

УДК 539.19;546.650

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В СОЕДИНЕНИЯХ ИТТЕРБИЯ, ЛЮТЕЦИЯ И ЦЕРИЯ С УГЛЕВОДОРОДНЫМИ МОНОЦИКЛАМИ

© 2019 г. С. Г. Семенов^а, М. Е. Бедрина^{б, *},
А. Э. Бузин^{а, б}, А. В. Титов^а

^а Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Гатчина, Россия

^б Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб. 7-9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: m.bedrina@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 декабря 2018 г.

После доработки 30 апреля 2019 г.

Принято к печати 3 мая 2019 г.

Методом DFT (U)PBE0 вычислены структурные параметры молекул $C_5H_5Yb^+$, C_5H_5Lu , $C_8H_8Lu^+$, C_8H_8Yb , $(C_5H_5)_2Yb$, $(C_5H_5)_3Yb$, $C_5H_5YbC_8H_8$, $C_5H_5Ce^+C_8H_8$, $C_5H_5LuC_8H_8$, $(C_8H_8)_2Lu$, $(C_8H_8)_2Ce^+$, $(C_8H_8)_2Ce$, $(C_8H_8LuC_8H_8)_2Yb$ и $(C_8H_8Ce^+C_8H_8)_2Yb$. В молекуле $(C_8H_8)_2Ce$ степень окисления лантаноида выше, чем в четырехпалубных комплексах $(C_8H_8LnC_8H_8)_2Yb$, в молекулах $C_5H_5LnC_8H_8$ и в свободных радикалах $(C_8H_8)_2Ce^+$ и $(C_8H_8)_2Lu$. Окисление $(C_5H_5)_2Yb$ циклооктатетраеном и связывание молекул $(C_8H_8)_2Ln$ иттербием(II) – экзотермические реакции. Атомные заряды, дипольные и квадрупольные моменты свидетельствуют о неполном переносе валентных электронов лантаноидов на лиганды, т. е. о значительной ковалентной составляющей η^5 - и η^8 -связей. Лютеций взаимодействует с циклооктатетраеном как лантаноид, без проявления свойств переходных металлов.

Ключевые слова: иттербий(I,II,III), лютеций(I,II,III), церий(III,IV), циклооктатетраен, 2- и 4-палубные металлокомплексы, электронный перенос

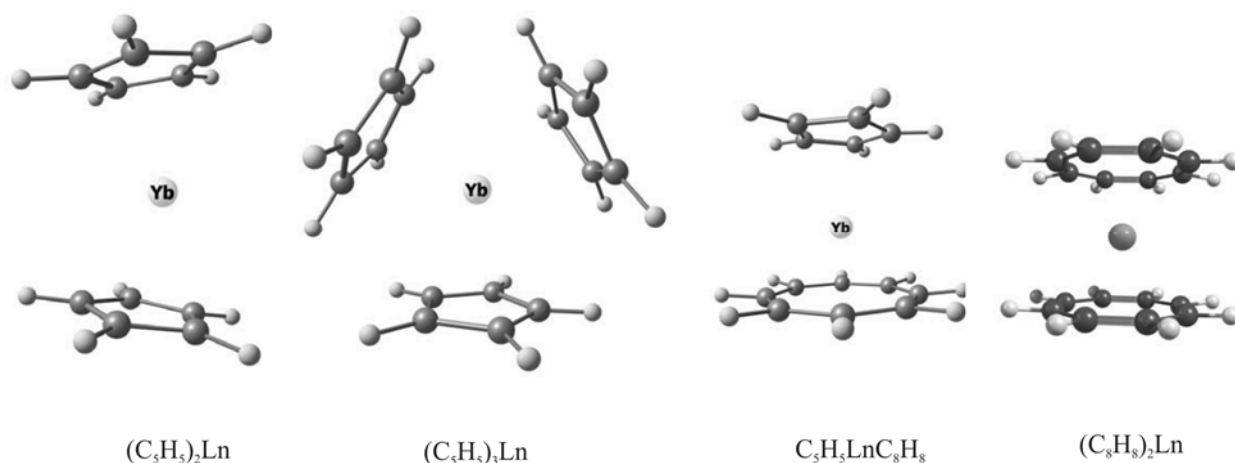
DOI: 10.1134/S0044460X19060126

Молекулы $(C_5H_5)_3Ln$, родственные циклооктатетраенсодержащие сэндвичевые молекулы $C_5H_5LnC_8H_8$ и их производные нашли применение в газофазном синтезе материалов для электронных устройств, в частности оксидных пленок и полупроводников. Допированный иттербием фосфид индия $InP:Yb$, например, получают из триметилиндия $In(CH_3)_3$ и фосфина PH_3 с примесью молекул $(C_5H_5)_3Yb$ [1]. Летучие металлоорганические соединения могут представлять интерес для решения технологических проблем разделения лантаноидов или их изотопов.

В металлоорганической химии высокосимметричным лигандам C_kH_k , образовавшим η^k -связи с лантаноидом, приписывают целочисленные заряды:

–1 а. е. при $k = 5$ и –2 а. е. при $k = 8$. Атом металла служит донором электронов. Отрицательно заряженные лиганды удерживаются вблизи катиона металла преимущественно силой электростатического притяжения [1]. Заряд атома металла, определяемый в предположении зарядовой аддитивности, называют степенью окисления и указывают в круглых скобках непосредственно за химическим символом металла. Понятие о степени окисления родственно понятию о валентности по кислороду.

Иттербий, европий и самарий наряду с третьей степенью окисления [например, в молекулах $(C_5H_5)_3Yb$ и $C_5H_5YbC_8H_8$] могут реализовывать вторую степень окисления [например, в $(C_5H_5)_2Yb$].



Взаимное расположение лантаноидов и лигандов в исследованных соединениях.

Степень окисления церия IV в молекуле $(C_8H_8)_2Ce$ [1, 2] оспаривалась в работах [3, 4]¹. Состояние церия в цероцене описывалось также как промежуточное между Ce(IV) и Ce(III) [5, 6].

Альтернативная теория, позволяющая объяснять или предсказывать состав, структуру, спиновую мультиплетность и химические свойства многих металлоорганических соединений основана на «правиле 18 валентных электронов» Сиджвика [1]. Согласно этому правилу, электронная оболочка атома переходного металла дополняется электронами лигандов до замкнутой оболочки атома инертного газа, и число электронов у атома металла превышает заряд его ядра. Правило Сиджвика не применяют к лантаноидам, актиноидам, щелочным и щелочноземельным металлам, бериллию, алюминию, индию и таллию.

С целью уточнения характера η^k -взаимодействия лантаноидов Ln с углеводородными моноциклами C_kH_k в металлоорганических моле-

кулах, описания электронного строения таких молекул и четырехпалубных комплексов, образуемых ими с атомом иттербия(II), и для оценки достоверности квантово-химических зарядов, не согласующихся с предполагаемыми целочисленными степенями окисления, в настоящей работе выполнены расчеты структурных, электронных и спиновых параметров, дипольных и квадрупольных моментов свободных молекул $C_5H_5Yb^+$, C_5H_5Lu , $C_8H_8Lu^+$, C_8H_8Yb , $(C_5H_5)_2Yb$, $(C_5H_5)_3Yb$, $C_5H_5YbC_8H_8$, $C_5H_5Ce^+C_8H_8$, $C_5H_5LuC_8H_8$, $(C_8H_8)_2Lu$, $(C_8H_8)_2Ce$ и комплексов $(C_8H_8LuC_8H_8)_2Yb$ и $(C_8H_8Ce^+C_8H_8)_2Yb$ (см. рисунок)².

Методы квантово-химического исследования.

Нами использована теория функционала плотности с гибридным функционалом (U)PBE0 [7], сферические орбитали гауссова типа SDD и квазирелятивистские псевдопотенциалы SDD [8, 9], позволяющие исключить из расчета 28-электронную сердцевину ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$) остова лантаноида. В случае голых анионов теория функционала плотности (DFT) сочетается с моделью поляризованного континуума (C-PCM [10, 11]), учитывающей стабилизацию заряженной частицы реактивным электрическим полем растворителя.

После оптимизации всех структурных параметров соответствие каждой полученной структуры локальному минимуму расчетного потенциала межатомного взаимодействия подтверждается отсутствием мнимых частот в колебательном спектре.

¹ В работе [3] авторы, пренебрегая смешиванием 4f-орбиталей с другими орбиталями, присоединили 4f-оболочку к остову церия и приписали ему в молекуле $(C_8H_8)_2Ce$ степень окисления III. В работе [4] при допущении 4f-орбиталей к участию в химической связи получен заряд церия (по Малликену), не превышающий +1.9 а. е. Округление этого числа дает степень окисления II (не III). Отметим также, что расчеты в работе [4] выполнены при заданной симметрии молекулы D_{8h} и фиксированной структуре лигандов, отождествляемой со структурой свободного дианиона $C_8H_8^{2-}$. Однако удвоенный заряд дианиона соответствует заряду церия +4, т. е. степени окисления IV (не III). Некорректность интерпретации результатов расчетов основного состояния цероцена методами MC SCF (с усреднением по основному и возбужденным состояниям) [3, 4] отмечена в работе [5].

² Точка в химической формуле обозначает неспаренный электрон лантаноида.

Таблица 1. Параметры равновесной ядерной структуры, дипольные и квадрупольные моменты молекул

Молекула	$\langle S^2 \rangle$, а. е.	M–C, Å	C–C, Å	Δ	$ \langle \mu \rangle $, Д	$\langle \Theta \rangle$, Д·Å
C ₅ H ₅ Yb [•]	0.751	2.68	1.43	2.38 ^a	2.10	–
C ₅ H ₅ Lu	0.000	2.63	1.43	2.34 ^a	0.47	–
C ₈ H ₈ Lu [•]	0.750	2.48	1.42	1.64 ^a	0.27	–
C ₈ H ₈ Yb	0.000	2.52	1.43	1.69 ^a	7.49	–
(C ₅ H ₅) ₂ Yb	0.000	2.67	1.43	–	1.54	–
(C ₅ H ₅) ₃ Yb	0.752	2.65–2.70	1.43	–	0.00	38
C ₅ H ₅ YbC ₈ H ₈	0.751	2.59; 2.50 ^b	1.43	3.96 (Yb) ^B	1.44	–
C ₅ H ₅ Ce [•] C ₈ H ₈	0.752	2.80; 2.67 ^b	1.427; 1.423 ^b	–	1.58	–
C ₅ H ₅ LuC ₈ H ₈	0.000	2.56; 2.48 ^b	1.43	3.90 (Lu) ^B	1.47	–
(C ₈ H ₈) ₂ Lu	0.754	2.60	1.404; 1.439 ^Г	3.64	0.00	–69
(C ₈ H ₈ LuC ₈ H ₈) ₂ Yb	0.000	Lu: 2.52; 2.76 ^Д	1.42	3.74 (Lu) ^B	0.00	–234
(C ₈ H ₈ LuC ₈ H ₈) ₂ Yb	–	Yb: 2.77	–	4.11 (Yb) ^B	–	–
(C ₈ H ₈) ₂ Ce [*]	2.003	2.77	1.405; 1.438 ^Г	4.11 (Ce) ^B	0.00	–71
(C ₈ H ₈) ₂ Ce	0.000	2.69	1.42	3.90 (Ce) ^B	0.00	–73
(C ₈ H ₈ Ce [•] C ₈ H ₈) ₂ Yb	2.006	Ce: 2.68; 2.90 ^Д	1.42	4.17 (Ce) ^B	0.00	–273
(C ₈ H ₈ Ce [•] C ₈ H ₈) ₂ Yb	–	Yb: 2.77	–	4.11 (Yb) ^B	–	–

^a Расстояние между ядром атома М и плоскостью карбоцикла. ^b Атомы С принадлежат 5- и 8-атомному циклам соответственно.

^B Расстояние между параллельными карбоциклами, связанными атомом М (в скобках). ^Г Альтернирование длин связей в каждом цикле. ^Д Связи атома металла с внешним и внутренним циклом соответственно.

С применением атомного полярного тензора (АРТ [12]), малликовенского и натурального анализа заселенностей (МРА [13] и NPA [14]) вычислены атомные заряды лантаноидов.

В целом распределение электрических зарядов в полярной молекуле характеризуется вектором дипольного момента (1), а в неполярной – квадрупольным моментом (2).³

$$\langle \mu \rangle = e \sum_A Z_A r_A - e \int \rho(r) r dv, \quad (1)$$

$$\langle \Theta \rangle = e \sum_A Z_A (3z_A^2 - r_A^2) - e \int \rho(r) (3z^2 - r^2) dv. \quad (2)$$

Здесь e – абсолютная величина заряда электрона, Z_A – заряд атомного ядра, $\rho(r)$ – электронная плотность, z_A и r_A – одна из координат и радиус-вектор атомного ядра в равновесной конфигурации молекулы.

Структура голых углеводородных моноциклов. Известно, что незаряженный циклооктатетраен C₈H₈ обладает неплоской (D_{2d})-структурой с альтернированными длинами углерод-углеродных связей C–C 1.476 Å и C=C 1.340 Å [17]. Аниону

C₈H₈[–] и дианиону C₈H₈^{2–}, существующим в жидком аммиаке и в тетрагидрофуране (THF) [18], приписываются точечные группы симметрии D_{4h} и D_{8h} соответственно [19]. Варьируя структурные параметры циклооктатетраена, мы получили равновесные межъядерные расстояния C–C 1.477 Å и C=C 1.352 Å в незаряженной свободной молекуле C₈H₈, 1.449 Å и 1.389 Å в анионе C₈H₈[–]/THF и восемь эквивалентных углерод-углеродных связей длиной 1.426 Å в дианионе C₈H₈^{2–}/THF.

Вычисленные разности энергий свидетельствуют о стабильности обеих заряженных частиц в растворе и о нестабильности моноциклического дианиона в газовой фазе. Методом SCF для гипотетического свободного дианиона ранее была вычислена длина связи 1.404 Å [4]. Однако выполненные нами методами SCF и PBE0 контрольные расчеты дали отрицательное сродство циклооктатетраена к электронной паре в вакууме, свидетельствующее о неспособности дианиона (¹A_{1g}// D_{8h})-C₈H₈^{2–} к существованию вне поляризующейся среды.

Карбоцикл дианиона практически не отличается от 8-атомных карбоциклов в молекулах C₈H₈Yb, C₈H₈Lu[•], C₅H₅YbC₈H₈, C₅H₅LuC₈H₈, (C₈H₈LuC₈H₈)₂Yb, (C₈H₈)₂Ce, C₅H₅Ce[•]C₈H₈ и (C₈H₈Ce[•]C₈H₈)₂Yb.

³ При расчете квадрупольного момента [15] одноименную величину, содержащуюся в выходном файле используемой нами программы GAUSSIAN-09 [9], умножаем на коэффициент 3 [16].

Структура каждого 5-атомного карбоцикла в молекулах $C_5H_5Yb^+$, C_5H_5Lu , $(C_5H_5)_2Yb$, $(C_5H_5)_3Yb$, $C_5H_5YbC_8H_8$, $C_5H_5Ce^+C_8H_8$ и $C_5H_5LuC_8H_8$ (табл. 1) также повторяет «ароматическую» структуру голого, ковалентно не связанного с другими частями, однозарядного аниона ($^1A'_1//D_{5h}$)- $C_5H_5^-$.

Вычисленная нами длина углерод-углеродной связи в $C_5H_5^-/(THF, MeCN, DCM)$ 1.426 Å не зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. Она совпадает с длиной связи в свободном цикlopentadiениде индия(I) и попадает в узкий интервал электронографических длин связей 1.423–1.440 Å в молекулах $(C_5H_5)_2M$, где M – непереходный или переходный металл (Mg, Mn, Co, Ni, Pb, Sn, Cr, V, Ru, Fe) [18].

Длина углерод-углеродной связи 1.396 Å, полученная методом рентгеноструктурного анализа для голого аниона в кристаллическом цикlopentadiениде трис(диметиламино)сульфония [20], меньше приведенных выше величин, отчасти из-за сдавливания молекулярных ионов электростатическими силами притяжения в кристалле $[(TAS)_2C_5H_5]^+[C_5H_5]^-$. Растворы этой соли в ацетонитриле и в дихлорметане устойчивы ниже $-40^\circ C$, но разлагаются с образованием цикlopentadiена при более высоких температурах [20].

Структура исследованных металлоорганических молекул. Молекула $C_5H_5Yb^+$ в основном электронном состоянии $^2A_1//C_{5v}$ обладает дипольным моментом 2.10 Д, ориентированным по оси симметрии z от лиганда C_5H_5 к ядру Yb. Каноническая орбиталь неспаренного электрона локализована на катионе иттербия(I) и представлена его s -орбиталью с небольшим вкладом p_z -орбитали (11%). Молекула $C_5H_5Yb^+$ имеет сходство с молекулами $C_5H_5Ca^+$ и $C_5H_5Sr^+$ [21–23], обсуждавшимися в связи с проблемой лазерного охлаждения многоатомных молекул в газовой фазе [24]. Неспаренный электрон, стерически ненасыщенный ион металла и низкоэнергетические возбужденные электронные состояния обуславливают специфические спектроскопические свойства и высокую реакционную способность таких молекул [21–24]. Расчетное сродство молекулы $C_5H_5Yb^+$ к циклооктатетраену составляет 3.40 эВ.

Высокосимметричная молекула C_5H_5Lu аналогична молекулам C_5H_5In и C_5H_5Tl [25, 26]. Ориентация дипольного момента по оси симметрии пятого порядка от металла к лиганду

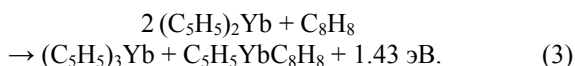
свидетельствует о наличии у катиона лютеция(I) ориентированной неподеленной электронной пары. Расчетное сродство молекулы C_5H_5Lu к циклооктатетраену (5.14 эВ) на 1.74 эВ больше сродства молекулы $C_5H_5Yb^+$, так как образование аддукта $C_5H_5LuC_8H_8$, в отличие от образования аддукта $C_5H_5YbC_8H_8$, не требует экстракции электрона из $4f^{14}$ -оболочки.

В молекуле $C_8H_8Lu^+$, содержащей нечетное число электронов, каноническая орбиталь неспаренного электрона состоит из s -, p - и d -орбиталей лютеция (62, 27 и 9% согласно данным NPA). Ориентация суммарного дипольного момента молекулы по оси симметрии восьмого порядка от отрицательно заряженного плоского лиганда к катиону металла свидетельствует о преобладании вклада дипольного момента электронного переноса над вкладом дипольного момента неспаренного электрона (относительно ядра Lu), т. е. о высокой полярности связи металла с карбоциклом.

Расчетное сродство атома иттербия к циклооктатетраену с учетом нулевых колебаний составляет 2.98 эВ. Свободная молекула C_8H_8Yb в основном синглетном состоянии обладает большим дипольным моментом 7.49 Д, ориентированным по оси симметрии от отрицательно заряженного плоского лиганда к катиону металла. Валентная конфигурация иттербия(II) сохраняет заполненную $4f^{14}$ -оболочку, а $6s$ -оболочка вакантна.

Различие в длинах связей C–Lu(III) и в межплоскостных расстояниях в сэндвичевых комплексах иттербия(III) и лютеция(III), представленных в табл. 1, – проявление лантаноидного сжатия при увеличении заселенности $4f^n$ -оболочки и заряда ядра на 1 а. е. Сильное сокращение межъядерных расстояний C–Yb(III) в молекуле $C_5H_5YbC_8H_8$ по сравнению с молекулой $(C_5H_5)_2Yb$ объясняется сжатием атома (иона) иттербия при уменьшении суммарной электронной заселенности f -орбиталей без изменения заряда атомного ядра. При сопоставлении молекул $(C_5H_5)_3Yb$ и $(C_5H_5)_2Yb$ этот эффект не выявляется из-за взаимного отталкивания трех лигандов в молекуле $(C_5H_5)_3Yb$. Неожиданное для позднего лантаноида отклонение суммы заселенностей f -орбиталей 13.25 от целочисленной величины для иттербия(III) отмечалось в работе [27]. Вычисленные нами межъядерные расстояния C–Yb(III) 2.65–2.69 Å в свободной молекуле $(C_5H_5)_3Yb$ немного больше среднего рентгеноструктурного расстояния 2.64 Å в молекулярном кристалле [28].

Наши расчеты предсказывают экзотермичность газофазной химической реакции окисления иттербия(II) циклооктатетраеном (3).



В молекуле $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ce}^+\text{C}_8\text{H}_8$ церий(III) сохраняет неспаренный электрон в 4f-оболочке. Атом $\text{Ce}^+(\text{III})$ больше атома Yb(III). Это различие проявляется в расчетных длинах связей M–C (табл. 1), в нарушении параллельности плоских карбоциклов и в доступности лантаноида для нуклеофильной атаки.

В свободном стерически не защищенном радикале $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Lu}$ неспаренный электрон принадлежит обоим эквивалентным плоским карбоциклам. Длины связей в них альтернированы, но в меньшей степени, чем в свободной молекуле C_8H_8 и в голом анионе $\text{C}_8\text{H}_8^-/\text{THF}$. Эта структурная особенность и сохранение замкнутой, химически инертной 4f¹⁴-оболочки позволяют приписать лютецию в свободном радикале $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Lu}$ степень окисления +3.

Для диамагнитной молекулы цероцена $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Ce}$ получено полносимметричное основное состояние $^1\text{A}_{1g}/D_{8h}$. Длины связей C–C (1.419 ± 0.005 Å) на 0.009 Å больше вычисленных методом CASSCF в работе [6]. Длины связей Ce(IV)–C (2.69 Å) согласуются с полученными методом EXAFS в работе [40]. Межплоскостное расстояние $\Delta = 3.902$ Å немного меньше экспериментального рентгено-структурного значения 3.938 Å (см. [4, 6]) и теоретического значения 3.942 Å (CASSCF, [6]). Отсутствие альтернирования длин связей, плоская «ароматическая» структура обоих карбоциклов и их эквивалентность позволяют нам, следуя авторам работ [1, 2, 5, 29–31], принять для церия в невозбужденной молекуле $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Ce}$ степень окисления +4.⁴

⁴ Выполненные нами расчеты с заменой функционала (U)PBE0 (25% обмена по Фоку [7]) на функционал (U)BLYP (без обмена по Фоку [32]) или (U)B3LYP (20% обмена по Фоку [33]) не дали существенного изменения результатов, но метод UHF (100% обмена по Фоку) привел к понижению симметрии, к дирадикализации цероцена ($\langle S^2 \rangle > 1.0$ а. е.) и к меньшей степени окисления Ce(III). Ранее в работах [34–36] на примере анионов $(\text{V}_{2n}\text{O}_{5n})^-$ была доказана некорректность гибридных функционалов при вкладах обмена по Фоку ≥ 50 и 0%, а в работе [37] на примере симметричных анионов $(\text{Nb}_4\text{O}^{10})^-$ и $(\text{TaNb}_3\text{O}_{10})^-$ мы показали равносильность B3LYP и PBE0 и потерю симметрии при их замене на UHF. Применение функционалов HF и UHF вместо (U)PBE0 или (U)B3LYP, приводит к ложному альтернированию длин связей в молекулах фталоцианинатов [38, 39].

В равновесном (релаксированном) триплетном возбужденном состоянии цероцена $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Ce}^*$ межплоскостное расстояние Δ увеличивается на 0.21 Å, а квадрупольный момент уменьшается на 2.2% (табл. 1). Атом церия приобретает спиновую заселенность 1.0 (MPA и NPA), отсутствовавшую в основном состоянии молекулы $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Ce}$. Альтернированные спиновые заселенности атомов углерода 0.08 и 0.05 составляют дробную спиновую заселенность 0.5 каждого из двух плоских карбоциклов. Альтернированные длины связей в карбоциклах практически не отличаются от длин связей в бис(η^8 -циклооктатетраен)лютеции(III) (табл. 1). Поэтому церию в свободном стерически не защищенном дирадикале $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Ce}^*$ мы приписываем степень окисления +3.

Нами получена также равновесная структура бис(η^8 -циклооктатетраен)церия(III) в гибридном спиновом состоянии, характеризующемся средним квадратом многоэлектронного спина 1.00 а. е. (50% синглета и 50% триплета). Его энергия на 0.19 эВ выше энергии основного синглетного состояния, но на 0.027 эВ ниже расчетной энергии релаксированного триплетного возбужденного состояния. Расстояние Δ и все длины связей в гибридном спиновом состоянии цероцена практически совпадают с соответствующими параметрами триплетного состояния, но отличаются от параметров основного состояния (табл. 1).

Четырехпалубные комплексы. Комплексы $(\text{C}_8\text{H}_8\text{LnC}_8\text{H}_8)_2\text{Yb}$ – металлоорганические аналоги четырехпалубного тетраакис(фталоцианината) $(\text{PcLuPc})_2\text{Yb}$ [41]. Электростатическое взаимодействие катионов обуславливает несимметричное расположение ядра лантаноида(III) между высокосимметричными лигандами C_8H_8 . При этом средние расстояния C–Ln на 0.04 Å больше чем в свободном радикале $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Lu}$ и на 0.10 Å больше чем в свободной молекуле $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Ce}$.

В триплетном состоянии четырехпалубного комплекса $(\text{C}_8\text{H}_8\text{Ce}^+\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Yb}$ неспаренные электроны принадлежат только катионам церия(III). Основным состоянием является синглет дирадикального типа (на 0.58 эВ ниже триплета), полное описание которого при сохранении идемпотентности одноэлектронной матрицы плотности невозможно. Однако сопоставление результатов для триплета и «вертикального» (изоструктурного) спинового гибрида, включающего 50% синглета и 50% триплета, указывают на близость электронных характеристик

Таблица 2. Характеристики валентного состояния иттербия и лютеция

Молекула	Атом	Атомный заряд, а.е.			Конфигурация (NPA)			
		APT	MPA	NPA	<i>f</i>	<i>d</i>	<i>s</i>	<i>p</i>
C ₅ H ₅ Yb [•]	Yb(I)	0.46	0.41	0.82	13.99	0.14	0.91	0.15
C ₅ H ₅ Lu	Lu(I)	0.34	0.23	0.69	14.00	0.32	1.85	0.14
C ₈ H ₈ Lu [•]	Lu(II)	0.21	0.44	1.14	14.00	0.83	0.71	0.33
C ₈ H ₈ Yb	Yb(II)	0.73	0.76	1.37	14.00	0.59	0.00	0.04
(C ₅ H ₅) ₂ Yb	Yb(II)	1.10	0.86	1.35	13.97	0.39	0.06	0.23
(C ₅ H ₅) ₃ Yb	Yb(III)	1.05	0.67	0.99	13.25	1.20	0.11	0.45
C ₅ H ₅ YbC ₈ H ₈	Yb(III)	0.78	0.66	1.13	13.07	1.38	0.10	0.31
C ₅ H ₅ Ce [•] C ₈ H ₈	Ce(III)	1.16	0.71	1.17	1.23	1.37	0.06	0.19
C ₅ H ₅ LuC ₈ H ₈	Lu(III)	0.77	0.95	1.30	14.00	1.27	0.12	0.32
(C ₈ H ₈) ₂ Lu	Lu(III)	0.22	0.91	1.18	14.00	1.37	0.12	0.33
(C ₈ H ₈ LuC ₈ H ₈) ₂ Yb	Lu(III)	1.44	1.21	1.35	14.00	1.26	0.10	0.30
(C ₈ H ₈ LuC ₈ H ₈) ₂ Yb	Yb(II)	1.21	1.06	1.04	13.97	0.73	0.05	0.22
(C ₈ H ₈) ₂ Ce [*]	Ce(III)	−0.35	0.66	0.95	1.29	1.48	0.07	0.22
(C ₈ H ₈) ₂ Ce	Ce(IV)	0.87	0.56	0.69	1.24	1.76	0.08	0.25
(C ₈ H ₈ Ce [•] C ₈ H ₈) ₂ Yb	Ce(III)	1.51	0.81	1.11	1.33	1.33	0.06	0.20
(C ₈ H ₈ Ce [•] C ₈ H ₈) ₂ Yb	Yb(II)	1.26	1.17	1.03	13.97	0.72	0.06	0.22

основного синглетного и низшего возбужденного триплетного состояний.

Расчетная энергия связывания двух молекул (C₈H₈)₂Ln атомом иттербия(II) с учетом «нулевых» колебаний составляет 5.3 эВ в случае (C₈H₈LuC₈H₈)₂Yb и 6.1 эВ в случае (C₈H₈Ce[•]C₈H₈)₂Yb. Четырехпалубный комплекс, состоящий из центрального атома иттербия, двух атомов церия и четырех молекул 1,3,6-трис(триметилсилил)циклооктатетраена, был синтезирован [1, 2]. Присоединенные к карбоциклам триметилсилильные группы SiMe₃ обеспечивают стерическую защиту лигандов и лантаноидноидного стержня Ce···Yb···Ce.

Электростатическое отталкивание катионов зависит от межъядерных расстояний. Для лютеция(III) – наименьшего из лантаноидов расстояние Lu···Lu 8.19 Å мало, и дестабилизирующий электростатический эффект максимален. Для относительно крупного церия(III) расстояние Ce···Ce 8.56 Å и энергия связывания двухпалубных молекул иттербием(II) больше. Эффект замещения иттербия(II) на европий(II) или самарий(II) нами пока не исследован.

Межплоскостное расстояние между карбоциклами больше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома углерода. Минимумам расчетных потенциалов взаимодействия атомов в четырех-

палубных комплексах соответствует заторможенное взаимное расположение плоских углеводородных моноциклов (без альтернирования длин связей), в то время как дирадикал (C₈H₈)₂Lu (с альтернированными углерод-углеродными связями) и синглетный цероцен (C₈H₈)₂Ce (без альтернирования связей) обладают заслоненными конфигурациями.

Заряды лантаноидов. Расчет зарядов лантаноидов в исследованных нами соединениях дал положительные величины. Единственное исключение – отрицательный вследствие обратного переноса электронов APT-заряд Ce(III) в возбужденном цероцене. Все вычисленные заряды существенно отличаются от степеней окисления лантаноидов, определяемых по количеству присоединенных ими плоских «ароматических» 5- и 8-атомных карбоциклов.⁵ Противоречия выявляются и при сопоставлении зарядов иттербия в разных степенях окисления: заряды иттербия(III) в молекулах (C₅H₅)₃Yb и C₅H₅YbC₈H₈ меньше заряда иттербия(II) в молекуле (C₅H₅)₂Yb,

⁵ Для молекул фторидов с бесспорной степенью окисления лантаноида MPA дает заряды Yb(I) 0.5, Yb(II) 1.0, Yb(III), Ce(III) и Ce(IV) 1.2 а. е., а NPA дает заряды Yb(I) 0.8, Yb(II) 1.6, Yb(III), Ce(III) и Ce(IV) 2.2 а. е. Заселенности (NPA) *f*-оболочек церия(IV) в молекуле CeF₄ и церия(III) в комплексе (³B₂/C_{2v})-F₂YbF₂CeF₂: 0.68 и 1.16 соответственно [42].

возможно, вследствие экстракции электрона из заполненной $4f^{14}$ -оболочки (табл. 2), ослабления экранирования ядерного заряда и соответствующего увеличения электроотрицательности иттербия.

Принимая во внимание возможность некорректного определения атомных зарядов из-за отличия гауссовых орбиталей SDD от атомных орбиталей лантаноида и/или несоответствия известных формул [12–14] используемым в химии терминам описания валентного состояния атома, мы выполнили дополнительные расчеты для оценки степени переноса валентных электронов от лантаноидов на углеводородные лиганды.

Сохраняя структурные параметры, мы вычислили дипольные моменты полярных молекул C_8H_8Yb , $(C_5H_5)_2Yb$, $C_5H_5YbC_8H_8$, $C_5H_5Ce^+C_8H_8$ и $C_5H_5LuC_8H_8$, а также квадрупольные моменты неполярной молекулы $(C_5H_5)_3Yb$ и комплексов $(C_8H_8LuC_8H_8)_2Yb$ и $(C_8H_8Ce^+C_8H_8)_2Yb$ с заменой Yb (II) на ион Mg^{2+} (и два дополнительных электрона в молекуле) и с заменой Ln(III) на ион Al^{3+} (и три дополнительных электрона в молекуле). Нулевая электронная заселенность валентных оболочек обеспечена использованием для ионов Mg^{2+} и Al^{3+} одних лишь остовных орбиталей базиса 6-00G, полученного исключением валентных орбиталей из базиса 6-31G.

Расчеты показали, что перенос всех валентных электронов металла на лиганды C_kH_k увеличивает дипольный момент C_8H_8Yb до 11.68 Д (на 4.19 Д, 56%), $(C_5H_5)_2Yb$ до 2.09 Д (на 0.55 Д, 36%), $C_5H_5YbC_8H_8$ – до 3.52 Д (на 2.08 Д, 144%), $C_5H_5Ce^+C_8H_8$ – до 4.11 Д (на 2.53 Д, 160%) и $C_5H_5LuC_8H_8$ – до 3.45 Д (на 1.98 Д, 135%). Квадрупольный момент молекулы $(C_5H_5)_3Yb$ увеличивается на 47% и достигает 56 Д·Å; абсолютные величины квадрупольных моментов комплексов $(C_8H_8LuC_8H_8)_2Yb$ и $(C_8H_8Ce^+C_8H_8)_2Yb$ увеличиваются на 45% и достигают 340 и 395 Д·Å соответственно.

В силу пространственной протяженности орбиталей лигандов, принадлежащие им электроны с некоторой вероятностью могут находиться вблизи остова металла. Это влечет несовпадение малликовенского заряда с зарядом, определяемым как треть суммы главных значений атомного полярного тензора (АРТ). Например, для $(C_8H_8Ce^+C_8H_8)_2Yb$, $(C_8H_8LuC_8H_8)_2Yb$, $(C_5H_5)_2Yb$ и $(C_5H_5)_3Yb$ при принудительном переносе

валентных электронов с центрального атома мы получили АРТ-заряды 1.08–1.25 и 1.46 а. е., которые меньше малликовенских зарядов 2.01–2.02 и 3.01 а. е. соответственно. В модельных комплексах $(C_8H_8MC_8H_8)_2Yb$ АРТ-заряды катионов M^{3+} , моделирующих церий(III) и лютеций(III), 1.42 и 1.23 а. е. соответственно, также меньше малликовенских зарядов 3.01 а. е. Поэтому эффекты полного переноса валентных электронов лантаноида на лиганды превышают наши оценки. Для дальнейшего уменьшения электронной плотности в окрестности катиона M^{3+} его электростатический потенциал можно дополнять псевдопотенциалом, контролируя силу последнего по разности зарядов МРА и АРТ.

Отличие квантово-химических зарядов лантаноидов от предполагаемых степеней окисления находит подтверждение в расчетах дипольных и квадрупольных моментов молекул. Это снижает интерес к поиску математических формул для такого теоретического определения атомного заряда в терминах электронной матрицы плотности, которое обеспечило бы его близость к целочисленному значению, соответствующему понятию о степени окисления атома в химическом соединении.

Вместе с тем определение степени окисления лантаноида возможно благодаря имитации переноса электронов углеводородными лигандами. Применяя метод структурной аналогии голых и химически связанных карбоциклов в случае циклооктатетраенового лиганда необходимо учитывать структуру цикла. Плоский «ароматический» цикл без альтернирования длин связей увеличивает степень окисления металла на 2 единицы, плоский цикл с сильным альтернированием – на 1 единицу, плоский цикл со слабым альтернированием (0.03–0.04 Å) – на 1.5 единицы. Неплоский цикл, характерный для свободного циклооктатетраена, не вносит вклада в степень окисления связанного с ним металла. В случае 5-атомного карбоцикла при определении степени окисления металла достаточно убедиться, что равновесная структура соответствует η^5 -связи.

Плоская структура отрицательно заряженного карбоцикла, расположенного между двумя положительно заряженными лантаноидами в четырехпалубных комплексах $(C_8H_8LnC_8H_8)_2Yb$ реализуется вопреки взаимному электростатическому отталкиванию лантаноидных

катионов, для которых невозможно и непосредственное ковалентное связывание друг с другом сквозь цикл (предполагаемое, например, для двух атомов молибдена, разделенных перарсациклопентадиенидным кольцом в трехпалубном комплексе $(C_5H_5Mo)_2(\mu-cyclo-As_3)$ [43]). Дестабилизирующее комплекс электростатическое взаимодействие катионов в лантаноидном стержне может уменьшаться при замещении относительно малых катионов лютеция(III) и иттербия(II) более крупными катионами ранних лантаноидов Ln(III) и Ln(II).

«Ароматические» 8-атомные карбоциклы существенно отличаются от неплюских 8-атомных карбоциклов в экспериментально исследованных кристаллических комплексах переходных металлов, в частности, $C_5H_5Co\{\mu-\eta^4(1,2,5,6):\eta^4(3,4,7,8)-C_8H_8\} \cdot CoC_5H_5$, $C_5H_5Rh\{\mu-\eta^4(1,2,5,6):\eta^4(3,4,7,8)-C_8H_8\}RhC_5H_5$ и $\{[(i-Pr)_2PC_2H_4P(i-Pr)_2]Ni\}_2\{\mu-\eta^4(1,2,5,6):\eta^4(3,4,7,8)-C_8H_8\} \cdot Et_2O$ [1, 19]. В последнем циклооктатетраен, образуя две η^4 -связи с никелем, сохраняет характерную для свободного состояния неплюскую конфигурацию с альтернированными длинами углерод-углеродных связей 1.383–1.504 Å [19]. В составе кристаллического комплекса $(C_i)-\{[(t-Bu)_2PC_2H_4P(t-Bu)_2]Ni\}_2\{\mu-\eta^2:\eta^2-C_8H_8\}$ (*t*-Bu отличается от *i*-Pr заменой атома H на CH₃) карбоцикл уплощается; альтернирование длин связей 1.355–1.447 Å в нем уменьшается до 0.09 Å, но не исчезает [19].

Сходство химического поведения лютеция и предшествующих ему (в периодической системе Менделеева) лантаноидов во взаимодействии с карбоциклами и структурное отличие его комплексов с циклооктатетраеном от аналогичных по составу комплексов переходных металлов не позволяют согласиться с авторами книги [44], утверждавшими, что причисление лютеция с заполненной электронами f^4 -оболочкой к редкоземельным элементам неправильно, и относившим его к переходным (платиновым [44]) элементам. В настоящее время IUPAC относит лютеций к лантаноидам [45].

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-31-00022).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011; *Elschenbroich Ch. Organometallchemie*. Wiesbaden: B.G. Teubner Verlag, 2008.
2. Fischer R.D. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1994. Vol. 33. N 21. P. 2165. doi 10.1002/anie.199421651
3. Dolg M., Fulde P., Küchle W., Neumann C.-S., Stoll H. // *J. Chem. Phys.* 1991. Vol. 94. N 4. P. 3011. doi 10.1063/1.459824
4. Dolg M., Fulde P., Stoll H., Preuss H., Chang A., Pitzer R.M. // *Chem. Phys.* 1995. Vol. 195. N 1–3. P. 71. doi 10.1016/0301-0104(94)00363-F
5. Kerridge A., Coates R., Kaltsoyannis N. // *J. Phys. Chem. (A)*. 2009. Vol. 113. N 12. P. 2896. doi 10.1021/jp807804w
6. Mooßen O., Dolg M. // *Chem. Phys. Lett.* 2014. Vol. 594. N 1. P. 47. doi 10.1016/j.cplett.2014.01.022
7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. N 18. P. 3865. doi 10.1103/PhysRevLett.77.3865; Adamo C., Barone V. // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 115. N 16. P. 7348. doi 10.1063/1.1406535
8. Cao X., Dolg M. // *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 110. N 13. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
9. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09*, Rev. D.01. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2013.
10. Tomasi J., Persico M. // *Chem. Rev.* 1994. Vol. 94. N 7. P. 2027. doi 10.1021/cr00031a013
11. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // *Chem. Rev.* 2005. Vol. 105. N 8. P. 2999. doi 10.1021/cr9904009
12. Cioslowski J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. Vol. 111. N 22. P. 8333. doi 10.1021/ja00204a001
13. McWeeny R. // *J. Chem. Phys.* 1951. Vol. 19. N 12. P. 1614. doi 10.1063/1.1748146; Mulliken R.S. // *J. Chem. Phys.* 1955. Vol. 23. N 10. P. 1833. doi 10.1063/1.1740588

14. Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83. N 2. P. 735. doi 10.1063/1.449486
15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1973. Т. 2. С. 131.
16. Семенов С.Г., Макарова М.В. // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 9. С. 1465; Semenov S.G., Makarova M.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 9. P. 1805. doi 10.1134/S107036321109012X
17. Вилков Л.В., Мастрюков В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. С. 106.
18. Katz T.J. // J. Am. Chem. Soc. 1960. Vol. 82. N 14. P. 3784. doi 10.1021/ja01499a077
19. Bach I., Pörschke K.-R., Proft B., Goddard R., Kopiske C., Krüger C., Rufinska A., Seevogel K. // J. Am. Chem. Soc. 1997. Vol. 119. N 16. P. 3773. doi 10.1021/ja964210g
20. Wessel J., Behrens U., Lork E., Mews R. // Angew. Chem. Int. Ed. 1995. Vol. 34. N 4. P. 443. doi 10.1002/anie.199504431
21. O'Brien L.C., Bernath P.F. // J. Am. Chem. Soc. 1986. Vol. 108. N 16. P. 5017. doi 10.1021/ja00276a058
22. Bopegedera A.M.R.P., Fernando W.T.L.M., Bernath P.F. // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. N 11. P. 4476. doi 10.1021/j100374a024
23. Ortiz J.V. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. N 9. P. 3593. doi 10.1021/ja00009a057
24. Robles E.S.J., Ellis A.M., Miller T.A. // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. N 18. P. 7171. doi 10.1021/ja00044a033
25. Shibata S., Bartell L.S., Gavin R.M., Jr. // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 41. N 3. P. 717. doi 10.1063/111725950
26. Tyler J.K., Cox A.P., Sheridan J. // Nature. 1959. Vol. 183. April. P. 1182. doi 10.1063/111725950
27. Denning R.G., Harmer J., Green J.L., Irvin M. // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. N 50. P. 20644. doi 10.1021/ja209311g
28. Eggers S.H., Kopf J., Fischer R.D. // Acta Cryst. (C). Vol. 43. N 12. P. 2288. doi 10.1107/S0108270187088036
29. Streitwieser A., Jr., Kinsley S.A., Rigsbee J.T., Fraga I.L., Ciliberto E., Rösch N. // J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. N 25. P. 7786. doi 10.1021/ja00311a108
30. Streitwieser A., Kinsley S.A., Jenson C.H., Rigsbee J.T. // Organometallics. 2004. Vol. 23. N 22. P. 5169. doi 10.1021/om049743+
31. Cloke F.G.N. // Chem. Soc. Rev. 1993. N 1. P. 17. doi 10.1039/CS9932200017
32. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. (B). 1988. Vol. 37. N 2. P. 785. doi 10.1103/PhysRevB.37.785
33. Becke A.D. // Phys. Rev. (A). 1988. Vol. 38. N 6. P. 3098. doi 10.1103/PhysRevA.38.3098; Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
34. Asmis K.R., Santambrogio G., Brümmner N., Sauer J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol. 44. N 20. P. 3122. doi 10.1002/anie.200462894
35. Asmis K.R., Sauer J. // Mass Spectrom. Rev. 2007. Vol. 26. N 4. P. 542. doi 10.1002/mas
36. Santambrogio G., Brümmner N., Wöste L., Döbler J., Sierka M., Sauer J., Meijer G., Asmis K.R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. Vol. 10. N 27. P. 3992. doi 10.1039/b803492c
37. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Клемешев В.А., Титов А.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 4. С. 534; Semenov S.G., Bedrina M.E., Klemeshev V.A., Titov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 4. P. 622. doi 10.1134/S1070363218040023
38. Семенов С.Г., Бедрина М.Е. // ЖОХ. 2009. Т. 79. № 8. С. 1382; Semenov S.G., Bedrina M.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 8. P. 1741. doi 10.1134/S1070363209080271
39. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Егоров Н.В., Титов А.В. // ЖОХ. 2016. Т. 86. № 5. С. 833; Semenov S.G., Bedrina M.E., Egorov N.V., Titov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 5. P. 1095. doi 10.1134/S1070363216050194
40. Walter M.D., Booth C.H., Lukens W.W., Andersen R.A. // Organometallics. 2009. Vol. 28. N 3. P. 698. doi 10.1021/om7012327
41. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Титов А.В. // ЖОХ. 2016. Т. 86. № 11. С. 1873; Semenov S.G., Bedrina M.E., Titov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 11. P. 2515. doi 10.1134/S1070363216110189
42. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Титов А.В. // ЖОХ. 2016. Т. 86. № 6. С. 881; Semenov S.G., Bedrina M.E., Titov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 6. P. 1215. doi 10.1134/S1070363216060013
43. Rheingold A.L., Foley M.J., Sullivan P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1982. Vol. 104. N 17. P. 4727. doi 10.1021/ja00381a060
44. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. М.: Физматлит, 2008. Т. 3. С. 340.
45. IUPAC. <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>.

Structural Parameters and Electronic Transfer in Ytterbium, Lutetium and Cerium Compounds with Hydrocarbon Monocycles

S. G. Semenov^a, M. E. Bedrina^{b, *}, A. E. Buzin^{a, b}, and A.V. Titov^a

^a B.P. Konstantinov Petersburg Institute of Nuclear Physics, National Research Center «Kurchatov Institute», Gatchina, Russia

^b St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7-9, St. Petersburg, 199034 Russia
*e-mail: m.bedrina@mail.ru

Received December 4, 2018; revised April 30, 2019; accepted May 3, 2019

The DFT (U)PBE0 method was used to calculate the structural parameters of the $C_5H_5Yb^+$, C_5H_5Lu , $C_8H_8Lu^+$, C_8H_8Yb , $(C_5H_5)_2Yb$, $(C_5H_5)_3Yb$, $C_5H_5YbC_8H_8$, $C_5H_5Ce^+C_8H_8$, $C_5H_5LuC_8H_8$, $(C_8H_8)_2Lu$, $(C_8H_8)_2Ce^+$, $(C_8H_8)_2Ce$, $(C_8H_8LuC_8H_8)_2Yb$, and $(C_8H_8Ce^+C_8H_8)_2Yb$ molecules. In the $(C_8H_8)_2Ce$ molecule, the degree of lanthanide oxidation is higher than in the four-decker $(C_8H_8LnC_8H_8)_2Yb$ complexes, in the $C_5H_5LnC_8H_8$ molecules, and in the free radicals $(C_8H_8)_2Ce^+$ and $(C_8H_8)_2Lu$. Oxidation of $(C_5H_5)_2Yb$ with cyclooctatetraene and the binding of $(C_8H_8)_2Ln$ molecules with ytterbium(II) are exothermic reactions. The atomic charges, dipole and quadrupole moments indicate an incomplete transfer of the lanthanide valence electrons to the ligands, i.e., a significant covalent component of the η^5 - and η^8 - bonds. Lutetium interacts with cyclooctatetraene as lanthanide, without showing the properties of transition metals.

Keywords: ytterbium(I,II,III), lutetium(I,II,III), cerium(III,IV), cyclooctatetraene, 2- and 4-decker metal complexes, electron transfer