

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЭНАНТИОМЕРОВ МЕТАЛЛОЦЕНОВ ДИКАРБОРАНИЛОВ© 2022 г. Г. В. Лукова^а, *, А. А. Милов^б^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, проспект Академика Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия^бЮжный научный центр Российской Академии наук, проспект Чехова, 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*E-mail: gloukova@mail.ru

Поступила в редакцию 29.07.2021 г.

После доработки 24.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

DOI: 10.31857/S0023119322010089

Металлоценовые комплексы подгруппы титана являются основными компонентами катализаторов многих органических реакций (как, например, полимеризации непредельных углеводородов [1]) и активации малых молекул, обладают самыми редкими и наименее изученными возбужденными состояниями с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ) [2–10], в том числе уникальными флуоресцентными ³ПЗЛМ [3–10].

В самое последнее время нами получен и систематически проанализирован [11] большой набор данных расчетов геометрии d^0 металлоценового комплекса на примере титаноцена дикарборанила $Ti(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ (Cp – циклопентадиенил) и продемонстрировано хорошее соответствие большинства рассчитанных структурных данных с имеющимися кристаллографическими [12].

В настоящей работе впервые смоделированы фотофизические и структурные характеристики энантиомеров d^0 -металлоценов на примере триады структурно сложных комплексов подгруппы титана с карборанильными σ -лигандами, имеющих $C(CH_3)_2$ мостики между лигандами π - и σ -типа: $M(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ ($M = Ti, Zr$ и Hf (рис. 1а)). На примере $Hf(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ впервые оценены изменения структуры и дипольный момент металлокомплекса при переходе из основного состояния в ¹ПЗЛМ. Обнаружено, что одностадийная энантиомеризация между противоположными энантиомерами $M(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ не осуществляется в термических условиях.

Кристаллографически описан только один из двух энантиомеров в случае каждого из комплексов $M(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ [12], при этом ошибочно указывалось, что их РСА характеристики соответствуют точечной группе симметрии

C_2 ; в действительности – C_1 . Существование зеркальных стереоизомеров для группы металлоцен дикарборанилов экспериментально не подтверждено. По данным наших DFT и HF расчетов (с использованием Gaussian 16 [13]), в случае изоструктурной триады парам энантиомеров $M(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ соответствуют достаточно глубокие локальные минимумы на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Кроме того, обнаружено, что конформационные переходы (малые структурные изменения с изменением точечной группы симметрии, например: $C_1 \leftrightarrow C_2$) в $M(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ протекают практически безбарьерно и приводят к значимым изменению электрического дипольного момента: $\Delta\mu = 0.1–0.2$ Дебай и сдвигам полос ПЗЛМ в спектрах возбуждения (поглощения) на несколько нанометров (рассчитано набором TDDFT методов с хорошим совпадением с экспериментом, пример моделирования на рис. 1б), что, в общем случае, объясняет природу уширения полос в электронных спектрах клиноэндвичевых комплексов. О подобной чувствительности положения и формы полос электронных спектров к очень слабым конформационным изменениям металлоокомплексных хромофоров в литературе ранее не сообщалось. Отметим, что особенностью этого класса молекул являются очень малые сольватохромные сдвиги полос ПЗЛМ в спектрах [9, 10].

На примере гафноцена $Hf(\eta^5:\eta^1-CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ впервые оценены (B3LYP/CEP-121G) изменения геометрии металлокомплекса при переходе из основного в ¹ПЗЛМ состояние. Обнаружено, что в гафноцене в состоянии S_1 по сравнению с S_0 на $\sim 7^\circ$ сужаются двугранный угол $Cr(\text{центроид})-Hf-Cr'(\text{центроид})$ и угол между σ -связями Hf –карборанил, сдвиги

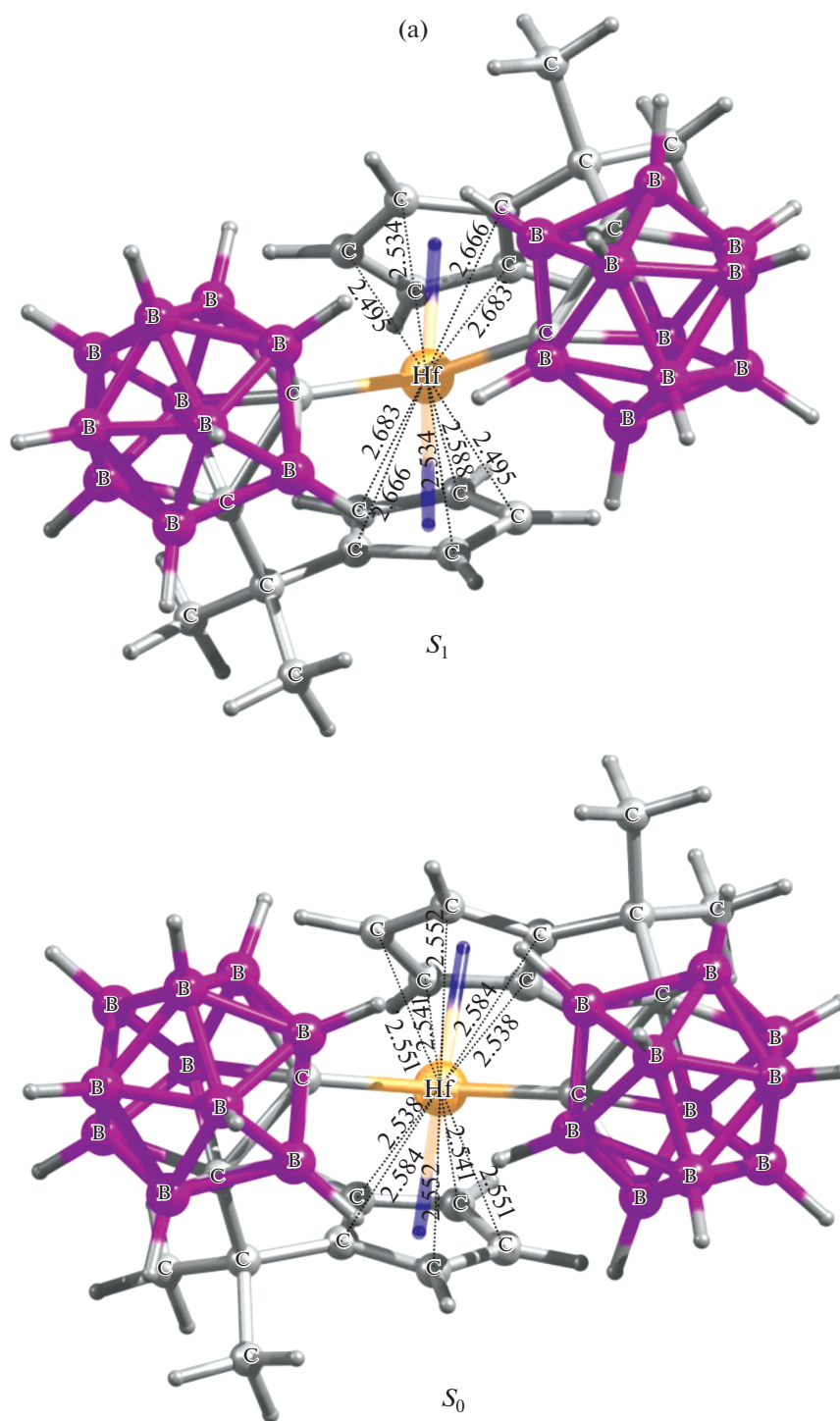


Рис. 1. Оптимизированная структура гафноцена (симметрия C_1) в S_0 и S_1 состояниях (B3LYP/CEP-121G) (а) и спектр его электронного возбуждения ПЗЛМ в газовой фазе (TDDFT/TPSSH/SDD) (б).

чевый остов становится еще более скошенным, расстояния Hf–Ср(центроид) удлиняются на $\sim 0.04 \text{ \AA}$, но длины σ -связей Hf–карборанил не меняются (рис. 1). В состоянии S_1 ослабляется координация устойчивых Ср-лигандов (“лигандов-зрителей” [1]), таким образом, π -связи активиру-

ются. Дипольный момент гафноцена в состоянии S_1 возрастает ($\Delta\mu > 0.5 \text{ Д}$), что подтверждает образование возбужденного состояния с переносом заряда.

Ранее на примере мостичного цирконоцена дихлорида [5–7] мы показали, что фотоизомери-

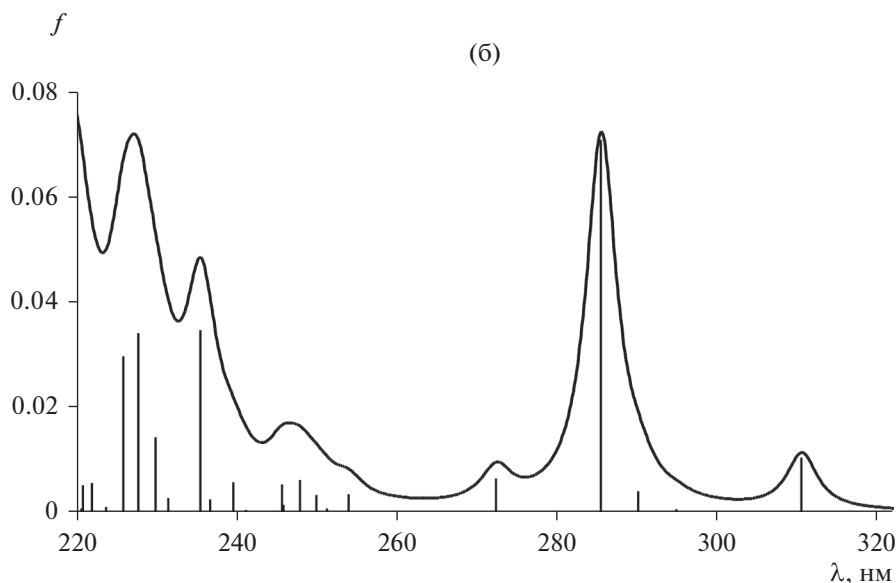


Рис. 1. Окончание.

зация *рац*-форма \rightleftharpoons *мезо*-форма d^0 -металлоцена осуществляется из короткоживущего состояния 1 ПЗЛМ (редкий случай установления мультиплетности фотохимически активного состояния) [6]. О реализации термически активированной энантиомеризации комплексов 4 группы, в общем случае d^0 -металлоценов – сообщений не было. Хотя лабильность обмена металл–лиганд часто вызывает энантиомеризацию, данные наших DFT-расчетов (B3LYP/CEP-121G, B3LYP/LANL2DZ, M06/LANL2DZ) не подтверждают возможность протекания одностадийной энантиомеризации между противоположными энантиомерами структурно жестких комплексов $M(\eta^5:\eta^1\text{-CrCMe}_2\text{C}_5\text{H}_9)_2$ в термических условиях. С целью сравнения мы изучили возможность энантиомеризации родственных мостичных d^0 -металлоценов дихлоридов $\text{EtCr}_2\text{MCl}_2$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$ и $\text{Et} = (\text{CH}_2)_2$), близких по структуре к цирконоцену дихлориду из [5–7], (использованы функционалы: TPSSH, PBE0, B3LYP, CAM-B3LYP и M06-2X – и базисы: LANL2DZ, CEP-121G, SDD и 6-31G* (для Ti); все оптимизированные структуры соответствовали стационарным точкам на ППЭ). Обнаружено, что тепловая энантиомеризация $\text{EtCr}_2\text{MCl}_2$ протекает с низким энергетическим барьером в газовой фазе: $E_a < 5$ ккал/моль. Примечательно, что энантиомеризация $\text{EtCr}_2\text{MCl}_2$ осуществляется в термических условиях не за счет разрыва металлоценового остова, а благодаря скручивающему движению этиленового мостика и одновременным маятниковым движениям двух π -лигандов Cr и двух σ -лигандов Cl относительно d^0 -металла.

Примечательно, что для перехода от точки минимума, соответствующей одному энантиомеру, к точке минимума, соответствующей другому энантиомеру, система должна преодолеть последовательно два несимметричных переходных состояния и связывающую их седловую точку второго порядка, как в [14].

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием 0089-2019-0003 (№ госрегистрации АААА-А19-119070790003-7), госзаданием ЮНЦ РАН 01201354239 и работами НОЦ по химии высоких энергий химического факультета МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Metallocene Complexes as Catalysts for Olefin Polymerization*, Ed. Alt H.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. № 1–2.
2. Loukova G.V. // “Organometallic Compounds: Preparation, Structure and Properties”. Chapter 4 / Ed.: H.F. Chin. N.Y.: Nova Sci. Pub. 2010. P. 159.
3. Loukova G.V., Smirnov V.A. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 329. № 5–6. P. 437.
4. Loukova G.V. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 353. № 3–4. P. 244.
5. Лукова Г.В., Смирнов В.А., Зенчук Е.В. // *Коорд. химия.* 2005. С. 319.
6. Лукова Г.В., Смирнов В.А., Зенчук Е.В. // *Доклады АН.* 2006. Т. 410. С. 495.
7. Loukova G.V., Huhn W., Vasiliev V.P., Smirnov V.A. // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 20. P. 4117.
8. Loukova G.V., Starodubova S.E., Smirnov V.A. // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 43. P. 10928.

9. Loukova G.V., Vasiliev V.P., Milov A.A., Smirnov V.A., Minkin V.I. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2016. V. 327. P. 6.
10. Loukova G.V., Milov A.A., Vasiliev V.P., Minkin V.I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 17822.
11. Лукова Г.В., Милов А.А., Васильев В.П., Минкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. С. 218.
12. Shin C.H., Han Y., Lee M.H., Do Y. // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. P. 1623 (и цитир. ссылки).
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // GAUSSIAN 16, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2016.
14. Миняев Р.М., Гетманский И.В., Квант В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 1700.