

УДК 544.522.12; 544.522.123; 544.142.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ Zr И Hf С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ МЕТОДОМ ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

© 2013 г. *Г.В. Лукова,¹ В.П. Васильев,¹ В.А. Смирнов,¹ А.В. Гушчин²*¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка²Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

gushchin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 09.01.2013

Исследовано влияние растворителя на процессы комплексообразования между металлоорганическими π -комплексами Zr и Hf и циклопентадиеном методом триплет-триплетного переноса энергии в стеклообразных органических растворителях при 77 К. Обнаружено, что радиус сферы безызлучательного переноса энергии зависит от сольватации металлокомплексов изученной серии.

Ключевые слова: триплетный перенос энергии, перенос заряда с лиганда на металл, фосфоресценция, обменно-резонансный перенос энергии, металлоорганические π -комплексы циркония и гафния, циклопентадиен.

Введение

Большинство химических взаимодействий происходит в растворах, поэтому одной из наиболее важных проблем является исследование зависимости реакционной способности молекул от свойств среды, роли растворителя и его взаимодействий с растворенным веществом. При этом межмолекулярные взаимодействия включают два основных компонента: неспецифические (ван-дер-ваальсовы взаимодействия, действующие между молекулами во всех без исключения случаях, и электростатические) и специфические (парные взаимодействия химической природы, определяемые индивидуальными особенностями взаимодействующих молекул) [1, 2].

Обменно-резонансный перенос энергии [3–5] – это процесс обмена как спином, так и энергией между парой молекул или молекулярных фрагментов (D и A). При обменно-резонансных взаимодействиях вероятность безызлучательного переноса энергии экспоненциально снижается с увеличением расстояния между молекулами, поскольку электронная плотность в молекуле, начиная с некоторой точки, экспоненциально уменьшается с расстоянием [3–7]:

$$k_{ex} \sim \frac{2\pi}{\hbar} \cdot e^{-\frac{2R}{L}} \int I_D^N(v) \cdot \varepsilon_A^N(v) dv.$$

Бимолекулярный триплетный перенос энергии по обменно-резонансному механизму эффективен при условии $E_{D^*(T)} > E_{A^*(T)}$ и может быть схематически представлен следующим образом (схема 1):

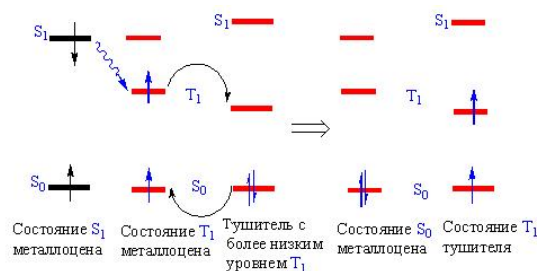


Схема 1. Фотовозбуждение и перенос электронной энергии от d^0 металлоценов Cr_2MCl_2 , где $M = \text{Hf}$ (1) и Zr (2), на акцептор с низколежащим T_1 -уровнем по обменно-резонансному механизму

При этом влияние растворителя на скорость (эффективность) безызлучательного обменно-резонансного переноса энергии в растворах никак не учитывалось ни в экспериментальных, ни в теоретических работах.

Металлоценовые комплексы приобрели особое значение в получении полиэтилена и полипропилена, активации малых инертных молекул (N_2 , CO , CO_2 и т.д.) [8–11]. Ранее мы показали [12–14], что безызлучательный триплет-триплетный перенос энергии от металлоценов Cr_2MCl_2 ($M = \text{Zr}$, Hf) к субстратам каталитических систем (α -олефинам) в стеклообразных растворах неспецифического растворителя метилциклогексана (МЦГ) может быть описан уравнением Перрена [5] для обменно-резонансных взаимодействий:

$$\Phi_0/\Phi = \exp(N \cdot V \cdot [A]),$$

где Φ_0 и Φ – квантовый выход люминесценции в отсутствие и в присутствии тушителя в твердом растворе, V – объем сферы тушения радиус-

са R (в см), $N = 6.02 \cdot 10^{20}$, A – концентрация тушителя. При этом характеристической величиной эффективности обменно-резонансного переноса энергии является критический радиус сферы обменно-резонансного переноса энергии (R_0). Поэтому в настоящей работе впервые исследовано влияние растворителя на эффективность обменно-резонансного переноса энергии на примере систем фосфоресцирующих d^0 металлоценовых комплексов (Zr, Hf) с нефосфоресцирующим непредельным углеводородом (циклопентадиеном), обладающим низколежащим триплетным уровнем [15], растворенных в серии стеклюющихся апротонных органических растворителей.

Экспериментальная часть

Все измерения и операции по подготовке образцов высокочувствительных металлоценовых комплексов проводились в строго анаэробных и безводных условиях в атмосфере аргона высокой чистоты (Ar, 99.999%) в откаченной и отожженной стеклянной посуде на линии высокого вакуума с использованием стандартной техники Шленка [12–14]. Все растворители подвергали специальной многократной очистке от следовых количеств примесей, кислорода и влаги по известным методикам. Растворители хранились в среде инертного газа над осушителем, например сплавом Na–K или молекулярными ситами, с которого сморазживались непосредственно перед использованием. Циклопентадиен (CpH) получали из соответствующего димера дициклопентадиена («Acros Organics», 97%) перегонкой в среде Ar (фракция с $T_{кип} = 40–41^\circ\text{C}$) непосредственно перед использованием, дополнительно очищали, тщательно сушили и перемораживали. Чистоту растворителей и циклопентадиена контролировали путем записи спектров поглощения и люминесценции при разных длинах волн возбуждения УФ-светом (в случае метилциклогексана и метилтетрагидрофурана $\lambda_{возб} \geq 250$ нм, а в случае ароматических углеводородов и циклопентадиена $\lambda_{возб} \geq 290$ нм) при комнатной температуре и 77 К. Комплексы **1**, **2** предварительно очищали либо перекристаллизацией из маточного раствора, либо их вакуумной сублимацией при умеренных температурах. Содержание комплексов в растворах образцов не превышало $10^{-5}–10^{-4}$ моль·л⁻¹ во избежание концентрационных эффектов.

Низкотемпературные спектры были получены с использованием кварцевого оптического сосуда Дьюара специальной конструкции, исключающей конденсацию влаги. Перенос энер-

гии между молекулами и кооперативные эффекты исследовали в стеклообразных, оптически прозрачных растворах при 77 К. Люминесценцию в стеклообразных растворах металлоценов возбуждали волнами длинами $\lambda_{exc} = 300$ нм (Cp_2HfCl_2), $\lambda_{exc} = 330$ нм (Cp_2ZrCl_2).

Результаты и их обсуждение

Основная геометрия молекул металлоценового типа и характер связи иона металла с π-лигандами определяются, главным образом, стерическими требованиями, налагаемыми объемными конденсированными ароматическими лигандами, мостиковой группой и заместителями в них. При этом конформационная подвижность металлоценов заметно снижается при введении в ароматический лиганд заместителей и мостиковой группы, особенно сильно – с введением нескольких функциональностей. В данной работе нами исследованы системы с более конформационно подвижными немостичными металлоценами Cp_2MCl_2 , где M = Hf (**1**) и Zr (**2**) (схема 2):

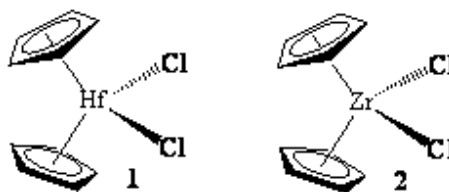


Схема 2. Структуры изученных немостичных d^0 металлоценов 4B группы **1** и **2**

Спектры поглощения и люминесценции растворов исследуемых родственных комплексов **1** и **2** (рис. 1) не претерпевают принципиальных изменений при варьировании природы металла, главным образом наблюдаются энергетические сдвиги спектров и изменяются коэффициенты экстинкции первых полос поглощения ПЗЛМ. Вид спектров, а также интенсивность поглощения и люминесценции не зависят от концентрации комплексов в растворе (по крайней мере, в рабочем интервале концентраций $3 \cdot 10^{-4}–3 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹).

Возбуждение УФ-светом металлоценов **1** и **2** либо в первую, либо во вторую полосы поглощения ПЗЛМ (рис. 1) приводит к образованию одних и тех же долгоживущих излучательных состояний ПЗЛМ [$\pi(L^-) \rightarrow d(M)$]*; затухание люминесценции **1** и **2** в стеклообразных растворах описывается моноэкспоненциальной зависимостью. При низкой температуре в растворах **1** и **2** наблюдаются большие времена жизни состояний ПЗЛМ (при 77 К: $\tau = 300$ и 2000 мкс соответственно) и максимальные квантовые выходы люминесценции ($\Phi_{LUM} = 1.0$ при 77 К).

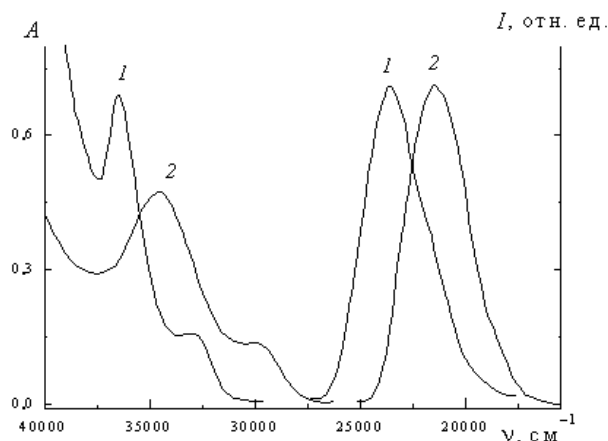


Рис. 1. Спектры поглощения (*A*) при 293 К и люминесценции (*I*) при 77 К растворов металлоценов **1** и **2** в 2-метилтетрагидрофуране

Таблица 1
Энергии 0-0 перехода, определенные по спектрам люминесценции металлоценов **1** и **2** в стеклюющихся растворителях при 77 К

Металлоценовый комплекс	Растворитель	E_{0-0} , см^{-1} (77 К)
Cr_2HfCl_2	Метилциклогексан	26350
	Толуол	26500
	2-Метилтетрагидрофуран	26350
Cr_2ZrCl_2	Метилциклогексан	24500
	Толуол	24500
	2-Метилтетрагидрофуран	24100

Спектры люминесценции **1** и **2** (рис. 1) во всех изученных средах при низких температурах достаточно широкие; колебательная структура практически не разрешена, что характерно для излучательных спектров возбужденных состояний, образующихся в результате переноса заряда.

Спектры поглощения и люминесценции комплексов **1** и **2** в стеклюющихся органических растворителях настоящей серии испытывают сольватохромные сдвиги (как это следует из данных табл. 1. Особо отметим, что спектры поглощения и люминесценции гафноцена **1** претерпевают очень слабые сольватохромные сдвиги.

На рис. 2 представлены спектры поглощения и люминесценции цирконоцена **2** в метилциклогексане в отсутствие и в присутствии триплетного акцептора энергии (CrH). Полученные концентрационные зависимости (рис. 3) для тушения люминесценции исследуемых комплексов в растворителях серии при 77 К хорошо описываются уравнением Перрена, значения критических радиусов сферы триплетного переноса энергии на циклопентадиен приведены в табл. 2.

Отметим, что органические растворители серии по своей сольватирующей способности (за счет внешнесферной и внутрисферной коор-

динации) [16] в отношении d^0 металлоценов располагаются в ряду: метилциклогексан < толуол < 2-метилтетрагидрофуран (МТГФ). В этой же последовательности уменьшается критический радиус переноса энергии от целевых комплексов **1** и **2** на циклопентадиен в растворителях серии. Такую тенденцию изменения R_0 можно объяснить только характером межмолекулярных взаимодействий молекул донора и акцептора энергии в растворе, существенно модулируемых растворителем.

Настоящие данные впервые свидетельствуют о том, что с ростом эффективности сольватации d^0 металлоцена или диена (например при переходе от неспецифического слабосольватирующего МЦГ к специфическому растворителю толуолу или 2-метилтетрагидрофурану) критический радиус сферы переноса энергии по обменно-резонансному механизму заметно уменьшается (на 2–3 Å, т.е. на 15–20%) при прочих равных условиях. Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что можно ослаблять координационное взаимодействие между металлоценом и диеном, повышая сольватирующую (т.е. фактически «экранирующую») способность среды. Причем зависимость R_0 от свойств растворителя сохраняется при переходе от гафниевого к циркониевому комплексу. Интересен тот

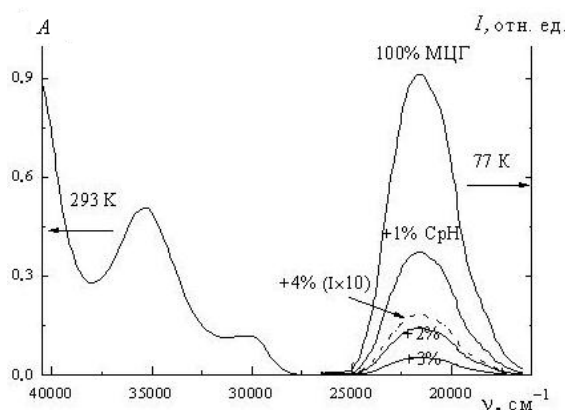


Рис. 2. Спектры поглощения при 293 К и фосфоресценции цирконоцена **2** в стеклообразном растворе метилциклогексана при 77 К в отсутствие и в присутствии 1, 2, 3, 4 об.% циклопентадиена в качестве нефосфоресцирующего триплетного акцептора

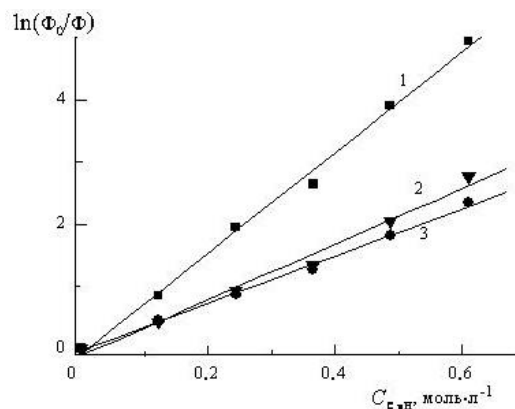


Рис. 3. Концентрационная зависимость тушения цирконоцена **2** в координатах уравнения Перрена в метилциклогексане (1), толуоле (2) и 2-метилтетрагидрофуране (3) при 77 К

Таблица 2
Критические радиусы триплетного переноса энергии с d^0 металлоценами **1** и **2** на циклопентадиен в стеклообразных растворителях при 77 К

Металлоценовый комплекс	Радиус сферы тушения в растворах при 77 К (Å)		
	МЦГ	Толуол	МТГФ
Cp_2HfCl_2	14.7	12.1	11.5
Cp_2ZrCl_2	14.7	12.1	11.5

Увеличивается способность растворителя к координации →

факт, что для изоструктурных комплексов Hf и Zr в разных средах значения критических радиусов сферы триплетного переноса энергии неразличимы в пределах ошибки определения R_0 .

Заключение

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что критический радиус сферы триплетного переноса энергии весьма чувствителен к изменению состава сольватных оболочек молекул донора и акцептора энергии фотовозбуждения. Соответственно, межмолекулярное электронно-орбитальное (а, следовательно, и связанное с ним химическое координационное) взаимодействие между молекулами (или молекулярными фрагментами) донора и акцептора энергии может быть в значительной мере как экранировано, так и модифицировано растворителем. Эти и другие закономерности обусловлены внутрисферной и (или) внешнесферной координацией молекул растворителя и могут быть оценены с использованием фотофизического подхода, основанного на методе триплетного переноса энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук (программы ОХМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических ре-

акций» и Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»), ФЦП «Кадры» (соглашение № 14.В37.21.2039), а также РФФИ (проекты № 12-03-31130 и № 12-03-33104).

Список литературы

1. Reichardt H. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
2. Неводные растворители / Под ред. Т. Ваддингтона. М.: Химия, 1971.
3. Dexter D.L. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 836.
4. Ермолаев В.Л. // Успехи физических наук. 1963. Т. 80. С. 3.
5. Turro N.J. Modern molecular photochemistry. Mill Valley: University Science Books, CA, 1991.
6. Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. // Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 48.
7. You Z.Q., Hsu C.P., Fleming G.R. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 044506.
8. Shilov A.E. Metal complexes in biomimetic chemical reactions. New York: CRS Press. Boca Raton, 1997.
9. Brintzinger H.H., Fischer D., Mülhaupt R., Rieger B., Waymouth R. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. Bd. 34. S. 1143.
10. Gladysz J.A. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 1167.
11. Alt H.G. // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. P. 1.
12. Лукова Г.В., Смирнов В.А., Стародубова С.Е. // Доклады АН. 2005. Т. 404. С. 65.
13. Лукова Г.В., Смирнов В.А. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. С. 253.
14. Loukova G.V., Starodubova S.E., Smirnov V.A. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 10928.

15. Лукова Г.В., Стародубова С.Е., Смирнов В.А. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. С. 434.

16. Васильев В.П. Межмолекулярные взаимодействия комплексов Zr и Hf в растворах. Lambert Academic Publishing, 2012.

STUDY OF SOLVENT INFLUENCE ON COMPLEXING PROCESSES OF CYCLOPENTADIENE COMPLEXES WITH Zr AND Hf BY THE TRIPLET-TRIPLET ENERGY TRANSFER METHOD

G.V. Lukova, V.P. Vasiliev, V.A. Smirnov, A.V. Gushchin

The article studies the solvent influence on the complexing processes of organometallic π -complexes of zirconium and hafnium and cyclopentadiene in glassy organic solvents at 77 K by the triplet-triplet energy transfer method. It is found that the sphere radius of a non-radiative energy transfer depends on the solvation of the organometallic complexes studied.

Keywords: triplet-triplet energy transfer, ligand-to-metal charge transfer, phosphorescence, exchange resonance energy transfer, organometallic π -complexes of zirconium and hafnium, cyclopentadiene.