

МЕТАЛЛОФИЛЬНЫ ЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ АТОМАМИ МЕТАЛЛОВ 11-ОЙ ГРУППЫ В ИХ КОМПЛЕКСАХ?

Демьянов П. И.

*Химический факультет Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова, кафедра органической химии*

Представление о металлофильности, то есть притягательных взаимодействиях между атомами переходных металлов (ПМ) в их молекулах, комплексах или кристаллах, является широко распространенным в химии. Наиболее известными являются представления об ауру-, аргенто- и купрофильности. Однако какие-либо данные об энергиях взаимодействия именно между атомами переходных металлов в их дву- или полиядерных комплексах никогда не были получены, и потому о наличии металлофильности судили только по косвенным признакам.

В настоящей работе впервые были теоретически рассчитаны энергии парных $M \cdots M$ взаимодействий и оценены энергии связывания (сцепления) соседних атомов M в модельных димерах гидридов и галогенидов металлов 11-ой группы, $(MX)_2$ ($M = Cu^I, Ag^I, Au^I$; $X = H, F, Cl$) и для сравнения для молекул M_2 . Геометрии всех частиц оптимизировались с использованием CCSD(T) уровня теории. Релятивистские гамильтониан Дугласа-Кролла-Гесса 4-го порядка (DKH4) и полноэлектронные базисы использовались для учета релятивистских эффектов (DKH4-CCSD(T) расчеты). IQA (Interacting Quantum Atom) анализ, основанный на DKH4-CCSD//DKH4-CCSD(T) электронных плотностях, применялся для оценки энергий $M \cdots M$ взаимодействий.

Впервые найдено, что решающее влияние на характер $M \cdots M$ взаимодействия оказывают заряды на атомах M , и существуют критические положительные заряды на них, после превышения которых $M \cdots M$ взаимодействие становится дестабилизирующим, то есть металлофильное взаимодействие исчезает. Проведен тщательный анализ влияния зарядов на атомах M на характер $M \cdots M$ взаимодействий в $(MX)_2$. Выявленные закономерности справедливы, очевидно, и для $(XMY)_n$ ($n \geq 2$, X и Y – монодентатные лиганды) комплексов металлов 11-ой группы и других ПМ. Проведенное исследование приводит к новому и более глубокому представлению о природе взаимодействий $PM \cdots PM$ и границах проявления металлофильности.

1. P. I. Dem'yanov, P. M. Polestshuk and V. V. Kostin, The Nature of Metal–Metal Interactions in Dimeric Hydrides and Halides of Group 11 Elements in the Light of High Level Relativistic Calculations, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3257–3261. DOI: 10.1002/chem.201605519.