

УДК 544.182.3

**AB INITIO РАСЧЕТ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ
ГЕКСАКООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Si(bzimpy)₂**

Бимуханов Асхат Нурлыбекович

bimukhanov.92@gmail.com

Докторант ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Научный руководитель – Алдонгаров А.А.

Введение

Гексакоординационные комплексы Si(ligand)₂ представляют собой многообещающий новый класс хелатных соединений металлов для органических электронных устройств. Богатое синтетическое разнообразие дианионных клешневидных лигандов, должно обеспечить ряд желательных и подходящих комплексов для слоев переноса электронов и электролюминесценции[1].

В последние годы наблюдается значительное увеличение структурного разнообразия стабильных гексакоординатных кремниевых комплексов, особенно содержащих хелатирующие лиганды N или O, а бипиридиновый лиганд является особенно хорошо известным и важным лигандом для стабилизации гексакоординатных кремниевых комплексов[2].

Также в свою очередь наблюдается постоянный интерес к разработке новых материалов для органических электронных устройств, и особенно существует потребность в новых низкомолекулярных, химически и электрохимически стойких материалах. Центр четырехвалентного кремния дает возможность исследовать конструкцию Si(ligand)₂, состоящую из двух дианионных клещевидных лигандов. Такая конструкция может обеспечить большую стабильность, низкий молекулярный вес, низкие дипольные моменты и возможность настраивать окислительно-восстановительные и оптические свойства посредством синтетического дизайна клешневидного лиганда[3].

В данной работе объектом исследования являются нейтральные гексакоординационные кремниевые комплексы, содержащие два 2,6-Бис (2-бензимидазолил) пиридин (bzimpy) лиганды.

Целью данной работы является рассмотрение оптических свойств, на основе метода функционала плотности, новых нейтральных гексакоординационных кремниевых комплексов $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$.

Методы расчетов

При реализации квантово-химического исследования гексакоординационных кремниевых комплексов $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$ использовался метод функционала плотности DFT реализуемый в программном пакете Gaussian09[4]. На сегодняшний день этот метод включает широкий набор различных функционалов. Для расчета свойств объектов был использован широко используемый функционал B3LYP [5-7]. Все расчеты проводились с использованием вычислительных ресурсов Национальной научной лаборатории коллективного пользования информационных и космических технологий (ННЛ КП ИКТ) при Казахском национальном исследовательском техническом университете имени К.И. Сатпаева[8].

Оптимизация структур

Для проведения расчетов рассмотрены следующие модельные кластеры: «а» $\text{Si}(\text{2,6-бис-2-бензимидазолилпиридин})_2$, «б^{+OCH₃}» $\text{Si}(\text{2,6-бис-бензимидазолил-4-метоксипиридин})$, «в^{+CH₃}» $\text{Si}(\text{метил-4-бензимидазолил})_2$, «г^{+CH₃+OCH₃}» $\text{Si}(\text{2,6-бис-диметилбензимидазолил-4-метоксипиридин})$ (рисунок 1), структуры которых были построены по известным экспериментальным данным [9]. В дальнейшем была выполнена оптимизация данных структур с использованием базисного набора: 6-31G[10-18].

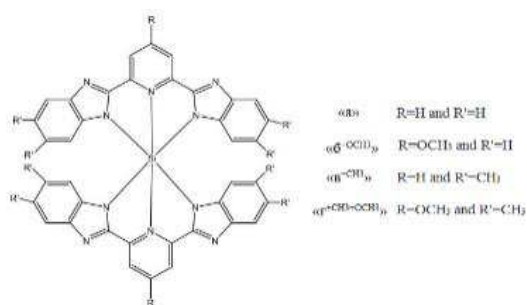


Рисунок 1 – Рассматриваемые структуры кремниевых комплексов в данной работе.

На рисунке 2 представлены окончательно полученные структуры после полной оптимизации рассматриваемых комплексов. В таблице 1 представлены геометрические параметры оптимизированной структуры кластеров.

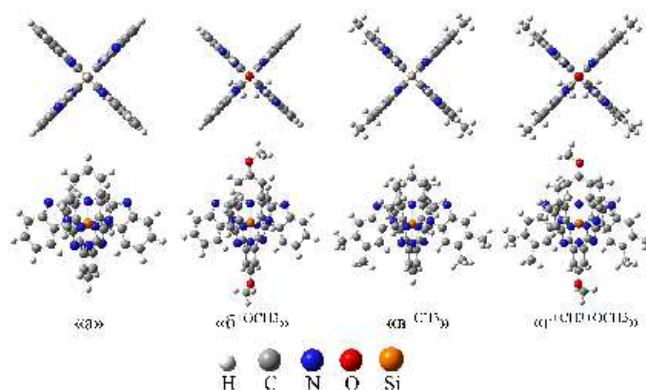


Рисунок 2 – Оптимизированные структуры кластеров.

Таблица 1

Данные кристаллической структуры комплексов $\text{Si}(\text{bzimpy})_2$

Соединение	2D-вид структура	Молекулярная формула	Длина связи (Å)		Валентный угол (градус)	
$\text{Si}(\text{2,6-бис-2-бензимидазолилпиридин})_2$		$\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{Si}$	Si-N ² Si-N ¹² N ² -C ³ N ⁹ -C ⁸ N ¹² -C ⁸ N ⁹ -C ¹⁰ N ¹² -C ¹¹ C ³ -C ⁴ C ⁴ -C ⁵ C ³ -C ⁸ C ¹⁰ -C ¹¹ C ¹⁰ -C ¹³ C ¹³ -C ¹⁴ C ¹⁴ -C ¹⁵ C ⁵ -H ²⁷	1.898 1.902 1.353 1.319 1.380 1.376 1.381 1.394 1.398 1.444 1.431 1.404 1.385 1.413 1.086	N ² -Si ¹ -N ³⁷ N ² -Si ¹ -N ¹² N ¹² -Si ¹ -N ³⁷ Si ¹ -N ² -C ³ Si ¹ -N ¹² -C ⁸ N ² -C ³ -C ⁴ C ³ -C ⁴ -C ⁵ C ⁴ -C ⁵ -C ⁶ N ¹² -C ⁸ -N ⁹ C ⁸ -N ⁹ -C ¹⁰ C ⁸ -N ¹² -C ¹¹ N ¹² -C ¹¹ -C ¹⁰ C ¹⁶ -C ¹¹ -C ¹⁰ C ⁴ -C ⁵ -H ²⁷ C ³ -C ⁴ -H ²⁶	179.999 81.754 98.246 118.474 114.920 119.710 118.052 121.423 116.599 103.015 103.758 106.214 120.740 119.289 119.453
$\text{Si}(\text{2,6-бис-бензимидазолил-4-метокси-пиридин})_2$		$\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Si}$	Si-N ² Si-N ¹² N ² -C ³ N ⁹ -C ⁸ N ¹² -C ⁸ N ⁹ -C ¹⁰ N ¹² -C ¹¹ C ³ -C ⁴ C ⁴ -C ⁵ C ³ -C ⁸ C ¹⁰ -C ¹¹ C ¹⁰ -C ¹³ C ¹³ -C ¹⁴ C ¹⁴ -C ¹⁵ C ¹³ -H ²⁹ C ⁵ -O ²⁷ O ²⁷ -C ⁷² C ⁷² -H ⁷⁷	1.890 1.908 1.351 1.319 1.379 1.376 1.380 1.389 1.408 1.446 1.431 1.404 1.385 1.413 1.085 1.342 1.430 1.090	N ² -Si ¹ -N ³⁷ N ² -Si ¹ -N ¹² N ¹² -Si ¹ -N ³⁷ Si ¹ -N ² -C ³ Si ¹ -N ¹² -C ⁸ N ² -C ³ -C ⁴ C ³ -C ⁴ -C ⁵ C ⁴ -C ⁵ -C ⁶ N ¹² -C ⁸ -N ⁹ C ⁸ -N ⁹ -C ¹⁰ C ⁸ -N ¹² -C ¹¹ N ¹² -C ¹¹ -C ¹⁰ C ¹⁶ -C ¹¹ -C ¹⁰ C ¹⁴ -C ¹³ -H ²⁹ C ³ -C ⁴ -H ²⁶ C ⁴ -C ⁵ -O ²⁷ C ⁵ -O ²⁷ -C ⁷² O ²⁷ -C ⁷² -H ⁷⁷ O ²⁷ -C ⁷² -H ⁷⁹	179.635 81.633 98.095 118.914 114.850 120.728 117.866 120.570 116.689 102.940 103.745 106.255 120.773 121.917 118.784 124.027 119.177 105.412 111.020
$\text{Si}(\text{метил-4-бензимидазолил})_2$		$\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_{10}\text{Si}$	Si-N ² Si-N ¹² N ² -C ³ N ⁹ -C ⁸ N ¹² -C ⁸ N ⁹ -C ¹⁰ N ¹² -C ¹¹ C ³ -C ⁴ C ³ -C ⁸ C ¹⁰ -C ¹¹ C ¹⁰ -C ¹³ C ¹³ -C ¹⁴ C ¹⁴ -C ¹⁵ C ⁵ -H ²⁷ C ¹⁴ -C ³⁰ C ¹⁵ -C ³¹ C ³⁰ -H ⁷³ C ³¹ -H ⁷⁷	1.898 1.902 1.354 1.320 1.381 1.375 1.380 1.395 1.398 1.443 1.426 1.404 1.387 1.432 1.086 1.511 1.510 1.094 1.097	N ² -Si ¹ -N ³⁷ N ² -Si ¹ -N ¹² N ¹² -Si ¹ -N ³⁷ Si ¹ -N ² -C ³ Si ¹ -N ¹² -C ⁸ N ² -C ³ -C ⁴ C ³ -C ⁴ -C ⁵ C ⁴ -C ⁵ -C ⁶ N ¹² -C ⁸ -N ⁹ C ⁸ -N ⁹ -C ¹⁰ C ⁸ -N ¹² -C ¹¹ N ¹² -C ¹¹ -C ¹⁰ C ¹⁶ -C ¹¹ -C ¹⁰ C ⁴ -C ⁵ -H ²⁷ C ³ -C ⁴ -H ²⁶ C ¹⁶ -C ¹⁵ -C ³¹ C ¹³ -C ¹⁴ -C ³⁰ C ¹⁴ -C ³⁰ -H ⁷³ C ¹⁵ -C ³¹ -H ⁷⁶	179.997 81.751 98.247 118.457 114.917 119.669 118.057 121.460 116.488 102.933 103.694 106.337 120.359 119.270 119.441 119.271 119.854 110.842 111.800
$\text{Si}(\text{2,6-бис-диметилбензимидазолил-4-метокси-пиридин})_2$		$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Si}$	Si-N ² Si-N ¹² N ² -C ³ N ⁹ -C ⁸ N ¹² -C ⁸ N ⁹ -C ¹⁰ N ¹² -C ¹¹ C ³ -C ⁴ C ⁴ -C ⁵ C ³ -C ⁸ C ¹⁰ -C ¹¹ C ¹⁰ -C ¹³ C ¹³ -C ¹⁴ C ¹⁴ -C ¹⁵ C ¹⁴ -C ³⁰ C ¹⁵ -C ³¹ C ³⁰ -H ⁷² C ³¹ -H ⁷⁷ C ⁵ -O ²⁷ O ²⁷ -C ⁹⁶ C ⁹⁶ -H ⁹⁸	1.891 1.907 1.351 1.320 1.380 1.376 1.380 1.390 1.407 1.444 1.426 1.403 1.387 1.432 1.511 1.510 1.094 1.097 1.343 1.429 1.090	N ² -Si ¹ -N ³⁷ N ² -Si ¹ -N ¹² N ¹² -Si ¹ -N ³⁷ Si ¹ -N ² -C ³ Si ¹ -N ¹² -C ⁸ N ² -C ³ -C ⁴ C ³ -C ⁴ -C ⁵ C ⁴ -C ⁵ -C ⁶ N ¹² -C ⁸ -N ⁹ C ⁸ -N ⁹ -C ¹⁰ C ⁸ -N ¹² -C ¹¹ N ¹² -C ¹¹ -C ¹⁰ C ¹⁶ -C ¹¹ -C ¹⁰ C ³ -C ⁴ -H ²⁶ C ¹⁴ -C ³⁰ -H ⁷² C ¹⁵ -C ³¹ -H ⁷⁶ C ⁴ -C ⁵ -O ²⁷ C ⁵ -O ²⁷ -C ⁹⁶ O ²⁷ -C ⁹⁶ -H ⁹⁸ O ²⁷ -C ⁹⁶ -H ⁹⁹	179.647 81.606 98.144 118.898 114.854 120.687 117.860 120.620 116.590 102.857 103.664 106.375 120.391 118.774 110.834 111.790 123.997 119.098 105.448 111.082

AB INITIO расчет электронного спектра поглощения

Электронный спектр поглощения оптимизированных структур рассматриваемых кластеров рассчитывался времязависимой теорией функционала плотности TD DFT[19-21]. В таблице 2 представлены интенсивные переходы рассчитанных спектров поглощения

Таблица 2

Интенсивные переходы рассчитанного спектра поглощения рассматриваемых комплексов

Соединение	Номер перехода	(λ) Длина волны, нм	(f) Сила осциллятора	МО переход
Si(2,6-бис-2-бензимидазолилпиридин) ₂	5	437	0.2510	HOMO-2 -> LUMO
	6	437	0.2510	HOMO-2 -> LUMO+1
	23	353	0.1300	HOMO-5 -> LUMO+2
	24	353	0.1300	HOMO-6 -> LUMO+2
Si(2,6-бис-бензимидазолил-4-метоксипиридин)	5	401	0.1111	HOMO-2 -> LUMO
	6	400	0.1507	HOMO-2 -> LUMO+1
	23	351	0.1008	HOMO-5 -> LUMO+2
	24	350	0.1027	HOMO-6 -> LUMO+2
Si(метил-4-бензимидазолил) ₂	5	454	0.2167	HOMO-2 -> LUMO
	6	454	0.2167	HOMO-2 -> LUMO+1
	23	367	0.1214	HOMO-5 -> LUMO+2
	24	367	0.1214	HOMO-6 -> LUMO+2
	25	353	0.1205	HOMO-3 -> LUMO+3
	26	353	0.1205	HOMO-4 -> LUMO+3
	28	347	0.1419	HOMO-5 -> LUMO+3
	29	347	0.1418	HOMO-6 -> LUMO+3
Si(2,6-бис-диметилбензимидазолил-4-метоксипиридин)	31	340	0.4885	HOMO -> LUMO+3
	1	431	0.1037	HOMO -> LUMO
	2	431	0.1036	HOMO -> LUMO+1
	5	415	0.1438	HOMO-2 -> LUMO
	6	414	0.1500	HOMO-2 -> LUMO+1
	25	351	0.1226	HOMO-3 -> LUMO+3
	26	351	0.1378	HOMO-4 -> LUMO+3
	28	345	0.1410	HOMO-5 -> LUMO+3

На рисунке 3 представлены рассчитанные электронные спектры поглощения кремниевых комплексов, реконструированный программным пакетом GaussView 5.0 с полушириной на полувысоте 0,3 эВ.

Рассматривая спектры поглощения 4 типов («а», «б^{+OCH₃}», «в^{+CH₃}», «г^{+CH₃+OCH₃}») структур, можно выделить наиболее вырожденные наблюдаемые пики, которые приходятся на область длин волн в пределах 330-350 нм. Изначально построенная структура «а», имеет самый меньший по интенсивности пик в районе 330 нм. Дальнейшее увеличение атомов с помощью добавления группы OCH₃ к предыдущей структуре «а», приводит к увеличению интенсивности поглощения во второй структуре «б^{+OCH₃}». В следующем рассматриваемом кластере «в^{+CH₃}» добавление группы CH₃ к структуре «а», приводит к смещению спектра в сторону длинноволновой области. В последнем кластере «г^{+CH₃+OCH₃}» полученный путем добавления групп CH₃ и OCH₃ к структуре «а», явно наблюдается самый высокий пик по интенсивности поглощения относительно других.

Для комплексов «а» и «в^{+CH₃}» отметим появление пиков поглощения в длинноволновой области спектра 435-455 нм, который отсутствует у остальных 2 структур.

Прослеживается тенденция повышения интенсивности поглощения с увеличением количества атомов в рассматриваемых кластерах.

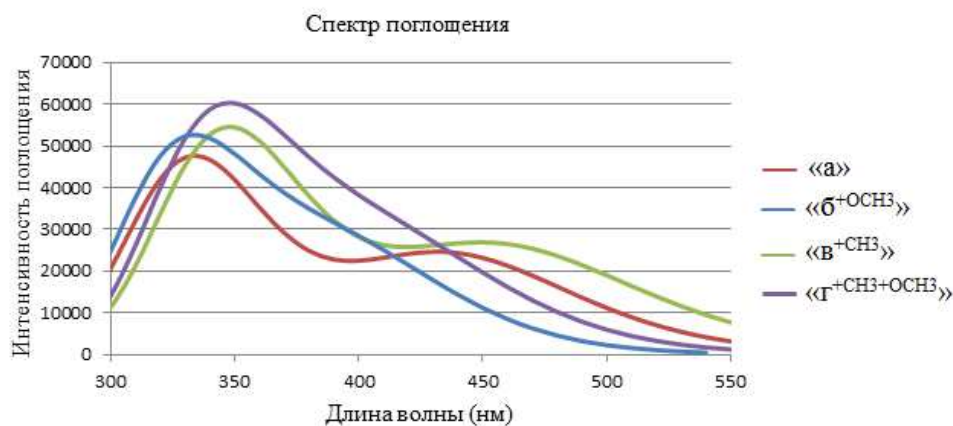


Рисунок 3 – Рассчитанные электронные спектры поглощения кластеров.

На рисунке 4 представлены расположение уровней граничных молекулярных орбиталей (МО). Рассматривая данный рисунок можно заметить, что уровни НОМО при последовательном добавлении заместителей в ряду «а», «б+OCH₃», «в+CH₃», «г+CH₃+OCH₃» повышаются по энергии. Уровни LUMO повышаются для соединений «б+OCH₃» и «г+CH₃+OCH₃», в случае «в+CH₃» почти такая же как и для «а». Ознакомившись с визуализированными молекулярными орбиталями кластеров всех четырех типов кремния, можно сказать, что все они имеют природу Р-орбиталей.

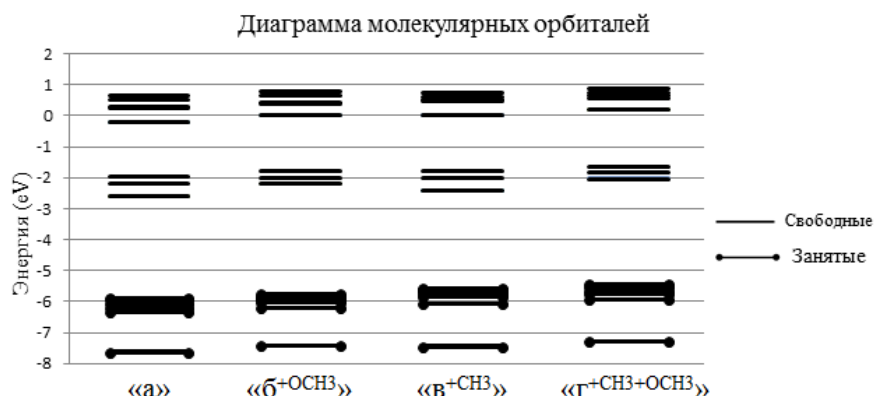


Рисунок 4 - Диаграмма граничных молекулярных орбиталей рассматриваемых типов кремниевых кластеров.

Список использованных источников

1. Kocherga, M., Castaneda, J., Walter, M. G., Zhang, Y., Saleh, N.-A., Wang, L., Schmedake, T. A. (2018). Si(bzimpy)₂ – A Hexacoordinate Silicon Pincer Complex for Electron Transport and Electroluminescence. Chemical Communications.
2. (a) C. Chuit, R.J.P. Corriu, C. Reye, J.C. Young, Chem. Rev. 93 (4) (1993) 1371; (b) J.Y. Corey, Chem. Rev. 111 (2) (2011) 863; (c) M. Benaglia, S. Guizzetti, L. Pignataro, Coord. Chem. Rev. 252 (5–7) (2008) 492; (d) E.P.A. Couzijn, J.C. Sloatweg, A.W. Ehlers, K. Lammertsma, Z. Anorg. Allg. Chem. 635 (9–10) (2009) 1273; (e) R.R. Holmes, Chem. Rev. 96 (3) (1996) 927; (f) D. Kost, I. Kalikhman, Acc. Chem. Res. 42 (2) (2009) 303.
3. Suthar, B.; Aldongarov, A.; Irgibaeva, I. S.; Moazzen, M.; Donovan-Merkert, B. T.; Merkert, J. W.; Schmedake, T. A., Electrochemical and spectral properties of hexacoordinate polypyridyl silicon complexes. Polyhedron (2012), 31 (1), 754-758.
4. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. Gaussian 09, Revision C.01 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010).

5. Becke A. D. J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
6. Lee C., Yang W., Parr R. G. Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
7. Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J. J. Phys. Chem. 98 (1994) 11623.
8. Ditchfield R., Hehre W. J., and Pople J. A., "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 9. Extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules," J. Chem. Phys., 54 (1971) 724.
9. ANDREW Q. UICK and DAVID J. WILLIAMSON, J. Chem. 54, 2482 (1976).
10. Hehre W. J., Ditchfield R., and Pople J. A., "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 12. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular-orbital studies of organic molecules," J. Chem. Phys., 56 (1972) 2257.
11. Hariharan P. C and Pople J. A., "Influence of polarization functions on molecular-orbital hydrogenation energies," Theor. Chem. Acc., 28 (1973) 213-22.
12. Hariharan P. C and Pople J. A., "Accuracy of AH equilibrium geometries by single determinant molecular-orbital theory," Mol. Phys., 27 (1974) 209-14.
13. Gordon M. S., "The isomers of silacyclopropane," Chem. Phys. Lett., 76 (1980) 163-68.
14. Francel M. M., Pietro W. J., Hehre W. J., Binkley J. S., DeFrees D. J., Pople J. A., and Gordon M. S., "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 23. A polarization-type basis set for 2nd-row elements," J. Chem. Phys., 77 (1982) 3654-65.
15. Binning Jr R. C. and Curtiss L. A., "Compact contracted basis-sets for 3rd-row atoms - GA-KR," J. Comp. Chem., 11 (1990) 1206-16.
16. Blaudau J.-P., McGrath M. P., Curtiss L. A., and Radom L., "Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca," J. Chem. Phys., 107 (1997) 5016-21.
17. Rassolov V. A., Pople J. A., Ratner, M. A., and Windus T. L., "6-31G* basis set for atoms K through Zn," J. Chem. Phys., 109 (1998) 1223-29.
18. Rassolov V. A., Ratner M. A., Pople, J. A., Redfern P. C., and Curtiss L. A., "6-31G* Basis Set for Third-Row Atoms," J. Comp. Chem., 22 (2001) 976-84.
19. Bauernschmitt R., Ahlrichs R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 256. P. 454-464.
20. Stratmann R.E., Scuseria G.E., Frisch M.J. Theoretical Study on Reactions of Triplet Thioxanthone with Indole // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. P. 8218-8224.
21. Furche F., Ahlrichs R. An improved method for density functional calculations of the frequency-dependent optical rotation // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 117. P. 7433-7447.