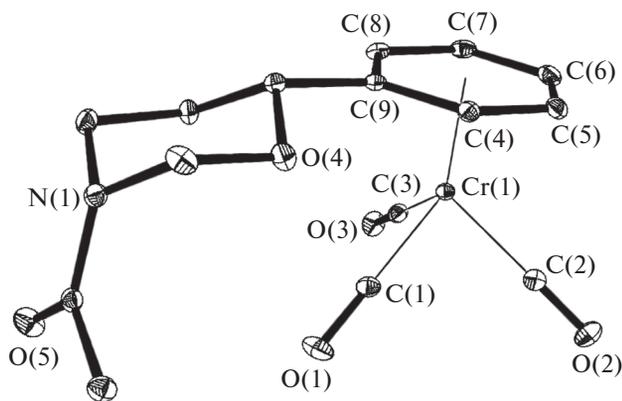


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса Ia.

дексов переносимости этих величин ($\rho(\mathbf{r}) = 0.1 e \text{ \AA}^{-3}$ (0.15 а.е.), $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 4 e \text{ \AA}^{-5}$ (0.17 а.е.)) [39].

На рис. 3 представлены молекулярные графы комплексов Ia–Iг. Визуальный анализ показыва-

ет, что между ними имеется два основных различия. Первое заключается в разном количестве связевых путей и КТ(3, –1) между атомом Cr(1) и ареновым фрагментом молекулы. Дополнительно к связевым путям (Cr(1)–C(6) и Cr(1)–C(8)) в Ia, в комплексах Ib и Ic реализуются связевые пути Cr(1)–C(5) и Cr(1)–C(9). В свою очередь, в Ig дополнительно к вышеуказанным обнаруживается связевый путь Cr(1)–C(7). Такая ситуация для комплексов 3d-металлов с карбоциклическими лигандами хорошо известна [32, 33, 40–44] и обусловлена низкой кривизной электронной плотности между атомом металла и ареновым лигандом.

Второе отличие заключается в разном количестве внутримолекулярных взаимодействий, обнаруженных в Ia–Iг. Согласно молекулярным графам, в комплексе Ia реализуется одно внутримолекулярное взаимодействие O(1)⋯C(14), тогда как в Ib таких взаимодействий два — (H(8A)⋯H(11A),

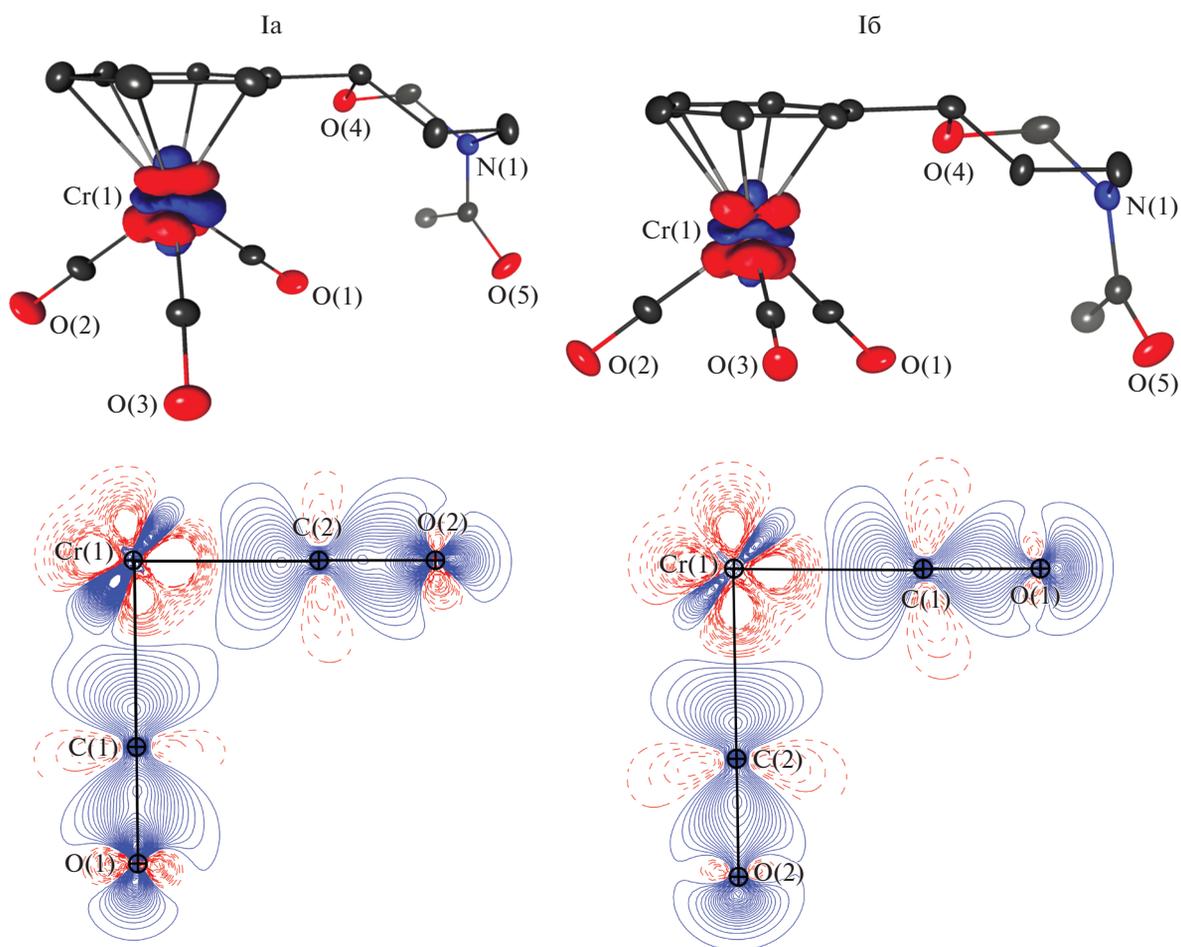


Рис. 2. Распределение ДЭП в Ia и Ib: изоповерхность (0.03 а.е.) ДЭП около атомов Cr(1) и сечение ($\pm 0.05 e/\text{ \AA}^3$) в плоскости O(1)Cr(1)O(2). Сплошные линии отражают концентрацию, пунктирные – разряжение ДЭП. Ввиду подобия аналогичные изоповерхности и сечения ДЭП для Ia и Ic не приведены.

Таблица 3. Основные геометрические и топологические характеристики комплексов Ia–Iг *

Связь	Расстояние, Å	$v(\mathbf{r})$, а.е.	$\rho(\mathbf{r})$, а.е.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, а.е.	$h_e(\mathbf{r})$, а.е.
Cr(1)–C(1)	1.8508(4)	–0.265	0.144	0.464	–0.075
	[1.8518(12)]	[–0.230]	[0.129]	[0.498]	[–0.053]
	(1.8504(16))	(–0.230)	(0.129)	(0.491)	(–0.054)
	{1.8482(17)}	{–0.234}	{0.131}	{0.493}	{–0.055}
Cr(1)–C(2)	1.8468(4)	–0.248	0.138	0.429	–0.070
	[1.8502(12)]	[–0.231]	[0.129]	[0.503]	[–0.053]
	(1.8483(15))	(–0.230)	(0.129)	(0.495)	(–0.053)
	{1.8471(17)}	{–0.234}	{0.130}	{0.495}	{–0.055}
Cr(1)–C(3)	1.8387(4)	–0.269	0.145	0.462	–0.077
	[1.8401(12)]	[–0.240]	[0.132]	[0.507]	[–0.056]
	(1.8392(15))	(–0.240)	(0.133)	(0.504)	(–0.057)
	{1.8374(17)}	{–0.244}	{0.134}	{0.505}	{–0.059}
Cr(1)–C(4)	2.2346(4)				
	[2.2392(11)]				
	(2.2351(14))				
	{2.2353(15)}				
Cr(1)–C(5)	2.2241(4)				
	[2.2245(11)]	[–0.069]	[0.058]	[0.224]	[–0.007]
	(2.2218(15))	(–0.072)	(0.061)	(0.227)	(–0.008)
	{2.2207(16)}	{–0.073}	{0.061}	{0.226}	{–0.008}
Cr(1)–C(6)	2.2219(5)	–0.085	0.069	0.227	–0.014
	[2.2199(11)]	[–0.069]	[0.058]	[0.219]	[–0.007]
	(2.2161(15))	(–0.072)	(0.060)	(0.223)	(–0.008)
	{2.2155(16)}	{–0.072}	{0.060}	{0.223}	{–0.008}
Cr(1)–C(7)	2.2087(4)				
	[2.2114(11)]				
	(2.2075(15))	{–0.072}	{0.061}	{0.226}	{–0.008}
	{2.2072(16)}				
Cr(1)–C(8)	2.2175(4)	–0.083	0.067	0.222	–0.009
	[2.2204(11)]	[–0.070]	[0.059]	[0.223]	[–0.007]
	(2.2149(14))	(–0.072)	(0.060)	(0.227)	(–0.008)
	{2.2150(15)}	{–0.072}	{0.060}	{0.226}	{–0.008}
Cr(1)–C(9)	2.2351(4)				
	[2.2379(11)]	[–0.068]	[0.058]	[0.218]	[–0.007]
	(2.2347(14))	(–0.068)	(0.058)	(0.218)	(–0.007)
	{2.2347(15)}	{–0.068}	{0.058}	{0.217}	{–0.007}
O(1)–C(1)	1.1570(6)	–1.622	0.472	–0.263	–0.844
	[1.1486(14)]	[–1.606]	[0.471]	[–0.373]	[–0.850]
	(1.1497(19))	(–1.610)	(0.475)	(–0.582)	(–0.878)
	{1.153(2)}	{–1.640}	{0.481}	{–0.656}	{–0.902}
O(2)–C(2)	1.1596(6)	–1.609	0.470	–0.307	–0.843
	[1.1487(14)]	[–1.605]	[0.471]	[–0.375]	[–0.850]
	(1.1491(18))	(–1.612)	(0.474)	(–0.523)	(–0.871)
	{1.150(2)}	{–1.652}	{0.481}	{–0.556}	{–0.896}
O(3)–C(3)	1.1605(5)	–1.605	0.470	–0.320	–0.842
	[1.1549(13)]	[–1.575]	[0.467]	[–0.471]	[–0.846]
	(1.1533(18))	(–1.581)	(0.470)	(–0.595)	(–0.865)
	{1.1560(19)}	{–1.614}	{0.476}	{–0.651}	{–0.888}

* Геометрические и топологические характеристики комплекса Ia приведены без скобок, Ib – в квадратных скобках, Ic – в круглых скобках, Ig – в фигурных скобках.

Таблица 4. Заселенности d -орбиталей в Ia–Iг и $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$

d -Орбитали	Ia	Iб	Iв	Iг	$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$
d_{z^2}	1.21	1.05	1.04	1.04	1.225(8)
d_{xz}	0.63	0.74	0.74	0.75	0.450(8)
d_{yz}	1.48	1.37	1.37	1.34	0.441(8)
$d_{x^2-y^2}$	1.08	0.95	0.98	0.97	0.820(8)
d_{xy}	1.28	1.19	1.18	1.18	0.822(8)

O(1)⋯H(15C)). В комплексах Iв и Iг реализуется внутримолекулярное взаимодействие O(1)⋯C(15).

Следует отметить, что рядом с соответствующими КТ(3, –1) располагаются КТ(3, +1). Другими словами, ситуация близка к катастрофе, исчезновению КТ(3, –1) и соответствующих связевых путей. По-видимому, это является причиной отсутствия связевого пути H(8A)⋯H(11A) в Ia, Iв и Iг, а также несколько различающихся внутримолекулярных взаимодействий между атомом O(1) и фрагментом C(O)Me комплексов. Очевидно, что для надежной характеристики таких взаимодействий необходимо использовать либо другие дескрипторы наличия взаимодействий [45–49],

либо другие модели для обнаружения критических точек [50].

Анализ атомных зарядов (табл. 5) показал, что в Ia заряд на атоме хрома, полученный экспериментально, заметно менее положительный, чем заряды, полученные в модели молекулярных инвариантов (Iб–Iг). В свою очередь, наблюдается отличное согласие для всех комплексов (Ia–Iг) между значениями зарядов на атомах углерода карбонильных групп. При этом заряды на этих атомах в комплексе Iб совпадают с экспериментальными (Ia) в пределах ~8%, что несколько точнее, чем для Iв и Iг. Менее однозначная ситуация имеет место с зарядами на атомах углерода аренового лиганда (C(4)–C(9)). Заряды на атомах C(4) и C(5) в Iв и Iг

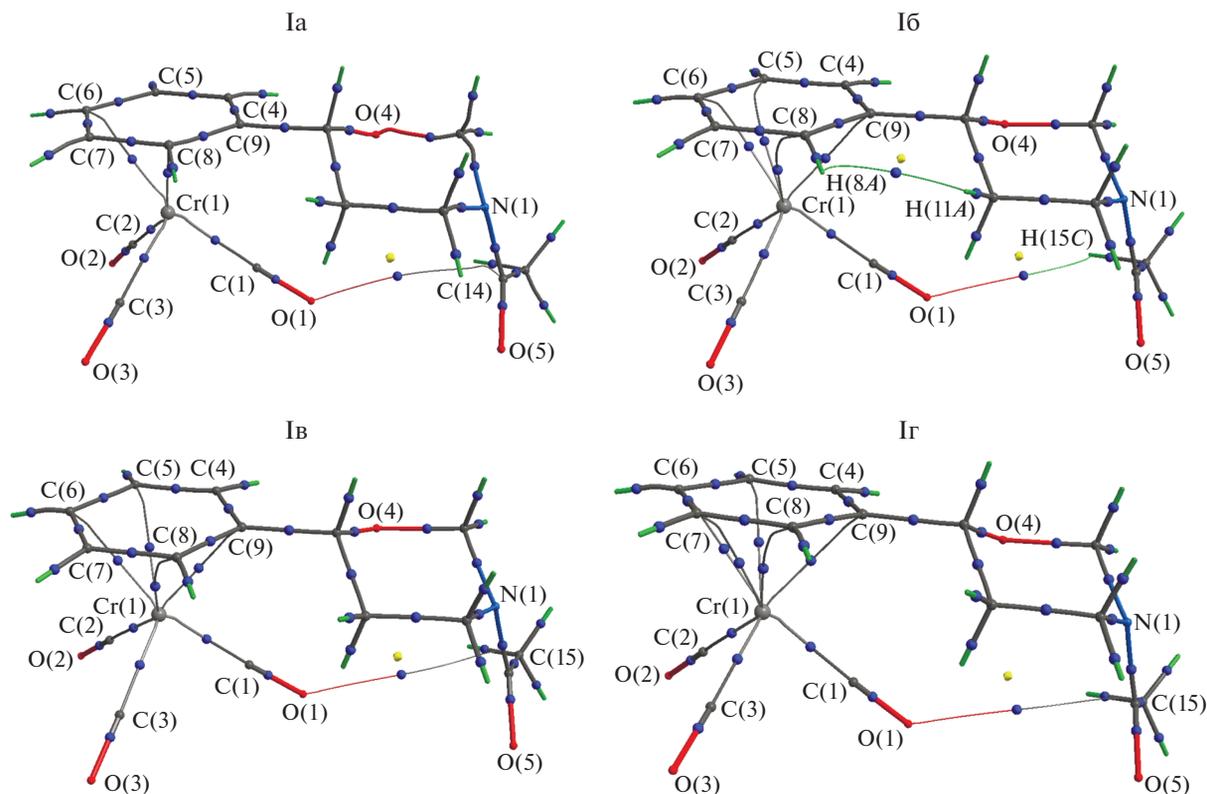


Рис. 3. Молекулярные графы комплексов Ia, Ib, Iv и Ig. Приведены для ясности только КТ(3, –1) и избранные КТ(3, +1).

Таблица 5. Заряды и объемы атомов в координационной сфере атома Cr в Ia–Iг*

Атом	Cr(1)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)
Заряд, e	0.54	0.77	0.75	0.76	-0.22	-0.32	-0.71	-0.13	-0.60	0.20
	[1.0]	[0.81]	[0.81]	[0.82]	[-0.13]	[-0.10]	[-0.10]	[-0.08]	[-0.12]	[-0.07]
	(1.0)	(0.84)	(0.84)	(0.83)	(-0.28)	(-0.24)	(-0.28)	(-0.24)	(-0.29)	(-0.02)
	{1.01}	{0.85}	{0.86}	{0.84}	{-0.29}	{-0.25}	{-0.29}	{-0.25}	{-0.30}	{-0.027}
Объем, Å^3	9.03	11.27	11.57	11.62	11.11	12.20	14.61	11.13	14.13	7.95
	[8.77]	[11.32]	[11.71]	[11.74]	[10.39]	[10.63]	[10.64]	[10.12]	[10.75]	[8.40]
	(8.85)	(11.66)	(11.95)	(12.00)	(10.81)	(11.15)	(11.53)	(10.65)	(11.63)	(8.27)
	{8.82}	{11.54}	{11.80}	{11.91}	{10.89}	{11.23}	{11.67}	{10.78}	{11.76}	{8.30}

* Заряды и объемы атомов в комплексе Ia приведены без скобок, Ib – в квадратных скобках, Iv – в круглых скобках, Iг – в фигурных скобках.

воспроизводят аналогичные значения зарядов в Ia. Однако значения зарядов для атомов C(6)–C(9) существенно отличаются вплоть до несовпадения знака заряда (атом C(9)). Совместный анализ объемов атомов и зарядов показывает, что различие в объеме атомов углерода C(1)–C(3) в Ia–Iг не превышает ~3%; максимальное различие в зарядах этих атомов составляет ~11%. В свою очередь, различие в объемах атомов C(6)–C(9) значительно больше. Так, отличие в объеме между атомом C(6) в Ia и Ib (Ia и Iv) составляет ~27% (~21%), а заряды на этих атомах различаются на ~86% (~60%). Таким образом, чем лучше совпадают объемы атомов, полученных в разных моделях (Ia–Iv), тем лучше согласуются между собой атомные заряды. Поэтому возникает вопрос, в чем принципиальная разница между атомами углерода CO-групп и ареновых заместителей. Очевидно, принципиальное отличие заключается в характере взаимодействия с атомом хрома. Взаимодействия между атомом хрома и карбонильным углеродом является направленным (ковалентным, табл. 3), тогда как взаимодействие с ареновым лигандом ненаправленное (делокализованное) и характеризуется малой кривизной ЭП. Как было отмечено ранее, это приводит к сложностям в локализации КТ(3, -1) в системе металл–арен. Между атомом хрома и ареновым лигандом в Ia локализовано две КТ(3, -1), тогда как в комплексах Ib–Iг найдено три, четыре и пять КТ(3, -1) соответственно. Возможно, именно это приводит к заметному различию в объеме ареновых атомов C(4)–C(8) в Ia, имеющих одинаковое окружение (атом C(9) имеет другое окружение). Различие в объеме ареновых атомов C(4)–C(8) в Ia составляет ~24%. В свою очередь, в комплексах Ib–Iг различие в объемах аналогичных атомов существенно меньше и не превышает ~8%. Это приводит к тому, что различия в зарядах на этих атомах составляют ~38% (Ib) и ~17% (Iv, Iг). Таким образом, точность определения атомного бассейна играет ключевую роль в определении

атомных зарядов. В свою очередь, для максимально точного определения объема атомного бассейна необходимо найти все “ожидаемые” КТ(3, -1). Поэтому мы считаем, что атомные заряды в ареновом лиганде комплекса Iг более реалистичны, чем в Ia.

Для подтверждения этой гипотезы мы проанализировали значения зарядов и атомных объемов для всех атомов кислорода и азота в комплексах Ia–Iг (табл. 6). Различие в значениях зарядов гетероатомов в Ib–Iг (за исключением O(4) в Ib) не превышает 0.18 e . Максимальное различие (0.4 e) наблюдается между зарядами атомов O(4) в Ia и Ib. Кроме того, эти атомы имеют максимальное различие в объемах. Возможно, это обусловлено тем, что геометрия комплекса Ib была оптимизирована.

Таким образом, в настоящем исследовании на примере η^6 -[3-ацетилтетрагидро-6-фенил-2H-1,3-оксазин]трикарбонилхрома(0) мы показали, что молекулярные инвариомы описывают топологические характеристики ЭП ($\rho(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$) в КТ(3, -1) в пределах индексов переносимости. Кроме того, мы показали, что для хорошо определенных атомных бассейнов (найлены практически все “ожидаемые” КТ(3, -1)) значения зарядов атомов, полученных из молекулярных инвариомов в пределах ~0.2 e , совпадают с экспериментальными. Отметим, что оптимизация геометрии (Ib) не дает существенных преимуществ при описании топологических параметров в КТ(3, -1), кроме значений $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ на связях C–O и незначительно лучших значений ρ_{\max}/ρ_{\min} (0.36/–0.39 $e \text{ Å}^{-3}$), по сравнению с расчетами без оптимизации геометрии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Центр коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” за использование научного оборудования.

Таблица 6. Заряды и объемы гетероатомов в комплексах Ia–Iг*

Атом	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	N(1)
Заряд, e	–1.31	–1.30	–1.29	–1.20	–0.87	–1.02
	[–1.22]	[–1.20]	[–1.19]	[–0.87]	[–0.98]	[–0.89]
	(–1.16)	(–1.15)	(–1.13)	(–0.80)	(–0.90)	(–0.84)
	{–1.19}	{–1.18}	{–1.16}	{–0.83}	{–0.91}	{–0.84}
Объем, Å ³	22.09	21.14	20.85	14.26	19.79	10.61
	[21.36]	[20.80]	[20.13]	[12.96]	[18.61]	[10.83]
	(22.65)	(21.75)	(21.59)	(13.41)	(21.31)	(10.97)
	{22.03}	{21.80}	{21.61}	{13.46}	{20.52}	{11.04}

* Без скобок приведены заряды и объемы атомов в комплексе Ia; в квадратных скобках – в Ib; в круглых скобках – в Iв; в фигурных скобках – в комплексе Iг.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-20302).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gatti C., Matta C.F. Modern Charge-Density Analysis. Heidelberg: Springer, 2012.
- Dittrich B., Matta C.F. // IUCrJ. 2014. V. 1. P. 457.
- Dittrich B., Koritsnszky T., Luger P. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 2718.
- Nelyubina Y.V., Korlyukov A.A., Lyssenko K.A. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 23. P. 6978.
- Nelyubina Y.V., Lyssenko K.A. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 27. P. 9733.
- Nelyubina Y.V., Korlyukov A.A., Lyssenko K.A. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 8. P. 4688.
- Nelyubina Y.V., Ananyev I.V., Novikov V.V. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 94. P. 91694.
- Wandtke C.M., Weil M., Simpson J. et al. // Acta Crystallogr. B. 2017. V. 73. P. 794.
- Dittrich B., Wandtke C.M., Meents A. et al. // Chem-PhysChem. 2015. V. 16. P. 412.
- Malischewski M., Seppelt K., Sutter J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 43. P. 13372.
- Dittrich B., Ruf E., Meller T. // Struct. Chem. 2017. V. 28. P. 1333.
- Meisel S.L., Dickert J.J., Hartoug H.D. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 78. P. 4782.
- SAINT. Data Reduction and Correction Program. Version 8.27B. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2014.
- Sheldrick G.M. SADABS-2012/1. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.
- Sheldrick G.M. SHELXTL V.6.14. Structure Determination Software Suite. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
- Hansen N.K., Coppens P. // Acta Crystallogr. A. 1978. V. 34. № 6. P. 909.
- Jelsch C., Guillot B., Lagoutte A. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2005. V. 38. № 1. P. 38.
- Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // Perkin Trans. 2. 1987. № 12. P. S1.
- Hirshfeld F. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. № 2. P. 239.
- Stash A., Tsirelson V. // J. Appl. Crystallogr. 2002. V. 35. № 3. P. 371.
- Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
- Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
- Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F. et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 11623.
- Balabanov N.B., Peterson K.A. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 64107.
- Balabanov N.B., Peterson K.A. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 74110.
- Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 154104.
- Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian09. Revision D.01. Wallingford (CT, USA): Gaussian Inc., 2009.
- Jayatilaka D., Grimwood D.J. // Comput. Sci. ICCS. 2003. V. 2660. P. 142.
- Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Acc. 2006. V. 120. № 1–3. P. 215.
- Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
- Farrugia L.J., Evans C., Lentz D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 1251.
- Fukin G.K., Cherkasov A.V., Zarovkina N.Yu. et al. // Chem. Select. 2016. V. 1. P. 5014.
- Артемов А.Н., Сазонова Е.В., Крылова Н.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 5. С. 884.
- Wang Y., Angermund K., Goddard R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 587.
- Заровкина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 4. С. 970.
- Holladay A., Leung P., Coppens P. // Acta Crystallogr. A. 1983. V. 39. № 3. P. 377.
- Kovalenko A.A., Nelyubina Yu.V., Korlyukov A.A. et al. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2018. V. 233. № 5. P. 317.

39. *Checińska L., Mebs S., Hübschle C.B. et al.* // *Org. Biomol. Chem.* 2006. V. 4. P. 3242.
40. *Scherer W., Eickerling G., Tafipolsky M. et al.* // *Chem. Commun.* 2006. P. 2986.
41. *Smol'yakov A.F., Dolgushin F.M., Ginzburg A.G. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2012. V. 1014. P. 81.
42. *Смольяков А.Ф., Долгушин Ф.М., Антипин М.Ю.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2012. № 12. С. 2185.
43. *Borissova A., Antipin Yu., Perekalin D. et al.* // *Cryst-EngComm.* 2008. V. 10. P. 827.
44. *Borissova A., Antipin Yu., Lyssenko K.* // *J. Phys. Chem.* 2009. V. 113. P. 10845.
45. *Bader R.W.F., Gatti C.* // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 287. P. 233.
46. *Farrugia L.J., Macchi P.* // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. P. 10058.
47. *Gatti C.* *Electron Density and Chemical Bonding II.* V. 147 / Ed. Stalke D. Berlin: Springer, 2012. P. 193.
48. *Farrugia L.J., Macchi P.* *The Chemical Bond. Fundamental Aspects of Chemical Bonding* / Eds Frenking G., Shaik S. Weinheim (Germany): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2014. P. 127.
49. *Farrugia L.J., Evans C., Senn H.M. et al.* // *Organometallics.* 2012. V. 31. P. 2559.
50. *Ананьев И.В., Медведев М.Г., Алдошин С.М. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 6. С. 1473.