

УДК 539.19

СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$

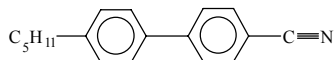
Е. В. Поликарпов, Т. И. Шабатина, Г. Б. Сергеев, А. В. Немухин

(кафедра физической химии, кафедра химической кинетики)

Проведены квантово-химические расчеты электронных и колебательных спектров модельных комплексов серебра с центральным фрагментом, входящим в состав мезогенных цианобифенилов и ряда их производных. Результаты сопоставлены с экспериментальными данными по низкотемпературной соконденсации 4-пентил-4'-цианобифенила (5CB) с атомарным серебром в инертных матрицах. Используются методы Хартри–Фока и конфигурационного взаимодействия 1-го порядка. Получены теоретические оценки сдвигов частот колебаний связей $\text{C}\equiv\text{N}$ в комплексах $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ по отношению к соответствующей величине в лиганде $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{N}$. В рассчитанных электронных спектрах можно выделить полосы, сопоставимые с наблюдаемыми экспериментально в области $\sim 300\text{--}450$ нм и отнесенными к продукту взаимодействия 5CB с серебром. Полосы поглощения в указанной области соответствуют переходам с переносом заряда типа «лиганд–металл» или «лиганд–лиганд».

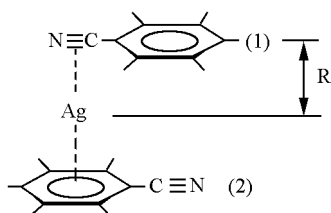
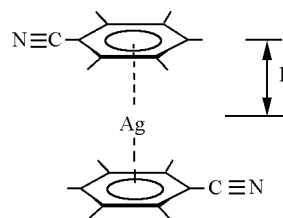
Реакции переходных металлов с органическими мезогенными молекулами представляют интерес ввиду возможного их использования в синтезе новых материалов на основе жидких кристаллов. Подобные жидкокристаллические материалы обладают важными электрофизическими характеристиками и могут найти применение в оптоэлектронике [1, 2]. В представленной работе приведены квантово-химические расчеты электронных и колебательных спектров модельных комплексов серебра с центральным цианофенильным фрагментом, входящим в состав мезогенных цианобифенилов и ряда их производных, и результаты сопоставлены с экспериментальными данными по низкотемпературной соконденсации 4-пентил-4'-цианобифенила (5CB) с атомарным серебром в инертных матрицах [3, 4].

Молекула цианобифенила



содержит два активных центра: ароматические кольца и полярную цианогруппу, сопряженную со всей ароматической системой. Таким образом, переходный металл может образовывать комплексы с цианобифенилами по π -донорному и π -акцепторному механизму. Другой возможный путь – координация атома металла и цианогруппы с образованием σ -комплексов [5, 6].

Реакции между атомами переходных металлов и мономерами или димерами цианобифенилов могут приводить к линейным и сандвичевым комплексам различного состава. В пользу образования π -комплекса при соконденсации 5CB и серебра на охлажденной подложке свидетельствует значительное понижение частоты колебания

Рис. 1. Модельная система $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, структура 1Рис. 2. Модельная система $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, структура 2

$\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ относительно чистого 5CB, наблюдаемое в экспериментальном ИК спектре [3]. Известно, что цианобифенилы образуют в конденсированной фазе димерные структуры по типу «голова к хвосту» [7–10]. Можно предположить, что комплекс образуется в результате внедрения атома серебра между двумя молекулами 5CB в его димере. Поскольку образование комплекса было экспериментально зафиксировано по сдвигам частот колебаний цианогрупп [3, 11], было целесообразно рассмотреть модельную систему, включающую наиболее важный центральный цианофенильный фрагмент предполагаемой структуры комплекса 5CB с серебром.

Теоретическим исследованиям молекул цианобифенилов, способных формировать жидкокристаллические фазы, посвящено немало работ [12–14], в том числе по расчетам электронных спектров с использованием неэмпирических и полуэмпирических методов [15]. Однако прямой расчет электронных спектров комплексов серебра с молекулами 5CB представляет в вычислительном отношении довольно сложную задачу. Во-первых, в силу невозможности полной оптимизации геометрии методами квантовой химии (в данном случае необходимо сделать обоснованный выбор геометрической конфигурации предполагаемого соединения). Во-вторых, расчет энергии возбужденных состояний комплекса с более чем одной молекулой 5CB сам по себе является ресурсоемким. Поэтому в настоящей работе в качестве модельного рассматривается центральный фрагмент комплекса – $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$.

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программы PC GAMESS [16], представляющей собой PC-версию пакета GAMESS [17], ориентированную на рабочие станции и кластеры персональных компьютеров типа Intel. Во всех расчетах нами был использован метод эффективного остоного потенциала. Базис и эффектив-

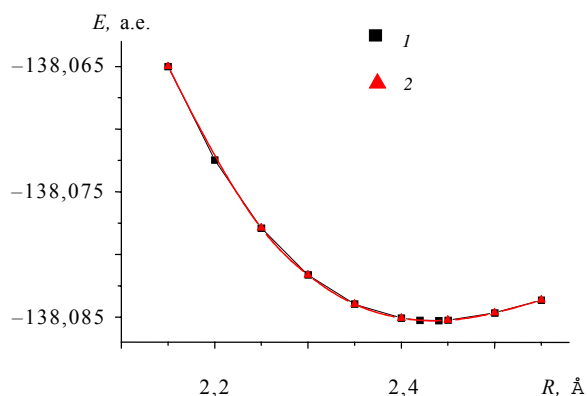


Рис. 3. Зависимость энергии системы $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ от геометрического параметра R (см. рис. 1): 1 – 44КФС, 2 – 2КФС (без усреднения по состояниям)

ные потенциалы для серебра, углерода и азота взяты из [18]. В валентное пространство включены орбитали 5s и 4d (для серебра), 2s и 2p (для углерода), 2s и 2p (для азота), на атомах водорода стандартный базис 3-21ГФ. В указанном базисе была проведена оптимизация геометрии лиганда методом Хартри–Фока. Согласно оценкам, проведенным по изменению частот колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ в зависимости от геометрического параметра R (рис. 1), экспериментальному сдвигу частот соответствовала величина 2,20 Å [19]. Помимо структуры с указанным значением параметра R нами также были рассмотрены структуры комплекса $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, соответствующие минимуму потенциальной поверхности при $R = 2,44$ Å (рис. 3), и для них получены расчетные оценки электронных спектров.

Расчет электронного спектра проведен методом конфигурационного взаимодействия (КВ) 1-го порядка. Интерес представляли разности энергии между основным и возбужденными электронными состояниями комплекса $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, соответствующие силы осцилляторов и заряды на фрагментах комплекса, рассчитанные по схеме натуральных связевых орбиталей [20]. Метод КВ 1-го порядка в нашем случае подразумевает однократные возбуждения электронов относительно исходной волновой функции, состоящей из 44 конфигураций, построенной по схеме МКССП. В результате волновая функция в ме-

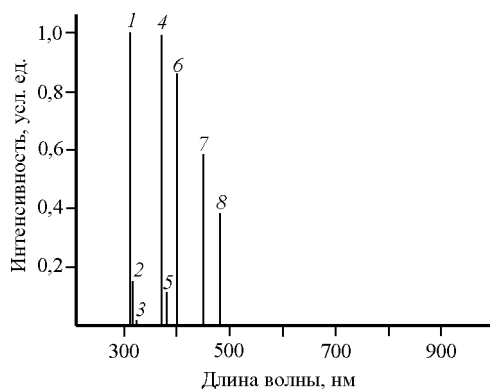


Рис. 4. Электронный спектр конфигурации комплекса $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, принятой в качестве основной. (Структура 1, $R = 2,20$ Å, см. подпись к рис. 1). 1, 2, 3, 4, 6 – фрагмент рассчитанного спектра $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$; 5, 7, 8 – полосы экспериментального УФ-спектра соконденсата 5CB с серебром, отсутствующие в спектрах чистого 5CB и серебра. Интенсивность линий экспериментального спектра и величины сил осцилляторов в рассчитанном спектре нормированы на единицу

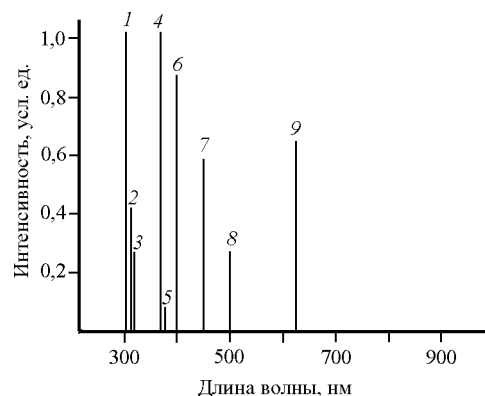


Рис. 5. Электронный спектр комплекса $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, структура 1, $R = 2,44$ Å. 1, 2, 3, 5, 8, 9 – фрагмент рассчитанного спектра $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$; 4, 6, 7 – полосы экспериментального УФ-спектра соконденсата 5CB с серебром

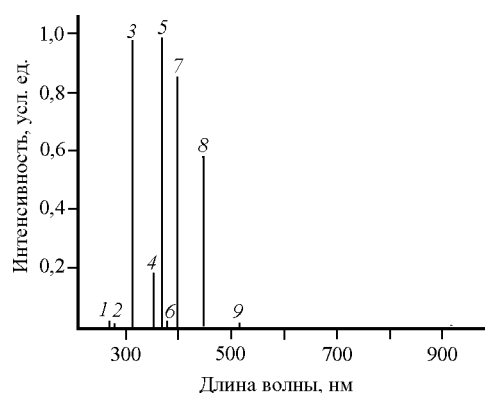


Рис. 6. Электронный спектр комплекса $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, структура 2, $R = 2,20$ Å. 1, 2, 3, 4, 6, 9 – фрагмент рассчитанного спектра $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$; 5, 7, 8 – полосы экспериментального УФ-спектра соконденсата 5CB с серебром

тоде КВ содержит 96844 конфигурационных функций состояния (КФС).

На рис. 4–7 приведены рассчитанные электронные спектры для структур 1 и 2 модельного комплекса и для сравнения – экспериментальный УФ-спектр поглощения соконденсата Ag –5CB–декан (1:1:10) [4]. Как следует из рис. 4–7, для рассмотренных геометрических конфигураций в рассчитанных электронных спектрах можно выделить полосы, сопоставимые с наблюдаемыми экспериментально в области ~300–450 нм (2,5–3,5 эВ) и отнесенными к продукту взаимодействия 5CB с серебром. Линии в указанной области, согласно расчету зарядов на атомах в возбужденных состояниях, выполненному по схеме натуральных связевых орбиталей [20], соответствуют переходам с переносом заряда типа «лиганд–металл» или «лиганд–лиганд» (рис. 8).

Следует отметить, что в этой области может также наблюдаться поглощение димеров и малых кластеров серебра, стабилизированных в матрицах. [21, 22].

Расчетные величины частот колебаний фрагмента CN в комплексе $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ (структура 1) в зависимости от параметра R (Å)

R , Å	2,00	2,20	2,44			
ХФ	–133	–70	–76	–34	–53	–40
КВ 1-го порядка	–	–	–42	–207	–	–

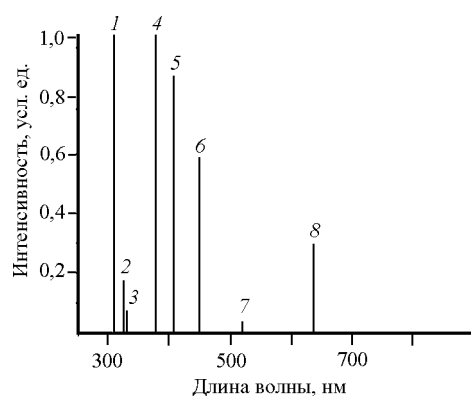


Рис. 7. Электронный спектр комплекса $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, структура **2**, $R = 2,44 \text{ \AA}$. 1, 2, 3, 8, 9 – фрагмент рассчитанного спектра $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$; 4, 5, 6, 7 – полосы экспериментального УФ-спектра соконденсата 5CB с серебром

Известно [4], что в ИК-спектре продукта соконденсации серебра и 5CB наблюдаются две полосы, смещенные в красную область относительно соответствующей полосы $\text{C}\equiv\text{N}$ чистого 5CB на величину 150 и 200 cm^{-1} . Были получены оценки сдвигов частот колебаний связей $\text{C}\equiv\text{N}$ в модельных системах $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ типа **1** и **2** с величинами R , равными 2,20 и $2,44 \text{ \AA}$ по отношению к соответствующей величине в бензонитриле $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{N}$. Расчет частот колебаний сводился к определению зависимости полной энергии системы $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ от малых смещений атома азота по линии связей $\text{C}\equiv\text{N}$ при фиксированных прочих геометрических параметрах. Значения соответствующих сдвигов частот для структуры **1** приведены в таблице.

Конфигурация комплекса **2** в меньшей степени удовлетворяет данным ИК-спектроскопии (расчетные величины сдвигов частот колебаний CN для структуры **2** относительно соответствующей частоты лиганда не

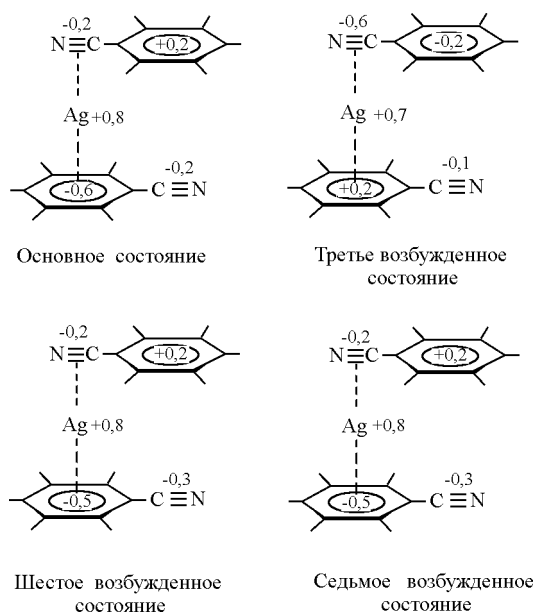


Рис. 8. Распределение заряда в возбужденных состояниях системы $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$. Показаны состояния, соответствующие переходам с максимальной силой осцилляторов (расчет зарядов по схеме натуральных связевых орбиталей [20])

превышают 4 cm^{-1}). Таким образом, нам представляется обоснованным считать структуру **1** симметрии C_s наиболее подходящей для моделирования строения комплексов серебра с 5CB.

В заключение следует отметить, что, учитывая принятые в предлагаемой модели значительные упрощения, обобщаемая нами модель **1** описывает экспериментальные ИК- и УФ-спектры продуктов взаимодействия атомарного серебра и 4-пентил-4'-цианобифенила (5CB) на полуквантовом уровне.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 98-03-33168 и 00-03-32944. Авторы выражают благодарность А. А. Грановскому за помощь при выполнении квантово-химических расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М., 1989. С. 228.
2. Полищук А.П., Тимофеева Т.В. // Усп. хим. 1993. **62**. С. 319.
3. Vovk E.V., Shabatina T.I., Vlasov A.V., Sergeev G.B. // Supramolecular Science. 1997. **4**. С. 509.
4. Shabatina T.I., Vovk E.V., Ozhegova N.V., Morosov Yu.N., Nemukhin A.V., Sergeev G.B. // Mater. Scien. Eng. 1999. **8**. С. 53.
5. Storhoff B.N., Lewis H.C. // Coordination Chemistry Reviews. 1977. **23**. P. 1.
6. Adams H., Bayley N.A., Bruce D.W., Dunmur D.A., Lalinde E., Marcos M., Ridgway C. // Liq. Cryst. 1987. **2**. P. 381.
7. Зейналов Р.А., Блинов Л.М., Гребенкин М.Ф., Островский Б.И. // Кристаллография. 1988. **34(2)**. С. 398.
8. Зоркий П.М., Тимофеева Т.В., Полищук А.П. // Усп. хим. 1989. **58**. С. 1971.
9. Шабатина Т.И., Вовк Е.В., Андреев Г.Н., Богомолов А.Ю., Сергеев Г.Б. // Ж. структур. хим. 1998. **39**. С. 395.
10. Shabatina T.I., Vovk E.V., Khasanova T.V., Bogomolov A.Yu., Sergeev G.B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. **332**. P. 355.
11. Shabatina T.I., Vovk E.V., Andreev G.N., Bogomolov A.Yu., Sergeev G.B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1998. **313**. P. 347.
12. Adam C.J., Clark S.J., Ackland G.J. // J. Crain, Phys. Rev. 1997. **E. 55**. P. 5641.
13. Clark S.J., Adam C.J., Ackland G.J. // Liq. Cryst. 1997. **22**. P. 469.
14. Clark S.J., Adam C.J., Ackland G.J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1997. **299**. P. 39.
15. Hanemann T., Haase W. // Liq. Cryst. 1992. **11**. P. 917.
16. PC GAMESS URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
17. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. // J. Comput. Chem. 1993. **14**. P. 1347.
18. John L.A., Christiansen P.A., Ross R.B. // J. Chem. Phys. 1987. **87**. P. 2812.
19. Ozhegova N.V., Nemukhin A.V., Shabatina T.I., Sergeev G.B. // Mendeleev Commun. 1998. P. 218.
20. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. // Chem. Rev. 1988. **88**. P. 899.
21. Kreibig U., Vollmer M. // Optical properties of Metal Clusters. Springer Series in Material Science. Vol. 25. Berlin-Heidelberg, 1995.
22. Schulze W., Becker H.U. // Abc. Chem. Phys. 1978. **35**. P. 177.

Поступила в редакцию 11.05.2000