

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.19:544.144.2:547.7

СТРУКТУРА ФТАЛОЦИАНИНАТА МОНОФТОРИДА ГАЛЛИЯ(III):
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2010 С.Георг. Семёнов, М.Е. Бедрина*

Санкт-Петербургский государственный университет

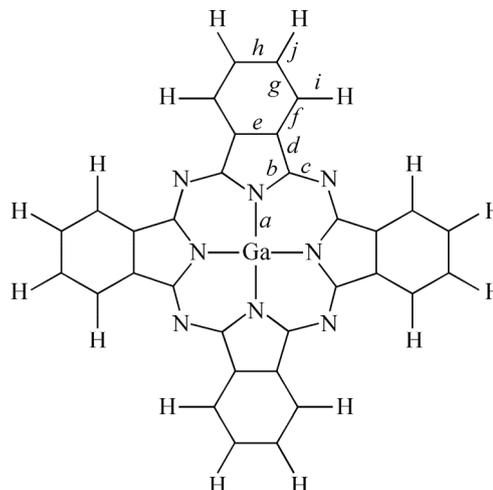
Статья поступила 2 июля 2009 г.

Квантово-химическим методом V3LYP/6-31G рассчитаны структурные параметры гептамеров $[F(PcGaF)_7]^-$, $[(PcGaF)_6PcGa]^+$ и полимера $(PcGaF)_\infty$ фталоцианината монофторида галлия(III). Минимуму энергии димера $[FGa(Pc)FGa(Pc)F]^-$ отвечает "заслоненная" (*ecl.*) конфигурация (точечная группа симметрии D_{4h}). Вычисленные равновесные длины связей в центральном звене *all-ecl.*-гептамера (GaN 1,988 и GaF 1,933 Å) близки к длинам связей в *all-ecl.*-полимере (GaN 1,988 и GaF 1,940 Å) и к соответствующим рентгеноструктурным параметрам монокристалла.

Ключевые слова: фталоцианинат галлия(III), фторидные мостики, *all-ecl.*-гептамер, *all-ecl.*-полимер, структура, V3LYP/6-31G.

В димерных, олигомерных и полимерных фталоцианинатах, включающих стержень из чередующихся атомов металла (Si, Ge, Sn, Mn) и электроотрицательных атомов фтора или кислорода, лиганды Pc (см. рисунок), как правило, повернуты относительно друг друга так, что атомы соседних параллельных слоев не проектируются друг на друга (см., например, работу [1]). Вместе с тем установлено, что фталоцианинат монофторида галлия(III) образует в кристаллическом состоянии стопки, в которых ядра соответствующих атомов коаксиальных мономеров лежат на осях, параллельных прямолинейному стержню $\cdots-F-Ga-F-Ga-F\cdots$ [1, 2].

В настоящей работе квантово-химическим методом V3LYP/6-31G исследованы одномерный полимер $(PcGaF)_\infty$, обладающий трансляционной симметрией и построенный из элементарных звеньев $PcGaF$ [1, 2], катион $[(PcGaF)_6PcGa]^+$ и анион $[F(PcGaF)_7]^-$, моделирующие такой полимер. Предварительно методом V3LYP/6-31G($d_{5,p}$) нами был выполнен расчет равновесной структуры *bis*-фталоцианината $[FGa(Pc)FGa(Pc)F]^-$ и установлено отсутствие мнимых волновых чисел в колебательном спектре "заслоненного" (*ecl.*) конформера с равными длинами мостиковых связей GaF. Для *all-ecl.*- $[(PcGaF)_6PcGa]^+$, *all-ecl.*- $[F(PcGaF)_7]^-$ и *all-ecl.*- $(PcGaF)_\infty$ колебательные спектры уже не вычисляли. Начальная величина постоянной решетки при расчете структуры полимера *all-ecl.*- $(PcGaF)_\infty$ была принята отличной от удвоенной начальной длины связи GaF, но минимизация энергии полимера дала равные длины всех связей GaF и постоянную решетки c



Структура лиганда Pc

* E-mail: m.bedrina@mail.ru

Т а б л и ц а 1

Равновесные межъядерные расстояния GaF и GaGa в анионе $[F(PcGaF)_7]^-$ и в катионе $[(PcGaF)_6PcGa]^+$, Å

Анион	GaF	GaGa	Катион	GaF	GaGa
F	1,842	3,841	GaPc	1,823	3,738
GaPc					
F	1,930		F	1,915	
GaPc					
F	1,928	3,855	F	1,908	3,842
GaPc					
F	1,927		F	1,934	
GaPc					
F	1,933	3,866	F	1,922	3,872
GaPc					
F	1,933		F	1,950	
GaPc					
F	1,933	3,866	F	1,950	3,872
GaPc					
F	1,933		F	1,922	
GaPc					
F	1,927	3,855	F	1,934	3,842
GaPc					
F	1,928		F	1,908	
GaPc					
F	1,911	3,841	F	1,915	3,738
GaPc					
F	1,930		F	1,823	
GaPc					
F	1,842				

3,879 Å. Последняя величина очень близка к экспериментальному значению, полученному в результате рентгеноструктурного анализа монокристалла [1, 2].

Полная оптимизация структурных параметров гептамера $[F(PcGaF)_7]^-$ при заданной точечной группе симметрии D_{4h} привела к совпадению длин четырех связей GaF в его центральной части, в то время как симметрия предполагала лишь парные равенства длин связей в металлофторидном стержне гептамера. По мере удаления от центра обнаруживается альтернирование длин связей GaF (табл. 1), а плоские лиганды Pc приобретают форму блюдца. Отмеченное совпадение мостиковых длин связей свидетельствует о том, что гептамер оказался достаточно точной моделью полимера. Постоянную решетки c можно приравнять к удвоенной длине связи GaF в центре гептамера: 3,866 Å.

Среднее значение приведенных выше постоянных решетки оказалось равным ее экспериментальной величине. Равновесные расстояния между центральным атомом и соседними атомами Ga в гептамере $[(PcGaF)_6PcGa]^+$ также совпали с экспериментальным значением 3,872 Å [1, 2]. Длины соответствующих связей GaN, CN, CC, CH в центральном звене гептамера и в полимерном фталоцианинате монофторида галлия(III) различаются не более чем на 0,0003 Å и близки к рентгеноструктурным длинам (табл. 2). Ранее авторы работы [3], выполнившие квантово-химический расчет равновесной структуры свободной молекулы мономера PcGaF, отмечали отличие ее параметров от экспериментальных параметров полимерных молекул $(PcGaF)_\infty$ в кристалле.

Критерием точности моделирования полимера олигомером может служить также разность энергий отрыва электрона с двух высших занятых уровней одноэлектронной энергии (I_1 и I_2). Для полимера с идеальной трансляционной симметрией эта разность пренебрежимо мала, но в случае рассматриваемого гептамера величины $I_1 = 3,65$ эВ и $I_2 = 3,75$ эВ, вычисленные методом (U)B3LYP/6-31G с учетом релаксации многоэлектронной системы свободного радикала *all-ecl.*- $[F(PcGaF)_7]^\cdot$, различаются на 0,10 эВ. Эффект оптимизации геометрии радикала тем же методом с сохранением точечной группы симметрии D_{4h} оказался слишком малым (0,01 эВ), чтобы можно было отличать энергию "вертикального" отрыва электрона от "адиабатического".

Отметим, что такие оценки одноэлектронных энергий предполагают обращение традиционной формулировки теоремы Купманса, корректной (с известными оговорками) в рамках теории Хартри—Фока (RHF). Под энергиями одноэлектронных состояний молекулы, полимера или кристалла мы понимаем здесь не собственные значения операторов Хартри—Фока или Кона—Шэма, а энергии отрыва электрона от многоэлектронной системы, которые могут опреде-

Т а б л и ц а 2

Равновесные длины связей во фталоцианинатах галлия, Å

Связь	[(PcGaF) ₆ PcGa] ⁺	[F(PcGaF) ₇] ⁻	(PcGaF) _∞	РСА [1]
GaF	1,950	1,933	1,940	1,936
GaN (a)	1,986	1,988	1,988	1,969 — 1,970
NC (b)	1,385	1,384	1,384	1,369 — 1,379
CN'' (c)	1,332	1,332	1,332	1,328 — 1,330
CC (d)	1,457	1,457	1,457	—
CC (e)	1,414	1,414	1,414	—
CC (f)	1,395	1,396	1,396	—
CC (g)	1,398	1,398	1,398	—
CC (h)	1,410	1,411	1,411	—
CH (i)	1,084	1,084	1,084	—
CH (j)	1,085	1,086	1,086	—

ляться экспериментально методом фотоэлектронной спектроскопии или вычисляться достаточно точными (возможно, многоконфигурационными) методами квантовой химии.

Все расчеты выполнены на высокопроизводительном вычислительном комплексе факультета ПМ-ПУ СПбГУ с использованием компьютерной программы GAUSSIAN-03 [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nohr R.S., Wynne K.J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1981. – N 23. – P. 1210 – 1211.
2. Wynne K.J. // Inorg. Chem. – 1985. – **24**, N 9. – P. 1339 – 1343.
3. Strenalyuk T., Samdal S., Volden H.V. // J. Phys. Chem. A. – 2008. – **112**, N 38. – P. 9075 – 9082.
4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. GAUSSIAN-03, Rev. B.05. Pittsburgh PA: Gaussian, 2003.