

О МОДЕЛИРОВАНИИ ОРБИТАЛЬНЫХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛОЦЕНОВ© 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, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия^бЮжный научный центр Российской Академии наук, проспект Чехова, 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*E-mail: gloukova@mail.ru

Поступила в редакцию 14.06.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принята к публикации 12.07.2022 г.

DOI: 10.31857/S0023119322060122

Металлоценовые комплексы подгруппы титана ($\eta^5\text{-RCp})_2\text{MX}_2$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf, Cp}$ – циклопентадиенил и его производные) являются перспективными полифункциональными прекурсорами в каталитических системах органических реакций [1], для фото- и электролюминофоров, фотосенсоров, фосфоресцентных и полифункциональных материалов нового поколения [2]. Это класс металлоорганических соединений, который обладает редчайшими и наименее изученными возбужденными состояниями с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ), в том числе уникальными фосфоресцентными ³ПЗЛМ [2–9].

Моделирование спектральных свойств координационных соединений, в особенности металлоорганических, является сложной, иногда невыполнимой задачей. Существуют большие проблемы моделирования полос переноса заряда (ПЗ) даже в случае более простых органических систем [10]: в теоретических спектрах появляются полосы ПЗ, не существующие в экспериментальных спектрах, ошибочно относятся переходы, некорректно оцениваются силы гармонических осцилляторов и энергии электронных переходов и т.д. Все эти проблемы встречаются в полной мере при моделировании спектров ПЗЛМ. В немногочисленных исследованиях ПЗЛМ обнаруживаются значительные ошибки в методах и методиках проведения расчетов, а также некорректная интерпретация и теоретических, и экспериментальных данных (в частности, в недавней работе [11]). Например, в рамках расчетов [12] использованы самые примитивные базисы, для которых в случае соединений переходных металлов надежность результатов использования вызывает большие сомнения, нет топологических характеристик структур, для которых моделировались спектры, и т.д. [12]. Недавно нами продемонстрирована [13, 14] возможность мо-

делирования спектров ПЗЛМ и геометрии структурно сложных d^0 -металлоценов на примере комплексов с карборанильными σ -лигандами $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$: $\text{M}(\eta^5 : \eta^1\text{-CpCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr}$ и Hf).

В настоящей работе на основе систематического анализа (применены популярные методы теории функционала плотности (DFT), Хартри–Фока и TDDFT различного уровня с использованием программных комплексов GAUSSIAN 09 [15] и GAUSSIAN 16 [16]) определены базовые принципы верификации результатов квантово-химических расчетов электронно-структурных, орбитальных и спектральных (ПЗЛМ) характеристик сложных d^0 -металлокомплексов. Все обсуждаемые результаты получены для структур, соответствующих минимумам на соответствующих поверхностях потенциальной энергии. Показано, что в случае принципиальной серии: Cr_2MCl_2 , Cr_2MMe_2 и $\text{M}(\eta^5 : \eta^1\text{-CpCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) – первые электронные переходы связаны с переносом заряда с лиганда на металл.

DFT-методами систематически оценены зарядовые характеристики представительных d^0 -металлоценов ($\eta^5\text{-RCp})_2\text{MX}_2$ с варьируемыми σ -лигандами X в ряду: дихлориды, диметилы и дикарборанилы. В табл. 1 продемонстрирована тенденция изменения зарядовых характеристик (по Малликену) на примере данных расчетов с использованием популярного гибридного функционала B3LYP и высокого базисного набора QZVP. Интересно, что расчеты с использованием этого же функционала и псевдопотенциального базиса CEP-121G в случае дикарборанилов предоставляют некорректные данные о распределении электронной плотности: на металле оказывается отрицательный, а на Cr-лигандах – положительный заряды. По данным наших расчетов разного

Таблица 1. Зарядовые характеристики d^0 -металлоценов (Ti, Zr, Hf): дихлоридов Cr_2MCl_2 , диметиллов Cr_2MMe_2 и дикарборанилов $\text{M}(\eta^5 : \eta^1\text{-CpCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$ (B3LYP/QZVP)

M	Cr_2MCl_2			Cr_2MMe_2			$\text{M}(\eta^5 : \eta^1\text{-CpCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$			
	$q(\text{M})$	$q(\text{Cp})$	$q(\text{Cl})$	$q(\text{M})$	$q(\text{Cp})$	$q(\text{Me})$	$q(\text{M})$	$q(\text{Cp})$	$q(\text{Carb})$	$q(>\text{CMe}_2)$
Ti	+1.743	-0.327	-0.545	+2.037	-0.511	-0.448	+1.921	-0.749	+0.021	-0.194
Zr	+1.635	-0.327	-0.490	+1.751	-0.515	-0.360	+1.718	-0.731	+0.192	-0.322
Hf	+1.899	-0.369	-0.516	+2.134	-0.669	-0.398	+1.988	-0.948	+0.148	-0.196

Carb – карборанил $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. $>\text{CMe}_2$ – мостик между лигандами: Cr и $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. В ряде случаев суммарный заряд молекул отличается от нуля, что связано с округлением малликеновских зарядов на соответствующих молекулярных фрагментах.

Таблица 2. Граничные молекулярные орбитали d^0 -металлоценов: дикарборанилов $\text{M}(\eta^5 : \eta^1\text{-CpCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$ и дихлоридов Cr_2MCl_2 (метод B3LYP/QZVP)

Дикарборанил	ВЗМО	НСМО	Дихлорид	ВЗМО	НСМО
Hf	0.12	0.68	Hf	0.05	0.62
Cr_2	0.70	0.18	Cr_2	0.75	0.24
Carb_2	0.04	0.08	Cl_2	0.20	0.14
Zr	0.10	0.62	Zr	0.05	0.65
Cr_2	0.66	0.18	Cr_2	0.73	0.21
Carb_2	0.06	0.02	Cl_2	0.22	0.14
Ti	0.16	0.72	Ti	0.08	0.75
Cr_2	0.62	0.10	Cr_2	0.60	0.13
Carb_2	0.02	0.08	Cl_2	0.32	0.12

Расчеты для дикарборанилов и Cr_2TiCl_2 при использовании GAUSSIAN 09 [15], Cr_2MCl_2 (Zr, Hf) – GAUSSIAN 16 [16]. Carb – карборанил. В случае дикарборанилов сумма вкладов атомных орбиталей (АО) в граничные МО < 100% вследствие учета АО с вкладом $\geq 1\%$ (АО с близким к нулю вкладами в суммировании не участвуют).

уровня теории с верификацией имеющимися электрохимическими данными (в т.ч. [2, 3, 5]), заряд на d^0 -ионе металла в комплексах $(\eta^5\text{-RCp})_2\text{MX}_2$ оценен в диапазоне от +1.5 до +2.5, металл хорошо передает электронные взаимодействия лигандов.

Локализация граничных орбиталей (ВЗМО и НСМО) и близких к ним МО является острым дискуссионным вопросом в случае d^0 -металлокомплексов. Данные наших расчетов широким набором методов DFT и Хартри–Фока свидетельствуют о том, что в случае d^0 -металлоценов дихлоридов и дикарборанилов ВЗМО локализована на лигандах Cr-типа (на 60–70%), а НСМО – преимущественно на металле (на 60–80%). Между тем, высокий метод расчета B3LYP/QZVP с использованием GAUSSIAN 09 в случае простейшего цирконоцена дихлорида Cr_2ZrCl_2 дает неожиданно некорректный результат: 30% локализации НСМО на Zr, при этом в случае родственных d^0 -металлоценов дихлоридов (см. также [2, 8]) и дикарборанилов результаты расчетов (табл. 2) этим же программным комплексом оказываются точными и хорошо согласующимися с экспери-

ментальными данными (РСА, фотофизические и электрохимические данные [2–5] и т.д.). Подобные ошибки нередки в современной литературе. В табл. 2 для Cr_2ZrCl_2 даны результаты расчетов этим же методом с использованием GAUSSIAN 16 [16]: 65% локализации НСМО на Zr, и эти данные находятся в хорошем соответствии с подавляющим большинством наших расчетных и экспериментальных данных, а также общей логикой [2, 5, 8, 9]. Данные табл. 2 отражают тенденцию локализации граничных орбиталей в комплексах в ряду Ti → Zr → Hf.

По данным наших систематических расчетов большим набором популярных TDDFT методов (функционалы: CAM-B3LYP, B3LYP, M06, M06-2X, M11, PBE0, TPSSH и т.д., базисные наборы: QZVP, aug-cc-pVTZ, 6-311++G**, TZVP, 6-311G**, 6-31G**, DGDZVP, CEP-121G, SDD, 3-21G и LANL2DZ), выбор метода моделирования электронных спектров d^0 -металлоценов зависит от природы металла, при этом нет оптимальных методов расчета. В целевой триаде переходных металлов комплексы титана имеют максимальный выбор методов расчета. Для каждого соединения необходимо проводить исследо-

вания набором методов, поскольку даже высокие методы могут давать некорректные результаты и требуют обязательной верификации фотофизическими данными и другими расчетами. Использование более поздней программной версии – GAUSSIAN 16 – приводит к хорошему совпадению с экспериментом. В случае d^0 -металлоценов целевой серии расчеты TDDFT/ВЗLYP/QZVP показали хорошее совпадение с фотофизическими данными. По данным наших систематических расчетов широким набором методов, во всех изученных случаях первые электронные переходы связаны с переносом заряда с лиганда на металл.

Таким образом, современные DFT и TDDFT расчеты высокого уровня теории позволяют получать достоверные данные об электронно-структурных и орбитальных характеристиках сложных d^0 -металлоорганических комплексов и переходах ПЗЛМ, тем не менее, необходима их строгая верификация в рядах сходных соединений с привлечением других расчетов и максимального числа экспериментальных данных (РСА, редокс-потенциалы и электрохимические процессы, спектры поглощения и люминесценции и т.д.).

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. // “Springer Handbook of Inorganic Photochemistry”. Chapter 19 / Eds.: D. Bahnemann, A. O. T. Patrocínio. Springer Handbooks. 2022. P. 465.
3. Loukova G.V. // “Organometallic Compounds: Preparation, Structure and Properties”. Chapter 4 / Ed.: H.F. Chin. N. Y.: Nova Sci. Pub. 2010. P. 159.
4. Loukova G.V., Smirnov V.A. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 329. № 5–6. P. 437.
5. Loukova G.V. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 353. № 3–4. P. 244.
6. Loukova G.V., Huhn W., Vasiliev V.P., Smirnov V.A. // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 20. P. 4117.
7. Loukova G.V., Starodubova S.E., Smirnov V.A. // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 43. P. 10928.
8. 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.
9. Loukova G.V., Milov A.A., Vasiliev V.P., Minkin V.I. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 17822.
10. Dreuw A., Head-Gordon M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 4007.
11. Dunlop D., Večeřa M., Gyepes R. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 10. P. 7315.
12. Wang X., Chen L., Endou A., Kubo M., Miyamoto A. // *J. Organomet. Chem.* 2003. V. 678. P. 156.
13. Лукова Г.В., Милов А.А., Васильев В.П., Минкин В.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. С. 218.
14. Лукова Г.В., Милов А.А. // *Химия высоких энергий.* 2022. Т. 56. С. 81.
15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // GAUSSIAN 09, Revision D.01; Gaussian Inc., Wallingford CT, 2013.
16. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // GAUSSIAN 16, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2016.