

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ АМИДИН- ИНИЛТЕТРАМЕТОКСИКАРБОНИЛ- ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И ЕГО Hg(II) И Tl(I) КОМПЛЕКСОВ

© 2023 г. Г. А. Душенко^{1,*}, И. Е. Михайлов¹, О. И. Михайлова¹,
Р. М. Миняев¹, В. И. Минкин¹

¹ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия
*e-mail: gadushenko@sfnedu.ru

Поступило в редакцию 11 марта 2023 г.
После доработки 20 марта 2023 г.
Принято к печати 21 марта 2023 г.

Расчетами DFT CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) и CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD показано, что полидентатный амидинилтетраметоксикарбонилциклопентадиенильный лиганд и его Hg(II) и Tl(I) комплексы наиболее устойчивы в виде илидных изомеров, в которых атом водорода или металла связан с терминальным атомом азота амидиниевого фрагмента и в случае металлокомплексов дополнительно координирован π -системой циклопентадиенового кольца. Альтернативные изомеры, в которых атомы водорода или металла связаны с атомами углерода кольца циклопентадиена или с карбонильными атомами кислорода метоксикарбонильных заместителей энергетически менее устойчивы на ΔE_{ZPE} 4.1–15.1 ккал/моль.

Ключевые слова: амидинилтетраметоксикарбонилциклопентадиен, полидентатные лиганды, Hg(II), Tl(I), квантово-химические расчеты

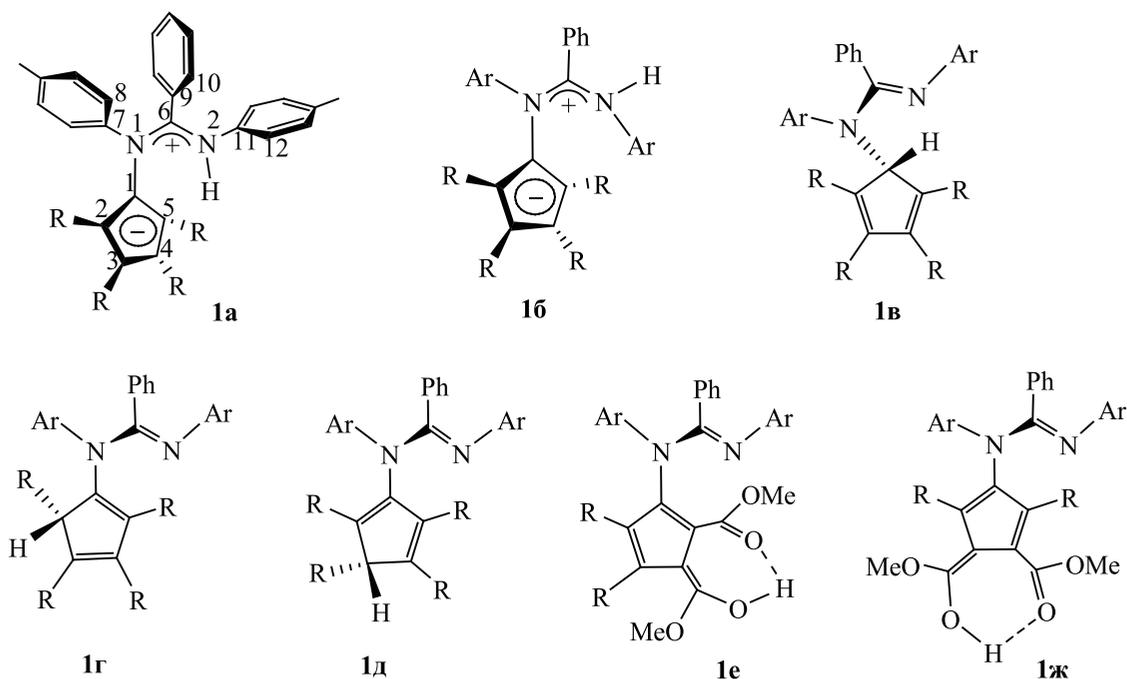
DOI: 10.31857/S0044460X23040133, **EDN:** AVQROK

Циклопентадиены с метоксикарбонильными заместителями в пятичленном кольце используются в качестве энантиоселективных кислотных органокатализаторов Бренстеда [1–4], для получения пуш-пульных хромофоров в органической фотовольтаике [5, 6], в синтезе комплексов с переносом заряда для нужд молекулярной электроники и создания полимерных ионных жидкостей [7–9]. Введение в циклопентадиеновое кольцо боковой цепи с концевым N-донорным заместителем позволяет получать лиганды с дополнительной внутримолекулярной координацией металла при образовании комплексов, использующихся в катализе и меди-

цине [1, 10–13]. Комплексы Hg(II) применяются для создания координационных полимеров, металлоорганических функциональных материалов с люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами, получения биологически активных соединений [14–16]. Соединения Tl(I) служат в качестве стабильных и мягких реагентов, используемых в органическом, металлоорганическом и полимерном синтезах [17, 18].

Ранее нами были синтезированы N,N'-ди(*n*-толил)бензамидиний-N'-[2,3,4,5-тетраметоксикарбонилциклопентадиен-1-ил]илид **1** и его производные с широким рядом заместителей в амидиниевом

Схема 1.



фрагменте [19–22]. При взаимодействии иллада **1** с ацетатом арилртути или гидроокисью таллия в метаноле были получены N-арилртуть- и N-таллий-N,N'-ди(*n*-толил)бензамидиний-N'-[2,3,4,5-тетраметоксикарбонилциклопентадиен-1-ил]илиды **2** и **3** соответственно [19, 23]. Методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК спектроскопии установлено, что соединения **1–3** обладают стабильной жесткой структурой, в которой атом водорода или металла связан с терминальным атомом азота триады NCN. Строение иллада **1** и близкого по структуре к соединению **3** комплекса таллия(I) с заместителем 2-Ме-6-Cl-C₆H₃ при углероде NCN триады подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (РСА) [19, 23]. Для полидентатного лиганда **1** и его металлокомплексов **2** и **3** изомеры с координацией атома водорода или металла по углеродам кольца циклопентадиена или карбонильным кислородам метоксикарбонильных заместителей в продуктах реакции или после термической обработки соединений **1–3** не были найдены.

Данная работа посвящена исследованию при помощи расчетов методами теории функционала

плотности (DFT) CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) и CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD в газовой фазе электронной и пространственной структуры полидентатных амидинилтетраметоксикарбонилциклопентадиенильных лигандов и их Hg(II) и Tl(I) комплексов, способных к различным типам связывания атомов водорода или металла, и выявлению наиболее устойчивых изомеров, а также сравнению расчетных данных с имеющимися экспериментальными данными.

Согласно расчетам, в газовой фазе структуры амидинилциклопентадиенильных лигандов **1а–ж**, а также их комплексов ртути **2а–е** и таллия **3а–д**, в которых атомы водорода, ртути и таллия связаны с терминальным атомом азота, либо с атомами углерода кольца циклопентадиена, либо с карбонильными атомами кислорода метоксикарбонильных заместителей отвечают минимумам на поверхности потенциальной энергии (схемы 1–3).

Лиганд **1а** более устойчив, чем его изомеры **1б–ж** на $\Delta E_{\text{ZPE}} = 4.6\text{--}15.1$ ккал/моль, комплекс ртути **2а** энергетически выгоднее изомерных комплексов **2б–е** на $\Delta E_{\text{ZPE}} = 7.1\text{--}15.0$ ккал/моль, а ком-

Таблица 1. Относительные энергии структур основных состояний лигандов **1а–ж** и комплексов **2а–е** и **3а–д** в газовой фазе, рассчитанные методами CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) (**1а–ж**) и CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD (**2а–е**, **3а–д**)^{а–д}

Структура	ΔE , ккал/моль	ΔE_{ZPE} , ккал/моль	ω_1 , см ⁻¹
1а	0	0	11
1б	4.3	4.6	11
1в	16.0	15.1	12
1г	13.7	12.8	14
1д	12.1	11.4	14
1е	11.4	9.8	13
1ж	15.2	13.8	14
2а	0	0	15
2б	9.9	10.0	11
2в	7.6	7.1	13
2г	9.2	8.5	11
2д	15.2	15.0	10
2е	13.3	12.9	11
3а	0	0	18
3б	9.5	9.6	19
3в	11.6	11.4	11
3г	4.2	4.1	15
3д	8.2	8.0	11

^а ΔE , ΔE_{ZPE} – относительные энергии без учета и с учетом энергии нулевых гармонических колебаний; ω_1 – наименьшая величина гармонической колебательной частоты.

^б **1а**, $E_{\text{полн}}$ –2025.77487 а. е., E_{ZPE} –2025.16959 а. е.

^в **2а**, $E_{\text{полн}}$ –2544.10417 а. е., E_{ZPE} –2543.34639 а. е.

^г **3а**, $E_{\text{полн}}$ –2027.19428 а. е., E_{ZPE} –2026.60193 а. е.

^д 1 а. е. = 627.5095 ккал/моль.

плекс таллия **3а** стабильнее изомерных комплексов **3б–д** на $\Delta E_{ZPE} = 4.1–11.4$ ккал/моль (табл. 1), что согласуется с экспериментальными данными о существовании лиганда **1** и комплексов **2**, **3** только в одной форме [19, 20, 23].

По данным расчетов, в газовой фазе лиганд **1а** обладает илidianой структурой, в которой атом водорода связан с терминальным атомом азота амидиниевого фрагмента (рис. 1). В нем реализуется *Z,E*-конфигурация амидиниевого фрагмента с расположением группы $C_5(CO_2Me)_4$ и водорода по одну сторону триады NCN. Поляризация структуры проявляется в близости длин связей как Sr-кольца (1.391–1.427 Å), характерных для Sr-анионов, так и амидиниевого фрагмента (1.323,

1.327 Å), типичных для амидиниевых катионов. Рассчитанный суммарный заряд на тетраметоксикарбонилциклопентадиенильном фрагменте в **1а** отрицательный и составляет $-0.605 e$, а амидиниевый фрагмент с заместителями несет соответствующий положительный заряд. Плоскость амидиниевого фрагмента развернута относительно плоскости Sr-кольца (торсионный угол $C^2C^1N^1C^6$ 81.5°). В стерически перегруженном амидиниевом фрагменте арильные группы выведены из амидиниевой плоскости и находятся в пропеллерной конформации: торсионные углы равны $C^6N^1C^7C^8$ 122.0°, $N^1C^6C^9C^{10}$ 123.6°, $C^6N^2C^{11}C^{12}$ 128.3°. Рассчитанные геометрические параметры структуры **1а** соответствуют данным PCA [19].

В илidianой структуре **1б** атом водорода также связан с атомом азота, но она имеет *Z,Z*-конфигурацию амидиниевого фрагмента с расположением фрагмента $C_5(CO_2Me)_4$ и водорода по противоположные стороны триады NCN. Структуры **1а** и **1б** достаточно близки по устойчивости: изомер **1б** на $\Delta E_{ZPE} = 4.6$ ккал/моль менее стабильнее, чем изомер **1а** (схема 1, табл. 1, рис. 1). Структуры **1в–д**, в которых атом водорода связан с атомами углерода Sr-кольца, имеют значительно более низкую стабильность по сравнению с илidianыми структурами **1а**, **б** и менее устойчивы, чем изомер **1а** на $\Delta E_{ZPE} = 12.8–15.1$ ккал/моль (схема 1, табл. 1, рис. 2, 3). Фульвеновые структуры **1е** и **1ж**, в которых атом водорода связан с карбонильным атомом кислорода метоксикарбонильной группы и дополнительно координирован карбонильным атомом кислорода соседнего заместителя [расстояния $H \cdots O$ 1.335 (**1е**) и 1.374 Å (**1ж**)], являются также значительно менее устойчивыми, чем изомер **1а** на $\Delta E_{ZPE} = 9.8$ и 13.8 ккал/моль (схема 1, табл. 1, рис. 3).

Следует отметить, что родственный пентаметоксикарбонилциклопентадиен, по данным методов PCA, ЯМР и DFT-расчетов, в кристаллическом состоянии и растворах существует в форме фульвена, в которой атом водорода локализован на карбонильном атоме кислорода и дополнительно координирован карбонильным кислородом соседней группы, и в этой форме осуществляются внутримолекулярные круговые низкобарьерные 1,9-*O,O'*-сдвиги водорода с активационным барьером $\sim 18–19$ ккал/моль ($Cl_2CDCDCl_2$) в отличие от структурно жесткого илida **1а** [24–26].

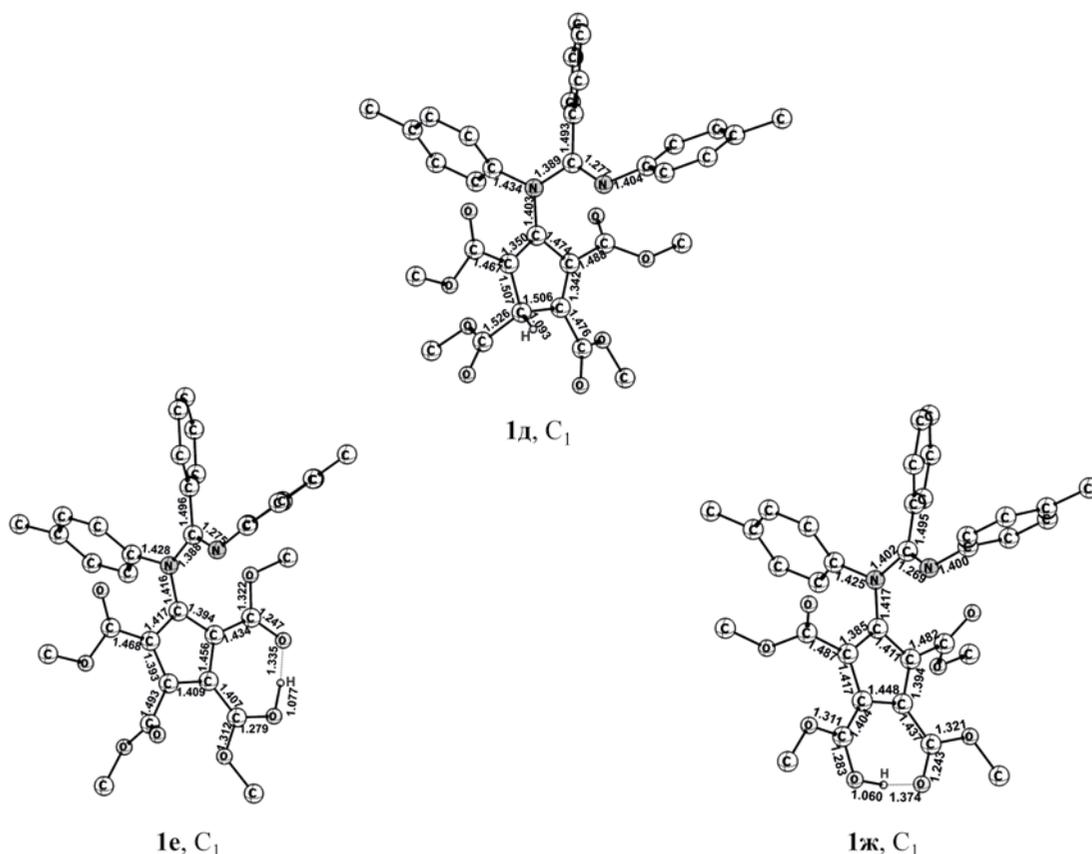


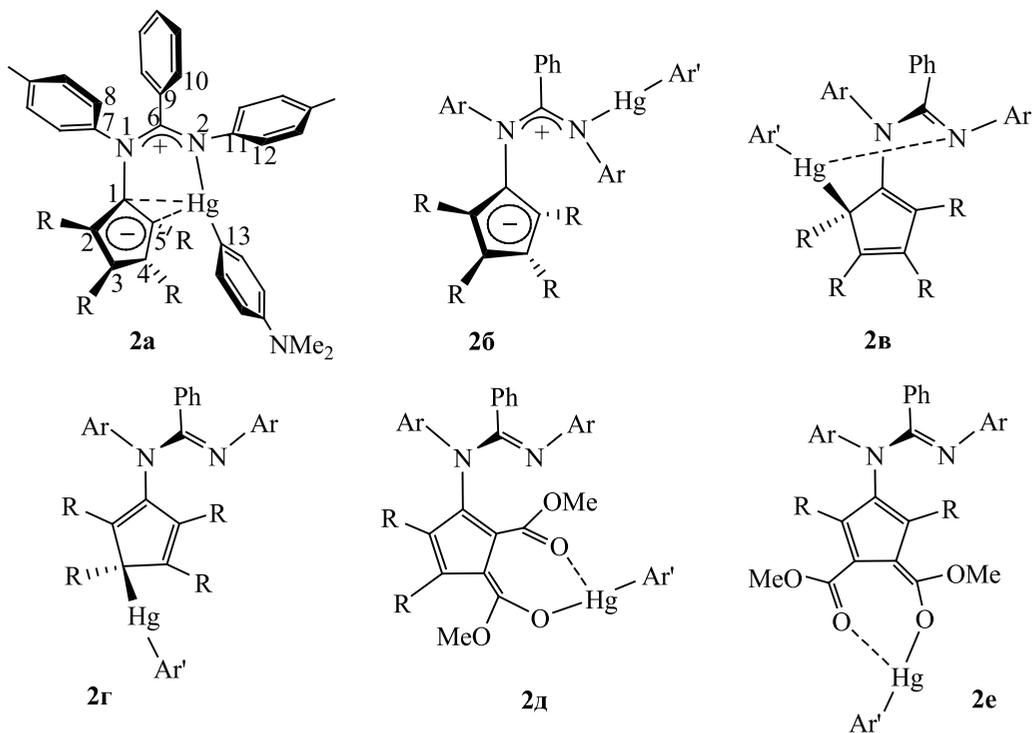
Рис. 3. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) геометрические параметры структур основных состояний **1д–ж** в газовой фазе.

Расчеты в газовой фазе показали, что комплексы ртути **2а** и таллия **3а** также как и лиганд **1а** являются илидными структурами, в которых атом металла связан с терминальным атомом азота амидиниевого фрагмента с *Z,Z*-конфигурацией и расположением группы C₅(CO₂Me)₄ и атома металла по одну сторону триады NCN (схемы 2, 3). Поляризация структур **2а** и **3а** проявляется в близости длин связей как Cr-кольца, так и амидиниевого фрагмента. Рассчитанные суммарные заряды на тетраметоксикарбонилциклопентадиенильном фрагменте в **2а** и **3а** отрицательны и составляют -0.610 и $-0.659 e$ соответственно, а амидиниевый фрагмент с заместителями несет соответствующие положительные заряды.

В комплексе ртути **2а** атом ртути линейно связан с амидиниевым атомом N² и атомом углерода C¹³ арильного кольца, при этом длины свя-

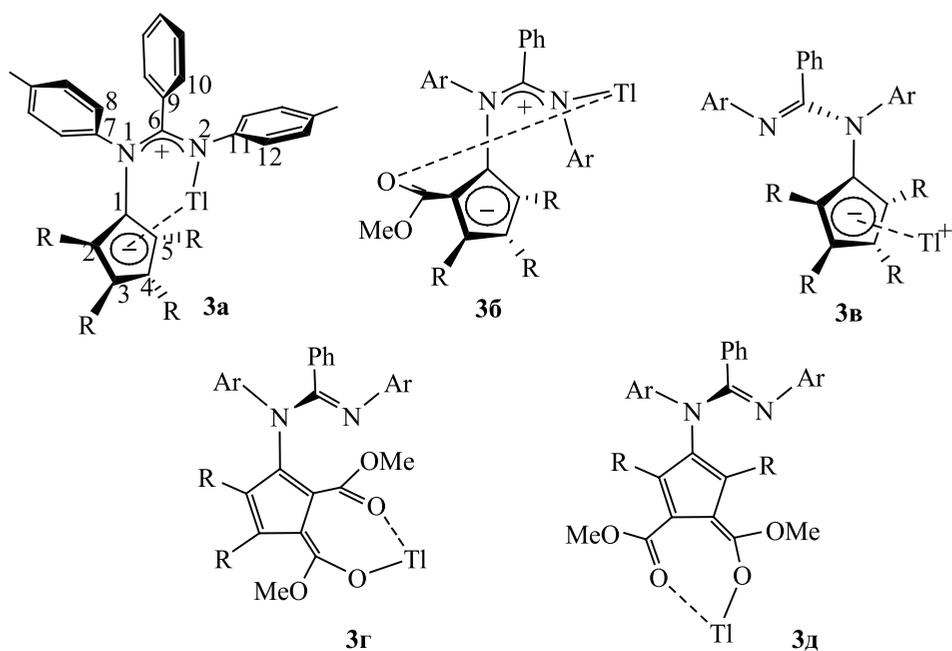
зей Hg–N² и Hg–C¹³ составляют 2.161 и 2.054 Å. Плоскость амидиниевого фрагмента развернута относительно плоскости Cr-кольца (торсионный угол C²C¹N¹C⁶ 74.6°), а атом Hg несколько выведен из амидиниевой плоскости (торсионный угол N¹C⁶N²Hg 14.9°), таким образом приближаясь к атомам C¹ и C² пятичленного цикла на расстояния 2.869 и 3.096 Å соответственно (схема 2, рис. 4). Короткие контакты Hg⋯C¹ и Hg⋯C², отклонение угла N²HgC¹³ (167.0°) от 180°, а также искажение плоского строения узла C¹ (атом N¹ выведен из данной плоскости на 10.3°) указывает на дополнительную координацию атома ртути с π-системой Cr-кольца (η²-типа). Арильные группы амидиниевого фрагмента в структуре **2а** занимают пропеллерную конформацию: торсионные углы равны C⁶N¹C⁷C⁸ 127.7°, N¹C⁶C⁹C¹⁰ 122.0°, C⁶N²C¹¹C¹² 123.0°.

Схема 2.



R = CO₂Me, Ar = 4-MeC₆H₄, Ar' = 4-NMe₂C₆H₄.

Схема 3.



R = CO₂Me, Ar = 4-MeC₆H₄.

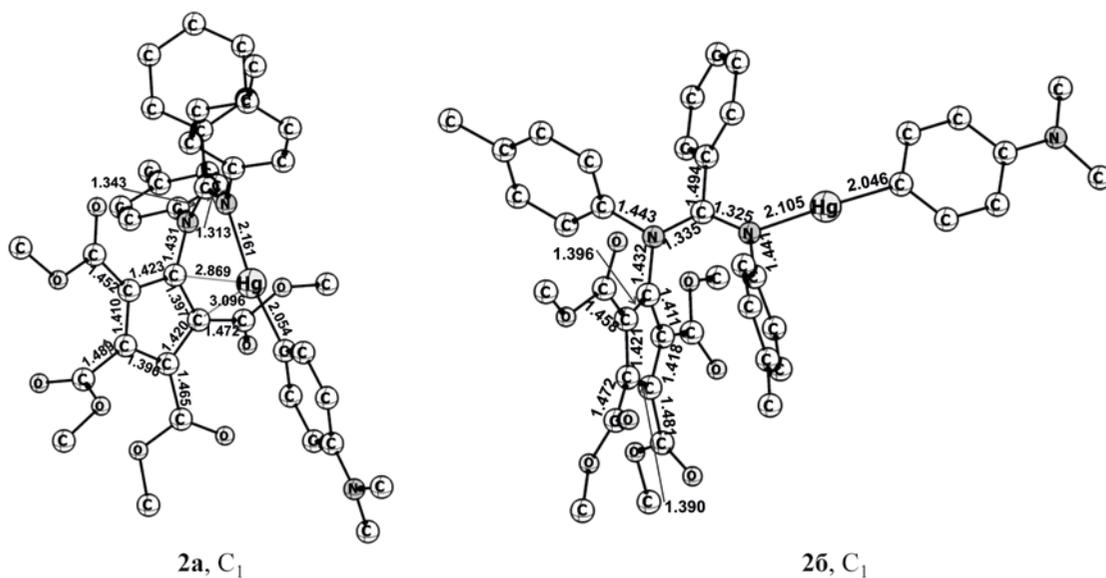


Рис. 4. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD геометрические параметры структур основных состояний 2а, б в газовой фазе.

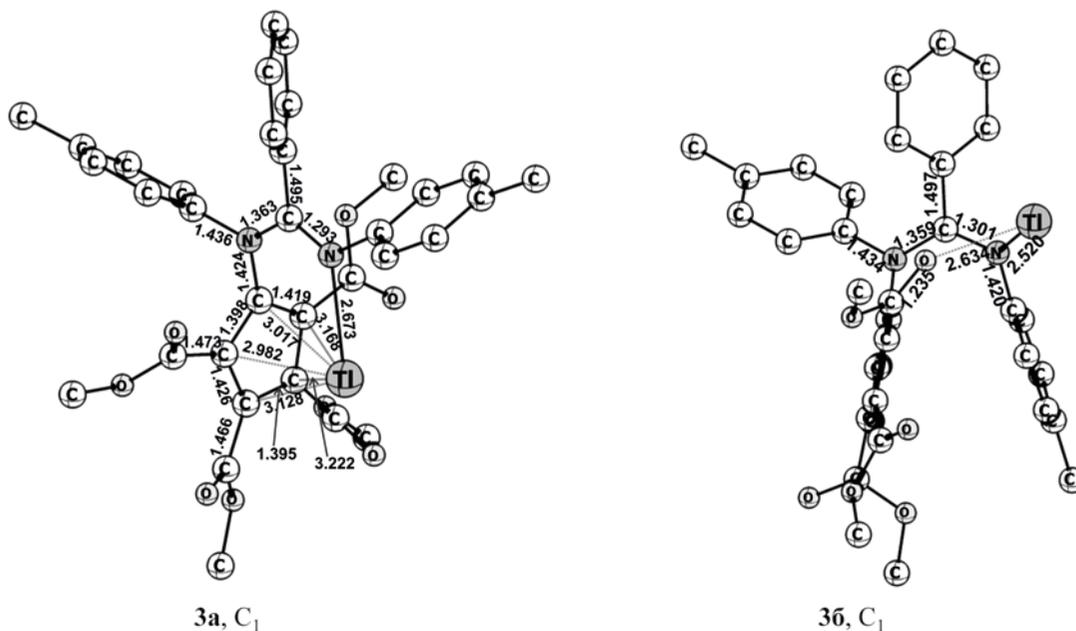


Рис. 5. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD геометрические параметры структур основных состояний 3а, б в газовой фазе.

Отличительной чертой структуры комплекса таллия **3а** является связь атома таллия с амидиниевым атомом азота N² (длина связи Tl–N² 2.673 Å) и короткие расстояния между атомом таллия и

углеродами цикlopentadiенового кольца (расстояния Tl···C¹ 3.017, Tl···C² 2.982, Tl···C³ 3.128, Tl···C⁴ 3.222, Tl···C⁵ 3.168, Tl···центр Cr-кольца 2.864 Å), указывающие на π-связывание η⁵-типа

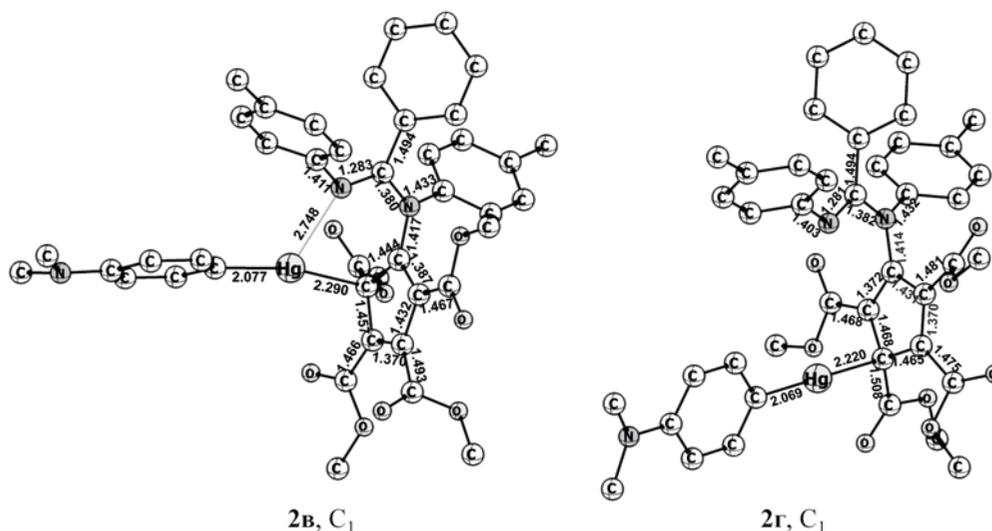


Рис. 6. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD геометрические параметры структур основных состояний **2в**, **г** в газовой фазе.

таллия с пятичленным кольцом (схема 3, рис. 5). При этом плоскость амидиниевого фрагмента развернута относительно плоскости Sr-кольца (торсионный угол $C^2C^1N^1C^6$ 104.3°). Арильные группы амидиниевого фрагмента в комплексе **3а** также имеют пропеллерную конформацию: торсионные углы равны $C^6N^1C^7C^8$ 118.7° , $N^1C^6C^9C^{10}$ 124.6° , $C^6N^2C^{11}C^{12}$ 120.5° . Рассчитанные геометрические параметры структуры **3а** очень близки данным РСА для подобной структуры с заместителем 2-Ме-6-ClC₆H₃ при углероде NCN триады [23].

В илидных изомерных структурах **2б**, **3б** атом металла также связан с терминальным атомом азота, но в этих случаях имеет место *Z,E*-конфигурация амидиниевого фрагмента с расположением фрагмента $C_5(CO_2Me)_4$ и металла по противоположные стороны триады NCN (схемы 2, 3, табл. 1, рис. 4, 5). В комплексе ртути **2б** атом ртути линейно связан с атомом N^2 и арильным атомом углерода (длины связей Hg– N^2 и Hg–C 2.105 и 2.046 Å, угол N^2HgC 177.5°). В таллиевом комплексе **3б** атом таллия координирован по азоту N^2 и по карбонильному кислороду ближайшей метоксикарбонильной группы, выведенной из плоскости кольца Sr (расстояния Tl– N^2 2.520, Tl–O 2.634 Å). Существенно меньшую устойчивость структур **2б**, **3б** на ΔE_{ZPE} = 10.0 и 9.6 ккал/моль соответственно по

сравнению с комплексами **2а**, **3а** можно объяснить дополнительной координацией атома металла с π -системой Sr-кольца в комплексах **2а**, **3а**.

Структуры **2в** и **2г**, в которых атом ртути связан σ -связью с sp^3 -гибридизованным атомом углерода Sr-кольца [длины связей Hg– C_{sp^3} 2.290 (**2в**) и 2.206 (**2г**) Å], а в комплексе **2в** дополнительно координирован терминальным атомом азота амидиниевого фрагмента (расстояние Hg \cdots N 2.748 Å), менее стабильны по сравнению с илидной структурой **2а** на ΔE_{ZPE} = 7.1 и 8.5 ккал/моль соответственно, но наиболее близки к ней по устойчивости по сравнению с остальными изомерами (схема 2, табл. 1, рис. 6). Фульвеновые структуры **2д**, **е**, в которых атом ртути связан с карбонильным кислородом метоксикарбонильной группы [длины связей Hg–O 2.168 (**2д**) и 2.176 (**2е**) Å] и дополнительно координирован карбонильным атомом кислорода соседнего заместителя [расстояния Hg \cdots O 2.479 (**2д**) и 2.519 (**2е**) Å], существенно менее устойчивы, чем комплекс **2а** на ΔE_{ZPE} = 15.0 и 12.9 ккал/моль соответственно (схема 2, табл. 1, рис. 7).

В таллиевом комплексе **3в** амидинильная группа отвернута так, что терминальный атом азота амидиниевого фрагмента и атом Tl находятся по разные стороны плоскости Sr-кольца, и атом Tl

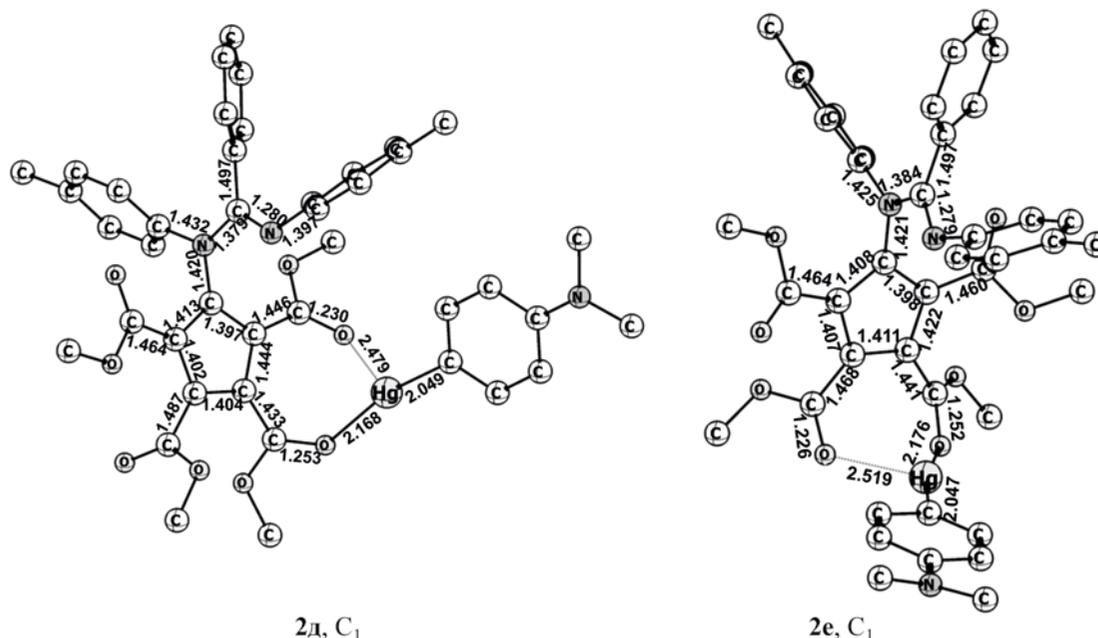


Рис. 7. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD геометрические параметры структур основных состояний 2д, е в газовой фазе.

координирует только с π -системой циклопентадиенового кольца (расстояние П1...центр Cr-кольца 2.739 Å), тогда как атом азота не служит координационным центром. Такой изомер **3в** значительно менее стабилен по сравнению с илидной структурой **3а** на $\Delta E_{ZPE} = 11.4$ ккал/моль (схема 3, табл. 1, рис. 8). Структуры талиевых комплексов **3г, д**, в которых атом таллия координирован по карбонильным кислородам соседних метоксикарбонильных групп [расстояния П1–O 2.779, 2.811 (**3г**) и 2.578, 2.580 (**3д**) Å] менее энергетически устойчивы по сравнению с илидной структурой **3а** на $\Delta E_{ZPE} = 4.1$ и 8.0 ккал/моль соответственно, но по сравнению с изомерами **3б, в** более близки к комплексу **3а** по устойчивости (схема 3, табл. 1, рис. 8).

В ранее описанных циклопентадиенильных производных ртути(II) (H_5C_5)₂Hg, (Me₅C₅)₂Hg, (*t*-Bu₃C₅H₂)₂Hg, [(4-*i*-Pr-C₆H₄)₅C₅]₂Hg, H₅C₅HgCl, Me₅C₅HgCl и Cl₅C₅HgR [R = Ph, C₆Me₅, 2,4,6-(CMe₃)₃C₆H₂] атом ртути связан σ -связью с sp^3 -гибридизованным атомом углерода Cr-кольца [27–29]. В отличие от ртутного комплекса **2а** такие соединения являются структурно нежесткими вследствие очень быстрых миграций остатка HgCr

или HgAr по периметру пятичленного кольца как в растворах, так и в твердом состоянии [30, 31]. Быстрые N,N'-миграции арилртутных групп также осуществляются в соответствующих производных амидинов [32].

В противоположность талиевому комплексу **3а** в родственном пентаметоксикарбонилциклопентадиениде таллия атом таллия является пятикоординированным: с двумя вицинальными карбонильными кислородами от одного аниона и тремя от других анионов [24]. В ранее полученных нами комплексах золота(I) и калия с амидинилтетраметоксикарбонилциклопентадиенильными лигандами атомы металла имеют типы связывания, подобные таковым в комплексах ртути **2а** и таллия **3а** [33–35].

Таким образом, квантово-химическими расчетами DFT CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) и CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD показано, что полидентатный амидинилтетраметоксикарбонилциклопентадиенильный лиганд и его комплексы с арилртутью и таллием(I) наиболее устойчивы в виде илидных изомеров, в которых атом водорода или металла связан с терминальным атомом азота

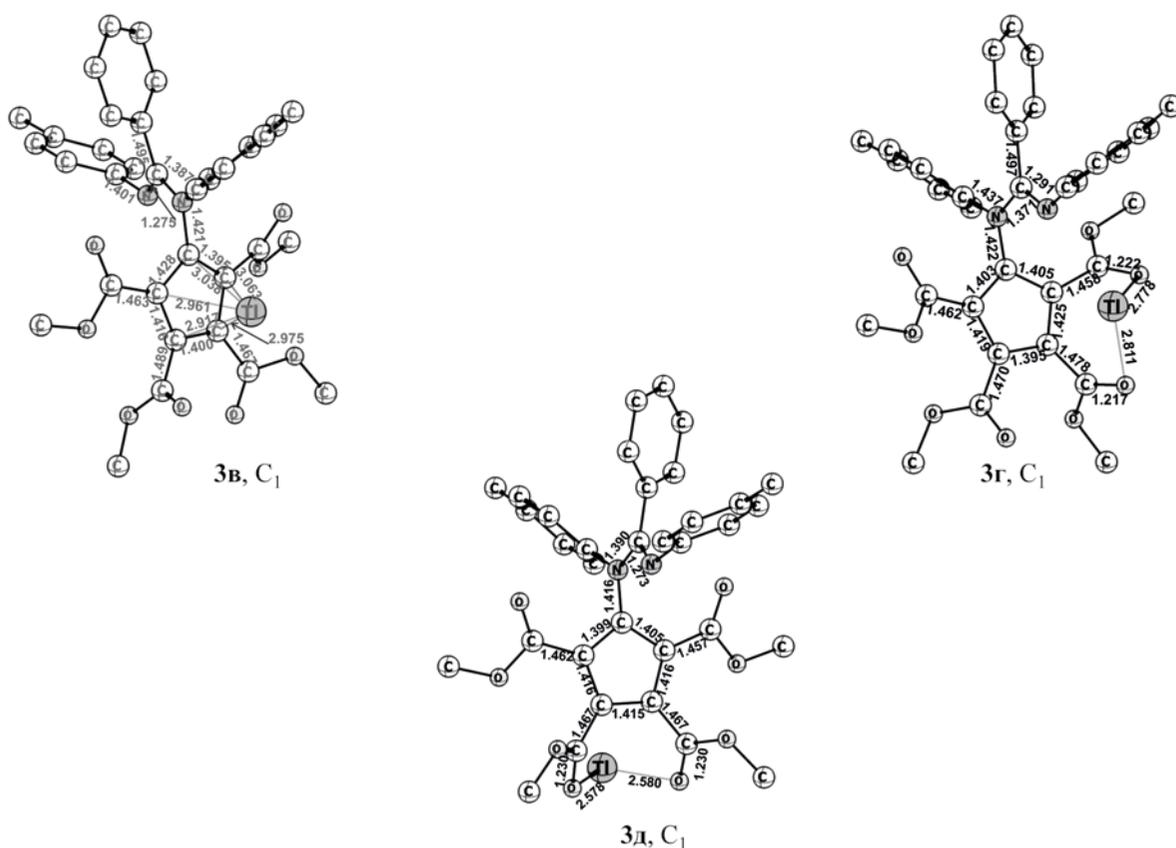


Рис. 8. Рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD геометрические параметры структур основных состояний **3в–д** в газовой фазе.

амидиниевого фрагмента и в случае металлокомплексов дополнительно координирован π -системой цикlopentadiенового кольца (координация η^2 -типа – для ртутного производного или η^5 -типа для таллиевого комплекса). Альтернативные изомеры, в которых атомы водорода или металла связаны с атомами углерода кольца цикlopentadiена или с карбонильными атомами кислорода метоксикарбонильных заместителей энергетически значительно менее устойчивы на $\Delta E_{ZPE} = 4.1$ – 15.1 ккал/моль, что согласуется с экспериментальными данными о существовании лиганда и его комплексов только в одной форме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты выполняли методами DFT [36] в газовой фазе с использованием функционала CAM-B3LYP, базиса 6-311++G(d,p)

для соединений **1а–ж** и комбинированного базиса (Gen) для соединений **2а–е** и **3а–д**: для атомов Hg и Tl – SDD с эффективным остовным псевдопотенциалом, для остальных атомов – валентно-расщепленного базиса 6-311++G(d,p) при помощи программного пакета Gaussian-09 [37]. Идентификацию всех стационарных точек осуществляли путем расчета матрицы Гессе. Заряды на атомах рассчитаны по схеме NBO.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Душенко Галина Анатольевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5455-8419>

Михайлов Игорь Евгеньевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1820-4012>

Миняев Руслан Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9563-736X>

Минкин Владимир Исаакович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6096-503X>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И. // ЖОрХ. 2021. Т. 57. Вып. 11. С. 1505; Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Minkin V.I. // Russ. J. Org. Chem. 2021. Vol. 57. N 11. P. 1757. doi 10.1134/S1070428021110014
2. Gheewala C.D., Collins B.E., Lambert T.H. // Science. 2016. Vol. 351. P. 961. doi 10.1126/science.aad0591
3. Gheewala C.D., Radtke M.A., Hui J., Hon A.B., Lambert T.H. // Org. Lett. 2017. Vol. 19. P. 4227. doi 10.1021/acs.orglett.7b01867
4. Gheewala C.D., Hirschi J.S., Lee W.-H., Paley D.W., Veticatt M.J., Lambert T.H. // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140. P. 3523. doi 10.1021/jacs.8b00260
5. Salikov R.F., Trainov K.P., Platonov D.N., Davydov D.A., Lee S., Gerasimov I.S., Medvedev M.G., Levina A.A., Belyu A.Yu., Tomilov Yu.V. // Dyes Pigments. 2019. Vol. 161. P. 500. doi 10.1016/j.dyepig.2018.09.040
6. Trainov K.P., Salikov R.F., Platonov D.N., Tomilov Yu.V. // Mendeleev Commun. 2020. Vol. 30. P. 647. doi 10.1016/j.mencom.2020.09.032
7. Jayanty S., Kumar D.B.K., Radhakrishnan T.P. // Synth. Met. 2000. Vol. 114. P. 37. doi 10.1016/S0379-6779(00)00204-6
8. Griffin P.J., Freyer J.L., Han N., Geller N., Yin X., Gheewala C.D., Lambert T.H., Campos L.M., Winey K.I. // Macromolecules. 2018. Vol. 51. P. 1681. doi 10.1021/acs.macromol.7b02546
9. Jayanty S., Radhakrishnan T.P. // J. Mater. Chem. 1999. Vol. 9. P. 1707. doi 10.1039/a901661i
10. Müller C., Vos D., Jutzi P. // J. Organomet. Chem. 2000. Vol. 600. P. 127. doi 10.1016/S0022-328X(00)00060-7
11. Moxey G.J., Ortu F., Sidley L.G., Strandberg H.N., Blake A.J., Lewis W., Kays D.L. // Dalton Trans. 2014. Vol. 43. P. 4838. doi 10.1039/c3dt53234h
12. Kalz K.F., Hausmann A., Dechert S., Meyer S., John M., Meyer F. // Chem. Eur. J. 2016. Vol. 22. P. 18190. doi 10.1002/chem.201603850
13. Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А. // Усп. хим. 2003. Т. 72. № 10. С. 978; Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Zschunke A. // Russ. Chem. Rev. 2003. Vol. 72. N 10. P. 867. doi 10.1070/RC2003v072n10ABEH000848
14. Morsalia A., Masoomi M.Y. // Coord. Chem. Rev. 2009. Vol. 253. P. 1882. doi 10.1016/j.ccr.2009.02.018
15. Wong W.-Y. // Coord. Chem. Rev. 2007. Vol. 251. P. 2400. doi 10.1016/j.ccr.2007.01.006
16. Beheshti A., Mousavifard E.S., Kubicki M., Grzeźkiewicz A., Rezatofighi S.E. // Inorg. Chim. Acta. 2021. Vol. 514. P. 120010. doi 10.1016/j.ica.2020.120010
17. Janiak C. // Coord. Chem. Rev. 1997. Vol. 163. P. 107. doi 10.1016/S0010-8545(97)00011-8
18. Blockhaus T., Sunkel K. // Z. anorg. allg. Chem. 2021. Vol. 647. P. 1849. doi 10.1002/zaac.202100244
19. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Kompan O.E., Zschunke A., Reck G., Schulz B., Mugge C., Minkin V.I. // Mendeleev Commun. 1997. Vol. 7. N 4. P. 127. doi 10.1070/MC1997v007n04ABEH000761
20. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Рецк Г., Шульц В., Зшунке А., Харабаев Н.Н., Минкин В.И. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 7. С. 1024; Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Reck G., Schulz B., Zschunke A., Kharabaev N.N., Minkin V.I. // Russ. J. Org. Chem. 2002. Vol. 38. N 7. P. 982. doi 10.1023/A:1020897411534
21. Mikhailov I.E., Kompan O.E., Dushenko G.A., Minkin V.I. // Mendeleev Commun. 1991. Vol. 1. N 4. P. 121. doi 10.1070/MC1991v001n04ABEH000074
22. Minkin V.I., Mikhailov I.E., Dushenko G.A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. N 17. P. 1181. doi 10.1039/C39880001181
23. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Рецк Г., Шульц В., Зшунке А., Минкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 5. С. 852; Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Reck G., Schulz B., Zschunke A., Minkin V.I. // Russ. Chem. Bull. 2001. Vol. 50. N 5. P. 890. doi 10.1023/A:1011323629390
24. Bruce M.I., White A.H. // Aust. J. Chem. 1990. Vol. 43. P. 949. doi 10.1071/CH9900949
25. Lei Y.X., Cerioni G., Rappoport Z. // J. Org. Chem. 2000. Vol. 65. P. 4028. doi 10.1021/jo000046a
26. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Миняев Р.М., Минкин В.И. // Докл. АН. 2017. Т. 476. С. 648; Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I. // Dokl. Chem. 2017. Vol. 476. P. 230. doi 10.1134/S0012500817100020
27. Schulte Y., Weinert H., Wolper C., Schulz S. // Organometallics. 2020. Vol. 39. P. 206. doi 10.1021/acs.organomet.9b00741
28. Sitzmann H., Wolmershäuser G. // Z. anorg. Allg. Chem. 1995. Vol. 621. P. 109. doi 10.1002/zaac.19956210120

29. *Razavi A., Rausch M.D., Alt H.G.* // *J. Organomet. Chem.* 1987. Vol. 329. P. 281. doi 10.1016/0022-328X(87)80061-X
30. *Wulfsberg G.P., Frye J.S., Buchanan A.C., Weiss A., Jui C.C.C., Davis D.A., Bass K., Todd R.W.* // *Organometallics*. 1987. Vol. 6. P. 2363. doi 10.1021/om00154a016
31. *Weiden N., Weiss A., Wulfsberg G., Ilsley W., Benner K., Wourster W.* // *Zeit. Naturforsch. (A)*. 1990. Vol. 45. P. 503. doi 10.1515/zna-1990-3-450
32. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Миняев Р.М., Минкин В.И. // Докл. АН. 2018. Т. 482. С. 292; *Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I.* // *Dokl. Chem.* 2018. Vol. 482. P. 189. doi: 10.1134/S0012500818090069.
33. *Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zschunke A., Reck G., Schulz B., Mugge C., Minkin V.I.* // *Mendeleev Commun.* 1999. Vol. 9. N 2. P. 67. doi 10.1070/mc1999v009n02abeh001064
34. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Миняев Р.М., Минкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71. № 9. С. 1847; *Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I.* // *Russ. Chem. Bull.* 2022. Vol. 71. N 9. P. 1847. doi 10.1007/s11172-022-3601-4
35. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И. // Докл. АН. 2007. Т. 412. С. 645; *Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Reck G., Schulz B., Zschunke A., Minkin V.I.* // *Dokl. Chem.* 2007. Vol. 412. P. 49. doi 10.1134/S0012500807020073
36. *Foresman J.B., Frisch E.*, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Pittsburg: Gaussian Inc., 1996. 302 p.
37. *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 O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09. Revision E.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc. 2013.

Quantum-Chemical Study of the Structure of Amidinyltetramethoxycarbonylcyclopentadiene and Its Hg(II) and Tl(I) Complexes

G. A. Dushenko^{a,*}, I. E. Mikhailov^a, O. I. Mikhailova^a, R. M. Minyaev^a, and V. I. Minkin^a

^a *Institute of Physical and Organic Chemistry of Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

*e-mail: gadushenko@sfsedu.ru

Received March 11, 2023; revised March 20, 2023; accepted March 21, 2023

DFT CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) and CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/SDD calculations showed that the polydentate amidinyltetramethoxycarbonylcyclopentadienyl ligand and its Hg(II) and Tl(I) complexes are the most stable in the form of ylide isomers, in which the hydrogen or metal atom is bonded to the terminal nitrogen atom of the amidinium fragment and in the case of metal complexes, it is additionally coordinated by the π -system of the cyclopentadiene ring. Alternative isomers in which hydrogen or metal atoms are bonded to carbon atoms of the cyclopentadiene ring or to carbonyl oxygen atoms of methoxycarbonyl substituents are energetically less stable at $\Delta E_{ZPE} = 4.1\text{--}15.1$ kcal/mol.

Keywords: amidinyltetramethoxycarbonylcyclopentadiene, polydentate ligands, Hg(II), Tl(I), DFT