

СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 543.48+577.1

ПРИРОДА ГРАНИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ
КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ С p -, d^0 - И d^{10} -ЭЛЕМЕНТАМИ

© 2019 г. А. В. Лобанов^{1,2*}, М. Я. Мельников³

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский педагогический государственный университет – Институт биологии и химии, Москва, России

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: av.lobanov@mpgu.su

Поступила в редакцию 15.02.2019;

после доработки 15.02.2019;

принята в печать 20.03.2019

С помощью квантовохимических расчетов установлена природа граничных молекулярных орбиталей комплексов фталоцианинов с p -, d^0 - и d^{10} -элементами магния, цинка, алюминия, галлия и кремния. Результаты расчетов подтверждают, что высшая занятая и низшая свободная молекулярные орбитали p -, d^0 - и d^{10} -комплексов локализованы на макроциклических лигандах и не затрагивают центральный катион.

Ключевые слова: фталоцианины, граничные молекулярные орбитали, фотохимия.

DOI: 10.1134/S0207401X19070112

ВВЕДЕНИЕ

Тетрапирролы (фталоцианины, порфирины, хлорины) и их металлокомплексы благодаря фотохимическим свойствам широко используются в качестве красителей, фотокатализаторов химических реакций, полупроводниковых материалов, лазерных красителей и оптических фильтров. В последнее время предложено использовать тетрапирролы в устройствах для хранения информации, сенсорных системах, нелинейной оптике. Тетрапиррольные соединения вызывают большой интерес в медицине в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии [1–5]. Комплексы фталоцианинов (Фц), поглощающие свет в красной части видимого спектра (640–700 нм), выделяют в особую группу перспективных веществ для приложений в фотокатализе, фотонике и биомедицинской фотохимии [6–9].

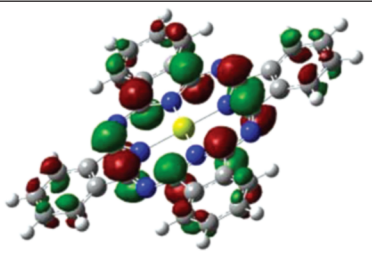
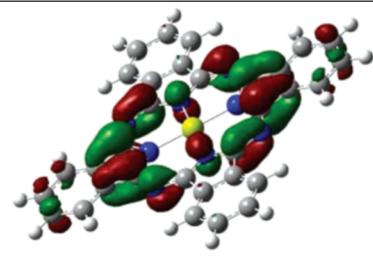
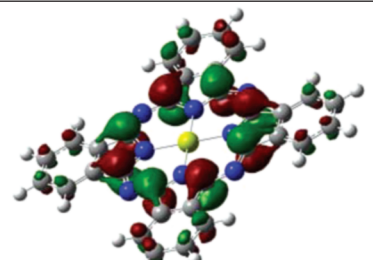
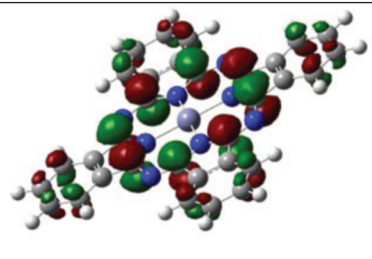
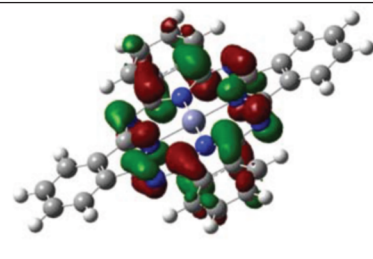
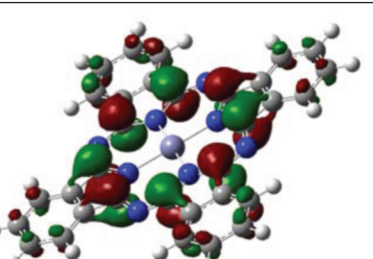
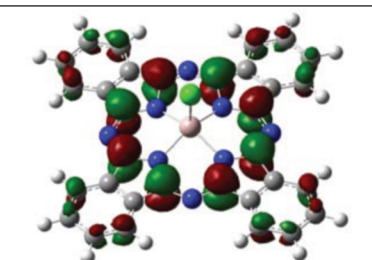
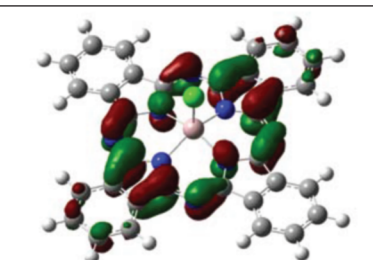
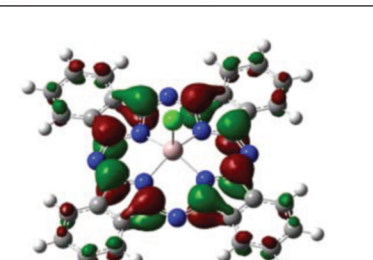
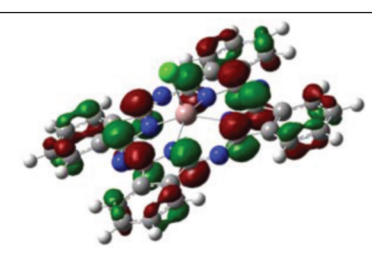
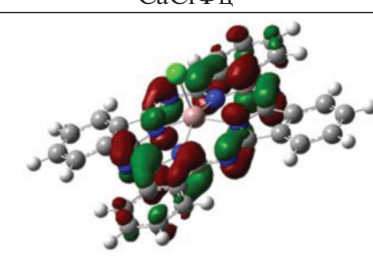
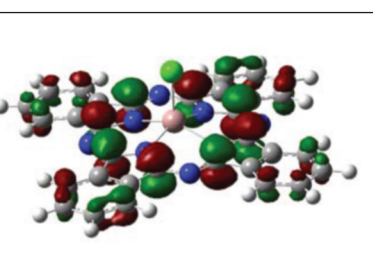
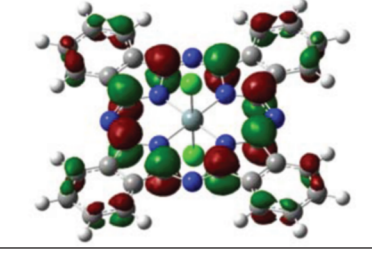
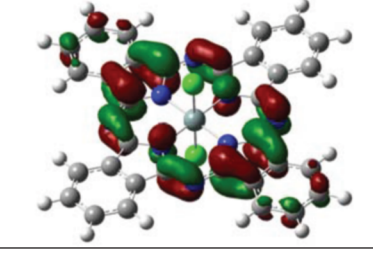
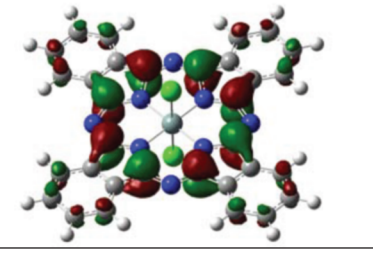
Важнейшую роль в эффективных фотохимических процессах играет возможность образования долгоживущих возбужденных состояний. В силу спинового запрета фосфоресценции (наиболее часто это излучательный переход $T_1 \rightarrow S_0$) время жизни триплетных состояний обычно составляет 10^{-3} с и выше, тогда как характерное время жизни синглетных состояний равно 10^{-9} – 10^{-8} с. Генерация долгоживущих триплетных возбужденных состояний с высоким квантовым выходом характерна для свободных оснований Фц, а также для их комплексов с элементами, не содержа-

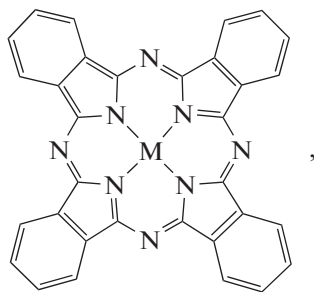
щими неспаренные d -электроны. Напротив, для комплексов с металлами с незаполненными d -орбиталями (d^{1-9} -металлами) в результате сильного обменного взаимодействия неспаренных d -электронов металла с молекулярными орбиталями фталоцианинового макрогетероцикла наблюдаются высокие константы скорости безызлучательной дезактивации возбужденных состояний и, как показывает практика, малые времена их жизни [10–13]. При наличии огромного числа экспериментальных примеров, демонстрирующих отмеченную закономерность, представлялось важным подтвердить особенности природы граничных орбиталей комплексов Фц квантовохимическими расчетами. Это вопросу посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантовохимические расчеты граничных молекулярных орбиталей комплексов фталоцианинов с p -, d^0 - и d^{10} -элементами были выполнены с использованием программного комплекса Gaussian 03 [14] в базисе 6-31G** методом функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом РВЕ1РВЕ. Комплексы Фц с элементами в степени окисления +3 и +4 содержали в качестве аксиальных лигандов хлорид-анионы:

Таблица 1. Природа граничных орбиталей ВЗМО, НСМО в синглетном и триплетном состояниях комплексов Фц

ВЗМО	НСМО (S_1)	НСМО (T_1)
MgФц		
		
ZnФц		
		
AlClФц		
		
CaClФц		
		
SiCl2Фц		
		



где $M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{AlCl}, \text{GaCl}, \text{SiCl}_2$.

Ограничения по симметрии не накладывались (использовалась точечная группа симметрии C_1). Электродипольные моменты переходов в металлокомплексах Фц были рассчитаны для разрешенных по спину синглет-синглетных (S–S) и триплет-триплетных (T–T) переходов [15]. Моменты запрещенных по спину синглет-триплетных переходов S–T были рассчитаны методом спин-орбитального взаимодействия в одночастичном приближении оператора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов, показывающие строение граничных орбиталей для комплексов Фц с магнием, цинком, алюминием, галлием и кремнием приведены в табл. 1. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, действительно, у перечисленных комплексов высшие занятые и низшие свободные молекулярные орбитали (ВЗМО и НСМО) локализованы исключительно на макроциклических лигандах и не затрагивают центральный катион-комплексобразователь. Таким образом, в отличие от комплексов Фц с d^{1-9} -металлами для комплексов с p -, d^0 - и d^{10} -элементами не будет осуществляться взаимодействие d -электронов центрального катиона с π -электронами макрогетероцикла Фц. Это согласуется с известными данными о фотофизических свойствах фталоцианинов. Так, для комплексов Фц с металлами с заполненной электронной оболочкой характерно большое время жизни триплетных состояний (τ_T) и высокий квантовый выход их образования (Φ_T). Например, для ZnФц $\tau_T = 245$ мкс и $\Phi_T = 0.6$, тогда как для CoФц соответствующие величины составляют $\tau_T = 0.06$ мкс и $\Phi_T = 0.92$ [11].

Особенность природы граничных молекулярных орбиталей рассмотренных комплексов Фц имеет ряд важных практических следствий. Исходя из природы ВЗМО и НСМО комплексов Фц с элементами, не содержащими неспаренные d -электроны, следует, что:

1) данные комплексы фотостойчивы, поскольку поглощение света вызывает электронные переходы, но не диссоциативный внутримолекулярный перенос заряда лиганд–металл [16, 17];

2) такие Фц обладают высокой реакционной способностью при фотовозбуждении, но инертны в отсутствие освещения, что делает свет одним из факторов управления их химической активностью;

3) энергетические параметры, проявляющиеся в спектральных свойствах (ширина энергетической щели НСМО–ВЗМО), будут чувствительны лишь к координационным взаимодействиям с участием лиганда, но не металла (элемента), что позволяет различать эти взаимодействия [18–22];

4) агрегация Фц, вызванная межмолекулярными π – π -взаимодействием, затрагивающим лиганды, будет существенно влиять на спектральные и фотохимические свойства Фц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, граничные орбитали комплексов фталоцианинов с p -, d^0 - и d^{10} -элементами, находящиеся в возбужденных состояниях, локализованы исключительно на макроциклических лигандах и не участвуют в обменном взаимодействии с электронами элемента-комплексобразователя. Данная особенность позволяет считать такие комплексы, в особенности в триплетном возбужденном состоянии, перспективными фотокатализаторами и фотосенсибилизаторами для таких приложений, как альтернативная энергетика, фотохимические технологии, фотодинамическая терапия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082–2018–0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beletskaya I.P., Tyurin V.S., Tsivadze A.Yu. et al. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 1659.
2. Бессчетнова И.А., Чудинов А.В., Калюжный Д.Н. и др. // Биофизика. 2002. Т. 47. № 2. С. 259.
3. Лобанов А.В., Холуйская С.Н., Комиссаров Г.Г. // ДАН. 2004. Т. 399. № 1. С. 71.
4. Чудинов А.В., Румянцев В.Д., Лобанов А.В. и др. // Биоорганическая химия. 2004. Т. 30. № 1. С. 99.
5. Лобанов А.В., Рубцова Н.А., Веденеева Ю.А. и др. // ДАН. 2008. Т. 421. № 6. С. 773.
6. Lukyanets E.A., Nemykin V.N. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2010. V. 14. P. 1.
7. Лобанов А.В., Громова Г.А., Горбунова Ю.Г. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 5. С. 465.
8. Сульимова Н.Б., Левин П.П., Лобанов А.В. и др. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 3. С. 186.
9. Lobanov A.V., Nevrova O.V., Ilatovskii V.A. et al. // Macroheterocycles. 2011. V. 4. P. 132.

10. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Ениколопьяна Н.С. М.: Наука, 1987.
11. Верле Д., Вендт А., Вайтмейер А. // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 12. С. 2071.
12. Лобанов А.В., Голубева Е.Н., Зубанова Е.М. и др. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 5. С. 438.
13. Lobanov A.V., Golubeva E.N., Mel'nikov M.Ya. // Mendeleev Commun. 2010. V. 20. № 6. P. 343.
14. 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.01. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003.
15. Кобзев Г.И., Лобанов А.В., Давыдов К.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 6. С. 1442.
16. Голубева Е.Н., Лобанов А.В., Кокорин А.И. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 4. С. 9.
17. Голубева Е.Н., Лобанов А.В., Пергушов В.И. и др. // ДАН. 2008. Т. 421. № 5. С. 630.
18. Черкасова А.В., Глаголев Н.Н., Копылов А.С. и др. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2014. Т. 9. № 1. С. 48.
19. Шершнев И.В., Глаголев Н.Н., Брагина Н.А. и др. // Там же. № 2. С. 4.
20. Lobanov A.V., Kobzev G.I., Davydov K.S. et al. // Macroheterocycles. 2011. V. 4. № 2. P. 106.
21. Lobanov A.V., Sultimova N.B., Levin P.P. et al. // Ibin. 2015. V. 8. № 3. P. 279.
22. Рыбакова И.О., Лажко А.Э., Золотухина А.В. и др. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2015. Т. 10. № 3. С. 84.