

УДК 539.19:544.144.2:547.7

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛ
(μ -ОКСО)БИС[ФТАЛОЦИАНИНАТОГАЛЛИЯ(III)]
И (μ -ОКСО)БИС[ПЕРФТОРФТАЛОЦИАНИНАТОГАЛЛИЯ(III)]**

С.Г. Семёнов^{1,2}, М.Е. Бедрина¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

E-mail: m.bedrina@mail.ru

²Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Россия

E-mail: ssemenow7@yandex.ru

Статья поступила 30 марта 2016 г.

Методом DFT (U)PBE0 определены структурные параметры молекул, катионов, дикаатионов и анионов (μ -оксо)бис[фталоцианинатогаллия(III)], (μ -оксо)бис[перфторфталоцианинатогаллия(III)] и гетеролептического бис-фталоцианината ^FPcGaOGaPc. Валентный угол \angle GaOGa и межъядерное расстояние Ga...Ga зависят от заряда немонокотонно. Потенциал ионизации молекулы (PcGa)₂O 5,71 эВ, энергия отрыва второго электрона 7,94 эВ и сродство к электрону 2,14 эВ при перфторировании одного фрагмента Pc увеличиваются до 6,14, 8,37 и 2,72 эВ, а при полном фторировании — до 6,60, 8,70 и 3,13 эВ соответственно.

DOI: 10.15372/JSC20170303

Ключевые слова: галлий, бис-фталоцианинаты, фторфталоцианинаты, структура, потенциал ионизации, дикацион, сродство к электрону, иодная губка, DFT, PBE0.

ВВЕДЕНИЕ

Фталоцианинаты различных металлов производятся химической промышленностью в больших объемах и используются в качестве пигментов и красителей, катализаторов химических, электрохимических и фотохимических процессов, компонентов нелинейных оптических сред, электрохромных материалов с большим ресурсом работы, сенсорных устройств и преобразователей световой энергии в энергию электрическую. В атомной промышленности они нашли применение при синтезе и обогащении радиоизотопов по методу Сцилларда—Чалмерса, в медицине — при диагностировании и лечении онкологических заболеваний и для защиты живых организмов от радиации [1].

Широкое применение фталоцианинатов обусловлено их ценными физико-химическими свойствами, высокой устойчивостью электрически нейтральных, катионных и анионных форм, эффективными методами получения из доступного сырья и достаточно низкой себестоимостью.

Обширная библиография научно-исследовательских работ, посвященных фталоцианинатам и их производным, включает сообщения о структурных особенностях и физико-химических свойствах одно-, двух- и многопалубных комплексов алюминия и галлия, в частности, об их высоком сродстве к иоду [2—15]. Количество иода, поглощаемого кристаллами и пленками фталоцианинатов из газовой фазы или раствора, настолько велико, что такие материалы

могут быть названы "иодными губками"*. Имобилизация иода обеспечивается межмолекулярным переносом электронов и силами электростатического притяжения между фталоцианинатионами катионами и полииодидными анионами, образующимися в полостях кристаллической решетки.

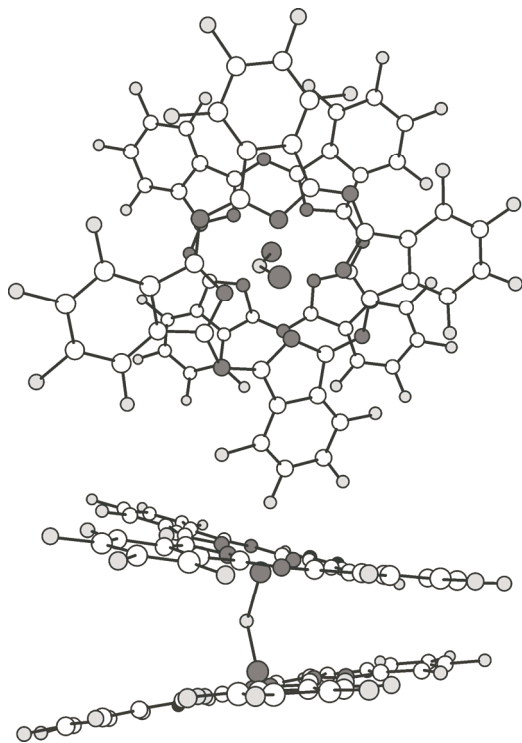
Результаты рентгеноструктурного анализа монокристалла двухпалубного (μ -оксо)бис[фталоцианинатоалюминия(III)] свидетельствуют о прямолинейной конфигурации трехатомной группы Al—O—Al, параллельности фталоцианиновых фрагментов Pc и заслоненной конформации молекулы $(PcAl)_2O$ [5]. Квантово-химический расчет методом DFT B3LYP/6-31G(*d,p*) в работе [14] позволил уточнить равновесные параметры и симметрию (D_{4h}) такой структуры, не искаженной межмолекулярными взаимодействиями в кристалле.

Замещение атомов алюминия более крупными атомами галлия увеличивает длины двух связей Mt—O в бис-фталоцианинате $(PcMt)_2O$, что в свою очередь может повлечь уменьшение угла $\angle MtOMt$ и поворот одного из фрагментов Pc вокруг оси Mt—O. Однако в результате расчетов методом B3LYP/6-311++G(*d,p*) были получены два конформера молекулы $(PcGa)_2O$ с углом $\angle OGaO$ 180° [15]. Один из них имеет заслоненное расположение параллельных фталоцианиновых фрагментов и симметрию D_{4h} . Во втором конформере фрагменты Pc повернуты так, что симметрия понижена до C_s . При этом разность энергий конформеров очень мала (0,3 ккал/моль) и соответствующие им расчетные колебательные спектры сходны [15].

В настоящей работе наряду со структурой и ИК спектром молекулы $(PcGa)_2O$ нами исследована структура и ИК спектр ее перфторированного аналога $(^F PcGa)_2O$, а также гетеролептического бис-фталоцианината $^F PcGaOGaPc$. Определены электронно-ионизационные свойства этих молекул и равновесные структурные параметры катиона, дикатиона и аниона, соответствующих каждой молекуле.

МЕТОД КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчеты структурных параметров, колебательных спектров, потенциалов ионизации, энергий отрыва второго электрона от однозарядных катионов и сродства молекул к электрону выполнены квантово-химическими методами DFT (U)PBE0 [16, 17] на высокопроизводительном вычислительном комплексе факультета прикладной математики — процессов управления СПбГУ с применением компьютерной программы GAUSSIAN-09 [18].



Использованы базисы орбиталей 6-31G(*d,p*) и смешанные базисы: Ga, O 6-311+G(*d*); C, N, F, H 6-311(*d,p*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты наших расчетов свидетельствуют о низкой симметрии C_s равновесных конфигураций исследованных молекул и ионов (рис. 1). Значения потенциала, соответствующие высокосимметричным D_{4h} заслоненным равновесным конфигурациям $(PcGa)_2O$, $[(PcGa)_2O]^+$, $[(PcGa)_2O]^-$ и $(^F PcGa)_2O$, выше

Рис. 1. Две проекции равновесной структуры молекулы $(^F PcGa)_2O$

* По способности поглощать иод тонкие пленки превосходят кристаллические фталоцианинаты, но кристаллы могут обеспечивать более надежную иммобилизацию радиоактивных атомов ксенона и теллура, образующихся в межмолекулярных каналах при β -распаде радиоизотопов иода.

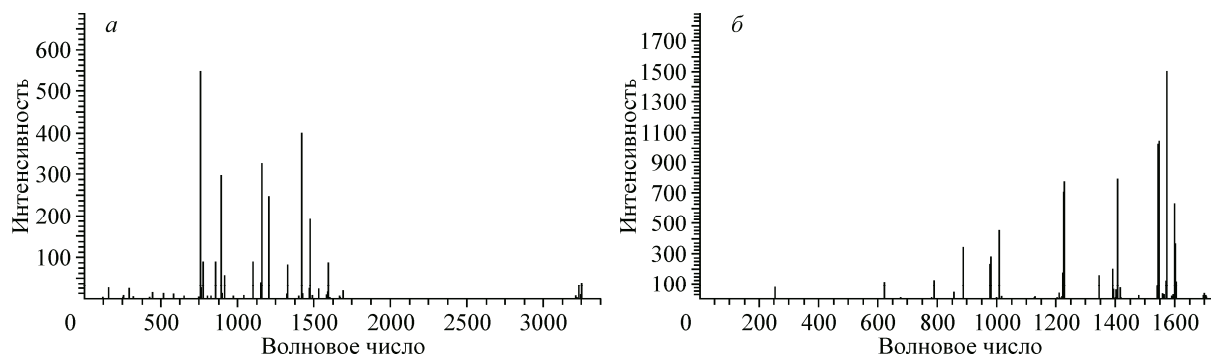


Рис. 2. ИК спектр молекулы $(\text{PcGa})_2\text{O}$ (а) и $(^{\text{F}}\text{PcGa})_2\text{O}$ (б)

минимумов, соответствующих низкосимметричным (C_s) конфигурациям на 1,37, 2,17, 3,58 и 5,81 ккал/моль (расчет со смешанными гауссовыми базисами). Колебательный спектр, вычисленный для каждой заслоненной конфигурации, включает двукратно вырожденное мнимое волновое число и, следовательно, не отвечает минимуму потенциала.

Восьмикратное различие чисел симметрии [19, 20] конфигурации C_s и высокосимметричных конфигураций D_{4d} и D_{4h} соответствует разности "энтропий симметрии" $R\ln 8$, повышающей свободные энергии высокосимметричных конфигураций относительно низкосимметричных на 1,23 ккал/моль при 25 °С. Низкосимметричные молекулы $(\text{PcGa})_2\text{O}$, $^{\text{F}}\text{PcGaOGaPc}$ и $(^{\text{F}}\text{PcGa})_2\text{O}$ обладают дипольными моментами 0,4, 1,8 и 0,6 Д соответственно*.

Расчетные ИК спектры молекул $(\text{PcGa})_2\text{O}$ и $(^{\text{F}}\text{PcGa})_2\text{O}$ существенно различаются. Масштабирующие множители, подгоняющие волновые числа под их экспериментальные значения, нами не применялись. Обособленная группа полос с относительно низкой интенсивностью в окрестности волнового числа 3200 см^{-1} обусловлена колебаниями 32 малополярных связей С—Н в молекуле $(\text{PcGa})_2\text{O}$. При замещении легких атомов водорода более тяжелыми атомами фтора эти полосы исчезают. Перфторирование фениленовых групп существенным образом сказывается и на интенсивностях ИК полос, в целом повышая ИК поглощение *бис*-фталоцианината (рис. 2).

Длины связей Ga—O и Ga—N нечувствительны к заряду молекулы. Валентный угол $\angle\text{GaOGa}$ и равновесное расстояние Ga \cdots Ga зависят от заряда в большей степени и немономонно (см. таблицу). Равновесное межъядерное расстояние Ga—O 1,80 Å, полученное для молекулы $(\text{PcGa})_2\text{O}$ квантово-химическим методом PBE0/6-31G**, меньше экспериментальной (EXAFS, см. [9]) длины связи Ga—O $1,87\pm 0,02$ Å в симметричном окта-(*трет*-бутильном производном *бис*-фталоцианината, но расчетные расстояния Ga—N 2,03 Å не выходят за экспериментально установленные пределы 2,00—2,04 Å.

Молекулы $(\text{PcGa})_2\text{O}$, $^{\text{F}}\text{PcGaOGaPc}$ и $(^{\text{F}}\text{PcGa})_2\text{O}$ имеют низкие потенциалы ионизации — 5,71, 6,14 и 6,60 эВ соответственно. Эти величины вычислены нами как разности молекулярных энергий с учетом "нулевых" колебаний. Потеря электрона молекулой *бис*-фталоцианината не влечет существенного изменения ее равновесной структуры. В катионе $(^{\text{F}}\text{PcGaOGaPc})^+$ наибольшими спиновыми плотностями обладают атомы углерода центрального цикла нефторированного фрагмента Pc.

Минимальная энергия, необходимая для отрыва от молекулы $(\text{PcGa})_2\text{O}$ двух электронов, равна сумме первого потенциала ионизации 5,71 эВ и энергии отрыва от катиона второго электрона 7,94 эВ. Она совпадает с рассчитанной ранее методом (U)B3LYP/6-31G** энергией отрыва

* Выполненный нами расчет равновесной структуры молекулы $(\text{PcAl})_2\text{Se}$ свидетельствует о возможности уменьшения угла $\angle\text{MtXMt}$ в *бис*-фталоцианинате $(\text{PcMt})_2\text{X}$ до $127,5^\circ$ при длине связи Al—Se 2,349 Å и межъядерном расстоянии Al \cdots Al 4,214 Å. Дипольный момент этой молекулы (1,25 Д) направлен по биссектрисе валентного угла от атома селена к атомам алюминия.

Равновесные структурные параметры, длины связей, Å и углы, град.

Молекула	Заряд	M_S	$\langle \hat{S}^2 \rangle$	Ga—O	Ga···Ga	$\angle \text{GaOGa}$	Ga—N
PBE0/6-31G(d,p)							
(PcGa) ₂ O	0	0	0	1,788	3,576	180*	2,030
	0	0	0	1,798	3,447	146,9	2,033 (2,032—2,034)
	1+	0,5	0,770	1,799	3,395	141,4	2,029 (2,026—2,034)
	2+	1	2,061	1,799	3,461	148,3	2,030 (2,028—2,033)
	2+	0	1,029	1,799	3,451	147,1	2,030 (2,027—2,033)
	1–	0,5	0,767	1,800	3,413	143,0	2,037 (2,032—2,042)
^F (PcGa) ₂ O	0	0	0	1,788	3,575	180*	2,032
	0	0	0	1,799	3,430	145,0	2,032 (2,029—2,035)
	1+	0,5	0,768	1,798	3,404	142,2	2,030 (2,026—2,034)
	2+	1	2,059	1,800	3,438	145,3	2,031 (2,027—2,037)
	2+	0	1,052	1,800	3,436	145,1	2,031 (2,027—2,037)
	1–	0,5	0,764	1,799	3,388	140,7	2,034 (2,030—2,042)
PBE0/(Ga, O 6-311+G(d); C, N, F, H 6-311(d,p))							
(PcGa) ₂ O	0	0	0	1,776	3,552	180*	2,027
	0	0	0	1,785	3,458	151,3	2,030 (2,029—2,031)
	1+	0,5	0,766	1,775	3,550	180*	2,022
	1+	0,5	0,769	1,785	3,420	146,8	2,027 (2,025—2,029)
	1–	0,5	0,759	1,775	3,550	180*	2,027
	1–	0,5	0,766	1,786	3,429	147,5	2,034 (2,030—2,039)
^F (PcGa) ₂ O	0	0	0	1,776	3,551	180*	2,029
	0	0	0	1,785	3,437	148,8	2,029 (2,026—2,032)
	1+	0,5	0,770	1,782	3,411	145,6	2,027 (2,023—2,031)
	2+	1	2,061	1,788	3,449	149,6	2,028 (2,024—2,035)

* Симметрия D_{4h} , две мнимые частоты в колебательном спектре.

электронной пары от молекулы (PcAlO)₂ 13,65 эВ [21] и с потенциалом ионизации атома водорода. Двукратная ионизация фторированных *бис*-фталоцианинатов требует большей энергии: 14,50 эВ, т.е. 6,14 + 8,36 эВ, в случае молекулы ^FPcGaOGaPc и 15,30 эВ, т.е. 6,60 + 8,70 эВ, в случае молекулы (^FPcGa)₂O.

Средний квадрат спина $\langle \hat{S}^2 \rangle \approx 1,0$ а.е. при нулевой проекции M_S указывает на дирадикальный характер гибридного синглет-триплетного состояния дикатиона. Энергетический интервал $\Delta E_{ST} = E(S) - E(T)$ между основным синглетным (S) и низшим триплетным (T) состояниями можно определять как удвоенную разность энергий $E(ST) - E(T)$, вычисленную неограниченным методом (U)PBE0, при соблюдении условий $M_S = 0$, $\langle \hat{S}^2 \rangle \approx 1,0$ а.е. для гибридного (ST)-состояния и условий $M_S = 1$, $\langle \hat{S}^2 \rangle \approx 2,0$ а.е. для квазитриплетного состояния [21, 22]. Расчетная величина синглет-триплетного расщепления $\Delta E_{ST} = -0,02$ эВ уменьшается при перфторировании *бис*-фталоцианината до $-0,002$ эВ. Отрицательный знак величины ΔE_{ST} соответствует расположению синглетного уровня под триплетным уровнем энергии, т.е. правило Гунда оказывается нарушенным.

Длины связей Ga—O и Ga—N в гибридном спиновом состоянии с $\langle \hat{S}^2 \rangle \approx 1,03$ а.е. и в квазитриплетном состоянии с $\langle \hat{S}^2 \rangle \approx 2,06$ а.е. для дикатиона (PcGa)₂O совпадают, а межъядерное расстояние Ga···Ga различается на небольшую величину 0,01 Å. Для перфторированного *бис*-фталоцианината галлия все расчетные равновесные параметры в гибридном спиновом состоя-

нии с $\langle \hat{S}^2 \rangle \approx 1,05$ а.е. и в квазитриплетном состоянии с $\langle \hat{S}^2 \rangle \approx 2,06$ а.е. практически не различаются (см. таблицу).

Молекулы $(\text{PcGa})_2\text{O}$, ${}^{\text{F}}\text{PcGaOGaPc}$ и $({}^{\text{F}}\text{PcGa})_2\text{O}$ характеризуются высокими величинами сродства к электрону — 2,14, 2,72 и 3,13 эВ, которые вычислены нами как разности энергий молекул и анионов с учетом "нулевых" колебаний. В анионе $({}^{\text{F}}\text{PcGaOGaPc})^-$ спиновые заселенности атомов перфторированного фрагмента ${}^{\text{F}}\text{Pc}$ многократно превосходят спиновые заселенности фрагмента Pc . Различие электроноакцепторных свойств двух конформеров гетеролептического бис-фталоцианината (с одной парой эквивалентных атомов Н и с двумя парами эквивалентных атомов Н) пренебрежимо мало.

ВЫВОДЫ

Выполненные в настоящей работе квантово-химические расчеты свидетельствуют о нежесткой структуре молекул, катионов, дикатионов и анионов (μ -оксо)бис[фталоцианиналогаллия(III)] и (μ -оксо)бис[перфторфталоцианиналогаллия(III)]. Для них возможны углы GaOGa менее 180° , нарушение параллельности фрагментов Pc и поворот одного из фрагментов Pc вокруг оси Ga—O. Перфторирование увеличивает расчетный потенциал ионизации бис-фталоцианината на 0,89 эВ и увеличивает его сродство к электрону на 0,99 эВ.

В части исследования механизма иммобилизации двухпалубными фталоцианинатами высокоактивных отходов ядерного деления работа поддержана Российским научным фондом (грант № 14-31-00022), а в части исследования полициклических наноструктур, представляющих интерес для молекулярной электроники, — Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 13-01-00150).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В., Голубчиков О.А., Койфман О.И., Кузьмицкий В.А., Майрановский В.Г., Пономарев Г.В., Риш М.А., Смирнов Б.Р., Соловьев К.Н., Цвирко М.П., Ярцев Е.И. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. — М.: Наука, 1987.
2. Nohr R.S., Kuznesof P.M., Wynne K.J., Kenney M.E., Siebenman P.G. // J. Am. Chem. Soc. — 1981. — **103**, N 15. — P. 4371 — 4377.
3. Nohr R.S., Wynne K.J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1981. — N 23. — P. 1210 — 1211.
4. Wynne K.J. // Inorg. Chem. — 1984. — **23**, N 26. — P. 4658 — 4663.
5. Wynne K.J. // Inorg. Chem. — 1985. — **24**, N 9. — P. 1339 — 1343.
6. Futamata M., Takaki Y. // Synth. Met. — 1991. — **39**, N 3. — P. 343 — 353.
7. Yamasaki K., Okada O., Inami K., Oka K., Kotani M., Yamada H. // J. Phys. Chem. (B). — 1997. — **101**, N 1. — P. 13 — 19.
8. Chen Y., Subramanian L.R., Fujitsuka M., Ito O., O'Flaherty S., Blau W.J., Schneider T., Dini D., Hanack M. // Chem. Eur. J. — 2002. — **8**, N 18. — P. 4248 — 4254.
9. Chen Y., Hanack M., Araki Y., Ito O. // Chem. Soc. Rev. — 2005. — **34**, N 6. — P. 517 — 529.
10. Liu Y., O'Flaherty S.M., Chen Y., Araki Y., Bai J., Doile J., Blau W.J., Ito O. // Dyes Pigm. — 2007. — **75**, N 1. — P. 88 — 92.
11. Gu H., Li S., Wang J., Blau W.J., Chen Y. // Mater. Chem. Phys. — 2012. — **137**, N 1. — P. 188 — 193.
12. Calvete M.J.F. // Int. Rev. Phys. Chem. — 2012. — **31**, N 3. — P. 319 — 366.
13. Strenalyuk T., Samdal S., Volden H.V. // J. Phys. Chem. (A). — 2008. — **112**, N 1. — P. 9075 — 9082.
14. Семенов С.Г., Бедрина М.Е. // Журн. структур. химии. — 2011. — **52**, № 5. — С. 1022 — 1025.
15. Basova T.V., Kiselev V.G., Latteyer F., Peisert H., Chasse T. // Appl. Surface Sci. — 2014. — **322**. — P. 242 — 248.
16. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. — 1996. — **77**, N 18. — P. 3865 — 3868.
17. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. — 1999. — **110**, N 13. — P. 6158 — 6170.
18. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.,

- Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian-09, Rev. C.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2010.
19. *Илиел Э., Вайлен С., Дойл М.* Основы органической стереохимии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011.
 20. *Gilson M.K., Irikura K.K.* // J. Phys. Chem. (B). – 2010. – **114**, N 49. – P. 16304 – 16317.
 21. *Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Клемешев В.А., Макарова М.В.* // Оптика и спектр. – 2014. – **117**, № 4. – P. 13 – 22.
 22. *Chakrabarti A., Albert I.D.L., Ramasesha S., Lalitha S., Chandrasekhar J.* // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci). – 1993. – **105**, N 1. – P. 53 – 62.