

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.19:544.144.2:546.81:547.7

ФТАЛОЦИАНИНАТ ОЛОВА(II) И БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТ ОЛОВА(IV):
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

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

Санкт-Петербургский государственный университет

Статья поступила 16 июля 2009 г.

Квантово-химическими методами B3LYP/SDD и PBE0/SDD определены структурные параметры фталоцианината олова(II) PcSn и бис-фталоцианината олова(IV) Pc_2Sn , а также их катионов. Молекула PcSn характеризуется симметрией C_{4v} и длинами связей SnN 2,307/2,299 Å (B3LYP/PBE0). Ядро Sn в ней на 1,11 Å (B3LYP, PBE0, PCA) выше плоскости четырех соседних ядер азота. Минимуму энергии Pc_2Sn отвечает "заторможенная" конфигурация (симметрия D_{4d}) с высоким (27—30 ккал/моль) барьером внутреннего вращения. Вычисленные равновесные длины восьми эквивалентных связей SnN 2,366/2,347 Å (B3LYP/PBE0) близки к средней рентгеноструктурной длине связей SnN 2,347 Å. Вычислены вертикальные и адиабатические потенциалы ионизации: I^V 6,40/6,48, I^A 6,38/6,45 для PcSn и I^V 5,63/5,66, I^A 5,60/5,63 эВ для Pc_2Sn .

Ключевые слова: фталоцианинат олова(II), бис-фталоцианинат олова(IV), структура, потенциалы ионизации, (U)B3LYP/SDD, (U)PBE0/SDD.

Согласно результатам рентгеноструктурного исследования монокристалла [1] равновесная конфигурация фталоцианината олова(II) представляет собой искаженную квадратную пирамиду. Ядро атома олова расположено в ее вершине на 1,11 Å выше четырех ближайших ядер азота. Особенности упаковки молекул PcSn в монокристалле согласуются с предположением о наличии в валентной оболочке атома Sn(II) стереоактивной неподеленной электронной пары [1].

Присоединение к молекуле PcSn второго тетрадентатного лиганда Pc дает молекулу бис-фталоцианината олова(IV) Pc_2Sn , представляющую интерес как комплекс 8-координационного непереходного металла. В результате рентгеноструктурного исследования монокристалла было установлено, что ядро атома Sn и ядра восьми ближайших к нему атомов N локализованы в углах искаженной квадратной антипризмы [2]. Искажение идеальной симметрии (D_{4d}), включающее поворот одного из тетрадентатных лигандов Pc вокруг оси симметрии C_4 (оси z) на 3° , объяснено в работе [2] отталкиванием проектирующихся друг на друга атомов углерода C^α .

В настоящей работе квантово-химическими методами B3LYP/SDD и PBE0/SDD нами доказано, что свободные молекулы PcSn и Pc_2Sn высокосимметричны. Они характеризуются точечными группами симметрии C_{4v} и D_{4d} соответственно и вещественными колебательными волновыми числами $>20 \text{ см}^{-1}$.

В согласии с PCA [1] ядро атома Sn(II) в молекуле PcSn расположено на 1,11 Å выше плоскости xy , в которой расположены ядра соседних атомов азота, но равновесные межъядерные расстояния SnN больше рентгеноструктурных (табл. 1 и 2). Тетрадентатный лиганд Pc в основании квадратной пирамиды вогнут вовнутрь ее. Ядра атомов углерода в составе 16-членного октаазацикла отклоняются от плоскости xy на 0,17 Å. По мере удаления от центра лиганда отклонение увеличивается и для терминальных атомов водорода достигает 1,03 Å. Атом олова(II) в молекуле PcSn обладает малликеновским зарядом 1,0 ат. ед.

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

Т а б л и ц а 1

Равновесные длины связей и координаты ядер на оси симметрии z в молекулах PcSn и Pc_2Sn , Å

| Связь или координата | PcSn | | | Pc ₂ Sn | | |
|---------------------------------|--------|--------|-------------------|--------------------|--------|-------------------|
| | B3LYP | PBE0 | PCA [1] | B3LYP | PBE0 | PCA [2] |
| SnN (<i>a</i>) | 2,307 | 2,299 | 2,252 (2,24—2,27) | 2,366 | 2,347 | 2,347 (2,32—2,37) |
| NC ^α (<i>b</i>) | 1,394 | 1,387 | 1,373 | 1,401 | 1,393 | 1,375 (1,33—1,41) |
| C ^α N'' (<i>c</i>) | 1,342 | 1,336 | 1,328 | 1,333 | 1,329 | 1,321 (1,27—1,38) |
| CC (<i>d</i>) | 1,466 | 1,460 | 1,456 | 1,461 | 1,455 | 1,467 (1,39—1,52) |
| CC (<i>e</i>) | 1,420 | 1,414 | 1,391 | 1,413 | 1,407 | 1,387 (1,35—1,42) |
| CC (<i>f</i>) | 1,404 | 1,399 | 1,395 | 1,404 | 1,398 | 1,409 (1,32—1,49) |
| CC (<i>g</i>) | 1,407 | 1,402 | 1,386 | 1,407 | 1,401 | 1,410 (1,32—1,47) |
| CC (<i>h</i>) | 1,420 | 1,415 | 1,400 | 1,421 | 1,416 | 1,42 (1,33—1,48) |
| CH (<i>i</i>) | 1,085 | 1,085 | — | 1,085 | 1,085 | — |
| CH (<i>j</i>) | 1,087 | 1,086 | — | 1,087 | 1,086 | — |
| z N | -1,111 | -1,110 | -1,11 | ±1,276 | ±1,259 | ±(1,35±0,02) |
| z C ^α | -1,284 | -1,282 | — | ±1,608 | ±1,574 | — |
| z N'' | -1,310 | -1,307 | — | ±2,740 | ±2,635 | — |
| z H ^j | -2,138 | -2,138 | — | | | |

Дипольный момент молекулы

$$\mu = \int [\sum_A Z_A \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) - \rho(\mathbf{r})] \mathbf{r} d\mathbf{v},$$

(где Z_A — заряд атомного ядра; \mathbf{r}_A — радиус-вектор, определяющий его положение в пространстве; $\rho(\mathbf{r})$ — электронная плотность в ат. ед.) направлен от положительно заряженного атома олова к отрицательно заряженному лиганду Pc. Величина дипольного момента составляет 0,95 D (B3LYP) или 1,04 D (PBE0). Очевидно, что значительный вклад в эту величину вносит неподеленная пара атома олова(II), орбиталь которой локализована над пирамидой SnN_4 .

Равновесные длины восьми эквивалентных связей SnN в молекуле Pc_2Sn не выходят за пределы экспериментальных длин, полученных методом PCA [2]. Результат расчета методом PBE0/SDD случайно совпал со средней рентгеноструктурной длиной восьми связей SnN в монокристалле 2,347 Å. Вычисленное минимальное расстояние между ядрами атомов углерода C^α(Pc') и C^α(Pc''), принадлежащих 16-членным циклам в двух лигандах Pc (Pc' и Pc''), немного больше рентгеноструктурного, но меньше удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома углерода. Это обстоятельство не приводит, вопреки мнению авторов работы [2], к повороту лигандов Pc' и Pc'' относительно друг друга. Деформация высокосимметричной равновесной конфигурации в кристалле является следствием межмолекулярного взаимодействия.

Т а б л и ц а 2

Равновесные длины связей и координаты ядер на оси симметрии z в катионах Pc^+Sn и $[\text{Pc}_2\text{Sn}]^+$, Å

| Связь или координата | Pc ⁺ Sn | | [Pc ₂ Sn] ⁺ | | Связь или координата | Pc ⁺ Sn | | [Pc ₂ Sn] ⁺ | |
|---------------------------------|--------------------|-------|-----------------------------------|-------|----------------------|--------------------|--------|-----------------------------------|--------|
| | B3LYP | PBE0 | B3LYP | PBE0 | | B3LYP | PBE0 | B3LYP | PBE0 |
| SnN (<i>a</i>) | 2,317 | 2,309 | 2,354 | 2,334 | CC (<i>h</i>) | 1,414 | 1,415 | 1,418 | 1,416 |
| NC ^α (<i>b</i>) | 1,396 | 1,389 | 1,402 | 1,394 | CH (<i>i</i>) | 1,085 | 1,085 | 1,085 | 1,085 |
| C ^α N'' (<i>c</i>) | 1,342 | 1,336 | 1,334 | 1,329 | CH (<i>j</i>) | 1,086 | 1,086 | 1,087 | 1,086 |
| CC (<i>d</i>) | 1,469 | 1,463 | 1,464 | 1,459 | z N | -1,141 | -1,141 | ±1,261 | ±1,244 |
| CC (<i>e</i>) | 1,419 | 1,414 | 1,412 | 1,407 | z C ^α | -1,332 | -1,330 | ±1,513 | ±1,478 |
| CC (<i>f</i>) | 1,399 | 1,399 | 1,401 | 1,398 | z N'' | -1,359 | -1,356 | ±1,583 | ±1,545 |
| CC (<i>g</i>) | 1,415 | 1,402 | 1,410 | 1,401 | z H ^j | -2,232 | -2,235 | ±2,711 | ±2,587 |

Энергетический барьер, препятствующий внутреннему вращению в молекуле Pc_2Sn , оказался достаточно высоким: 27/30 ккал/моль без учета "нулевых" колебаний и 26/29 ккал/моль с их учетом (B3LYP/PBE0). Вместо ожидавшейся группы симметрии D_{4h} для переходной структуры была получена более низкая группа симметрии D_{2h} . Спектр колебаний молекулы Pc_2Sn относительно ее высокосимметричной равновесной конформации D_{4h} включает три мнимых частоты.

Указанные величины энергетического барьера близки к вычисленным энергиям вертикального электронного перехода $S_0 \rightarrow S_1$. Можно было бы предположить поэтому, что многоэлектронная волновая функция при заслоненной конформации и точечной группе симметрии D_{2h} подобна волновым функциям возбужденных состояний, т.е. существенно отличается от ододетерминантной волновой функции методов B3LYP и PBE0. Однако контрольный расчет неограниченным методом (U)B3LYP с расщепленными исходными молекулярными орбиталями в результате их оптимизации дал прежние нерасщепленные орбитали и ододетерминантную волновую функцию синглетного состояния. Расчет энергии низшего квазитриплетного состояния ($\langle S^2 \rangle = 2,02$; $M_S = 1$) для этой конформации с симметрией D_{2h} дал значение, превышающее высоту барьера внутреннего вращения на 18,7 ккал/моль.

Энергетический барьер, препятствующий внутреннему вращению в катионе $[\text{Pc}_2\text{Sn}]^+$, столь же высок: 30/33 ккал/моль без учета нулевых колебаний и 29/32 ккал/моль с их учетом (B3LYP/PBE0). Переходная структура катиона характеризуется волновым числом $i12$ и более высокой симметрией D_{4h} , чем переходная структура неионизированной молекулы Pc_2Sn .

Методами (U)B3LYP/(U)PBE0 получены следующие значения вертикальных и адиабатических потенциалов ионизации молекул в вакууме: I^V 6,40/6,48, I^A 6,38(6,35)/6,45(6,42) для PcSn и I^V 5,63/5,66, I^A 5,60(5,61)/5,62(5,62) эВ для Pc_2Sn (в скобках — значения I^A , вычисленные с учетом нулевых колебаний). Энергия отрыва электрона от молекулы Pc_2Sn на 0,8 эВ меньше, чем от молекулы PcSn .

Методами TD B3LYP/TD PBE0 вычислены энергии (и соответствующие длины волн) запрещенного в дипольном приближении электронного перехода $S_0 \rightarrow S_1$ 1,135/1,082 эВ (1092/1146 нм) и разрешенного электронного перехода $S_0 \rightarrow S_2$ 1,566/1,627 эВ (792/762 нм). Энергетический интервал 0,431/0,545 эВ между франк-кондоновскими возбужденными синглетными состояниями S_1 и S_2 отражает сильное взаимодействие орбиталей фталоцианиннатных фрагментов молекулы Pc_2Sn .

Расчеты выполнены на высокопроизводительном вычислительном комплексе факультета ПМ-ПУ СПбГУ с использованием компьютерной программы GAUSSIAN-03 [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Friedel M.K., Hoskins B.F., Martin R.L., Mason S.A. // Chem. Comm. – 1970. – N 7. – P. 400 – 401.
2. Bennett W.E., Broberg D.E., Baenziger N.C. // Inorg. Chem. – 1973. – 12, N 4. – P. 930 – 936.
3. 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., Cosci 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.