Тема работы:

Теоретический анализ электронной структуры и электрохимических свойства новых комплексов олова (IV) с ферроценил-замещёнными основаниями Шиффа

Состав коллектива:

- Грицан Нина Павловна, д.х.н., профессор, зав. лаб. КХКМ ИХКГ СО РАН
- Горбунов Дмитрий Евгеньевич, к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры ХБФ ФФ НГУ, н.с. лаб. КХКМ ИХКГ СО РАН

Постановка задачи

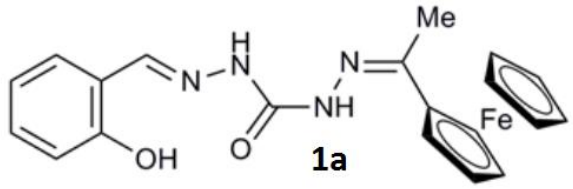
Расчеты электронной структуры и электрохимических свойств новых комплексов диэтилолова с ферроценил-замещёнными основаниями Шиффа

Современное состояние проблемы

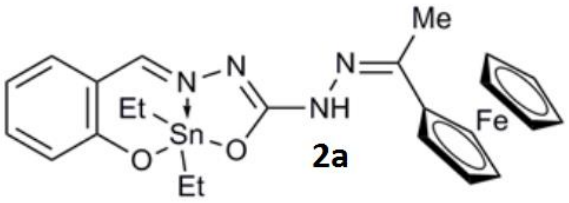
Как ферроцен, так и основания Шиффа (вторичные кетимины, в имино-положении которых стоит арильных или алкильный заместитель) представляют собой важные устойчивые редокс-активные группы, имеющие широкий спектр применений, как в прикладной, так и в фундаментальной химии. Однако, несмотря на значительный интерес к данному классу соединений, электрохимические их свойства в литературе систематически не исследованы, что и послужило поводом к данной работе.
Квантовохимические расчёты представляют собой мощный и практически незаменимый инструмент для описания электрохимических процессов, позволяющий моделировать независимо процессы, неразличимые в эксперименте и относить соответствующие пики циклической вольтамперограммы к конкретным электрохимическим процессам.

Описание работы

В рамках настоящей работы был исследован комплекс **2a** диэтилолова с ферроценил-замещёнными основаниями Шиффа **1a**, недавно синтезированными в группе профессора Е.В. Третьякова (ИОХ РАН).



1a



2a

В задачи работы входило установление равновесных геометрий и термодинамических параметров исследуемых соединений в различных растворителях, отнесение полос электронных спектров поглощения (ЭСП) в ультрафиолетовой и видимой областях, определение электрохимических потенциалов окисления и восстановления комплекса **2a** и соответствующего основания **1a**.
Расчёты производились в программе Orca (версии 6.0.1).

Результаты

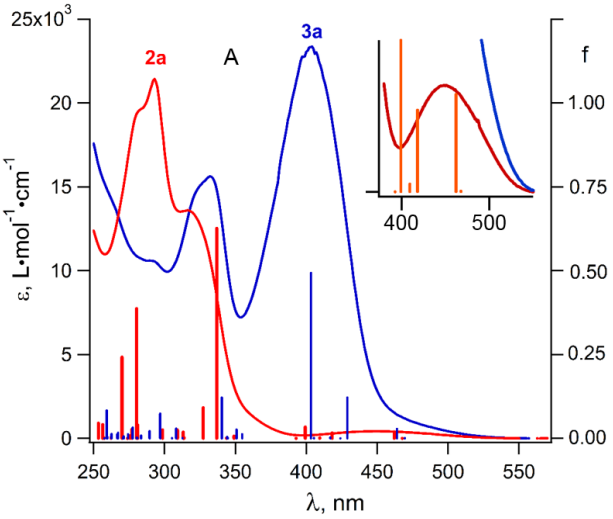
Поскольку как основание Шиффа **1a**, так и комплекс **2a** содержат множество свободно вращающихся групп, для получения их равновесных геометрий в растворе был произведён конформерный поиск с помощью процедуры Global Optimizer Algorithm (GOAT), реализованной в пакете Orca, с применением приближенного полуэмпирического метода GFN2-xTB. Полученные локальные минимумы на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) метода GFN2-xTB были использованы как стартовые точки для дальнейшей оптимизации методами B97D3/def2-TZVP и PBE0-D3/def2-TZVP с применением неявной модели растворителя CPCM для двух растворителей – дихлорметана (DCM) и диметилформамида (DMF). Для **1a** было обнаружено четыре низколежащих конформера с разницей энергии Гиббса в пределах 5 ккал/моль, среди них был выбран наиболее выгодный. Для **2a** также были локализованы четыре потенциальных конформера, различающихся в пределах 2 ккал/моль.

Комплексы **2a** в кристаллической фазе образуют димеры $\mathbf{(2a)_2}$, термодинамика образования которых в растворе определяет ход протекания электрохимического окисления **2a**. Поэтому следующей частью работы было определение энергии Гиббса реакции димеризации

$$2\,\mathbf{2a} \rightleftharpoons \mathbf{(2a)_2}$$

Расчётная (методом UPBE0-D3/def2-TZVP + CPCM) энергия Гиббса димеризации **2a** составила -3.7 ккал/моль в полярном растворителе DMF и -3.1 ккал/моль в неполярном растворителе DCM, что подтверждает гипотезу об образовании димеров в растворе. При этом расчётная энтальпия реакции димеризации составляет -19.7 и -21.3 ккал/моль в DMF и DCM соответственно.

Поскольку образование комплекса **2a** из основания Шиффа **1a** сопровождается значимым изменением ЭСП, мы также рассчитали ЭСП **1a**, **2a** и $\mathbf{(2a)_2}$ методом TD-TPSSh/def2-TZVP +CPCM с целью отнесения экспериментально наблюдаемых полос поглощения (рис. 2) Оказалось, что наиболее длинноволновые переходы в обоих соединениях 1a и 2a близки по энергетике и интенсивности, что объясняется тем, что они в основном обусловлены d-d переходами внутри ферроценового фрагмента. Следующие же наиболее интенсивные переходы ($S_0 \rightarrow S_5$ для **1a** и $S_0 \rightarrow S_{3,7,12}$ для **2a**) представляют собой перенос заряда с металла на лиганд, комбинированный с ππ*-переносом внутри основания Шиффа. Для димера $(2a)_2$ расчётный ЭСП практически совпадает с таковым для мономера, с поправкой на удвоение числа переходов.



Далее мы перешли к непосредственно описанию электрохимических процессов восстановления и окисления **1a** и **2a** методами квантовой химии (UPBE0-D3/def2-TZVP). Как видно из таблицы, первый и второй потенциалы окисления довольно близки друг к другу, при этом для **1a** первый электрон при окислении уходит с ферроценового фрагмента, после чего дальнейшее окисление забирает второй электрон с основания Шиффа, в то время как для комплекса **2a** при сравнимой энергетике процесс идёт в обратном порядке.

Таблица 1. Малликеновские спиновые плотности катионов и дикатионов в DCM.

	Заряд	ΔG, kcal/mol (eV)	ρ(Fe)	ρ(N_4)	ρ(N_5)	ρ(N_7)	ρ(N_9)	ρ(O)	$\sum$ ρ(N)	$\sum$ ρ(Ph
1a	neutral	0.00	–	–	–	–	–			
	cation	109.07 (4.73)	**1,31**	0.000	0.000	0.002	0.000			
	dication	250.89 (10.88)	1.28	**0.182**	**0.188**	**0.051**	**–0.015**	**0.115**	**0.406**	**0.601**
2a	cat.	109.1 (4.73) $\langle\hat{\tilde{S}}^2\rangle$ = 0.774	0.025	-0.006	**0.039**	**0.176**	**0.413**	**0.045**	**0.667**	**0.29**
	dicat.	250.9 (10.88) $\langle\hat{\tilde{S}}^2\rangle$ = 2.067	**1.329**	-0.008	-0.004	0.129	0.395	0.086	**0.606**	**0.343**

Эти данные хорошо согласуются с экспериментальными данными по окислению **1a** и **2a.** Первый пик ЦВА для **1a** полностью обратим, что характерно для окисления ферроценового фрагмента, в то время как второй практически необратим, как это типично для фенолятных фрагментов.

Для **2a**, однако, порядок пиков инвертируется и первый электрон также уходит с основания Шиффа, в то время как для димера **(2a)$_2$** два первых электрона уходят с ферроценовых фрагментов. При этом в эксперименте первый пик окисления оказывается частично необратимым, что означает, что в ходе электрохимического окисления мономер **2a**, находящийся в равновесии с **(2a)$_2$**, окисляется первым, а образующийся при этом катион-радикал в итоге димеризуется. Таким образом, квантовохимический расчёт позволил расшифровать детали довольно сложного электрохимического процесса.

Эффект от использования кластера ИВЦ НГУ

Кластер был непосредственно использован для квантовохимических расчётов, которые регулярно требуют тысячи процессорных часов и десятки гигабайт оперативной памяти, что не позволяет проводить их без использования кластера.

Источники финансирования

Грант РНФ 22-13-00077-П

Опубликованные по итогам работы статьи

По результатам работы подготовлена и готовится к публикации статья в New Journal of Chemistry.

1. Proshutinskaya, V.; Krylova, I.; Shangin, P.; Balycheva, V.; Minyaev, M.; Gorbunov, D.; Gritsan, N.; Nikolaevskaya, E.; Egorov, M.; Tretyakov, E.; Syroeshkin, M. “Ferrocene-containing Schiff bases and their Sn(IV) complexes with two non-conjugated redox-active fragments: dependence of spectroscopic and redox properties on complexation and solvent” *New Journal of Chemistry, **TBA***