

## Theoretical Study of Alkali Metal Complexes of Porphyrin ( $M_2P$ ), Porphyrazine ( $M_2Pz$ ) and Phthalocyanine ( $M_2Pc$ ), $M=Li, Na, K$

Valeriy V. Sliznev,<sup>@</sup> and Georgy V. Girichev

Research Institute of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

<sup>@</sup>Corresponding author E-mail: sliznev@isuct.ru

The information about geometrical and electronic structure of free molecules  $M_2Pz$ ,  $Na_2Pc$ ,  $K_2Pc$  is not available. The data concerning structure of  $Li_2P$  complex are not definite. The electronic spectra of  $M_2P$ ,  $M_2Pz$ ,  $Na_2Pc$  and  $K_2Pc$  are not reported. Here the systematic study of the electronic and geometrical structures of  $M_2P$ ,  $M_2Pz$  and  $M_2Pc$  complexes is performed. Density functional theory (three-parameter hybrid functional B3LYP), Moller-Plesset perturbation theory (MP2) and correlation-consisted valence triple-zeta basis sets (cc-pvtz) are used. All calculations are carried out using PC GAMESS program. For all molecules several geometrical configurations with different positions of alkali atoms relatively the macrocycle plane are optimized. The structures with alkali atoms adjacent to the same side of the macrocycle ( $C_{2v}$  symmetry) and with alkali atoms lying inside of the macrocycle ( $D_{2h}$ ) correspond to saddle points on PES and possess high relative energies ( $>150$  kJ/mol). More energetically favourable configuration of all complexes excepting  $Li_2P$  possesses  $D_{4h}$  symmetry with alkali atoms taking up symmetrical positions at different sides of the macrocycle. According to B3LYP method the equilibrium structure of  $Li_2P$  is the  $C_{2h}$  geometry originating from distorted  $D_{4h}$  configuration. However MP2 calculation leads to the conclusion about  $D_{4h}$  symmetry of equilibrium structure. Perhaps more sophisticated calculations are needed to determine shape equilibrium configuration in the case of  $Li_2P$ . Analysis of all trends is performed for  $D_{4h}$  configuration and is based on the data obtained at B3LYP level. The geometrical parameters of the macrocycle change systematically in the line  $Li_2L \rightarrow Na_2L \rightarrow K_2L$  ( $L=P, Pz, Pc$ ):  $R_e(N-C_\alpha)$  and  $\phi_e(C_\alpha N C_\alpha)$  increase by  $\sim 0.01$  Å and  $\sim 2^\circ$ , respectively;  $R_e(C_\alpha-C_\beta)$  decreases by  $\sim 0.01$  Å.  $R_e(C_\alpha-X_m)$  value and the macrocycle cavity size ( $R_e(N\cdots N)$ ) increase by  $0.011 \div 0.016$  Å and  $0.11 \div 0.15$  Å, respectively.  $R_e(Li-Li)$  does not change practically in the row  $Li_2P \rightarrow Li_2Pz \rightarrow Li_2Pc$  (increasing -  $0.006$  Å). Unlike the  $R_e(Li-Li)$  trend the magnitudes of  $R_e(Na-Na)$  and  $R_e(K-K)$  distances in the similar rows increase by  $0.134$  and  $0.249$  Å. Perhaps, so different trends can be explained by decreasing of the macrocycle cavity size in  $M_2P \rightarrow M_2Pc \rightarrow M_2Pz$  line and increasing of the alkali atom radius. Natural net charges on the alkali atoms in all studied compounds are situated in the small range  $0.90 \div 0.96 e^-$ . Extra negative charge ( $\sim 2e^-$ ) of the macrocycle is located on four pyrrol cycles in  $M_2P$  complexes or on four nitrogen meso-atoms in  $M_2Pc$  and  $M_2Pz$  complexes. According to NBO analysis the bond orders of M-M and M-N are close to zero. Thus the M-N bond is ionic bond. The strong electrostatic attraction between one  $M^+$  cation and four  $N^-$  anions results in the contraction of M-M distances in comparison with the same bond length in  $M_2$  molecules. Moreover along with the strong electrostatic attraction there is quite noticeable donor-acceptor interaction between lone pairs of the nitrogen atoms and valence ns-orbital of the alkali atom. Perhaps in the case with small size of ns-orbital and large size of the macrocycle cavity (for example,  $Li_2P$ ) the alkali atom can be moved toward the nitrogen atom to increase the donor-acceptor interaction. The TDDFT calculation of the transition energies between ground and low-lying excited states shows that electronic spectra in the visible and near UV regions arise from the transition between bonding and anti-bonding  $\pi$ -orbitals of the macrocycle. Indirect effect of the metal atom nature on the electronic spectra results in a shift of the virtual and occupied molecular orbitals. Therefore the electronic spectra depend slightly on a nature of the alkali atom. The comparison with available for  $Na_2P$  and  $K_2P$  X-ray data shows that the theoretical values of the macrocycle geometrical parameters and the valence angle  $\phi_e(N_x M N_y)$  are close to the experimental data. Differences of the  $R_e(M-N)$  distances are  $0.049$  and  $0.056$  Å for  $Na_2P$  and  $K_2P$ , respectively. Probably, the coordination of the metal atoms by two molecules of the solvent together with four nitrogen atoms in crystalline phase leads to the so large differences. The comparison of the observed electronic spectra for disodium and dipotassium porphine derivatives and  $Li_2Pc$  and calculated data points to a good agreement of experimental and theoretical spectra. Moreover the assignment of some observed bands is performed.

**Keywords:** Porphine, porphyrazine, phthalocyanine, dilithium, disodium, dipotassium, geometrical parameters, electronic density, electronic spectrum, density functional theory.

# Теоретическое исследование комплексов щелочных металлов с порфином ( $M_2P$ ), порфиразином ( $M_2Pz$ ) и фталоцианином ( $M_2Pc$ ) ( $M=Li, Na, K$ )

В. В. Слизнаев,<sup>@</sup> Г. В. Гиричев

Научно-исследовательский институт макрoгетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

<sup>@E-mail</sup>: sliznev@isuct.ru

С использованием теории функционала электронной плотности в варианте  $B3LYP$ , теории возмущений Меллера-Плессе 2-го порядка ( $MP2$ , только для  $Li_2P$ ) и корреляционно-согласованных базисов гауссовых функций ( $cc-pvtz$ ) вычислены геометрические параметры, величины силовых постоянных и значения частот колебаний для различных геометрических конфигураций молекул порфиринов, порфиразинов и фталоцианинов щелочных металлов ( $Li, Na, K$ ). Для всех исследованных комплексов, за исключением порфирина дилития, равновесной является конфигурация симметрии  $D_{4h}$  с атомами металлов, расположенными симметрично по разные стороны от макроцикла. Для молекулы  $Li_2P$  согласно расчетам в приближении  $B3LYP/cc-pvtz$  минимальной энергией обладает структура симметрии  $C_{2h}$ . Расчет в рамках метода  $MP2$  приводит к выводу о симметрии  $D_{4h}$  равновесной конфигурации комплекса  $Li_2P$ . Обсуждены тенденции изменения геометрических параметров, распределения электронной плотности и электронных спектров поглощения в рассмотренных рядах соединений. Проведено сопоставление с имеющимися экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** Порфирин, порфиразин, фталоцианин, дилитий, динарий, дикалий, геометрические параметры, электронная плотность, электронный спектр, теория функционала электронной плотности.

## Введение

Порфирины, металлопорфирины и родственные им соединения широко распространены в природе и имеют большое биологическое значение. Лиганд порфиринового (порфиразинового) дианиона ( $P^{2-}$  и  $Pz^{2-}$ ) может взаимодействовать с двумя атомами щелочного металла с образованием диметаллических комплексов  $M_2P$  и  $M_2Pz$ .

Экспериментальное исследование свойств комплексов щелочных металлов с порфиринами и их производными затруднено из-за их химической неустойчивости. Наиболее подробный анализ имеющихся данных о строении комплексов щелочных металлов с порфиринами приведен в обзоре.<sup>[1]</sup> Согласно данным спектроскопических и рентгеноструктурных исследований<sup>[1]</sup> атомы натрия и калия расположены симметрично относительно плоскости макроцикла. Атомы лития, как показано в обзоре,<sup>[1]</sup> могут быть расположены как симметрично относительно макроцикла, так и быть смещены к атомам азота. Неясно, является ли этот эффект особенностью строения молекул дилитий порфиринов или возникает вследствие влияния окружения в растворе или кристалле. Для дилитий фталоцианина ( $Li_2Pc$ ) известны результаты исследований электронных спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях и спектры магнитного кругового дихроизма (см. работу<sup>[2]</sup> и ссылки в ней). Экспериментальные данные о строении комплексов щелочных металлов с производными порфиразаина неизвестны.

Теоретические исследования строения комплексов  $M_2P$  и  $Li_2Pc$  были проведены в работах<sup>[2,3]</sup> с использованием теории функционала электронной плотности в варианте  $B3LYP$  и базиса 6-31G\* ( $B3LYP/6-31G^*$ ). В работе<sup>[2]</sup> были получены геометрические параметры для конфигурации симметрии  $D_{4h}$  комплекса  $Li_2Pc$ , и в рамках метода TDDFT был вычислен электронный спектр. В работе<sup>[3]</sup> приведены вычисленные величины геометрических параметров и колебательные спектры комплексов  $M_2P$ . По данным<sup>[3]</sup> структура симметрии  $D_{4h}$  соответствует минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекул  $Na_2P$  и  $K_2P$  и седловой точке 2-го порядка на ППЭ комплекса  $Li_2P$ . В последнем случае минимуму отвечает конфигурация симметрии  $C_{2h}$ . Однако разность полных энергий конфигураций  $C_{2h}$  и  $D_{4h}$  оказалась весьма незначительной и сопоставимой, по мнению авторов<sup>[3]</sup>, с ошибкой метода расчета. Поэтому вывод о симметрии равновесной конфигурации молекулы  $Li_2P$  в работе<sup>[3]</sup> не был сделан.

Таким образом, анализ имеющихся данных показал практическое отсутствие информации о геометрическом и электронном строении свободных молекул  $M_2Pz$ ,  $Na_2Pc$  и  $K_2Pc$ , ограниченность сведений о геометрическом строении комплекса  $Li_2P$ , а также отсутствие данных об электронных спектрах молекул  $M_2P$ ,  $M_2Pz$ ,  $Na_2Pc$  и  $K_2Pc$ .

Целью настоящей работы является изучение геометрического и электронного строения комплексов порфиринов, порфиразинов и фталоцианинов лития, натрия и калия.

## Детали расчетов

Расчеты выполнены по версии PC GAMESS<sup>[4]</sup> программы GAMESS<sup>[5]</sup> с использованием теории функционала электронной плотности (вариант B3LYP[6-8]) и корреляционно-согласованных базисов cc-pVTZ: (5s2p1d/3s2p1d) – H, (10s5p2d1f/4s3p2d1f) – C, N, Li[9]; (16s10p2d1f/5s4p2d1f) – Na; (26s19p4d2f/8s7p4d2f) – K[10]. Значения показателей экспонент и коэффициентов контракции базиса cc-pVTZ были взяты из базы данных.<sup>[11]</sup> Оптимизация геометрических параметров равновесной конфигурации комплекса Li<sub>2</sub>P проведена с применением метода теории возмущений Меллера-Плессе 2-го порядка (MP2). Учет корреляции в приближении MP2/cc-pVTZ выполнен с учетом всех электронов и всех молекулярных орбиталей.

Для всех комплексов были рассмотрены конфигурации симметрии  $D_{4h}$  и  $C_{2v}$ , а для комплексов лития дополнительно были выполнены расчеты для структур симметрии  $D_{2h}$  и  $C_{2h}$ . Рассмотренные геометрические конфигурации и обозначения атомов приведены на Рисунке 1. Оптимизация геометрических параметров всех рассмотренных конфигураций проведена градиентным методом. При оптимизированных значениях геометрических параметров для каждой рассмотренной структуры численным методом, реализованном в программе GAMESS,<sup>[5]</sup> было получено силовое поле и в гармоническом приближении вычислены частоты нормальных колебаний и интенсивности полос в ИК спектрах.

Расчеты энергий электронных переходов из основного в ближайшие электронные состояния, сил осцилляторов и соответствующих длин волн проведены в приближении TDDFT<sup>[12]</sup> для оптимизированной геометрической конфигурации симметрии  $D_{4h}$ .

Величины зарядов на атомах и порядков связей были вычислены в рамках формализма NBO.<sup>[13]</sup> Визуализация натуральных орбиталей связей выполнена при помощи программы ChemCraft.<sup>[14]</sup>

## Результаты и обсуждение

### Геометрическое строение

Результаты расчетов в приближении B3LYP/cc-pVTZ показывают, что во всех рассмотренных комплексах за исключением Li<sub>2</sub>P наиболее энергетически выгодной является геометрическая конфигурация симметрии  $D_{4h}$ . В молекуле Li<sub>2</sub>P наименьшей энергией обладает структура симметрии  $C_{2h}$ . Величина относительной энергии структур симметрии  $C_{2v}$  с атомами металла, расположенными с одной стороны макроцикла, превышает 150 кДж/моль. Во всех комплексах конфигурация  $C_{2v}$  отвечает на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) седловой точке 1-го порядка. Относительная энергия конфигурации симметрии  $D_{2h}$  с атомами металла, расположенными в плоскости макроцикла, составляет 230 и 361 кДж/моль для молекул Li<sub>2</sub>P и Li<sub>2</sub>Pz, соответственно, и отвечает седловой точке 4-го порядка на ППЭ. Для остальных комплексов структура  $D_{2h}$  не рассматривалась ввиду ее очевидной невыгодности. Теоретические величины геометрических параметров конфигураций симметрии  $C_{2h}$  и  $D_{4h}$  приведены в Таблицах 1 и 2, соответственно.

Согласно данным, полученным в приближении B3LYP/cc-pVTZ, минимуму на ППЭ комплекса Li<sub>2</sub>P соответствует структура симметрии  $C_{2h}^N$  с атомами лития, смещенными в направлении атомов азота, а конфигурация  $C_{2h}^m$  с атомами лития, смещенными в направлении мезо-атомов, отвечает седловой точке 1-го порядка. Структура симметрии  $D_{4h}$  отвечает на ППЭ молекулы Li<sub>2</sub>P седловой точке 2-го порядка и лежит выше конфигурации  $C_{2h}^N$  на 2.2 кДж/моль. Анализ форм нормальных колебаний, отвечающих дважды вырожденной мнимой частоте,

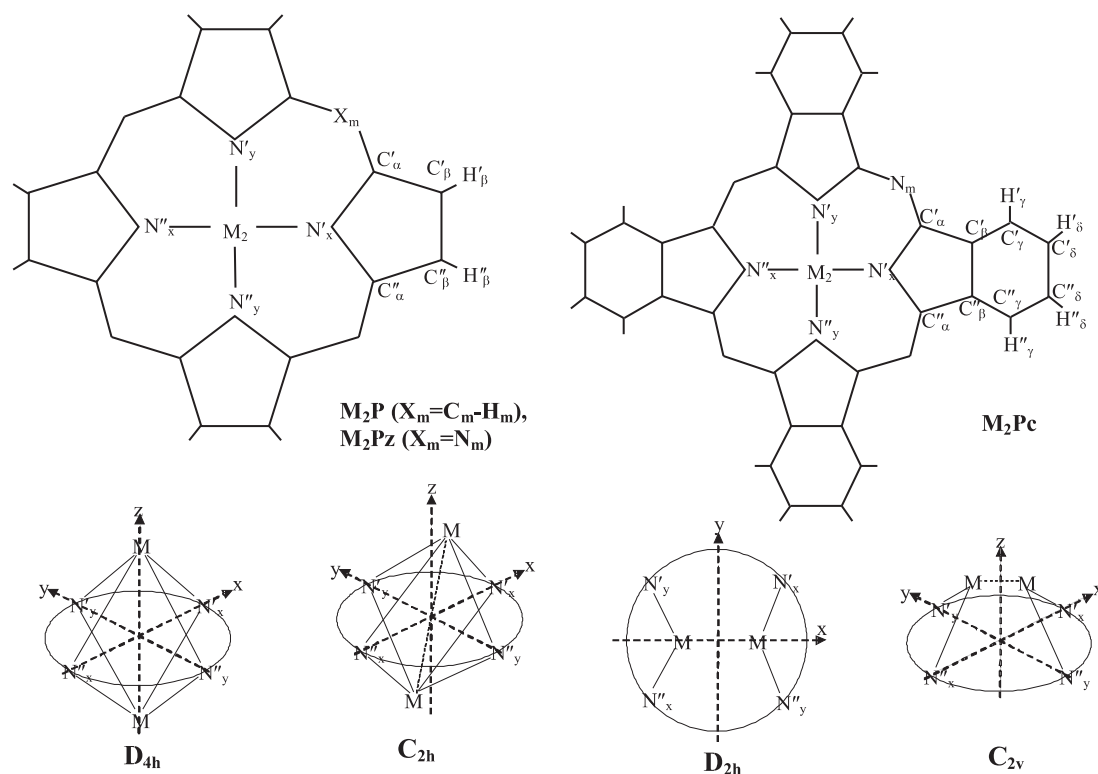


Рисунок 1. Рассмотренные конфигурации молекул  $M_2P$ ,  $M_2Pz$  и  $M_2Pc$ . Обозначения атомов.

**Таблица 1.** Теоретические значения геометрических параметров конфигураций симметрии  $C_{2h}$  молекулы  $Li_2P$  по данным расчета в приближении ВЗLYP/сс-pvtz.

Параметр*)	$C_{2h}^m$	Параметр*)	$C_{2h}^N$
$R_e(Li-Li)$	2.047	$R_e(Li-Li)$	2.049
$R_e(Li_1-N'_x)$	2.047	$R_e(Li_1-N'_x)$	1.980
$R_e(Li_1-N''_x)$	2.472	$R_e(Li_1-N''_x)$	2.638
$R_e(Li_1-N''_y)$	2.047	$R_e(Li_1-N''_y)$	2.210
$R_e(N'_x-C'_\alpha)$	1.371	$R_e(N'_x-C'_\alpha)$	1.365
$R_e(N''_x-C''_\alpha)$	1.372	$R_e(N''_x-C''_\alpha)$	1.378
$R_e(C'_\alpha-C'_\beta)$	1.442	$R_e(C'_\alpha-C'_\beta)^x$	1.444
$R_e(C''_\alpha-C''_\beta)$	1.442	$R_e(C''_\alpha-C''_\beta)^y$	1.440
$R_e(C'_\alpha-C'_m)$	1.392	$R_e(C'_\alpha-C'_m)^x$	1.391
$R_e(C''_\alpha-C''_m)$	1.392	$R_e(C''_\alpha-C''_m)^y$	1.394
$R_e(C'_\beta-C''_\beta)$	1.359	$R_e(C'_\beta-C''_\beta)$	1.360
$R_e(C_\beta-H_\beta)$	1.079	$R_e(C_\beta-H_\beta)$	1.079
$R_e(C'_m-H'_m)$	1.082	$R_e(C'_m-H'_m)$	1.082
$R_e(C''_m-H''_m)$	1.082	$\varphi_e(C'_\alpha N'_x C''_\alpha)$	106.4
$\varphi_e(C'_\alpha N C''_\alpha)$	105.9	$\varphi_e(C'_\alpha N''_y C''_\alpha)$	105.4
$\varphi_e(C'_\alpha C'_\beta C''_\beta)$	106.7	$\varphi_e(C'_\alpha C'_\beta C''_\beta)^x$	106.6
$\varphi_e(C''_\alpha C''_\beta C'_\beta)$	106.7	$\varphi_e(C'_\alpha C'_\beta C''_\beta)^y$	106.9
$\varphi_e(N'_x C'_\alpha C'_m)$	125.0	$\varphi_e(N'_x C'_\alpha C'_m)$	123.5
$\varphi_e(N''_x C''_\alpha C''_m)$	124.8	$\varphi_e(N''_y C''_\alpha C''_m)$	126.3
$\varphi_e(C'_\alpha C'_\beta H'_\beta)$	125.2	$\varphi_e(C'_\alpha C'_\beta H'_\beta)^x$	125.4
$\varphi_e(C''_\alpha C''_\beta H''_\beta)$	125.2	$\varphi_e(C'_\alpha C'_\beta H''_\beta)^y$	125.0
$\varphi_e(C'_\alpha C'_m H'_m)$	116.9	$\varphi_e(C'_\alpha C'_m H'_m)^x$	117.3
$\varphi_e(C''_\alpha C''_m H''_m)$	117.0	$\varphi_e(C'_\alpha C'_m H''_m)^y$	116.5
$\varphi_e(N'_x Li N''_y)$	88.4	$\varphi_e(N'_x Li N''_y)$	86.2
$\varphi_e(N''_x Li N'_y)$	70.5	$\varphi_e(N''_x Li N'_y)$	71.9
$\chi_e(N'_x Li_1 Li_2 N''_x)$	180	$\chi_e(N'_x Li_1 Li_2 N''_x)$	180
$\chi_e(N'_x C'_\alpha C''_\alpha C''_\beta)$	179.3	$\chi_e(N'_x C'_\alpha C''_\alpha C''_\beta)$	178.5
$\chi_e(N''_y C'_\alpha C''_\alpha C''_\beta)$	179.1	$\chi_e(N''_y C'_\alpha C''_\alpha C''_\beta)$	179.9
h	0.5	h	0

\*) Единицы измерения: расстояния ( $R_e$ ) – Å; валентные и двугранные углы ( $\varphi_e, \chi_e$ ) – град.; относительная энергия (h) – кДж/моль.

показал, что понижение полной энергии конфигурации симметрии  $D_{4h}$  происходит при движении атомов лития в направлении атомов азота (конфигурация  $C_{2h}^N$ ) или мезо-атомов  $C_m$  (конфигурация  $C_{2h}^m$ ). Отклонение атомов лития от оси  $C_4$ , перпендикулярной к плоскости макроцикла, составляет 20.7 и 16.6° для структур  $C_{2h}^N$  и  $C_{2h}^m$ , соответственно. Форма нормальной координаты, отвечающей мнимой частоте конфигурации  $C_{2h}^m$ , показывает, что понижение энергии происходит при искажении структуры  $C_{2h}^m$  в направлении конфигурации  $C_{2h}^N$ . Таким образом, на ППЭ комплекса  $Li_2P$  в окрестности структуры симметрии  $D_{4h}$  имеется четыре эквивалентных минимума, соответствующих конфигурациям  $C_{2h}^N$ , и четыре эквивалентные седловые точки ( $C_{2h}^m$ ) с весьма низкой относительной энергией 0.5 кДж/моль. Следовательно, пара атомов лития может совершать, практически, свободное прецессионное движение по ППЭ вокруг конфигурации  $D_{4h}$ , минувя поочередно точки,

соответствующие структурам симметрии  $C_{2h}^N$  и  $C_{2h}^m$ . Форма ППЭ в области геометрической конфигурации симметрии  $D_{4h}$  напоминает слабо гофрированную «мексиканскую шляпу».

Геометрические параметры макроцикла (Таблица 1) у обеих конфигураций симметрии  $C_{2h}$  близки. Угол выхода пиррольных циклов из плоскости макроцикла не превышает 5.8° и 3° для конфигураций симметрии  $C_{2h}^N$  и  $C_{2h}^m$ , соответственно.

В молекулах  $Li_2Pz$ ,  $Li_2Pc$  и  $Na_2P$  была предпринята попытка провести оптимизацию для конфигураций симметрии  $C_{2h}$ . В результате были получены геометрические параметры, совпадающие в пределах численной погрешности, вносимой процедурой оптимизации, с величинами, найденными для структуры симметрии  $D_{4h}$ . Таким образом, равновесной конфигурацией молекул  $Li_2Pz$  и  $Li_2Pc$ , а также всех рассмотренных комплексов натрия и калия по данным расчета в приближении ВЗLYP/сс-pVTZ является структура  $D_{4h}$  (Таблица 2).

В работе<sup>[3]</sup> приведены результаты расчета в приближении ВЗLYP/6-31G(d) для комплексов  $Li_2P$ ,  $Na_2P$  и  $K_2P$ . Так же, как и в нашей работе, минимальной энергией в случае молекулы  $Li_2P$  обладает конфигурация симметрии  $C_{2h}^N$ , разность энергий  $h(D_{4h} - C_{2h}^N)$  составила всего 0.17 кДж/моль. Авторы указывают, что эта величина сопоставима с ошибкой метода и не смогли сделать однозначный выбор между этими двумя моделями. В нашей работе с использованием базиса сс-pvtz величина относительной энергии составила 2.2 кДж/моль – для  $D_{4h}$  и 0.5 кДж/моль – для  $C_{2h}^m$ . Конфигурация  $C_{2h}^m$  в работе<sup>[3]</sup> не рассматривалась. В целом, следует отметить, что разности энергии конфигураций симметрии  $D_{4h}$  и  $C_{2h}^N$  невелики, и комплекс  $Li_2P$  можно рассматривать как структурно-нежесткую систему.

Для молекулы  $Li_2P$  были проведены также расчеты методом MP2. В качестве старта при оптимизации была взята геометрические параметры конфигурации  $C_{2h}^N$ , полученные в приближении ВЗLYP/сс-pVTZ. В результате оптимизации были получены параметры геометрической конфигурации симметрии  $D_{4h}$  (Таблица 2). В силу больших затрат вычислительных ресурсов расчет матрицы силовых постоянных в приближении MP2/сс-pVTZ для конфигурации  $D_{4h}$  молекулы  $Li_2P$  не проводился. Тем не менее, на основании данных расчета в приближении MP2 можно сделать вывод, что конфигурация симметрии  $C_{2h}$  не отвечает какой-либо стационарной точке на ППЭ комплекса  $Li_2P$ . Минимуму на ППЭ соответствует, очевидно, структура симметрии  $D_{4h}$ .

Таким образом, для комплекса  $Li_2P$ , согласно данным расчетов в приближениях ВЗLYP и MP2, получены различные выводы о симметрии равновесной конфигурации. По-видимому, ППЭ молекулы  $Li_2P$  в области конфигурации  $D_{4h}$  является весьма пологой и для правильного описания ее топологии необходимо использование более высокоуровневых методов квантовой химии.

Сопоставление величин геометрических параметров, полученных в приближениях ВЗLYP и MP2 (Таблица 2), показывает, что значения расстояний Li-N отличаются на 0.02 Å, длины связей в макроцикле

**Таблица 2.** Теоретические значения геометрических параметров конфигурации симметрии  $D_{4h}$  молекул  $M_2P$ ,  $M_2Pz$  и  $M_2Pc$  по данным расчета в приближении ВЗLYP/cc-pvtz.

Параметр*)	Li <sub>2</sub> P**)	Na <sub>2</sub> P	K <sub>2</sub> P	Li <sub>2</sub> Pz	Na <sub>2</sub> Pz	K <sub>2</sub> Pz	Li <sub>2</sub> Pc	Na <sub>2</sub> Pc	K <sub>2</sub> Pc
$R_e(M-M)$	1.978(1.967)	2.557	3.477	1.979	2.691	3.686	1.985	2.669	3.659
$R_e(M-N)$	2.241(2.221)	2.428	2.714	2.151	2.376	2.694	2.179	2.395	2.709
$R_e(N-C_\alpha)$	1.372(1.370)	1.366	1.362	1.370	1.363	1.359	1.373	1.366	1.362
$R_e(C_\alpha-C_\beta)$	1.441(1.431)	1.447	1.452	1.453	1.460	1.464	1.456	1.463	1.466
$R_e(C_\alpha-X_m)$	1.390(1.385)	1.401	1.406	1.328	1.336	1.339	1.324	1.332	1.335
$R_e(C_\beta-C_\gamma)$	1.358(1.361)	1.360	1.361	1.353	1.355	1.355	1.402	1.407	1.408
$R_e(C_\beta-H_\beta)$	1.079(1.075)	1.079	1.079	1.077	1.078	1.078	-	-	-
$R_e(C_m-H_m)$	1.082(1.080)	1.083	1.084	-	-	-	-	-	-
$R_e(C_\beta-C_\gamma)$							1.392	1.391	1.390
$R_e(C_\gamma-C_\delta)$							1.388	1.389	1.390
$R_e(C_\delta-C_\epsilon)$							1.404	1.402	1.401
$R_e(C_\gamma-H_\gamma)$							1.081	1.081	1.082
$R_e(C_\delta-H_\delta)$							1.082	1.082	1.082
$\varphi_e(N_xMN_y)$	78.8(78.7)	73.9	65.8	77.8	71.3	62.1	78.0	71.9	62.9
$\varphi_e(C_\alpha NC_\alpha)$	105.5(104.8)	107.1	107.7	105.9	107.5	107.7	107.5	109.1	109.4
$\varphi_e(C_\alpha C_\beta C_\beta)$	106.7(106.4)	106.8	106.8	106.7	106.8	106.7	106.2	106.3	106.1
$\varphi_e(NC_\alpha X_m)$	124.8(124.5)	124.8	124.8	127.0	127.0	127.1	127.2	127.2	127.3
$\varphi_e(C_\alpha C_\beta H_\beta)$	125.1(125.2)	125.5	125.7	124.1	124.4	124.6	-	-	-
$\varphi_e(C_\alpha X_m C_\alpha)$	125.7(125.7)	127.6	128.2	121.8	123.5	123.6	123.0	124.7	124.9
$\varphi_e(C_\alpha C_\beta C_\gamma)$							132.7	132.8	133.0
$\varphi_e(C_\beta C_\gamma C_\delta)$							117.7	117.9	118.0
$\varphi_e(C_\gamma C_\delta C_\epsilon)$							121.2	121.1	121.1
$\varphi_e(C_\beta C_\gamma H_\gamma)$							120.7	120.6	120.6
$\varphi_e(C_\gamma C_\delta H_\delta)$							119.7	119.7	119.7

\*) Единицы измерения указаны в примечании к Таблице 1.

\*\*) В скобках указаны значения, полученные в приближении MP2/cc-pVTZ

и значения валентных углов различаются не более, чем на 0.01 Å и 0.7°, соответственно. В целом можно сделать вывод, что теоретические значения геометрических параметров, полученные в приближениях MP2 и ВЗLYP, близки между собой. Далее будут обсуждены данные, полученные в приближении ВЗLYP/cc-pVTZ.

Анализ равновесных значений геометрических параметров (Таблица 2) показывает, что параметры пиррольного цикла систематически изменяются в ряду  $Li_2L \rightarrow Na_2L \rightarrow K_2L$  ( $L=P, Pz, Pc$ ): расстояние  $R_e(N-C_\alpha)$  уменьшается, а  $R_e(C_\alpha-C_\beta)$  возрастает на одну и ту же величину (~0.01 Å); валентный угол  $\varphi_e(C_\alpha NC_\alpha)$  увеличивается на ~2°. Изменения остальных параметров пиррольного фрагмента менее заметны и не превышают 0.006 Å для  $R_e(C_\beta-C_\gamma)$  и 0.6° для валентных углов. Параметры бензольного фрагмента в ряду фталоцианинов, практически, не зависят от природы атома металла: максимальные изменения вычисленных величин расстояний и валентных углов составляют 0.003 Å и 0.3°, соответственно.

В ряду  $Li_2L \rightarrow Na_2L \rightarrow K_2L$  систематически возрастает расстояние  $R_e(C_\alpha-X_m)$  в пределах 0.011÷0.016 Å и, практически, не изменяется значение валентного угла  $\varphi_e(NC_\alpha X_m)$ . В результате размер полости макроцикла ( $R_e(N'_x \dots N''_x) = R_e(N'_y \dots N''_y)$ ) возрастает

на 0.11÷0.15 Å в ряду  $Li_2L \rightarrow Na_2L \rightarrow K_2L$ . Наиболее существенное увеличение расстояния  $R_e(N \dots N)$  (~0.10 Å) в рассмотренных рядах соединений наблюдается при переходе от лития к натрию.

Величина расстояния  $R_e(Li-Li)$  ряду  $Li_2P \rightarrow Li_2Pz \rightarrow Li_2Pc$  возрастает всего на 0.006 Å. В то же время значения длин связей  $R_e(Na-Na)$  и  $R_e(K-K)$  рядах  $M_2P \rightarrow M_2Pz \rightarrow M_2Pc$  возрастают на 0.134 и 0.249 Å, соответственно. По-видимому, столь различные тенденции изменения расстояний  $R_e(M-M)$  связаны с изменением размера полости макроцикла (уменьшается в ряду  $M_2P \rightarrow M_2Pz \rightarrow M_2Pc$ ) и с увеличением радиуса атома при переходе от атома лития к атому калия. Интересно отметить также тот факт, что значения расстояний  $R_e(M-M)$  (Таблица 2) в рассмотренных комплексах  $M_2L$  намного меньше длины связей  $R_e(M-M)$  в двухатомных молекулах  $M_2$  (в приближении ВЗLYP/cc-pvtz -  $R_e(Li-Li)= 2.701$ ,  $R_e(Na-Na)=3.048$ ,  $R_e(K-K)= 3.978$  Å).

#### Анализ распределения электронной плотности

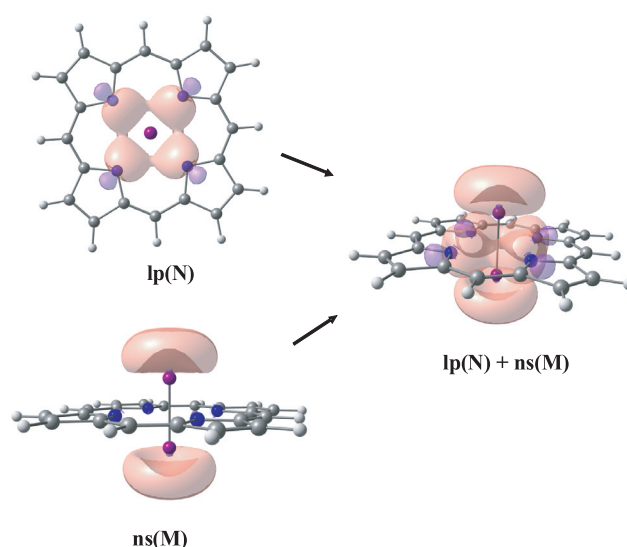
Величины зарядов на атомах и порядков связей приведены в Таблице 3. Значения зарядов на атомах щелочных металлов не зависят от природы макроцикла и незначительно возрастают от 0.90 до 0.96 e в рядах

$\text{Li}_2\text{L} \rightarrow \text{Na}_2\text{L} \rightarrow \text{K}_2\text{L}$ . Таким образом, во всех изученных молекулах наблюдается перетекание электронной плотности с атомов металлов на макроцикл. Макроцикл во всех изученных нами соединениях несет избыточный отрицательный заряд, равный  $\sim 2\bar{e}$ , и является акцептором электронов. В ряду порфиринов  $\text{M}_2\text{P}$  суммарный заряд пиррольного цикла равен  $-0.45\bar{e}$ . Следовательно, в молекулах  $\text{M}_2\text{P}$  избыточный отрицательный заряд локализован на 4-х пиррольных фрагментах. В отличие от ряда порфиринов, в комплексах  $\text{M}_2\text{Pc}$  и  $\text{M}_2\text{Pz}$  суммарный заряд пиррольного фрагмента (включая бензольный цикл в  $\text{M}_2\text{Pc}$ ) близок к нулю ( $-0.01 \div 0.03\bar{e}$ ) и избыточный заряд локализован на четырех *мезо*-атомах азота.

Порядки связей М-М и М-Н близки к нулю (Таблица 3) и, следовательно, связь М-Н является ионной связью. Ковалентная связь М-М отсутствует и короткое расстояние М-М (см. выше) можно объяснить сильным электростатическим притяжением между катионом  $\text{M}^+$  и четырьмя ближайшими отрицательно заряженными атомами азота макроцикла, а также меньшим эффективным размером катиона  $\text{M}^+$  по сравнению с атомом М. Таким образом, изученные комплексы можно рассматривать как соединения, в которых два катиона  $\text{M}^+$  координированы анионом-макроциклом  $\text{P}^{2-}$ ,  $\text{Pz}^{2-}$  или  $\text{Pc}^{2-}$ .

Результаты NBO анализа показывают, что наряду с сильным электростатическим притяжением существует и довольно заметное донорно-акцепторное

взаимодействием между неподеленными парами атомов азота ( $\text{lp}(\text{N})$ ) и, практически, свободной, валентной  $\text{ns}(\text{M})$ -орбиталью атома металла ( $\text{ns}(\text{M})$ ). Соответствующие натуральные орбитали и их перекрывание изображены на Рисунке 2 на примере молекулы  $\text{Na}_2\text{P}$ . Очевидно, величина этого взаимодействия зависит от размера



**Рисунок 2.** Донорно-акцепторное взаимодействие между валентными  $\text{ns}$ -орбиталями атомов щелочных металлов и орбиталями неподеленных пар атомов азота.

**Таблица 3.** Заряды на атомах ( $q$ ,  $\bar{e}$ ) и порядки связей ( $Q$ ) в конфигурации симметрии  $D_{4h}$  молекул  $\text{M}_2\text{P}$ ,  $\text{M}_2\text{Pz}$  и  $\text{M}_2\text{Pc}$  по данным NBO расчета.

	$\text{Li}_2\text{P}$	$\text{Na}_2\text{P}$	$\text{K}_2\text{P}$	$\text{Li}_2\text{Pz}$	$\text{Na}_2\text{Pz}$	$\text{K}_2\text{Pz}$	$\text{Li}_2\text{Pc}$	$\text{Na}_2\text{Pc}$	$\text{K}_2\text{Pc}$
$q(\text{M})$	0.90	0.92	0.96	0.90	0.92	0.96	0.90	0.92	0.96
$q(\text{N})$	-0.70	-0.67	-0.64	-0.75	-0.71	-0.68	-0.73	-0.69	-0.66
$q(\text{C}_\alpha)$	0.15	0.14	0.13	0.38	0.36	0.36	0.40	0.39	0.38
$q(\text{C}_\beta)$	-0.23	-0.24	-0.24	-0.22	-0.23	-0.23	-0.08	-0.08	-0.08
$q(\text{X}_m)$	-0.22	-0.22	-0.23	-0.45	-0.46	-0.47	-0.48	-0.49	-0.50
$q(\text{H}_\beta)$	0.21	0.21	0.21	0.22	0.22	0.22	-	-	-
$q(\text{H}_m)$	0.21	0.20	0.20	-	-	-	-	-	-
$q(\text{C}_\gamma)$							-0.17	-0.17	-0.18
$q(\text{C}_\delta)$							-0.19	-0.20	-0.20
$q(\text{H}_\gamma)$							0.22	0.22	0.21
$q(\text{H}_\delta)$							0.20	0.20	0.20
$Q(\text{M}-\text{M})$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
$Q(\text{M}-\text{N})$	0.04	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02
$Q(\text{N}-\text{C}_\alpha)$	1.26	1.27	1.29	1.24	1.26	1.28	1.24	1.26	1.28
$Q(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$	1.18	1.17	1.16	1.13	1.12	1.11	1.09	1.08	1.08
$Q(\text{C}_\alpha-\text{X}_m)$	1.35	1.34	1.34	1.37	1.37	1.36	1.37	1.37	1.36
$Q(\text{C}_\beta-\text{C}_\beta)$	1.64	1.66	1.67	1.69	1.71	1.71	1.30	1.30	1.30
$Q(\text{C}_\beta-\text{H}_\beta)$	0.93	0.93	0.93	0.92	0.92	0.93	-	-	-
$Q(\text{C}_m-\text{H}_m)$	0.92	0.92	0.93	-	-	-	-	-	-
$Q(\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma)$							1.36	1.37	1.37
$Q(\text{C}_\gamma-\text{C}_\delta)$							1.48	1.47	1.46
$Q(\text{C}_\delta-\text{C}_\delta)$							1.39	1.40	1.40
$Q(\text{C}_\gamma-\text{H}_\gamma)$							0.92	0.92	0.92
$Q(\text{C}_\delta-\text{H}_\delta)$							0.93	0.93	0.93

валентных  $ns$ -орбиталей атома металла и размера полости макроцикла. Равновесной конфигурацией комплекса  $Li_2P$ , согласно расчетам, выполненным в приближении B3LYP, является структура симметрии  $C_{2h}^N$ , где атомы лития смещены в направлении атомов азота. В этом случае, по-видимому, возрастает перекрытие  $2s$ -орбиталей атомов лития с орбиталями неподеленных пар атомов азота и, соответственно, увеличивается величина донорно-акцепторного взаимодействия. Расчеты в рамках приближения MP2 приводят к более коротким расстояниям Li-N ( $2.241\text{Å}$  – B3LYP,  $2.221\text{Å}$  – MP2) и размеру полости ( $R(N'\cdots N'')$ ) макроцикла равному  $3.980\text{Å}$  ( $4.023\text{Å}$  – B3LYP). Очевидно, в случае более коротких расстояний Li-N и  $N'\cdots N''$  увеличивается перекрытие орбитали  $2s(Li)$  с орбиталями четырех  $lp(N)$ . В результате энергетически более выгодной в рамках MP2 приближения становится конфигурация симметрии  $D_{4h}$ .

При переходе от молекулы  $Li_2P$  комплексам  $Na_2P$  и  $K_2P$  размер полости макроцикла возрастает. Однако увеличение радиуса атома (ионные и ковалентные радиусы возрастают на  $0.35\div 0.38\text{Å}$ ) значительно опережает увеличение размера полости макроцикла в ряду  $Li_2P \rightarrow Na_2P \rightarrow K_2P$  и приводит к более сильному перекрытию  $3s(Na)$ - или  $4s(K)$ -орбиталей со всеми четырьмя орбиталями  $lp(N)$  в рамках конфигурации симметрии  $D_{4h}$  (Рисунок 2). При переходе от комплексов порфиринов к комплексам порфиразинов и фталоцианинов перекрытие выше упомянутых орбиталей достигается за счет уменьшения размера полости макроцикла.

### Электронные спектры

Вычисленные величины длин волн, отвечающих переходам из основного в ближайшие электронные состояния, представлены в Таблице 4. Электронные спектры приведены на Рисунке 3.

На Рисунке 4 показаны положения нескольких нижних занятых и верхних свободных молекулярных орбиталей и схематически отобразены электронные переходы, соответствующие ближайшим возбужденным электронным состояниям. Анализ состава молекулярных орбиталей, приведенных в Таблице 4 и на Рисунке 4, показывает, что эти орбитали представляют собой комбинации связывающих и разрыхляющих  $\pi$ -орбиталей макроцикла. Единственным исключением являются виртуальные орбитали симметрии  $a_{1g}$  (Рисунок 4, молекулы  $M_2P$  и  $M_2Pc$ ), представляющие собой комбинацию валентных  $ns$ -орбиталей атома металла. Среди ближайших электронных состояний имеется только один терм, возникающий при переходе электрона со связывающих  $\pi$ -орбиталей макроцикла (ВЗМО) на свободные орбитали металла: состояния -  $1^1A_{2u}$  ( $M_2P$ ) и  $1^1A_{1u}$  ( $M_2Pc$ ). Все остальные состояния возникают в результате переходов электронов между связывающими и разрыхляющими  $\pi$ -орбиталями макроцикла. Влияние атома металла проявляется лишь косвенным образом изменяя энергию молекулярной орбитали. Из Рисунка 4 видно, что при переходе от комплексов лития к комплексам калия энергии как верхних занятых,

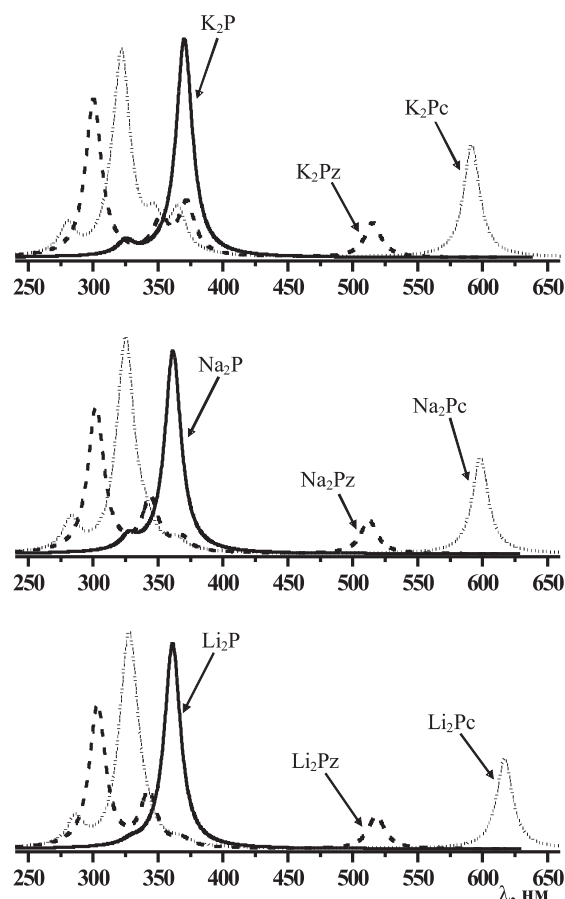


Рисунок 3. Электронные спектры поглощения комплексов  $M_2P$ ,  $M_2Pz$  и  $M_2Pc$ , смоделированные на основании данных расчета в приближении TDDFT.

так нижних свободных МО возрастают. Изменение вычисленных значений длин волн электронных переходов не превышает 38 нм и электронные спектры (Рисунок 3) изученных комплексов  $M_2P$ ,  $M_2Pz$  и  $M_2Pc$ , практически, не зависят от природы атома металла.

Первое возбужденное электронное состояние возникает при переходе электрона с ВЗМО на дважды вырожденную НСМО. В случае комплексов щелочных металлов с порфиринами интенсивность перехода из основного в первое возбужденное состояние ( $1^1E_u$ ) очень мала. Наибольшая интенсивность получена для перехода во второе возбужденное электронное состояние ( $2^1E_u$ ). Интересно отметить, что волновые функции состояний  $1^1E_u$  и  $2^1E_u$  комплексов порфиринов представляют собой смесь электронных конфигураций, полученных при переходах электронов с двух весьма близко расположенных ВЗМО ( $a_{2u}$  и  $a_{1u}$ ) на НСМО ( $e_g$ ), с весами, близкими к 50%. В комплексах порфиразинов и фталоцианинов по сравнению с порфиринами изменяется состав орбитали  $a_{2u}$  (ВЗМО-1): в  $M_2P$   $a_{2u}$  – комбинация  $\pi(C_\alpha-C_m)$ ; в  $M_2Pz$  и  $M_2Pc$   $a_{2u}$  –  $\pi(C_\alpha-N_m) + \pi(N-C_\alpha)$ . В результате при переходе от комплексов  $M_2P$  к соединениям  $M_2Pz$  и  $M_2Pc$  происходит значительное понижение энергии орбитали  $a_{2u}$ , доля электронных конфигураций, полученных при возбуждении электронов с этой орбитали, в волновой функции состояния  $1^1E_u$  заметно уменьшается и увеличивается интенсивность перехода в первое возбужденное состояние.

**Таблица 4.** Рассчитанные (TDDFT) длины волн ( $\lambda$ , нм) и силы осцилляторов (в скобках), соответствующие энергиям переходов из основного в ближайшие возбужденные электронные состояния.

	Состав <sup>*)</sup>	$\lambda$	Состав <sup>*)</sup>	$\lambda$	Состав <sup>*)</sup>	$\lambda$
	<b>Li<sub>2</sub>P</b>		<b>Na<sub>2</sub>P</b>		<b>K<sub>2</sub>P</b>	
1 <sup>1</sup> E <sub>u</sub>	4a <sub>2u</sub> →4e <sub>g</sub> (53);1a <sub>1u</sub> →4e <sub>g</sub> (46)	530(0.001)	6a <sub>2u</sub> →5e <sub>g</sub> (55);1a <sub>1u</sub> →5e <sub>g</sub> (44)	529(0.001)	8a <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (61);1a <sub>1u</sub> →6e <sub>g</sub> (39)	539(0.001)
2 <sup>1</sup> E <sub>u</sub>	1a <sub>1u</sub> →4e <sub>g</sub> (52);4a <sub>2u</sub> →4e <sub>g</sub> (44)	361(0.904)	1a <sub>1u</sub> →5e <sub>g</sub> (53);6a <sub>2u</sub> →5e <sub>g</sub> (40)	361(0.892)	1a <sub>1u</sub> →6e <sub>g</sub> (58);8a <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (35)	370(0.803)
3 <sup>1</sup> E <sub>u</sub>	2b <sub>2u</sub> →4e <sub>g</sub> (97)	329(0.018)	2b <sub>2u</sub> →5e <sub>g</sub> (95)	328(0.059)	2b <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (95)	325(0.050)
1 <sup>1</sup> A <sub>2g</sub>	3e <sub>g</sub> →4e <sub>g</sub> (98)	327	4e <sub>g</sub> →5e <sub>g</sub> (98)	334	5e <sub>g</sub> →6e <sub>g</sub> (98)	339
1 <sup>1</sup> B <sub>2g</sub>	3e <sub>g</sub> →4e <sub>g</sub> (98)	323	4e <sub>g</sub> →5e <sub>g</sub> (98)	330	5e <sub>g</sub> →6e <sub>g</sub> (95)	335
1 <sup>1</sup> E <sub>g</sub>	9b <sub>1g</sub> →4e <sub>g</sub> (100)	320	9b <sub>1g</sub> →5e <sub>g</sub> (98)	332	9b <sub>1g</sub> →6e <sub>g</sub> (99)	350
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub>	3e <sub>g</sub> →4e <sub>g</sub> (97)	314	4e <sub>g</sub> →5e <sub>g</sub> (98)	319	5e <sub>g</sub> →6e <sub>g</sub> (98)	322
2 <sup>1</sup> B <sub>2g</sub>	4a <sub>2u</sub> →2b <sub>1u</sub> (94)	304	6a <sub>2u</sub> →2b <sub>1u</sub> (95)	312	8a <sub>2u</sub> →2b <sub>1u</sub> (93)	323
1 <sup>1</sup> A <sub>2u</sub>	4a <sub>2u</sub> →13a <sub>1g</sub> (100)	299(0.001)	6a <sub>2u</sub> →15a <sub>1g</sub> (99)	327(0.001)	8a <sub>2u</sub> →17a <sub>1g</sub> (100)	344(0.001)
	<b>Li<sub>2</sub>Pz</b>		<b>Na<sub>2</sub>Pz</b>		<b>K<sub>2</sub>Pz</b>	
1 <sup>1</sup> E <sub>u</sub>	1a <sub>1u</sub> →4e <sub>g</sub> (81);4a <sub>2u</sub> →4e <sub>g</sub> (19)	518(0.147)	1a <sub>1u</sub> →5e <sub>g</sub> (79);6a <sub>2u</sub> →5e <sub>g</sub> (21)	513(0.147)	1a <sub>1u</sub> →6e <sub>g</sub> (75);8a <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (25)	515(0.128)
1 <sup>1</sup> E <sub>g</sub>	8b <sub>2g</sub> →4e <sub>g</sub> (99)	381	8b <sub>2g</sub> →5e <sub>g</sub> (79);9b <sub>1g</sub> →5e <sub>g</sub> (20)	389	9b <sub>1g</sub> →6e <sub>g</sub> (100)	419
2 <sup>1</sup> E <sub>u</sub>	2b <sub>2u</sub> →4e <sub>g</sub> (91)	369(0.031)	2b <sub>2u</sub> →5e <sub>g</sub> (83);6a <sub>2u</sub> →5e <sub>g</sub> (8)	368(0.055)	2b <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (41);8a <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (35)	372(0.190)
2 <sup>1</sup> E <sub>g</sub>	9b <sub>1g</sub> →4e <sub>g</sub> (100)	367	5a <sub>2u</sub> →5e <sub>g</sub> (5)	389	1a <sub>1u</sub> →6e <sub>g</sub> (13);7a <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (11)	388
1 <sup>1</sup> A <sub>2g</sub>	3e <sub>g</sub> →4e <sub>g</sub> (98)	355	9b <sub>1g</sub> →5e <sub>g</sub> (79);8b <sub>2g</sub> →5e <sub>g</sub> (20)	389	8b <sub>2g</sub> →6e <sub>g</sub> (99)	388
1 <sup>1</sup> A <sub>2u</sub>	17e <sub>u</sub> →4e <sub>g</sub> (96)	344(0.002)	4e <sub>g</sub> →5e <sub>g</sub> (98)	364	5e <sub>g</sub> →6e <sub>g</sub> (98)	367
1 <sup>1</sup> B <sub>1u</sub>	17e <sub>u</sub> →4e <sub>g</sub> (98)	343	18e <sub>u</sub> →5e <sub>g</sub> (96)	351(0.002)	19e <sub>u</sub> →6e <sub>g</sub> (95)	353(0.003)
3 <sup>1</sup> E <sub>u</sub>	4a <sub>2u</sub> →4e <sub>g</sub> (55);3a <sub>2u</sub> →4e <sub>g</sub> (27)	343(0.237)	18e <sub>u</sub> →5e <sub>g</sub> (99)	351	19e <sub>u</sub> →6e <sub>g</sub> (98)	355
1 <sup>1</sup> A <sub>1u</sub>	1a <sub>1u</sub> →4e <sub>g</sub> (10);2b <sub>2u</sub> →4e <sub>g</sub> (7)	339	6a <sub>2u</sub> →5e <sub>g</sub> (51);5a <sub>2u</sub> →5e <sub>g</sub> (24)	344(0.230)	2b <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (58);8a <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (38)	352(0.119)
4 <sup>1</sup> E <sub>u</sub>	17e <sub>u</sub> →4e <sub>g</sub> (98)	339	2b <sub>2u</sub> →5e <sub>g</sub> (15);1a <sub>1u</sub> →5e <sub>g</sub> (10)	347	7a <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (8);1a <sub>1u</sub> →6e <sub>g</sub> (6)	353
	3a <sub>2u</sub> →4e <sub>g</sub> (68);4a <sub>2u</sub> →4e <sub>g</sub> (23)	303(0.632)	18e <sub>u</sub> →5e <sub>g</sub> (98)	347	19e <sub>u</sub> →6e <sub>g</sub> (98)	353
	1a <sub>1u</sub> →4e <sub>g</sub> (9)		5a <sub>2u</sub> →5e <sub>g</sub> (71);6a <sub>2u</sub> →5e <sub>g</sub> (20)	302(0.640)	7a <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (79);8a <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (12)	300(0.578)
			1a <sub>1u</sub> →5e <sub>g</sub> (9)		1a <sub>1u</sub> →6e <sub>g</sub> (8)	
	<b>Li<sub>2</sub>Pc</b>		<b>Na<sub>2</sub>Pc</b>		<b>K<sub>2</sub>Pc</b>	
1 <sup>1</sup> E <sub>u</sub>	2a <sub>1u</sub> →6e <sub>g</sub> (94);5a <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (6)	617(0.397)	2a <sub>1u</sub> →7e <sub>g</sub> (94);7a <sub>2u</sub> →7e <sub>g</sub> (6)	598(0.423)	2a <sub>1u</sub> →8e <sub>g</sub> (92);9a <sub>2u</sub> →8e <sub>g</sub> (8)	591(0.415)
2 <sup>1</sup> E <sub>u</sub>	3b <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (88);4a <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (7)	368(0.025)	3b <sub>2u</sub> →7e <sub>g</sub> (83);7a <sub>2u</sub> →7e <sub>g</sub> (8)	364(0.040)	3b <sub>2u</sub> →8e <sub>g</sub> (42);9a <sub>2u</sub> →8e <sub>g</sub> (38)	365(0.154)
1 <sup>1</sup> E <sub>g</sub>	13b <sub>2g</sub> →6e <sub>g</sub> (99)	362	7a <sub>2u</sub> →7e <sub>g</sub> (5)	367	8a <sub>2u</sub> →8e <sub>g</sub> (11)	374
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub>	2a <sub>1u</sub> →3b <sub>1u</sub> (88)	361	13b <sub>2g</sub> →7e <sub>g</sub> (99)	361	15b <sub>1g</sub> →8e <sub>g</sub> (100)	374
1 <sup>1</sup> B <sub>2g</sub>	5e <sub>g</sub> →6e <sub>g</sub> (89);2a <sub>1u</sub> →4b <sub>2u</sub> (10)	360	2a <sub>1u</sub> →3b <sub>1u</sub> (92)	361	2a <sub>1u</sub> →3b <sub>1u</sub> (95)	362
1 <sup>1</sup> A <sub>2g</sub>	5e <sub>g</sub> →6e <sub>g</sub> (92);2a <sub>1u</sub> →6a <sub>2u</sub> (6)	360	6e <sub>g</sub> →7e <sub>g</sub> (98)	362	7e <sub>g</sub> →8e <sub>g</sub> (96)	362
2 <sup>1</sup> B <sub>2g</sub>	2a <sub>1u</sub> →4b <sub>2u</sub> (86);5e <sub>g</sub> →6e <sub>g</sub> (10)	353	6e <sub>g</sub> →7e <sub>g</sub> (89);2a <sub>1u</sub> →8a <sub>2u</sub> (9)	364	7e <sub>g</sub> →8e <sub>g</sub> (94)	363
2 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub>	5e <sub>g</sub> →6e <sub>g</sub> (92)	348	2a <sub>1u</sub> →4b <sub>2u</sub> (94)	349	2a <sub>1u</sub> →4b <sub>2u</sub> (95)	350
2 <sup>1</sup> A <sub>2g</sub>	2a <sub>1u</sub> →6a <sub>2u</sub> (93);5e <sub>g</sub> →6e <sub>g</sub> (6)	344	6e <sub>g</sub> →7e <sub>g</sub> (97)	349	7e <sub>g</sub> →8e <sub>g</sub> (100)	348
1 <sup>1</sup> A <sub>1u</sub>	2a <sub>1u</sub> →19a <sub>1g</sub> (100)	343	2a <sub>1u</sub> →8a <sub>2u</sub> (89);6e <sub>g</sub> →7e <sub>g</sub> (9)	353	2a <sub>1u</sub> →10a <sub>2u</sub> (95)	352
2 <sup>1</sup> E <sub>g</sub>	15b <sub>1g</sub> →6e <sub>g</sub> (100)	336	2a <sub>1u</sub> →21a <sub>1g</sub> (100)	372	2a <sub>1u</sub> →23a <sub>1g</sub> (100)	375
3 <sup>1</sup> E <sub>u</sub>	2a <sub>1u</sub> →7e <sub>g</sub> (33);4a <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (29)	340(0.056)	15b <sub>1g</sub> →7e <sub>g</sub> (100)	351	13b <sub>2g</sub> →8e <sub>g</sub> (99)	367
4 <sup>1</sup> E <sub>u</sub>	5a <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (18);2b <sub>1u</sub> →6e <sub>g</sub> (9)	337(0.006)	6a <sub>2u</sub> →7e <sub>g</sub> (43);7a <sub>2u</sub> →7e <sub>g</sub> (32)	340(0.083)	3b <sub>2u</sub> →8e <sub>g</sub> (52);9a <sub>2u</sub> →8e <sub>g</sub> (35)	347(0.109)
5 <sup>1</sup> E <sub>u</sub>	4a <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (53);2a <sub>1u</sub> →7e <sub>g</sub> (44)	329(0.688)	3b <sub>2u</sub> →7e <sub>g</sub> (15)	340(0.083)	8a <sub>2u</sub> →8e <sub>g</sub> (8)	347(0.109)
6 <sup>1</sup> E <sub>u</sub>	5a <sub>2u</sub> →6e <sub>g</sub> (66);2a <sub>1u</sub> →7e <sub>g</sub> (10)	329(0.688)	2a <sub>1u</sub> →8e <sub>g</sub> (82);6a <sub>2u</sub> →7e <sub>g</sub> (13)	332(0.002)	2a <sub>1u</sub> →9e <sub>g</sub> (94)	333(0.015)
7 <sup>1</sup> E <sub>u</sub>	2b <sub>1u</sub> →6e <sub>g</sub> (81);2a <sub>1u</sub> →7e <sub>g</sub> (10)	324(0.325)	7a <sub>2u</sub> →7e <sub>g</sub> (48);6a <sub>2u</sub> →7e <sub>g</sub> (35)	325(0.854)	8a <sub>2u</sub> →8e <sub>g</sub> (77);9a <sub>2u</sub> →8e <sub>g</sub> (15)	322(0.702)
			2a <sub>1u</sub> →8e <sub>g</sub> (6);2a <sub>1u</sub> →7e <sub>g</sub> (6)	325(0.854)		
			2b <sub>1u</sub> →7e <sub>g</sub> (90);2a <sub>1u</sub> →8e <sub>g</sub> (5)	320(0.116)		
			1a <sub>1u</sub> →7e <sub>g</sub> (89);7a <sub>2u</sub> →7e <sub>g</sub> (5)	283(0.139)		

<sup>\*)</sup> В скобках указан вес (%) рассматриваемой электронной конфигурации в волновой функции соответствующего электронного состояния.

Результаты расчетов (Рисунок 4) показывают, что разности энергий  $\Delta\epsilon_1 = \epsilon(\text{ВЗМО}) - \epsilon(\text{ВЗМО-2})$  и  $\Delta\epsilon_2 = \epsilon(\text{НСМО+1}) - \epsilon(\text{НСМО})$  в комплексах порфиринов и фталоцианинов ( $\Delta\epsilon_1 = \epsilon(\text{ВЗМО}) - \epsilon(\text{ВЗМО-1})$ ) близки. Очевидно, близость величин  $\Delta\epsilon_1$  и  $\Delta\epsilon_2$  является причиной того, что ближайшие электронные состояния в комплексах порфиринов и фталоцианинов возникают

в результате переходов с нескольких верхних занятых МО на несколько свободных МО. В комплексах порфиразинов величина  $\Delta\epsilon_2$  значительно превышает значение  $\Delta\epsilon_1 = \epsilon(\text{ВЗМО}) - \epsilon(\text{ВЗМО-1})$  и ближайшие электронные состояния порождены переходами электронов с нескольких верхних занятых МО на дважды вырожденную НСМО. В случае фталоцианинов



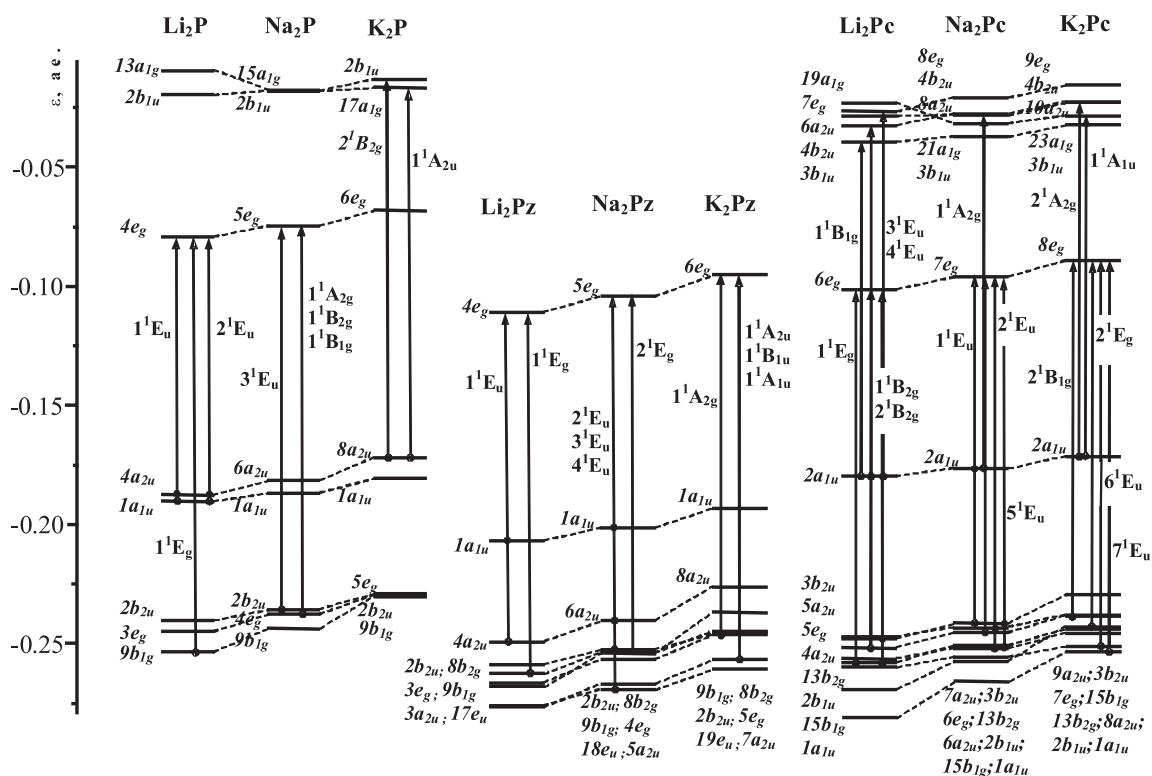


Рисунок 4. Схематическое изображение энергетических уровней молекулярных орбиталей и соответствующих электронных переходов в рассмотренных молекулах.

наличие большого количества орбиталей, лежащих ниже ВЗМО и выше НСМО (Рисунок 4), обеспечивает более насыщенный спектр вблизи 300 нм (Таблица 4).

#### Сравнение с экспериментальными данными

Результаты рентгеноструктурных исследований<sup>[1]</sup> строения производных порфиринов лития, натрия и калия, кристаллизованных из растворов различных растворителей, приведены в работе<sup>[1]</sup>. Согласно<sup>[1]</sup> комплексы лития в зависимости от растворителя могут существовать либо в виде ионных пар ( $[\text{LiP}^+ \cdot \text{Li}(\text{solv})_n^-]$ , где solv – молекула растворителя), либо в виде комплекса порфирина дилития, где два атома лития расположены симметрично относительно плоскости макроцикла и дополнительно координированы двумя молекулами растворителя. Однако геометрические параметры для таких комплексов дилития в работе<sup>[1]</sup> не указаны. Комплексы производных порфирина с атомами натрия и калия по данным<sup>[1]</sup> существуют в виде молекул, где атомы металла расположены с разных сторон плоскости макроцикла и симметрично относительно атомов азота (конфигурация  $D_{4h}$ ). В работе<sup>[1]</sup> приведены усредненные значения основных геометрических параметров,<sup>[1]</sup> определяющих положение атомов металла, и их сопоставление с нашими данными приведено в Таблице 5.

Сравнение показывает, что величины параметров макроцикла и значения валентного угла  $\varphi_e(\text{N}_x\text{MN}_y)$ , полученные авторами<sup>[1]</sup>, близки к нашим данным. Однако различия значений расстояний  $R_e(\text{M-N})$  весьма заметны и составляют 0.049 и 0.056 Å в  $\text{Na}_2\text{P}$  и  $\text{K}_2\text{P}$ , соответственно. Возможно, столь заметное различие длин связей (M-N) связано с тем, что в каждый атом металла, согласно<sup>[1]</sup>,

Таблица 5. Сопоставление теоретических значений геометрических параметров (Å, град.) равновесной конфигурации молекул  $\text{Na}_2\text{P}$  и  $\text{K}_2\text{P}$  с рентгеноструктурными данными.<sup>[1]</sup>

	$\text{Na}_2\text{P}$		$\text{K}_2\text{P}$	
	[1]	Наш расчет	[1]	Наш расчет
$R_e(\text{M-N})$	2.477	2.428	2.770	2.714
$R_e(\text{N-C}_\alpha)$	1.368	1.366	1.372	1.362
$\varphi_e(\text{N}_x\text{MN}_y)$	71.8	73.9	64.0	65.8
$\varphi_e(\text{C}_\alpha\text{NC}_\alpha)$	106.2	107.1	107.1	107.7
$\varphi_e(\text{C}_\alpha\text{C}_m\text{C}_\alpha)$	128.2	127.6	128.0	128.2

кроме четырех атомов азота макроцикла координирован еще и двумя молекулами растворителя.

Наряду с рентгеноструктурными исследованиями строения полученных кристаллов авторами<sup>[1]</sup> был измерен электронный спектр в ультрафиолетовой и видимой областях. Для комплексов октаэтилпорфирина (ОЕР) с натрием и калием наблюдались четыре полосы поглощения с близкой интенсивностью: 588, 552, 408, 329 нм -  $\text{Na}_2\text{OEP}$  и 596, 560, 422, 331 нм -  $\text{K}_2\text{OEP}$ . Согласно выполненным нами расчетам электронного спектра  $\text{Na}_2\text{P}$  и  $\text{K}_2\text{P}$  (Таблица 4), вблизи 500 нм имеется только один переход в дважды вырожденное состояние  $1^1\text{E}_u$  с весьма низкой интенсивностью (Таблица 4). По-видимому, наличие в спектрах кристаллов полос 588, 552 ( $\text{Na}_2\text{OEP}$ ) и 596, 560 нм ( $\text{K}_2\text{OEP}$ )<sup>[1]</sup> может быть связано либо с вибранным расщеплением первого возбужденного электронного состояния  $1^1\text{E}_u$  либо с искажением молекулы вследствие коллективного взаимодействия

в кристалле и присутствия молекул растворителя в качестве экстралигандов. Согласно данным Таблицы 4, наблюдаемые полосы 408, 329( $\text{Na}_2\text{OEP}$ ) и 422, 331 нм ( $\text{K}_2\text{OEP}$ ) можно отнести к переходам во второе ( $2^1E_u$ ) и третье ( $3^1E_u$ ) возбужденные состояния.

Энергии электронных переходов из основного в шесть электронных состояний симметрии  $E_u$  комплекса  $\text{Li}_2\text{Pc}$  вычислены в работе<sup>[2]</sup> методом TDDFT в приближении B3LYP/6-31G\*. Различия длин волн, полученных нами (Таблица 4) и авторами<sup>[2]</sup>, не превышают 3 нм. Экспериментальное изучение электронного спектра поглощения молекул  $\text{Li}_2\text{Pc}$ , растворенных в ацетонитриле и в ацетоне, проведено в работах<sup>[15-17]</sup>. Авторами<sup>[16]</sup> к  $\text{Li}_2\text{Pc}$  отнесен пик вблизи 670 и полоса с максимумом около 340 нм. В работе<sup>[15]</sup> в спектре поглощения  $\text{Li}_2\text{Pc}$  имеется узкий и довольно высокий пик с максимумом 665 нм. В области 300÷400 нм авторы<sup>[15]</sup> наблюдали широкую полосу с максимумом около 340 нм и плечом вблизи 370 нм. Согласно данным Таблицы 4 узкий пик вблизи 670 нм, наблюдаемый в работах<sup>[15,16]</sup>, можно отнести к переходу из основного в ближайшее возбужденное состояние  $1^1E_u$ . Широкая полоса в интервале 300÷400 нм<sup>[15,16]</sup> является, по-видимому, составной, и в нее вносят вклад переходы из основного состояния в состояния симметрии  $2^1E_u$ ,  $3^1E_u$ ,  $4^1E_u$ ,  $5^1E_u$  и  $6^1E_u$ . Следует отметить, что наиболее интенсивный переход в состояние  $5^1E_u$  с вычисленным значением длины волны 329 нм (Таблица 4) хорошо согласуется с величиной 340 нм, определяющей положение максимума широкой полосы, наблюдаемой в работе.<sup>[15,16]</sup>

## Заключение

Равновесной конфигурацией комплексов  $\text{Li}_2\text{Pz}$ ,  $\text{Li}_2\text{Pc}$ ,  $\text{Na}_2\text{P}$ ,  $\text{Na}_2\text{Pz}$ ,  $\text{Na}_2\text{Pc}$ ,  $\text{K}_2\text{P}$ ,  $\text{K}_2\text{Pz}$  и  $\text{K}_2\text{Pc}$  является конфигурация симметрии  $D_{4h}$ . В случае молекулы  $\text{Li}_2\text{P}$  использование методов DFT или MP2 приводит к различным выводам относительно симметрии наиболее энергетически выгодной геометрической конфигурации:  $D_{4h}$  (MP2) или  $C_{2h}$  (DFT). ППЭ молекулы  $\text{Li}_2\text{P}$  в области конфигурации  $D_{4h}$  является весьма пологой и для правильного описания ее топологии необходимо использование более высокоуровневых методов квантовой химии.

Анализ распределения электронной плотности указывает на перетекание электронной плотности с атомов щелочных металлов на макроцикл. В случае комплексов порфиринов избыточный заряд ( $\sim 2 e^-$ ) локализован на пиррольных циклах, а в случае комплексов порфиразинов или фталоцианонов - на мезо-атомах азота. Порядки связей М-М и М-Н близки к нулю и связь М-Н является ионной. Ковалентная связь М-М отсутствует. Значительное укорочение расстояний М-М по сравнению с длинами связей в соответствующих двухатомных молекулах связано, очевидно, с сильными электростатическим притяжением между положительно заряженным катионом  $M^+$  и отрицательно заряженным атомом азота в пиррольном цикле.

Расчеты энергий электронных переходов из основного в ближайшие электронные состояния показали, что электронные спектры в видимой и близкой ультрафиолетовой областях вызваны переходами электронов между связывающими и разрыхляющими  $\pi$ -орбиталями макроцикла. Влияние атома металла проявляется лишь косвенным образом, сдвигая положение как занятых, так и свободных молекулярных орбиталей на энергетической шкале и электронные спектры (Рисунок 3) изученных комплексов  $M_2P$ ,  $M_2Pz$  и  $M_2Pc$ , практически, не зависят от природы атома металла.

**Благодарность.** Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку настоящей работы (грант № 10-03-00884-а).

## Список литературы

### References

1. Arnold J. Alkali Metal Porphyrins. In: *The Porphyrin Handbook* (Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Eds.), New York: Academic Press, 2000, Vol.3, p. 113-127.
2. Xia Liu, Lian-Cai Xu, Tian-Jing He, Dong-Ming Chen, Fan-Chen Liu *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 379, 517-525.
3. Dong-Ming Chen, Xia Liu, Tian-Jing He, Fan-Chen Liu *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 361, 106-114.
4. Granovsky A.A., PC GAMESS version 7.1.C (Firefly): <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
5. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347-1363.
6. Becke A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5642.
7. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623-11627.
8. Hertwig R.H., Koch W. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 268, 345-351.
9. Dunning T.H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007-1023.
10. Iron M.A., Oren M., Martin J.M.L. *Mol. Phys.* **2003**, 101, 1345-1361.
11. Feller D. *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 1571-1586; Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T.L. *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, 47, 1045-1052.
12. Towada Y., Tsuneda T., Yanagisawa S., Yanai Y., Hirao K. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 8425-8433
13. Glendening E. D., Badenhoop J. K., Reed A. E., Carpenter J. E., Bohmann J. A., Morales C. M., Weinhold F. *NBO 5.0*. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI (2004); <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>
14. Zhurko G.A., Zhurko D.A., ChemCraft version 1.6 (build 332): <http://www.chemcraftprog.com/index.html>
15. Gilat S.L., Ebbesen T.W. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 3551-3554.
16. Turek P., Andre J., Giraudeau A., Simon J. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 134, 471-476.
17. Belova N.V., Girichev G.V., Zhukova T.A., Kuz'mina N.P., Sliznev V.V. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2011**, 54(3), 44-49 (in Russ.).

Received 01.04.2011

Accepted 30.04.2011