

УДК 544.15, 544.18

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ “СЭНДВИЧЕВЫХ” КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

© 2012 г. А. А. Кузубов^{*,**,*}, П. О. Краснов^{*,**,*}, Н. Ю. Игнатова^{*},
А. С. Федоров^{*,**,*}, Ф. Н. Томилин^{*,**,*}

^{*}Сибирский федеральный университет, Красноярск

^{**}Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск

^{***}Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

E-mail: alex_xx@rambler.ru, kpo1980@gmail.com, ninaiphc@gmail.com

Поступила в редакцию 28.07.2011 г.

Квантово-химическими методами исследована термодинамическая стабильность различных конформеров полимерных “сэндвичевых” структур металл-порфиринов (MeP). Показана возможность образования устойчивых слоистых структур BaP, SrP, ScP, YP и ZrP с заслоненной и заторможенной конформацией; при этом в случае комплексов SrP, BaP и ScP более выгодны заслоненные конформеры, а в случае YP и ZrP – заторможенные. На основании результатов расчетов электронной структуры изучаемых соединений установлено, что SrP и BaP являются полупроводниками, а ScP, YP и ZrP – проводниками.

Ключевые слова: порфирины, сэндвичевые комплексы, электронная структура, термодинамическая устойчивость.

Порфирины (P) формируют класс безопасных для окружающей среды материалов, доступных в большом количестве в природе. Структура комплексов, получаемых на их основе, открывает возможность варьирования свойств за счет введения дополнительных функциональных групп в молекулу порфирина, а также путем подбора центрального иона металла, входящего в координационную сферу гетероцикла [1]. Эти особенности строения делают порфирины перспективным материалом в области молекулярного дизайна. Тетрапиррольный макроцикл обладает уникальными хелатообразующими свойствами, благодаря чему получено огромное количество комплексов порфиринов с атомами различных элементов. В общем случае порфирин-лиганд, имеющий координационную полость N_4 радиусом $\sim 2 \text{ \AA}$, образует с ионами металлов чрезвычайно прочные координационные соединения. Ион металла, попадая в центр полости макроцикла, образует координационный узел MN_4 . При этом катион либо занимает центр плоскости N_4 , образуя плоский координационный узел MN_4 , либо оказывается приподнятым над ней. Устойчивость металлокомплексов порфиринов в значительной степени зависит от таких факторов, как размер и формальный заряд атома металла-комплексобразователя [2].

Многие синтетические металлокомплексы порфиринов могут формировать наноразмерные объекты с рядом интересных оптических и электронных свойств, для которых возможно применение в биохимии, электронике, фотонике и т.д. При этом они могут быть представлены в виде таких наноструктур как нити и тонкие полосы на поверхностях. Однако более типичны формы наночастиц и листов [3–5]. Довольно интересна потенциальная возможность производных порфирина агрегироваться в стопки или столбики, в которых гетероциклы порфирина располагаются параллельно или почти параллельно друг другу. Сборка подобной наноструктуры была проведена авторами [6, 7] в несколько этапов. Им удалось получить стопки, содержащие до 15 пластинок супрамолекул из девяти порфириновых колец в каждой. Можно получать цепочки порфиринов, используя мостиковые бидентатные лиганды [8], а также стабильные структуры типа “сэндвич” комплексов порфирина и фталоциана с редкоземельными металлами [9,10]. Важно отметить, что стабильность таких структур зависит от геометрических параметров металла, координированного атомами азота.

Несмотря на огромное количество работ, посвященных металлокомплексам порфирина и их функциональной сборке, структуры металл-порфиринов “сэндвичевого” типа в них представлены мало. Изучение свойств и возможностей агре-

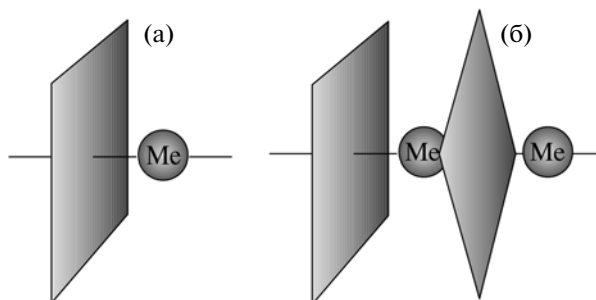


Рис. 1. Элементарная ячейка полимерных “сэндвичевых” комплексов MeP, а – заслоненная конформация, б – заторможенная.

гирования подобных порфиринов-полимеров представляет немалый интерес [9, 10]. В настоящей работе квантово-химическими методами выявлена возможность образования стабильных “сэндвичевых” структур металл-порфиринов, рассчитана их электронная структура, определены электропроводящие свойства.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчеты проводились в рамках формализма функционала плотности (DFT) [11] с обобщенной градиентной поправкой обменно-корреляционного потенциала (GGA) в программном пакете VASP, позволяющем проводить вычисления с учетом периодических условий [12–14]. В процессе выполнения работы применялся ультрамягкий псевдопотенциал Вандербиля. Энергия обрезания плоских волн – 348 эВ.

В качестве объектов исследования рассматривались полимерные “сэндвичевые” структуры, которые можно представить в виде чередующихся вдоль одного направления (вдоль оси z) парал-

Равновесные векторы трансляции и энергии связи между слоями одномерных периодических структур MeP (I – заслоненный конформер, II – заторможенный)

MeP	Вектор трансляции по z , Å		Энергия связи, эВ	
	I	II	I	II
SrP	3.731	7.341	-1.822	-1.646
BaP	4.081	7.946	-1.657	-1.641
ScP	6.590*	6.399	-0.444	-0.390
YP	3.450	6.662	-1.456	-1.753
ZrP	3.189	6.173	-0.587	-1.412

* Вектор трансляции приведен для ячейки, содержащей удвоенное число мономеров.

льно расположенных молекул порфирина. Одиночные атомы металла располагались между данными молекулами на выбранной оси, которая проходила перпендикулярно плоскостям макроциклов через их центры. В данном случае периодические условия использовались вдоль направления z . Вдоль направлений x и y задавался вакуумный промежуток (10 Å) для того, чтобы избежать влияния друг на друга образов мономеров из соседних ячеек. Вектор обратной решетки первой зоны Бриллюэна вдоль периодического направления разбивался на 10 k -точек.

Учитывалась также возможность различной конформационной укладки порфириновых колец. В одном случае все молекулы располагались одинаково друг относительно друга в каждом слое (заслоненный конформер). Элементарная ячейка данного полимерного комплекса содержала одну молекулу порфирина и один атом металла. В другом случае, каждый последующий мономер повернут относительно предыдущего на 45° (заторможенный конформер). Элементарная ячейка подобного конформера состояла из двух макроциклов и двух атомов металла (рис. 1). Для каждой структуры были рассчитаны оптимальные длины вектора трансляции вдоль периодического направления (z) и равновесная геометрия. В двух наиболее характерных комплексах был найден потенциальный барьер перехода заслоненного конформера в заторможенный.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первоначально был проведен подбор атомов металла, для которых возможна сборка стабильных стопочных структур с порфирином. Были рассмотрены следующие элементы: Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Fe, Co, Ni, Cu и Zn. Для всех стопок Me-порфиринов рассчитывалась энергия связи между слоями в периодической структуре:

$$E_b = E_s - E_{\text{mol}},$$

где E_b – энергия связи между слоями в периодической структуре, E_s – энергия, приходящаяся на отдельный слой “сэндвичевой” структуры, E_{mol} – энергия отдельной молекулы MeP. В данном случае отрицательные значения E_b указывают на энергетическую выгодность образования периодической структуры относительно отдельно взятого цикла металл-порфирина. Стабильными структурами, в соответствии с рассчитанными энергиями связи, оказались стопки с металлами, имеющими большие атомные радиусы, такими как Ba, Sr, Sc, Y и Zr. Полученные величины энергий связи, и равновесных векторов трансляции вдоль направления z представлены в таблице.

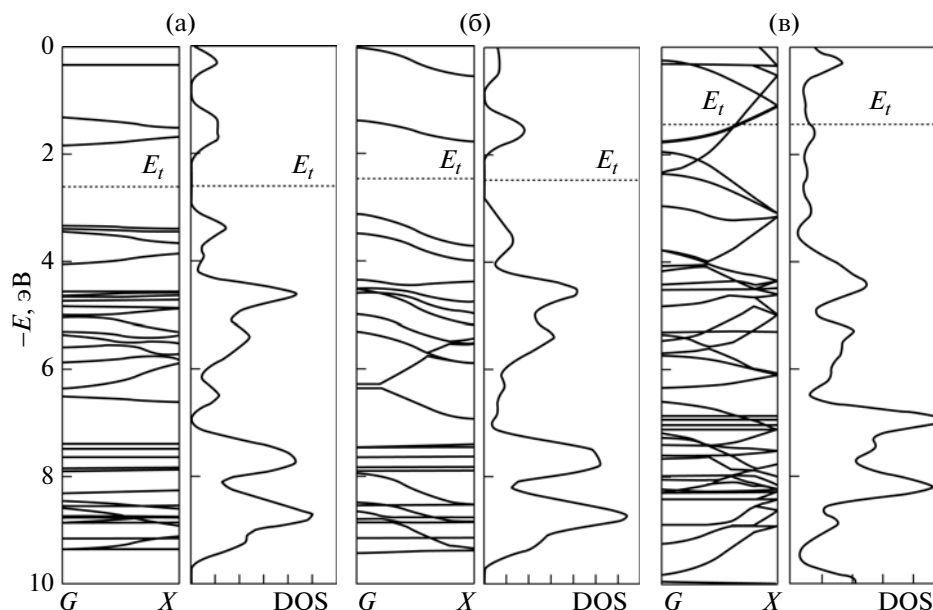


Рис. 2. Зонная структура и полные плотности состояний полимерных “сэндвичевых” комплексов MeP. а – заторможенный конформер BaP, б – заслоненный конформер BaP, в – заторможенный конформер ZrP.

Согласно полученным результатам, для структур с атомами Zr и Y более выгодна заторможенная конформация, а для структур с Sr, Ba и Sc – заслоненная. При этом в соединении со скандием в процессе оптимизации геометрии получились разные расстояния между чередующимися слоями, при равных расстояниях структура была энергетически менее выгодной. Вероятно, это обусловлено проявлением эффекта Яна–Теллера, который заключается в снятии вырождения электронной системы за счет понижения симметрии структуры. Данное явление было обнаружено при расчетах, в которых элементарная ячейка содержала удвоенное количество мономеров. Во всех других случаях кроме комплекса ScP, подобная ситуация не наблюдается.

Наименьшее различие энергий связи между конформерами наблюдается у BaP, а наибольшее – у ZrP (таблица). Для данных соединений были рассчитаны барьеры перехода из заслоненной в заторможенную структуру; для BaP он составляет 0.162 эВ. Полученный результат указывает на возможность быстрых перегруппировок между соответствующими конформерами. Для ZrP переход не имеет потенциального барьера, а поскольку различие энергий конформаций в данном случае существенно (~0.825 эВ), то, скорее всего, для данного комплекса будет реализовываться только заторможенная форма.

Для описания электронных свойств исследуемых MeP на рис. 2 приведены зонная структура и полные плотности состояний. Показано, что стопки SrP и BaP являются полупроводниками,

при этом структуры с заслоненной конформацией – непрямозонные (рис. 2а), а с заторможенной – прямозонные полупроводники (рис. 2б). Стопки ScP, YP и ZrP (рис. 2в) являются проводниками независимо от типа конформера.

Таким образом, оценена принципиальная возможность сборки металл-порфиринов стопочного типа с различными конформациями. Показано, что стабильные структуры образуются в случае, когда атомами металла являются Ba, Sr, Sc, Y и Zr. При этом для соединений с Zr и Y более выгодна заторможенная конформация, а для соединений с Sr, Ba и Sc – заслоненная; Mg, Ca, Ti, Fe, Co, Ni, Cu и Zn не образуют стабильных металл-порфириновых комплексов стопочного типа. Из полученных стабильных соединений проводниками являются те, что содержат Sc, Y и Zr, полупроводниками – Sr и Ba. При этом конформация последних влияет на вид запрещенной щели. Полученные свойства позволяют считать перспективным применение подобных металл-порфиринов в качестве материалов нанoeлектроники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.
2. Койфман О.И., Агеева Т.А. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 107. № 4. С. 141.

3. Wang Z., Medforth C.J., Shelnut J.A. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 15954.
4. Tagami K., Tsukada M., Matsumoto T. // Phys. Rev. 2003. V. 67. P. 245324.
5. Willi A., Weber-Bargioni A. // Chem. Phys. Chem. 2007. V. 8. P. 250.
6. Drain C., Batteas J. // Proc. Natl Acad Sci. 2002. V. 99. P. 6498.
7. Drain C., Hupp J., Suslick K. // J. Porphyrins and Phthalocyanines. 2002. P. 243.
8. Lee Dong-Chan, Gustavo M. Morales, Lee Youngu // Chem. Commun. 12006. P. 100.
9. Xuan Sun // Synthetic Metals. 2008. V. 158. P. 917.
10. Fanli Lu, Jianzhong Cui, Qihua Yang // Chim. Acta, 2007. V. 360. P. 2751.
11. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. B. 1965. V. 140. P. 1133.
12. Kresse G., Hafner J. // Ibid. B. 1993. V. 47. P. 558.
13. Kresse G., Hafner J. // Ibid. B. 1993. V. 48. P. 13115.
14. Kresse G., Hafner J. // Ibid. B. 1994. V. 49. P. 14251.