

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.19:544.144.2:547.7

СТРУКТУРА (μ-ОКСО)БИС[ФТАЛОЦИАНИНАТОАЛЮМИНИЯ(III)]:  
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2011 С. Георг. Сёменов, М.Е. Бедрина\*

Санкт-Петербургский государственный университет

Статья поступила 8 октября 2010 г.

С доработки — 25 ноября 2010 г.

Квантово-химическим методом (U)B3LYP/6-31G( $d_5,p$ ) определены структурные параметры и потенциалы ионизации (μ-оксо)бис[фталоцианинатоалюминия(III)] и монофталоцианината  $\text{PcAlCl}$ . Получены две близкие по энергии структуры  $(\text{PcAl})_2\text{O}$ : "заслоненная" высокосимметричная ( $D_{4h}$ ) с прямолинейной группой  $\text{AlOAl}$  и "заторможенная" низкосимметричная ( $C_s$ ) с валентным углом  $\text{AlOAl}$  167,5°. Связи  $\text{AlO}$  включают значительную  $\pi$ -компоненту. Для отрыва двух электронов от свободной молекулы  $(\text{PcAl})_2\text{O}$  необходима энергия 13,46 эВ.

**Ключевые слова:** (μ-оксо)бис[фталоцианинатоалюминий(III)], структура, индексы связей, потенциалы ионизации, дикатион, B3LYP/6-31G\*\*.

В результате рентгеноструктурного исследования монокристалла (μ-оксо)бис[фталоцианинатоалюминия(III)] была установлена "заслоненная" конформация молекул  $(\text{PcAl})_2\text{O}$  с коллинеарными связями  $\text{AlO}$  [ 1 ].

В настоящей работе квантово-химическим методом B3LYP/6-31G( $d_5,p$ ) с использованием компьютерной программы GAUSSIAN-03 [ 2 ] на высокопроизводительном вычислительном комплексе факультета прикладной математики — процессов управления СПбГУ исследованы свободная молекула  $(\text{PcAl})_2\text{O}$ , катион  $[(\text{PcAl})_2\text{O}]^+$  и дикатион  $(\text{Pc}^+\text{Al})_2\text{O}$ . Точность расчетов превышает стандартную и соответствует ключевым словам "tight" и "ultrafine", предусмотренным в программе [ 2 ]. Для  $(\text{PcAl})_2\text{O}$  получены три близкие по энергии равновесные структуры. Две из них отвечают минимумам энергии молекулы.

Высокосимметричная "заслоненная" равновесная конфигурация молекулы характеризуется точечной группой симметрии  $D_{4h}$ , вещественными волновыми числами  $\nu \geq 2 \text{ см}^{-1}$  и межъядерными расстояниями, приведенными в таблице.

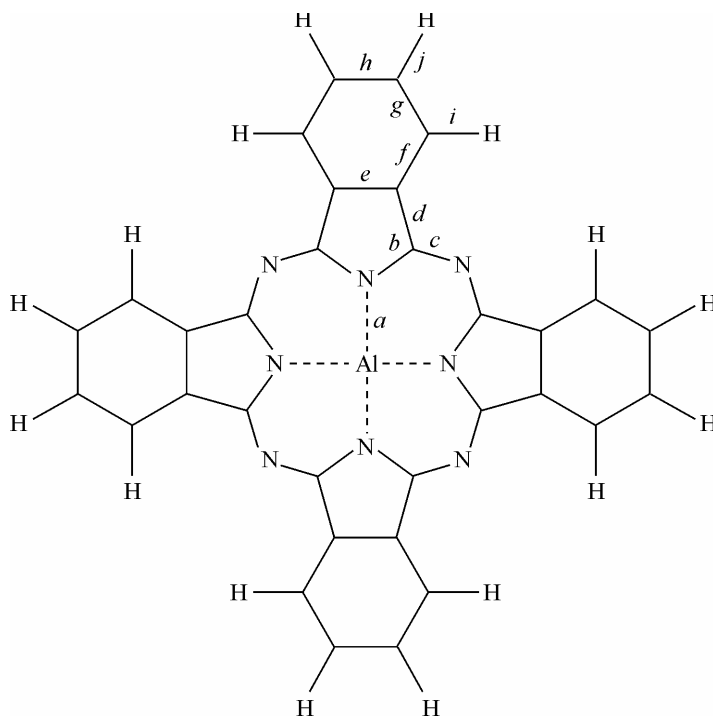
Экспериментальные рентгеноструктурные и вычисленные методом B3LYP/6-31G( $d_5,p$ ) равновесные длины связей в молекуле (μ-оксо)бис[фталоцианинатоалюминия(III)], Å

Связь или пара атомов	РСА [ 1 ]		B3LYP/6-31G( $d_5,p$ )		Связь или пара атомов	РСА [ 1 ]		B3LYP/6-31G( $d_5,p$ )	
	Монокристалл		$D_{4h}$	$C_s$		Монокристалл	$D_{4h}$	$C_s$	
$\text{AlO}$	1,679		1,716	1,717	$\text{CC} (f)$	—		1,396	
$\text{AlN} (a)$	1,968—1,994		2,010	2,007—2,011	$\text{CC} (g)$	—		1,393	
$\text{NC}^\alpha (b)$	1,350—1,389			1,380	$\text{CC} (h)$	—		1,410	
$\text{C}^\alpha\text{N}'' (c)$	1,321—1,340			1,323	$\text{CH} (i)$	—		1,085	
$\text{C}^\alpha\text{C} (d)$	—			1,455	$\text{CH} (j)$	—		1,086	
$\text{CC} (e)$	—			1,404					

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

Фталоцианинатоалюминиевый фрагмент  
молекулы  $(PcAl)_2O$ 

Ядро каждого из двух пятикоординированных атомов алюминия(III) составляет с четырьмя соседними ядрами атомов азота пирамиду высотой 0,539 Å. Ядра алюминия и кислорода расположены на оси симметрии четвертого порядка  $z$ . Фрагменты Pc (см. рисунок) имеют неплоскую структуру. Интерфталоцианинатные межъядерные расстояния увеличиваются по мере удаления от оси  $z$ : AlAl 3,432, NN 4,511,  $C^\alpha C^\alpha$  4,633,  $N''N''$  4,656, CC ( $ee$ ) 4,811, CC ( $hh$ ) 5,164 и HH ( $jj$ ) 5,302 Å. Если центрировать систему координат на одном из ядер алюминия бис-фталоцианината, то ядра атомов ближайшего к нему фрагмента Pc будут иметь следующие координаты на оси симметрии  $z$ : N 0,539,  $C^\alpha$  0,600,  $N''$  0,612, C( $e$ ) 0,690, C( $h$ ) 0,866 и H( $j$ ) 0,935 Å.



Для родственного монофталоцианината  $PcAlCl$  расчет тем же методом дал равновесные межъядерные расстояния AlN 1,989, AlCl 2,176 Å и меньшую кривизну фрагмента Pc, характеризующуюся  $z$ -координатами N 0,463,  $C^\alpha$  0,520,  $N''$  0,511, C( $e$ ) 0,582, C( $h$ ) 0,716 и H( $j$ ) 0,767 Å. Методом NPA [3, 4] вычислены заряды атома Al (+1,81), атома Cl (-0,58) и фрагмента Pc (-1,23 ат. ед.) в молекуле  $PcAlCl$ . Заряд атома алюминия оказался сниженным на 0,17 ат. ед. по сравнению с его зарядом в  $(PcAl)_2O$ . Сокращение межъядерного расстояния AlN при замене фрагмента OAlPc на атом Cl можно объяснить более ковалентными и прочными химическими связями атома алюминия с атомами азота, а снижение кривизны фталоцианинатового фрагмента — меньшим отклонением ядра атома алюминия от плоскости, в которой расположены соседние атомы азота.

Волновые числа  $\nu \geq 20 \text{ см}^{-1}$  вычисленного колебательного спектра свидетельствуют об относительной жесткости молекулы  $PcAlCl$ . Ориентация дипольного момента (3,87 Д) по оси симметрии  $z$  от атома хлора к атому алюминия, не согласующаяся с соотношением зарядов атома хлора и фталоцианинатового фрагмента, обусловлена удаленностью атома Al от атома Cl, близостью к фрагменту Pc и вкладом неподеленных электронных пар атома хлора.

Структура свободной молекулы монофталоцианината  $PcAlCl$  была исследована как квантово-химическими методами [B3LYP/6-311++G( $d_5,p$ ), B3LYP/cc-pVTZ], так и экспериментально методом дифракции электронов в газовой фазе [5]. Численные значения равновесных длин связей в  $PcAlCl$ , полученные в работе [5], воспроизведены в наших расчетах и сопоставлены с результатами расчета методом B3LYP/6-31G( $d_5,p$ ). Расхождение в длинах связей не более 0,003 Å (B3LYP/6-311++G( $d_5,p$ )) и не более 0,006 Å (B3LYP/cc-pVTZ).

Атом кислорода, лишенный стереохимически активных неподеленных электронных пар, образует две коллинеарные неординарные химические связи с атомами алюминия. Орбитали атома кислорода, являющиеся собственными функциями квадрата оператора проекции одноэлектронного момента импульса на главную ось симметрии молекулы, можно классифицировать как орбитали  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -типа, для которых  $l_z^2 = 0, 1$  и 4. Натуральный анализ заселенностей [3, 4] дает валентную конфигурацию  $1s^{2,00} 2s^{1,78} 2p_\sigma^{1,85} 2p_\pi^{3,73}$ . Неподеленной, строго говоря, оста-

ется только остовная пара электронов, а заселенности гибридных орбиталей валентной оболочки не превышают максимального значения 1,865.

Заряды атомов кислорода (-1,36) и алюминия (1,98 ат. ед.) указывают на высокую полярность образуемых ими связей. Индекс валентности [6, 7]  $V = \sum_a (2 - n_a) n_a = 1,18$ , включающий значительный вклад  $\pi$ -составляющей ( $0,68\sigma/0,50\pi$ ), представляет собой сумму двух равных индексов связей [8] атома кислорода с фталоцианинатоалюминиевыми фрагментами  $\text{AlPc}$  ( $W = V/2 = 0,59$ ).  $\pi$ -Компонента этих связей характеризуется индексом  $W_\pi = 0,25$  или парой равных "сингулярных" порядков связей  $P_x = P_y = 0,354$  ( $P_x^2 + P_y^2 = W_\pi$ ). Ранее существенный вклад  $\pi$ -компоненты в аналогичные связи атомов кислорода и кремния, составляющих силоксановый стержень олигомеров фталоцианината кремния, был установлен в работе [9].

Вычисленные методом (U)B3LYP/6-31G( $d_5,p$ )\* энергии ( $I_1$ ) мгновенного отрыва электрона от высокосимметричной ( $D_{4h}$ ) молекулы  $(\text{PcAl})_2\text{O}$  и от молекулы  $\text{PcAlCl}$ , соответственно 5,65 и 6,19 эВ, различаются на 0,54 эВ. Известно, что для простейших высокосимметричных фталоцианинатов  $\text{PcMt}$  используемый нами метод расчета занижает расчетные значения  $I_1$  относительно значений, определяемых по фотоэлектронным спектрам, на 0,25—0,35 эВ [11]. Эффект ядерной релаксации катиона  $[(\text{PcAl})_2\text{O}]^+$  не превышает 0,01 эВ. В случае  $[\text{PcAlCl}]^+$  расчетный адиабатический потенциал ионизации 6,17 эВ также практически не отличается от вертикального потенциала ионизации.

Вычисленная тем же методом энергия отрыва электрона с минимальным электронным возбуждением образующегося катион-радикала  $[(\text{PcAl})_2\text{O}]^+$  ( $I_2 = 5,71$  эВ) близка к величине  $I_1$ . Иными словами, пара высших занятых одноэлектронных уровней молекулы  $(\text{PcAl})_2\text{O}$ , определяемых согласно обращенной теореме Купманса [12] по энергиям отрыва электрона  $I_1$  и  $I_2$ , разделена малым энергетическим интервалом 0,06 эВ.

Энергия отрыва (13,46 эВ) двух электронов от высокосимметричной ( $D_{4h}$ ) молекулы  $(\text{PcAl})_2\text{O}$  складывается из энергии отрыва первого электрона 5,65 эВ и энергии отрыва второго электрона 7,81 эВ. Равновесные ядерные конфигурации молекулы и дикатиона очень близки. Различие в длинах связей не превышает 0,008 Å.

Электроны теряют оба фталоцианинатоных фрагмента молекулы. В силу удаленности фрагментов  $\text{Pc}^+$  друг от друга можно ожидать, что обменное взаимодействие между электронами, локализованными на разных фрагментах, невелико, энергии синглетного и триплетного состояний близки, и при квантовом числе  $M_S = 0$  вместо простейших волновых функций этих состояний допустимо использование их линейных комбинаций — однодетерминантных волновых функций, отвечающих среднему значению квадрата полного спина  $\langle S^2 \rangle = 1$  (50 % синглета и 50 % триплета). Вместе с тем триплетные состояния могут описываться однодетерминантными волновыми функциями при  $M_S = \pm 1$ .

Методом (U)B3LYP/6-31G( $d_5,p$ ) при заданных  $M_S = 0$  и  $M_S = 1$  действительно получены значения  $\langle S^2 \rangle$  1,04 и 2,04, близкие к ожидаемым, расхождение в энергиях менее 0,1 ккал/моль и различие в длинах связей не более 0,001 Å. Таким образом, результаты расчета предсказывают квазивырождение триплетного и синглетного состояний дикатиона  $(\text{Pc}^+\text{Al})_2\text{O}$ .

Колебательный спектр свидетельствует об очень малой жесткости высокосимметричной структуры молекулы  $(\text{PcAl})_2\text{O}$ . Волновое число  $2 \text{ см}^{-1}$  отвечает нормальному колебанию  $A_{1u}$ , в котором доминирует поворот фрагментов  $\text{Pc}$  относительно друг друга вокруг оси  $z$ , нарушающий "заслоненную" конформацию. Деформация линейной группы  $\text{AlOAl}$ , т.е. изменение валентного угла при атоме кислорода, наблюдается в двукратно вырожденном нормальном колебании  $E_u$  с волновым числом  $8 \text{ см}^{-1}$ .

Поворот одного из фрагментов  $\text{Pc}$  относительно другого фрагмента  $\text{Pc}$  вокруг главной оси симметрии  $z$  на  $45^\circ$  с оптимизацией остальных параметров приводит к равновесной структуре, характеризующейся точечной группой симметрии  $D_{4d}$  и наличием пары мнимых волновых чи-

\* Спиновое состояние  $(\text{PcAl})_2\text{O}^+$  в основном и в низшем возбужденном состояниях характеризуется квантовым числом  $M_S = 0,5$  и математическим ожиданием квадрата спина  $\langle S^2 \rangle = 0,76$ .

сел ( $i4 \text{ см}^{-1}$ ) в колебательном спектре\*, отвечающих уменьшению валентного угла при атоме кислорода. При угле  $\text{AlOAl}$   $167,49^\circ$  и оптимальных значениях прочих параметров (в частности,  $\text{AlAl}$   $3,413 \text{ \AA}$ ) высокосимметричная равновесная структура  $D_{4d}$  преобразуется в низкосимметричную равновесную структуру  $C_s$ . Соответствующая последней энергия на  $0,14$  ккал/моль ниже стационарного значения энергии структуры  $D_{4d}$  и на  $0,51$  ккал/моль ниже минимума энергии структуры  $D_{4h}$ . При таком изменении взаимной ориентации фталоцианиннатных фрагментов Рс их структурные параметры сохраняются с точностью до  $0,001 \text{ \AA}$ .

В заключение отметим, что низкосимметричная структура  $(\text{PcAl})_2\text{O}$  аналогична низкосимметричной структуре бис[пентаметилциклопентадиенил-кремния(II)], которая вместе с высокосимметричной ( $D_{4d}$ ) "сэндвичевой" структурой в соотношении 2:1 существует в монокристалле этого соединения [13, 14]. Однако при рентгеноструктурном анализе монокристалла ( $\mu$ -оксо)бис[фталоцианинатоалюминия(III)] были обнаружены только "сэндвичевые" молекулы  $(\text{PcAl})_2\text{O}$  [1].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wynne K.J. // Inorg. Chem. – 1985. – **24**, N 9. – P. 1339 – 1343.
2. 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.
3. Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F. // J. Chem. Phys. 1985. – **83**, N 2. – P. 735 – 746.
4. Glendening E.D., Reed A.E., Weinhold F. // NBO. Ver. 3.1.
5. Strenalyuk T., Samdal S., Volden H.V. // J. Phys. Chem. A. – 2008. – **112**, N 38. – P. 9075 – 9082.
6. Борисова Н.П., Семенов С.Г. // Вестник ЛГУ. – 1973. – № 16. – С. 119 – 124.
7. Armstrong D.R., Perkins P.G., Stewart J.J.P. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1973. – **24**, N 8. – P. 838 – 840.
8. Wiberg K.B. // Tetrahedron. – 1968. – **24**, N 3. – P. 1083 – 1096.
9. Семенов С.Г., Сиголаев Ю.Ф. // Координац. химия. – 1985. – **11**, № 12. – С. 1635 – 1638.
10. Семенов С.Г., Бедрина М.Е. // Журн. общей химии. – 2009. – **79**, № 8. – С. 1382 – 1389.
11. Semenov S.G., Bedrina M.E. // Russ. J. General Chem. – 2009. – **79**, N 8. – P. 1741 – 1747.
12. Семенов С.Г., Бедрина М.Е. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 587 – 589.
13. Jutzi P., Kanne D., Krüger C. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1986. – **25**, N 2. – P. 164 – 164.
14. Jutzi P., Holtmann U., Kanne D. et al. // Chem. Ber. – 1989. – **25**, N 9. – P. 1629 – 1639.

\* При расчете с более низкой, стандартной степенью точности все волновые числа в колебательном спектре оказываются вещественными, т.е. вместо вырожденной седловой точки получается ложный локальный минимум энергии.