

Теоретическое исследование строения комплексов порфиринов (MP), порфиразинов (MPz) и фталоцианинов (MPc) щелочноземельных металлов (M=Be, Mg)

В. В. Слизнаев

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

E-mail: sliznev@isuct.ru

С использованием теории функционала электронной плотности в варианте B3LYP, теории возмущений Меллера-Плессе 2-го порядка (MP2, только для BeP) и корреляционно-согласованных базисов гауссовых функций (cc-pvtz) вычислены геометрические параметры, величины силовых постоянных, значения частот колебаний и электронные спектры молекул порфиринов (P), порфиразинов (Pz) и фталоцианинов (Pc) щелочно-земельных металлов Be и Mg, а также свободных анионов P^{2-} , Pz^{2-} и Pc^{2-} . Для всех исследованных комплексов, за исключением порфирина бериллия, равновесной является плоская конфигурация симметрии D_{4h} . Для молекулы BeP минимальной энергией обладает структура симметрии D_{2d} . Понижение полной энергии при риффлинге-искажении составляет 0.46 (B3LYP) и 0.14 кДж/моль (MP2). Обсуждены тенденции изменения геометрических параметров, распределения электронной плотности и электронных спектров поглощения в рассмотренных рядах соединений. Проведено сопоставление с имеющимися экспериментальными данными. Дана новая интерпретация ряда наблюдаемых полос в близкой УФ области электронного спектра поглощения комплекса MgPc. Выполнено отнесение полос спектра флуоресценции комплекса MgPz.

Ключевые слова: Порфирин, порфиразин, фталоцианин, бериллий, магний, геометрические параметры, электронная плотность, электронный спектр, теория функционала электронной плотности.

Theoretical Study of Structures of Alkaline–Earth Metal (M=Be, Mg) Complexes of Porphyrin (MP), Porphyrazine (MPz) and Phthalocyanine (MPc)

Valery V. Sliznev

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

E-mail: sliznev@isuct.ru

In the present work systematic study of the electronic and geometrical structures of MP, MPz and MPc complexes is performed. Density functional theory (three-parameter hybrid functional B3LYP), Moller-Plesset perturbation theory (MP2, only for BeP) and correlation-consisted valence triple-zeta basis sets (cc-pvtz) are used. All calculations were carried out using PC GAMESS program. The geometrical configuration of D_{4h} symmetry were optimized by B3LYP/cc-pvtz method for all complexes and free anions P^{2-} , Pz^{2-} and Pc^{2-} . For all compounds except BeP complex the planar D_{4h} configuration corresponds to the minimum on the potential energy surface. According to both B3LYP and MP2 methods the equilibrium structure of BeP possesses the D_{2d} symmetry and originates from ruffling-distorted D_{4h} configuration. The difference of total energies of D_{4h} and D_{2d} structures is 0.46 and 0.14 kJ/mol according to B3LYP and MP2 calculations, respectively. Small barrier of the ruffling intramolecular rearrangement allows to consider BeP

complex as the non-ridged structure. For D_{4h} configuration the analysis of different trends is performed. All geometrical parameters of the macrocycle except $R_e(N-C_a)$ systematically increase in $BeL \rightarrow MgL$ ($L=P, Pz, Pc$) rows. Natural net charges on the alkali-earth atoms in all studied compounds are in the small range $1.65 \div 1.77 e$. Extra negative charge ($\sim 2 e$) of the macrocycle is located on four pyrrol cycles in MP complexes or on four nitrogen meso-atoms in MPc and MPz complexes. Small ($0.10 \div 0.15$) M-N bond order points to the predominantly ionic character of M-N bonding. The macrocycle cavity size decreases in BeL and MgP complexes and increases in MgPz and MgPc in comparison with ones in free anions L^{2-} . Probably the smallest size of Be^{+2} cation and the electrostatic attraction between the cation and four N^- anions result in the strong contraction of the macrocycle cavity of BeP complex and ruffling distortion of the planar D_{4h} structure. The comparison with available for BePc and MgPc X-ray data shows that the theoretical values of the macrocycle geometrical parameters are close to the experimental data. Differences of the $R_e(M-N)$ distances are 0.016 and 0.027 Å for BePc and MgPc, respectively. The electronic spectra in the visible and near UV regions of ML complexes and free anions L^{2-} were calculated by TDDFT method. According to TDDFT calculations electronic spectra arise from the transition between bonding and anti-bonding π -orbitals of the macrocycle. It is known that positions and intensities bands in electronic spectra of metal porphyrin complexes were explained by Gouterman four-orbital model based on occasional degeneracy of two highest occupied molecular orbitals (a_{2u} and a_{1u}). The comparison of MO energies calculated for ML complexes and free anions L^{2-} shows that occasional degeneracy of these orbitals is the results of indirect effect of the metal atom. Moreover some trends of transition energies in $MP \rightarrow MPz \rightarrow MPc$ rows can be explained by this effect. Simulated electronic spectra of MPz and MPc complexes show that absorption bands in near UV region are the result of the superposition of some electronic transitions. The comparison of calculated and experimental spectra was performed and new interpretation was suggested for some observed bands of MgPc. Five bands (670, 361, 338, 282 and 246 nm) were observed in experimental spectra of MgPc complex and assigned to electronic transitions from the ground state to five degenerated excited states. Simulated electronic spectrum of MgPc contains also five bands at 606, 370, 325, 287 and 216 nm. However simulated bands near 325 and 216 nm are the results of the superposition of electronic transitions from the ground state to four and eight degenerated excited states, respectively. The assignment of the experimental phosphorescence spectrum of MgPz was made. The most intensive observed band (915 nm) in the phosphorescence spectrum was assigned to the transition $1^3E_u \rightarrow 1^1A_{1g}$ (calculated wavelength – 858 nm). Relative positions of all other bands in the phosphorescence spectrum correspond to vibrational transitions of the macrocycle in the ground state of MgPz complex.

Keywords: Porphyrin, porphyrazine, phthalocyanine, beryllium, magnesium, geometrical parameters, electronic density, electronic spectrum, density functional theory.

Введение.

Настоящая работа выполнена в продолжение исследований строения комплексов M_2P , M_2Pz и M_2Pc ($M=Li, Na, K$).^[1] Целью работы является изучение геометрического и электронного строения комплексов порфиринов, порфиразинов и фталоцианинов бериллия и магния, а также анализ тенденций изменения свойств в рассмотренных рядах соединений.

Электронное и геометрическое строение комплексов порфиринов, порфиразинов и их производных со щелочноземельными металлами изучается на протяжении последних нескольких десятилетий. Наиболее детально изучено строение фталоцианина магния (MgPc). Геометрическое строение MgPc исследовано как для кристаллической,^[2,3] так и для газовой фаз.^[4] Измерены электронные спектры MgPc в различных растворителях.^[5,6] Величины геометрических параметров, электронные и колебательные спектры MgPc были получены с использованием теории функционала электронной плотности (DFT) авторами ряда работ.^[7-12]

Электронные спектры порфирина магния (MgP) были изучены в работах.^[13,14] В теоретических исследованиях методом DFT^[9,11,15,16] были получены значения геометрических параметров, колебательные и электронные спектры комплекса MgP. Для порфиразиона магния (MgPz) получены спектры флуоресценции и

фосфоресценции молекул, изолированных в матрице из ксенона,^[17] и выполнены теоретических расчеты в приближении DFT геометрических параметров и электронных спектров.^[8,9,12]

Данные о геометрическом и электронном строении комплексов бериллия BeP, BePz и BePc в литературе, практически, отсутствуют. Удалось обнаружить три работы, в которых приведены данные о строении кристаллической фазы, содержащей комплексы BePc.^[18-20]

Таким образом, анализ имеющихся данных показал практическое отсутствие информации о геометрическом и электронном строении свободных молекул BeP, BePz, и BePc.

Детали расчетов

Расчеты выполнены по версии PC GAMESS^[21] программы GAMESS^[22] с использованием теории функционала электронной плотности (вариант B3LYP^[23-25]) и корреляционно-согласованных базисов cc-pVTZ:^[26] (5s2p1d/3s2p1d) – H, (10s5p2d1f/4s3p2d1f) – C, N, (11s5p2d1f/4s3p2d1f) – Be; (15s10p2d1f/5s4p2d1f) – Mg. Значения показателей экспонент и коэффициентов контракции базиса cc-pVTZ были взяты из базы данных.^[27] Оптимизация геометрических параметров рассмотренных конфигураций комплекса BeP проведена с применением теории возмущений Меллера-Плессе 2-го порядка (MP2). Учет корреляции в приближении MP2/cc-pVTZ выполнен с учетом всех электронов и всех молекулярных орбиталей.

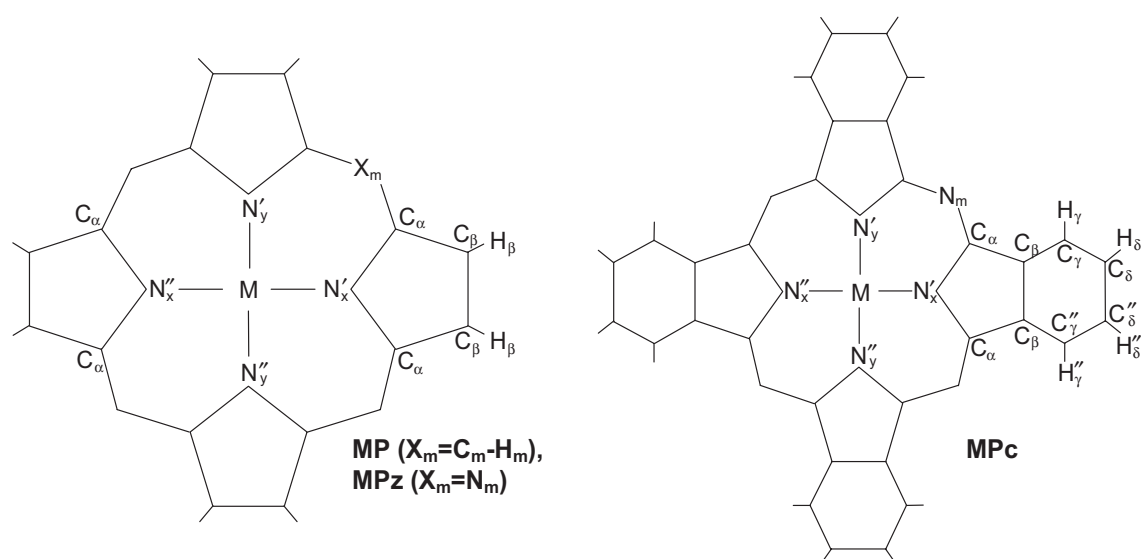


Рисунок 1. Конфигурации симметрии D_{4h} молекул MP, MPz и MPc. Обозначения атомов.

Для всех комплексов была рассмотрена геометрическая конфигурация ядер симметрии D_{4h} , а для комплекса BeP были выполнены расчеты для структуры симметрии D_{2d} . Рассмотренные геометрические конфигурации и обозначения атомов приведены на Рисунке 1. Для свободных анионов P^{2-} , Pz^{2-} и Pc^{2-} рассмотрена геометрическая конфигурация симметрии D_{4h} . Оптимизация геометрических параметров всех рассмотренных конфигураций проведена градиентным методом. При оптимизированных значениях геометрических параметров для каждой структуры численным методом, реализованном в программе GAMESS,^[22] было получено силовое поле и в гармоническом приближении вычислены частоты нормальных колебаний и интенсивности полос в ИК спектрах.

Значения энергий электронных переходов из основного в ближайшие электронные состояния, сил осцилляторов и соответствующих длин волн вычислены методом TDDFT^[28] для оптимизированной геометрической конфигурации симметрии D_{4h} . При TDDFT расчете не учитывались возбуждения электронов с молекулярных орбиталей, соответствующих 1s-орбиталям атомов C, N и Mg (приближение «замороженного» остова).

Величины зарядов на атомах и порядков связей были вычислены в рамках формализма NBO.^[29]

Результаты и обсуждение

Геометрическое строение

Результаты расчетов в приближении B3LYP/cc-pVTZ показывают, что во всех рассмотренных комплексах за исключением BeP наиболее энергетически выгодной является плоская геометрическая конфигурация симметрии D_{4h} (Рисунок 1), соответствующая минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Значения равновесных геометрических параметров приведены в Таблице 1.

При расчете частот нормальных колебаний для плоской структуры комплекса BeP была получена одна мнимая частота с формой колебания симметрии b_{1u} . Деформация молекулы BeP вдоль колебательной моды

b_{1u} приводит к геометрической конфигурации симметрии D_{2d} . Расчет силового поля и частот нормальных колебаний показал, что эта структура соответствует минимуму на ППЭ. Оптимизированные значения геометрических параметров конфигурации симметрии D_{2d} указаны в Таблице 2. Анализ формы колебания, соответствующей мнимой частоте в плоской структуре, а также сопоставление геометрических параметров конфигураций симметрии D_{4h} и D_{2d} показывают, что деформация $D_{4h} \rightarrow D_{2d}$ происходит за счет асимметричного поворота противоположных пиррольных циклов (искажение по типу ruffling). Понижение полной энергии комплекса при ruffling-искажении составляет 0.46 и 0.14 кДж/моль по данным методов B3LYP и MP2, соответственно. Таким образом, разности энергии конфигураций симметрии D_{4h} и D_{2d} невелики, и комплекс BeP можно рассматривать как структурно-нежесткую систему.

Величины геометрических параметров комплекса BeP, приведенные в Таблицах 1 и 2, показывают, что при переходе B3LYP \rightarrow MP2 теоретические значения расстояний Be-N уменьшаются на 0.017 Å, длины связей в макроцикле и значения валентных углов различаются не более, чем на 0.009 Å и 0.6°, соответственно. В целом можно сделать вывод, что теоретические значения геометрических параметров, полученные в приближениях MP2 и B3LYP, близки между собой. Кроме того, методы MP2 и B3LYP одинаково передают изменение геометрии комплекса при ruffling-искажении: величина $R_e(\text{Be-N})$ уменьшается на 0.007 Å; значения расстояний и валентных углов в макроцикле, практически, не изменяются; угол поворота пиррольных циклов ($\chi_e(C'_\alpha N'_x N''_x C''_\alpha)$) составляет 14.7° (B3LYP) и 14.5° (MP2).

Вывод о плоском строении соединений MgP, MgPz и MgPc согласуется с результатами недавних теоретических работ.^[7,9,12,16] Эти исследования проведены с использованием различных вариантов метода DFT с валентно двух- (VDZP, 6-31G(d)) и трехэкспонентными (VTZP) базисами, дополненными поляризационными функциями.

Таблица 1. Теоретические значения геометрических параметров конфигурации симметрии D_{4h} молекул MP, MPz и MPc и анионов P²⁻, Pz²⁻ и Pc²⁻ по данным расчета в приближении B3LYP/cc-pvtz.

Параметр*)	BeP**)	MgP	P ²⁻	BePz	MgPz	Pz ²⁻	BePc	MgPc	Pc ²⁻
$R_e(M-N)$	1.937(1.920)	2.057	-	1.849	1.980	-	1.875	2.003	-
$R_e(N-C_\alpha)$	1.380(1.377)	1.368	1.347	1.377	1.364	1.343	1.380	1.368	1.346
$R_e(C_\alpha-C_\beta)$	1.434(1.425)	1.442	1.466	1.445	1.457	1.477	1.448	1.459	1.476
$R_e(C_\alpha-X_m)$	1.375(1.370)	1.396	1.408	1.317	1.334	1.342	1.312	1.328	1.336
$R_e(C_\beta-C_\gamma)$	1.353(1.355)	1.360	1.362	1.348	1.356	1.355	1.394	1.407	1.409
$R_e(C_\beta-H_\beta)$	1.078(1.075)	1.078	1.084	1.077	1.077	1.082	-	-	-
$R_e(C_m-H_m)$	1.081(1.074)	1.082	1.088	-	-	-	-	-	-
$R_e(C_\beta-C_\gamma)$							1.392	1.390	1.389
$R_e(C_\gamma-C_\delta)$							1.387	1.389	1.394
$R_e(C_\delta-C_\epsilon)$							1.405	1.402	1.401
$R_e(C_\gamma-H_\gamma)$							1.081	1.081	1.083
$R_e(C_\delta-H_\delta)$							1.082	1.082	1.085
$R_e(N'_x \cdots N''_x)$	3.875(3.840)	4.114	4.172	3.698	3.959	3.905	3.750	4.005	3.961
$R_e(C_\alpha \cdots C_\alpha)$	2.166(2.152)	2.202	2.178	2.170	2.215	2.169	2.196	2.240	2.196
$\phi_e(C_\alpha NC_\alpha)$	103.4(102.8)	107.2	107.9	104.0	108.6	107.7	105.4	109.9	109.3
$\phi_e(C_\alpha C_\beta C_\beta)$	106.5(106.2)	107.0	106.2	106.5	107.2	106.0	106.1	106.6	105.4
$\phi_e(NC_\alpha X_m)$	125.1(124.8)	125.0	125.0	127.2	127.2	127.9	127.3	127.4	128.2
$\phi_e(C_\alpha C_\beta H_\beta)$	124.6(124.7)	125.1	126.3	123.4	124.2	125.1	-	-	-
$\phi_e(C_\alpha X_m C_\alpha)$	123.2(123.2)	127.2	128.0	119.7	124.3	121.9	120.8	125.2	123.0
$\phi_e(C_\alpha C_\beta C_\gamma)$							132.6	132.4	133.9
$\phi_e(C_\beta C_\gamma C_\delta)$							117.4	117.9	118.6
$\phi_e(C_\gamma C_\delta C_\epsilon)$							121.2	121.1	120.7
$\phi_e(C_\beta C_\gamma H_\gamma)$							120.9	120.6	120.1
$\phi_e(C_\gamma C_\delta H_\delta)$							119.7	119.7	119.8

*) Единицы измерения: расстояния (R_e) – Å; валентные углы (ϕ_e) – град.

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

Таблица 2. Теоретические значения геометрических параметров конфигурации симметрии D_{2d} молекулы BeP по данным расчета в приближениях B3LYP/cc-pvtz и MP2/cc-pvtz.

Параметр*)	B3LYP	MP2	Параметр*)	B3LYP	MP2
$R_e(M-N)$	1.930	1.913	$R_e(N'_x \cdots N''_x)$	3.860	3.826
$R_e(N-C_\alpha)$	1.379	1.376	$\phi_e(C_\alpha NC_\alpha)$	103.5	102.9
$R_e(C_\alpha-C_\beta)$	1.434	1.425	$\phi_e(C_\alpha C_\beta C_\beta)$	106.5	106.2
$R_e(C_\alpha-C_m)$	1.375	1.370	$\phi_e(NC_\alpha C_m)$	125.0	124.7
$R_e(C_\beta-C_\gamma)$	1.353	1.355	$\phi_e(C_\alpha C_\beta H_\beta)$	124.6	124.7
$R_e(C_\beta-H_\beta)$	1.078	1.075	$\phi_e(C_\alpha C_m C_\alpha)$	123.0	123.0
$R_e(C_m-H_m)$	1.081	1.078	$\chi_e(C'_\alpha N'_x N'_x C''_\alpha)$	14.7	14.5

*) Единицы измерения указаны в примечании к Таблице 1.

Сопоставление значений равновесных геометрических параметров, полученных нами с более широким базисом (B3LYP/cc-pvtz) и авторами работ^[12,16] (B3LYP/6-31G(d)), показывает, что расширение базиса от 6-31G(d) до cc-pvtz приводит к систематическому изменению теоретических значений длин связей и валентных углов. При смене базиса (6-31G(d) → cc-pvtz) уменьшение длин связей не превышает 0.007 Å, а значения валентных углов возрастают не более, чем на 0.3°. В работе^[9] представлены результаты расчета свойств молекул MgP, MgPz и MgPc

в приближении PBE0/VTZP. Отличие приведенных в работе^[9] величин межъядерных расстояний от наших данных не превышает 0.006 Å. Отклонение геометрических параметров комплекса MgPc, полученных методом LDA/VDZP^[7] с использованием остоновых потенциалов на атомах Mg, N и C, от результатов настоящей работы не превышает 0.015 Å и 1.1° для длин связей и валентных углов, соответственно.

Анализ равновесных значений геометрических параметров (Таблица 1) показывает, что параметры

пиррольного цикла систематически изменяются при переходе BeL → MgL (L=P, Pz, Pc): расстояние $R_e(N-C_\alpha)$ уменьшается на ~ 0.012 Å, а $R_e(C_\alpha-C_\beta)$ и $R_e(C_\beta-C_\gamma)$ возрастают на одну и ту же величину (~ 0.01 Å); валентный угол $\phi_e(C_\alpha N C_\alpha)$ увеличивается на $3.8 \div 4.6^\circ$. Параметры бензольного фрагмента во фталоцианинах BePc и MgPc, практически, не зависят от природы атома металла: максимальные изменения вычисленных величин расстояний и валентных углов составляют 0.003 Å и 0.5° , соответственно. При замене атома Be на Mg значения расстояния $R_e(C_\alpha-X_m)$ и валентного угла $\phi_e(C_\alpha X_m C_\alpha)$ систематически возрастают на $0.016 \div 0.021$ Å и $4.0 \div 4.6^\circ$, и, практически, не изменяется величина валентного угла $\phi_e(NC_\alpha X_m)$. При переходе BeL → MgL значительно, на $0.12 \div 0.13$ Å, возрастает расстояние $R_e(M-N)$ и, соответственно, размер полости макроцикла ($\Delta R_e(N \cdots N) = 0.24 \div 0.26$ Å).

Анализ распределения электронной плотности

Величины зарядов на атомах и порядков связей приведены в Таблице 3. Значения зарядов на атомах щелочноземельных металлов не зависят от природы макроцикла и незначительно возрастают от ~ 1.65 до 1.77 e при переходе от комплексов бериллия к комплексам магния. 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, близкий к ~ 2 e, и является акцептором электронов. В комплексах МР суммарный заряд пиррольного цикла равен -0.42 e, заряд мезо-группы близок к нулю. Следовательно, в молекулах МР избыточный отрицательный заряд локализован на 4-х пиррольных фрагментах. Интересно отметить, что в отличие от порфиринов, в комплексах МРс и МРz суммарный заряд пиррольного фрагмента (включая бензольный цикл в МРс) близок к нулю ($-0.02 \div 0.07$ e) и избыточный заряд локализован на четырех мезо-атомах азота.

Небольшая величина порядка связи М-N ($0.10 \div 0.15$, Таблица 3) и значения зарядов на атомах в рассмотренных комплексах указывает на преимущественно ионный характер связывания М-N. Следовательно, изученные комплексы можно приближенно рассматривать как соединения, в которых катион M^{+2} координирован анионом-макроциклом P^{-2} , Pz^{-2} или Pc^{-2} . В этом случае интересно сравнить геометрические параметры макроцикла в комплексах МL и в анионах L^{-2} . Оптимальные значения геометрических параметров анионов L^{-2} приведены в Таблице 1.

Сопоставление параметров макроцикла в молекулах МL и анионах L^{-2} показывает, что присутствие катиона M^{+2} в составе комплекса приводит к укорочению расстояний $R_e(C_\alpha-C_\beta)$ и $R_e(C_\alpha-X_m)$ и к удлинению $R_e(N-C_\alpha)$ в пиррольном цикле. Длина связи $R_e(C_\beta-C_\gamma)$, практически,

Таблица 3. Заряды на атомах (q, e) и порядки связей (Q) в конфигурации симметрии D_{4h} молекул МР, МРz и МРс и анионов P^{-2} , Pz^{-2} и Pc^{-2} по данным NBO расчета.

	BeP	MgP	P^{-2}	BePz	MgPz	Pz^{-2}	BePc	MgPc	Pc^{-2}
q(M)	1.64	1.76	-	1.66	1.77	-	1.66	1.77	-
q(N)	-0.72	-0.73	-0.43	-0.78	-0.78	-0.47	-0.75	-0.75	-0.44
q(C_α)	0.16	0.16	0.12	0.38	0.38	0.33	0.41	0.41	0.35
q(C_β)	-0.22	-0.22	-0.29	-0.21	-0.22	-0.27	-0.07	-0.07	-0.24
q(X_m)	-0.20	-0.20	-0.23	-0.43	-0.44	-0.50	-0.46	-0.47	-0.51
q(H_β)	0.21	0.21	0.17	0.22	0.22	0.17	-	-	-
q(H_m)	0.21	0.21	0.16	-	-	-	-	-	-
q(C_γ)							-0.16	-0.17	-0.20
q(C_δ)							-0.19	-0.19	-0.24
q(H_γ)							0.22	0.22	0.20
q(H_δ)							0.20	0.20	0.17
Q(M-N)	0.15	0.10	-	0.14	0.10	-	0.14	0.10	-
Q(N- C_α)	1.23	1.25	1.35	1.21	1.23	1.33	1.22	1.23	1.33
Q($C_\alpha-C_\beta$)	1.18	1.18	1.13	1.14	1.12	1.09	1.10	1.09	1.07
Q($C_\beta-C_\gamma$)	1.63	1.65	1.68	1.68	1.70	1.72	1.30	1.29	1.29
Q($C_\alpha-X_m$)	1.35	1.35	1.33	1.38	1.38	1.35	1.38	1.38	1.35
Q($C_\beta-H_\beta$)	0.93	0.93	0.94	0.92	0.92	0.94	-	-	-
Q(C_m-H_m)	0.92	0.92	0.94	-	-	-	-	-	-
Q($C_\beta-C_\gamma$)							1.35	1.37	1.38
Q($C_\gamma-C_\delta$)							1.49	1.47	1.45
Q($C_\delta-C_\delta$)							1.38	1.40	1.40
Q($C_\gamma-H_\gamma$)							0.92	0.92	0.92
Q($C_\delta-H_\delta$)							0.93	0.93	0.94

не изменяется при переходе от аниона L^{-2} к молекуле ML . Размеры полости макроцикла при встраивании катиона в комплексах BeL и в MgP уменьшаются, а в соединениях $MgPz$ и $MgPc$ - возрастают. В целом по сравнению со свободными анионами L^{-2} пиррольный цикл в комплексе BeP оказывается сжатым, а в остальных комплексах - вытянутым по линии $C_{\alpha} \cdots C_{\alpha}$.

Наибольшие изменения параметров макроцикла отмечены для комплексов BeL . По-видимому, небольшой размер катиона Be^{+2} и сильное электростатическое взаимодействие с ближайшими отрицательно-заряженными атомами азота пиррольного цикла приводят к значительному сближению пиррольных фрагментов в комплексах бериллия. Расстояние $R_e(N'_x \cdots N''_x)$ при переходе от свободного аниона L^{-2} к комплексу BeL с конфигурацией симметрии D_{4h} уменьшается на 0.297, 0.211 и 0.207 Å для $L=P$, $L=Pc$ и $L=Pz$ (Таблица 1), соответственно. Поскольку радиус катиона Be^{+2} является наименьшим среди всех металлов, то, по-видимому, эти значения можно принять в качестве оценки величины максимального сжатия полости соответствующего макроцикла с сохранением его плоского строения. Дальнейшее уменьшение размера полости макроцикла возможно, очевидно, только при неплоском искажении макроцикла, что и происходит в комплексе BeP . Уменьшение размера полости макроцикла при ruffling-искажении составляет всего 0.015 Å.

Подробный анализ ruffling-искажения геометрии комплексов различных производных порфирина с переходными металлами проведен в работе^[30] на основании кристаллохимических данных. Следует отметить, что вычисленные нами величины длин связей $N-C_{\alpha}$, $C_{\alpha}-C_m$ и $C_{\beta}-C_{\beta}$ в BeP близки к усредненным значениям $R(N-C_{\alpha})=1.383 \div 1.387$ Å, $R(C_{\alpha}-C_m)=1.373 \div 1.375$ Å и $R(C_{\beta}-C_{\beta})=1.350 \div 1.362$ Å, приведенным для комплексов никеля,^[30] где также зафиксирован ruffling-эффект и расстояние $Ni-N$ близко к $Be-N$. Согласно^[30] поворот пиррольных циклов при ruffling-эффекте может сопровождаться значительным изменением геометрических параметров макроцикла. Величина деформации зависит от угла поворота. По оценке^[30] при полученном нами угле поворота (Таблица 2, угол $\chi_e(C'_{\alpha} N'_x N'_x C''_{\alpha})$) удлинение связи $C_{\alpha}-C_m$ может достигать 0.015 Å. Однако сравнение данных Таблиц 1 и 2 показывает, что величины геометрических параметров пиррольного фрагмента, длины связи $C_{\alpha}-C_m$ и валентного угла ($N-C_{\alpha}-C_m$), при ruffling-искажении практически не изменяются. Кроме того, в работе^[30] оценен радиус полости порфирина, соответствующий наименьшему напряжению макроцикла и равный 2.01 Å. Очевидно, это значение должно соответствовать радиусу полости в свободном анионе P^{-2} . По нашим данным радиус полости в анионе равен 2.086 (B3LYP), 2.069 Å (оценка на основании MP2 расчетов для BeP).

Радиус катиона Mg^{+2} , согласно различным оценкам,^[31] возрастает на $0.26 \div 0.44$ Å по сравнению с радиусом катиона Be^{+2} . Увеличение радиуса катиона, происходящее при замене катиона Be^{+2} на Mg^{+2} , сравнимо с уменьшением размера полости макроцикла при переходе $P^{-2} \rightarrow Pz^{-2}$ (0.27 Å) и $P^{-2} \rightarrow Pc^{-2}$ ($\Delta R_e(N \cdots N)=0.21$ Å). Изменения размеров центрального

катиона и полости макроцикла значительно превосходят величину сокращения полости макроцикла при ruffling-искажении. По-видимому, уменьшение размера полости макроцикла в комплексах $BePz$ и $BePc$ и увеличение радиуса катиона в MgP объясняют отсутствие «ruffling»-эффекта в этих соединениях. В комплексах $MgPz$ и $MgPc$ по сравнению с BeP одновременно возрастает радиус катиона и уменьшается размер полости. В этих случаях внедрение атома металла внутрь макроцикла приводит к увеличению размера полости по сравнению с величиной $R_e(N \cdots N)$ в соответствующих свободных анионах: в $MgPz$ $R_e(N \cdots N)$ возрастает 0.054 Å, а в $MgPc$ - на 0.044 Å.

Проведенный анализ позволяет сделать следующие выводы:

- в комплексах металлов с порфиринами и фталлоцианинами и их производными «ruffling» эффект отсутствует;

- «ruffling» эффект может присутствовать в комплексах металлов порфиринами и их производными в тех случаях, когда радиус катиона металла меньше радиуса катиона Mg^{+2} . Величина эффекта (геометрическая деформация и относительная энергия) может зависеть от заместителей, влияющих на размер полости макроцикла. В случае заместителей увеличивающих размер полости величина эффекта может возрастать и наоборот.

- в комплексах с металлами, имеющими ионный радиус, превышающий таковой для магния, возможны куполообразные искажения, где атом металла вытесняется из полости макроцикла.

Сравнение с экспериментальными данными

Сопоставление наших данных с результатами рентгеноструктурных исследований строения кристаллов $BePc$ и $MgPc$ и с данными электронографического эксперимента для свободной молекулы $MgPc$ приведены в Таблице 4.

Сравнение показывает, что теоретические величины геометрических параметров макроцикла близки к рентгеноструктурным данным: отличие не превышает 0.017 Å и 2° для длин связей и валентных углов, соответственно. Вычисленные значения расстояний $R_e(M-N)$ по сравнению с результатами РСА завышены в случае $BePc$ на 0.016 Å и занижены на 0.056 и 0.027 Å для $MgPc$. Различие теоретических и электронографических данных для $MgPc$ достигает 0.061 Å и 5.6° . Следует отметить, что физический смысл опубликованных электронографических данных неясен и сопоставление может быть некорректным.

Электронные спектры

Результаты расчета электронных спектров комплексов ML и свободных анионов L^{-2} в приближении TDDFT приведены в Таблице 5. Смоделированные теоретические электронные спектры изображены на Рисунке 2.

Для комплексов ML с геометрической конфигурацией симметрии D_{4h} и закрытой электронной оболочкой разрешены электронные переходы между основным ($^1A_{1g}$) и возбужденными состояниями n^1A_{2u} ($^1A_{1g} \rightarrow$

Таблица 4. Теоретические значения и экспериментальные значения геометрических параметров конфигурации симметрии D_{4h} молекул МРс (указаны усредненные значения геометрических параметров, полученных в рентгеноструктурном исследовании).

Параметр ^{a)}	BePc		MgPc			
	B3LYP/cc-pvtz	PCA ^[18]	B3LYP/cc-pvtz	ЭГ ^[4]	PCA ^[2]	PCA ^[3]
$R_c(M-N)$	1.875	1.859	2.003	1.990(15)	2.059	2.030
$R_c(N-C_\alpha)$	1.380	1.385	1.368	1.386(24)	1.369	1.367
$R_c(C_\alpha-C_\beta)$	1.448	1.447	1.459	1.411(28)	1.460	1.459
$R_c(C_\alpha-X_m)$	1.312	1.318	1.328		1.345	1.337
$R_c(C_\beta-C_\beta)$	1.394	1.378	1.407	1.468(82)	1.410	1.402
$R_c(C_\beta-C_\gamma)$	1.392	1.396	1.390	1.400(4)	1.382	1.388
$R_c(C_\gamma-C_\delta)$	1.387	1.383	1.389	1.399	1.392	1.386
$R_c(C_\delta-C_\delta)$	1.405	1.395	1.402	1.412	1.409	1.398
$R_c(C_\gamma-H_\gamma)$	1.081	1.036	1.081	1.121(59)	0.950	0.949
$R_c(C_\delta-H_\delta)$	1.082	1.043	1.082	1.121(59)	0.950	0.951
$R_c(N'_x \cdots N''_x)$	3.750	3.718	4.005		3.940	3.958
$\varphi_e(C_\alpha NC_\alpha)$	105.4	104.6	109.9	109.5(26)	107.9	108.7
$\varphi_e(C_\alpha C_\beta C_\beta)$	106.1	106.3	106.6	106.3	106.0	106.3
$\varphi_e(NC_\alpha X_m)$	127.3	127.5	127.4	125.9(23)	127.5	127.5
$\varphi_e(C_\alpha X_m C_\alpha)$	120.8	119.6	125.2	127.7	122.7	123.5
$\varphi_e(C_\alpha C_\beta C_\gamma)$	132.6	132.2	132.4		132.8	132.4
$\varphi_e(C_\beta C_\gamma C_\delta)$	117.4	117.1	117.9	120.3	117.7	117.3
$\varphi_e(C_\gamma C_\delta C_\delta)$	121.2	121.4	121.1		121.0	121.4
$\varphi_e(C_\beta C_\gamma H_\gamma)$	120.9	119.2	120.6	115.0(39)	121.1	121.3
$\varphi_e(C_\gamma C_\delta H_\delta)$	119.7	119.8	119.7		119.5	119.2

^{a)} Единицы измерения: указаны в примечании к Таблице 1.

Таблица 5. Рассчитанные (TDDFT) значения длин волн (λ , нм) и сил осцилляторов (в скобках), соответствующие энергиям переходов^{a)} из основного в ближайшие возбужденные синглетные электронные состояния комплексов ML и анионов L⁻².

BeP		λ	MgP		λ	P ⁻²		λ
1 ¹ E _u	3a _{2u} →4e _g (44); 1a _{1u} →4e _g (55)	504(0.008)	4a _{2u} →4e _g (51); 1a _{1u} →4e _g (48)	523(0.001)	3a _{2u} →4e _g (74); 1a _{1u} →4e _g (26)	585(0.011)		
2 ¹ E _u	3a _{2u} →4e _g (54); 1a _{1u} →4e _g (44)	346(0.972)	4a _{2u} →4e _g (45); 1a _{1u} →4e _g (50)	356(0.937)	1a _{1u} →4e _g (70); 3a _{2u} →4e _g (23)	389(0.763)		
3 ¹ E _u	2b _{2u} →4e _g (96)	323(0.018)	2b _{2u} →4e _g (95)	328(0.047)	2b _{2u} →4e _g (94)	329(0.116)		
1 ¹ A _{2g}	3e _g →4e _g (98)	321	3e _g →4e _g (98)	329	3e _g →4e _g (98)	351		
1 ¹ B _{2g}	3e _g →4e _g (99)	318	3e _g →4e _g (99)	326	3a _{2u} →2b _{1u} (98)	391		
1 ¹ B _{1g}	3e _g →4e _g (96)	309	3e _g →4e _g (98)	316	3e _g →4e _g (70); 1a _{1u} →2b _{1u} (29)	328		
1 ¹ A _{1g}	3e _g →4e _g (98)	301	3e _g →4e _g (99)	310	3e _g →4e _g (100)	328		
2 ¹ B _{1g}	1a _{1u} →2b _{1u} (89)	287	1a _{1u} →2b _{1u} (90)	292	1a _{1u} →2b _{1u} (67); 3e _g →4e _g (26)	314		
2 ¹ B _{2g}	3a _{2u} →2b _{1u} (92)	283	4a _{2u} →2b _{1u} (94)	301	3e _g →4e _g (98)	342		
1 ¹ E _g	9b _{1g} →4e _g (100)	282	9b _{1g} →4e _g (100)	274	9b _{1g} →4e _g (99)	501		
4 ¹ E _u	2a _{2u} →4e _g (96)	280(0.127)	3a _{2u} →4e _g (94)	293(0.219)	2a _{2u} →4e _g (95)	282(0.229)		
1 ¹ A _{2u}	3a _{2u} →13a _{1g} (98)	219(0.002)	4a _{2u} →14a _{1g} (99)	249(0.001)	17e _u →4e _g (100)	379(0.001)		
5 ¹ E _u	3e _g →2b _{1u} (98)	218(0.078)	3e _g →2b _{1u} (98)	224(0.092)	3e _g →2b _{1u} (85)	253(0.107)		
BePz			MgPz			Pz ⁻²		
1 ¹ E _u	1a _{1u} →4e _g (86); 3a _{2u} →4e _g (14)	505(0.172)	1a _{1u} →4e _g (81); 4a _{2u} →4e _g (19)	511(0.155)	1a _{1u} →4e _g (60); 3a _{2u} →4e _g (40)	541(0.076)		
2 ¹ E _u	2b _{2u} →4e _g (97)	361(0.012)	2b _{2u} →4e _g (92)	371(0.024)	3a _{2u} →4e _g (47); 1a _{1u} →4e _g (35); 2b _{2u} →4e _g (14)	394(0.463)		
1 ¹ E _g	8b _{2g} →4e _g (99)	357	8b _{2g} →4e _g (99)	390	9b _{1g} →4e _g (99)	629		
1 ¹ A _{2g}	3e _g →4e _g (98)	351	3e _g →4e _g (98)	363	3e _g →4e _g (100)	371		
1 ¹ B _{2g}	3e _g →4e _g (100)	348	3e _g →4e _g (100)	361	3e _g →4e _g (98)	364		
1 ¹ B _{1g}	3e _g →4e _g (98)	336	3e _g →4e _g (98)	347	3e _g →4e _g (60); 1a _{1u} →2b _{1u} (39)	350		
1 ¹ A _{1g}	3e _g →4e _g (100)	329	3e _g →4e _g (100)	341	3e _g →4e _g (100)	346		

Theoretical Study of Structures of Alkaline-Earth Metal Complexes with Porphyrinoids

Окончание Таблицы 5.

1^1A_{2u}	$17e_u \rightarrow 4e_g(96)$	327(0.002)	$18e_u \rightarrow 4e_g(96)$	346(0.002)	$17e_u \rightarrow 4e_g(100)$	409(0.001)
1^1B_{1u}	$17e_u \rightarrow 4e_g(98)$	326	$18e_u \rightarrow 4e_g(98)$	345	$17e_u \rightarrow 4e_g(100)$	425
1^1B_{2u}	$17e_u \rightarrow 4e_g(100)$	322	$18e_u \rightarrow 4e_g(100)$	340	$17e_u \rightarrow 4e_g(100)$	411
1^1A_{1u}	$17e_u \rightarrow 4e_g(100)$	322	$18e_u \rightarrow 4e_g(100)$	340	$17e_u \rightarrow 4e_g(84); 9b_{1g} \rightarrow 2b_{1u}(17)$	438
2^1E_g	$9b_{1g} \rightarrow 4e_g(100)$	313	$9b_{1g} \rightarrow 4e_g(99)$	300	$8b_{2g} \rightarrow 4e_g(98)$	362
3^1E_u	$3a_{2u} \rightarrow 4e_g(55); 2a_{2u} \rightarrow 4e_g(34)$	311(0.369)	$4a_{2u} \rightarrow 4e_g(44); 3a_{2u} \rightarrow 4e_g(41)$	338(0.171)	$2b_{2u} \rightarrow 4e_g(85); 3a_{2u} \rightarrow 4e_g(10)$	352(0.136)
2^1B_{1g}	$1a_{1u} \rightarrow 2b_{1u}(93)$	307	$1a_{1u} \rightarrow 2b_{1u}(95)$	311	$1a_{1u} \rightarrow 2b_{1u}(59); 3e_g \rightarrow 4e_g(38)$	333
4^1E_u	$2a_{2u} \rightarrow 4e_g(63); 3a_{2u} \rightarrow 4e_g(30)$	300(0.450)	$3a_{2u} \rightarrow 4e_g(54); 4a_{2u} \rightarrow 4e_g(34); 1a_{1u} \rightarrow 4e_g(12)$	306(0.728)	$2a_{2u} \rightarrow 4e_g(93)$	279(0.356)
5^1E_u	$3e_g \rightarrow 2b_{1u}(98)$	227(0.049)	$3e_g \rightarrow 2b_{1u}(98)$	235(0.060)	$3e_g \rightarrow 2b_{1u}(97)$	258(0.160)
	BePc		MgPc		Pc ²⁻	
1^1E_u	$2a_{1u} \rightarrow 6e_g(96)$	611(0.408)	$2a_{1u} \rightarrow 6e_g(95)$	606(0.425)	$2a_{1u} \rightarrow 6e_g(84); 4a_{2u} \rightarrow 6e_g(16)$	584(0.372)
1^1A_{2g}	$2a_{1u} \rightarrow 5a_{2u}(76); 5e_g \rightarrow 6e_g(24)$	363	$5e_g \rightarrow 6e_g(96)$	366	$2a_{1u} \rightarrow 5a_{2u}(100)$	404
2^1E_u	$3b_{2u} \rightarrow 6e_g(93)$	362(0.008)	$3b_{2u} \rightarrow 6e_g(90)$	370(0.014)	$2a_{1u} \rightarrow 7e_g(71); 4a_{2u} \rightarrow 6e_g(24)$	403(0.094)
1^1B_{2g}	$2a_{1u} \rightarrow 4b_{2u}(80); 5e_g \rightarrow 6e_g(18)$	361	$5e_g \rightarrow 6e_g(98)$	366	$2a_{1u} \rightarrow 4b_{2u}(100)$	402
1^1B_{1g}	$2a_{1u} \rightarrow 3b_{1u}(87)$	358	$2a_{1u} \rightarrow 3b_{1u}(83); 5e_g \rightarrow 6e_g(10)$	361	$2a_{1u} \rightarrow 3b_{1u}(98)$	401
2^1B_{2g}	$5e_g \rightarrow 6e_g(82); 2a_{1u} \rightarrow 4b_{2u}(17)$	355	$2a_{1u} \rightarrow 4b_{2u}(90)$	346	$5e_g \rightarrow 6e_g(94)$	338
2^1A_{2g}	$5e_g \rightarrow 6e_g(74); 2a_{1u} \rightarrow 5a_{2u}(23)$	353	$4e_g \rightarrow 6e_g(86); 2a_{1u} \rightarrow 6a_{2u}(13)$	340	$5e_g \rightarrow 6e_g(97)$	345
2^1B_{1g}	$5e_g \rightarrow 6e_g(90)$	344	$5e_g \rightarrow 6e_g(88)$	352	$5e_g \rightarrow 6e_g(92)$	324
1^1E_g	$13b_{2g} \rightarrow 6e_g(99)$	340	$13b_{2g} \rightarrow 6e_g(99)$	365	$15b_{1g} \rightarrow 6e_g(99)$	539
3^1E_u	$2a_{1u} \rightarrow 7e_g(83)$	337(0.012)	$4a_{2u} \rightarrow 6e_g(74); 5a_{2u} \rightarrow 6e_g(12)$	340(0.045)	$4a_{2u} \rightarrow 6e_g(55); 2a_{1u} \rightarrow 7e_g(29); 2a_{1u} \rightarrow 6e_g(14)$	389(0.656)
1^1A_{1g}	$5e_g \rightarrow 6e_g(60); 4e_g \rightarrow 6e_g(40);$	337	$5e_g \rightarrow 6e_g(78); 4e_g \rightarrow 6e_g(20);$	346	$5e_g \rightarrow 6e_g(91)$	326
3^1A_{2g}	$4e_g \rightarrow 6e_g(100)$	334	$2a_{1u} \rightarrow 6a_{2u}(85); 4e_g \rightarrow 6e_g(13)$	337	$4e_g \rightarrow 6e_g(98)$	274
4^1E_u	$4a_{2u} \rightarrow 6e_g(66); 2b_{1u} \rightarrow 6e_g(16); 3a_{2u} \rightarrow 6e_g(13)$	330(0.291)	$2b_{1u} \rightarrow 6e_g(51); 2a_{1u} \rightarrow 7e_g(28); 5a_{2u} \rightarrow 6e_g(18)$	332(0.321)	$3b_{2u} \rightarrow 6e_g(94)$	325(0.041)
2^1A_{1g}	$4e_g \rightarrow 6e_g(56); 5e_g \rightarrow 6e_g(38)$	325	$4e_g \rightarrow 6e_g(76); 5e_g \rightarrow 6e_g(20)$	330	$4a_{2u} \rightarrow 5a_{2u}(90)$	303
3^1B_{2g}	$4e_g \rightarrow 6e_g(96)$	324	$4e_g \rightarrow 6e_g(91)$	328	$4a_{2u} \rightarrow 3b_{1u}(95)$	320
5^1E_u	$2b_{1u} \rightarrow 6e_g(73); 2a_{1u} \rightarrow 7e_g(12)$	323(0.432)	$5a_{2u} \rightarrow 6e_g(41); 2b_{1u} \rightarrow 6e_g(29); 4a_{2u} \rightarrow 6e_g(13)$	326(0.189)	$4a_{2u} \rightarrow 7e_g(95)$	302(0.001)
3^1B_{1g}	$4e_g \rightarrow 6e_g(84)$	320	$4e_g \rightarrow 6e_g(84)$	325	$4a_{2u} \rightarrow 4b_{2u}(93)$	300
1^1A_{1u}	$28e_u \rightarrow 6e_g(98)$	309	$29e_u \rightarrow 6e_g(98)$	323	$28e_u \rightarrow 6e_g(82); 15b_{1g} \rightarrow 3b_{1u}(17)$	399
1^1B_{2u}	$28e_u \rightarrow 6e_g(100)$	309	$29e_u \rightarrow 6e_g(99)$	323	$28e_u \rightarrow 6e_g(98)$	381
1^1A_{2u}	$28e_u \rightarrow 6e_g(98)$	306(0.002)	$29e_u \rightarrow 6e_g(96)$	321(0.002)	$28e_u \rightarrow 6e_g(96)$	379(0.002)
1^1B_{1u}	$28e_u \rightarrow 6e_g(98)$	306	$29e_u \rightarrow 6e_g(99)$	321	$28e_u \rightarrow 6e_g(99)$	389
6^1E_u	$3a_{2u} \rightarrow 6e_g(70); 1a_{1u} \rightarrow 6e_g(17)$	308(0.238)	$2a_{1u} \rightarrow 7e_g(66); 5a_{2u} \rightarrow 6e_g(14); 2b_{1u} \rightarrow 6e_g(12)$	323(0.493)	$3a_{2u} \rightarrow 6e_g(91)$	282(0.278)
7^1E_u	$1a_{1u} \rightarrow 6e_g(78); 3a_{2u} \rightarrow 6e_g(11)$	283(0.188)	$1a_{1u} \rightarrow 6e_g(85)$	287(0.180)	$2a_{1u} \rightarrow 8e_g(80)$	271(0.036)
8^1E_u	$2a_{1u} \rightarrow 8e_g(68)$	246(0.023)	$2a_{1u} \rightarrow 8e_g(64); 5e_g \rightarrow 4b_{2u}(10)$	245(0.019)	$2b_{1u} \rightarrow 6e_g(76)$	269(0.008)
9^1E_u	$5e_g \rightarrow 3b_{1u}(56); 4e_g \rightarrow 3b_{1u}(18); 2a_{1u} \rightarrow 8e_g(11)$	233(0.023)	$5e_g \rightarrow 3b_{1u}(90)$	238(0.017)	$5e_g \rightarrow 3b_{1u}(89)$	257(0.051)
10^1E_u	$5e_g \rightarrow 3b_{1u}(35); 4e_g \rightarrow 3b_{1u}(28); 5e_g \rightarrow 5a_{2u}(12)$	231(0.194)	$4e_g \rightarrow 3b_{1u}(59); 2a_{1u} \rightarrow 8e_g(17)$	233(0.095)	$15b_{1g} \rightarrow 29e_u(89)$	252(0.004)
11^1E_u	$5e_g \rightarrow 5a_{2u}(52); 5e_g \rightarrow 4b_{2u}(34)$	225(0.024)	$5e_g \rightarrow 4b_{2u}(54); 5e_g \rightarrow 6a_{2u}(37)$	223(0.007)	$1a_{1u} \rightarrow 6e_g(56); 2b_{1u} \rightarrow 6e_g(12)$	250(0.251)
12^1E_u	$5e_g \rightarrow 4b_{2u}(35); 4e_g \rightarrow 5a_{2u}(20); 4e_g \rightarrow 4b_{2u}(37); 4a_{2u} \rightarrow 7e_g(14)$	222(0.041)	$5a_{2u} \rightarrow 7e_g(61); 5e_g \rightarrow 4b_{2u}(12)$	221(0.021)	$5e_g \rightarrow 5a_{2u}(54); 5e_g \rightarrow 4b_{2u}(42)$	243(0.002)
13^1E_u	$3b_{2u} \rightarrow 7e_g(64); 4a_{2u} \rightarrow 7e_g(17)$	219(0.000)	$3b_{2u} \rightarrow 7e_g(60); 5e_g \rightarrow 6a_{2u}(21); 5a_{2u} \rightarrow 7e_g(10)$	218(0.003)	$5e_g \rightarrow 4b_{2u}(37); 5e_g \rightarrow 5a_{2u}(24); 3b_{2u} \rightarrow 7e_g(22)$	236(0.124)
14^1E_u	$4e_g \rightarrow 4b_{2u}(51); 4a_{2u} \rightarrow 7e_g(32)$	217(0.021)	$4e_g \rightarrow 4b_{2u}(36); 3b_{2u} \rightarrow 7e_g(14); 5a_{2u} \rightarrow 7e_g(12); 4e_g \rightarrow 6a_{2u}(11)$	216(0.113)	$3b_{2u} \rightarrow 7e_g(55); 1a_{1u} \rightarrow 6e_g(16); 4a_{2u} \rightarrow 8e_g(14)$	233(0.454)
15^1E_u	$4e_g \rightarrow 5a_{2u}(49); 4e_g \rightarrow 4b_{2u}(22); 4a_{2u} \rightarrow 7e_g(14)$	214(0.000)	$4e_g \rightarrow 4b_{2u}(37); 5e_g \rightarrow 6a_{2u}(19); 4e_g \rightarrow 3b_{1u}(16); 5e_g \rightarrow 4b_{2u}(10)$	215(0.246)	$4a_{2u} \rightarrow 8e_g(69); 4e_g \rightarrow 3b_{1u}(12)$	226(0.147)

^a)указаны переходы между занятыми и свободными молекулярными орбиталями и веса (в %) соответствующих электронных конфигураций в волновой функции рассматриваемого электронного состояния; опущены вклады конфигураций с весом меньшим, чем 10 %

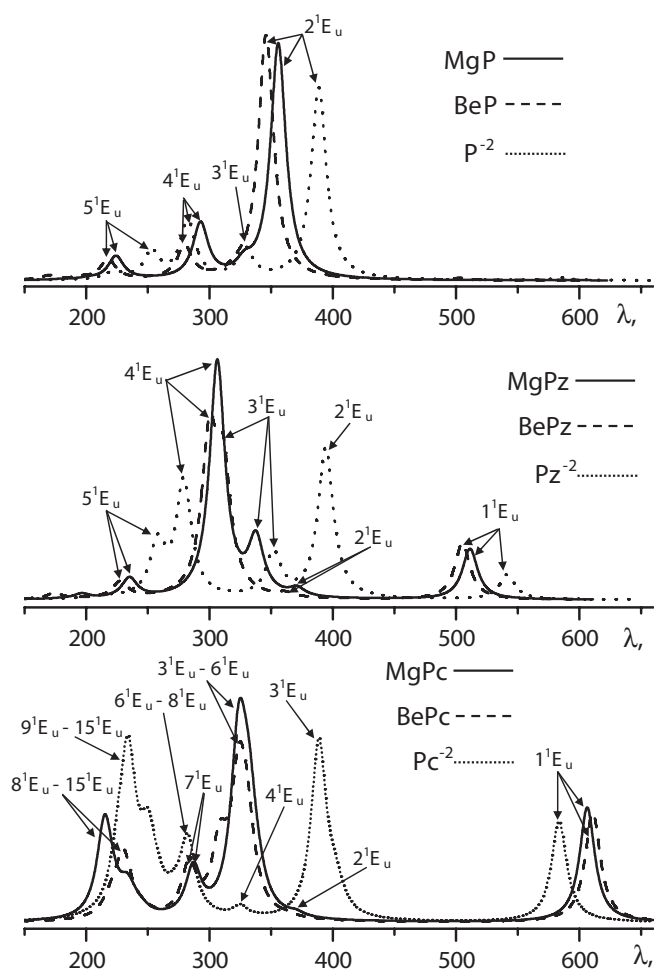


Рисунок 2. Электронные спектры поглощения комплексов MP, MPz и MPc, смоделированные на основании данных расчета в приближении TDDFT.

n^1A_{2u} , $n=1,2,\dots$) и n^1E_u (${}^1A_{1g} \rightarrow n^1E_u$, $n=1,2,\dots$). Согласно данным Таблицы 5 переходы ${}^1A_{1g} \rightarrow n^1A_{2u}$ имеют низкую интенсивность и в спектрах поглощения наблюдаются переходы ${}^1A_{1g} \rightarrow n^1E_u$.

Электронный переход ${}^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_u$ комплексов порфиринов MP имеет низкую интенсивность. Наиболее интенсивные полосы в электронном спектре порфиринов наблюдаются в близкой ультрафиолетовой области и соответствуют переходам ${}^1A_{1g} \rightarrow n^1E_u$, $n=2,3,4,5$ (Рисунок 2). Электронные переходы ${}^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_u$ и ${}^1A_{1g} \rightarrow 2^1E_u$ в наблюдаемых спектрах обозначают как полосы Q и B (полоса Core), соответственно. В работах Гоутермана^[32] описана простая 4-х орбитальная модель, объясняющая соотношение интенсивностей полос Q и B комплексов порфиринов с металлами. Согласно^[32] низкая и высокая интенсивности переходов ${}^1A_{1g} \rightarrow 1^1E_u$ (Q) и ${}^1A_{1g} \rightarrow 2^1E_u$ (B), соответственно, связаны со случайным вырождением двух верхних занятых молекулярных орбиталей симметрии a_{2u} и a_{1u} , приводящем к тому – волновые функции электронных состояний Q и B представляют собой комбинацию двух детерминантов с близкими весами. Каждый из двух детерминантов возникает при возбуждении одного электрона с занятых орбиталей a_{2u} или a_{1u} на нижнюю свободную вырожденную e_g орбиталь (детерминанты $a_{2u} \rightarrow e_g$ и $a_{1u} \rightarrow e_g$). Результаты наших расчетов согласуются с моделью^[32] (Таблица 5).

Сопоставление спектров комплексов MP и свободного аниона P⁻² показывает, что полосы в видимой области спектра свободного аниона под влиянием металла смещаются в коротковолновую область. Наибольший сдвиг зафиксирован для переходов Q и B (Таблица 5). Следует отметить, что интенсивность полосы Q в анионе P⁻² в 10 раз выше, чем в комплексах MP (Таблица 5). Очевидно, изменение интенсивности связано с тем, что вклад одного из детерминантов ($a_{2u} \rightarrow e_g$ или $a_{1u} \rightarrow e_g$) в волновые функции состояний 1^1E_u и 2^1E_u аниона P⁻² не превышает 26%. Изменение состава волновых функций аниона P⁻² по сравнению с комплексами MP связано с тем, что энергии двух верхних занятых МО (a_{2u} и a_{1u}) в анионе заметно различаются (Рисунок 3). Под влиянием катиона, как видно из Рисунка 3, энергия a_{2u} МО понижается в большей степени, чем энергия a_{1u} МО. Таким образом, случайное вырождение двух верхних

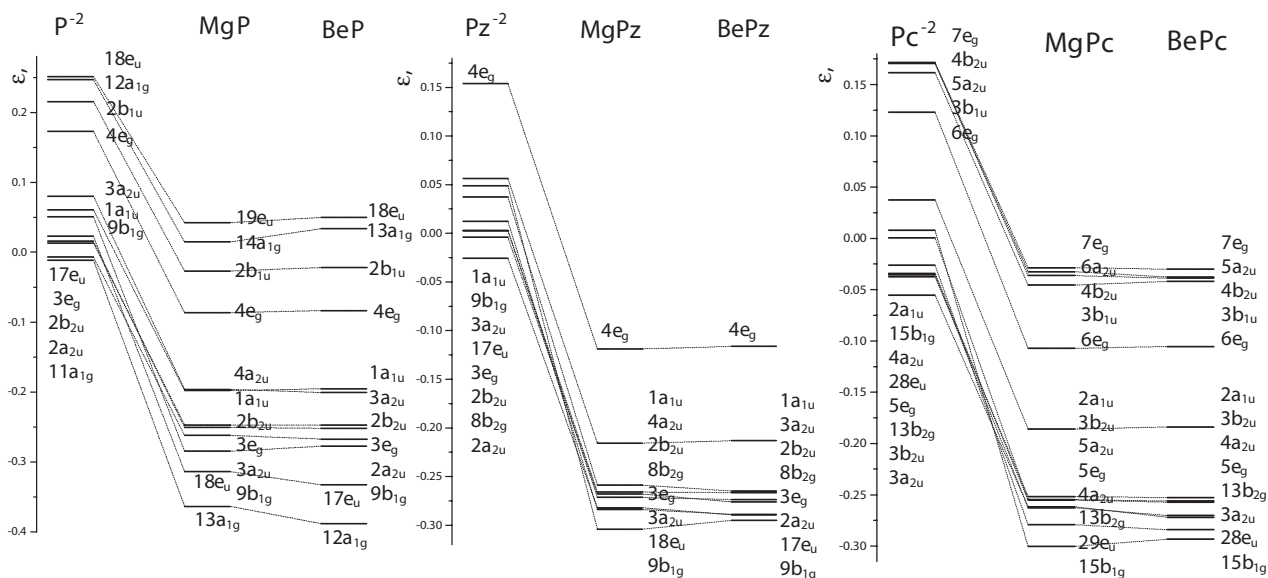


Рисунок 3. Диаграммы изменения энергий нескольких верхних занятых и нижних свободных МО в комплексах ML и свободных анионах L⁻².

МО и, следовательно, соотношение интенсивностей полос в электронных спектрах комплексов порфиринов обусловлено влиянием металла. Анализ состава и вида МО в комплексах МР и анионе P^{2-} показывает, что наибольшие вклады в состав a_{2u} МО вносят p_z -орбитали атомов N и C_m , в a_{1u} МО – p_z -орбитали атомов C_α и C_β . Следует отметить, что орбитали атома металла практически не участвуют в формировании этих МО. Большая энергетическая стабилизация a_{2u} МО по сравнению с a_{1u} МО обусловлена, по-видимому, увеличением заселенности орбиталей атома азота ($q(N)$, Таблица 3) в комплексе МР.

Согласно TDDFT расчетам в ультрафиолетовой области спектра комплексов МР наряду с разрешенными переходами присутствует довольно большое количество запрещенных переходов. Учитывая, что запрещенные переходы могут проявляться в виде вибранных переходов, то в спектрах могут наблюдаться довольно широкие полосы сложной структуры. Нужно отметить, что переход ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$ в комплексах МР является единственным переходом, где происходит перенос электрона с орбиталей макроцикла на орбитали металла.

Интенсивность полосы Q (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$) возрастает в рядах анионов $P^{2-} \rightarrow Pz^{2-} \rightarrow Pc^{2-}$ и комплексов $MP \rightarrow MPz \rightarrow MPc$ (Таблица 5, Рисунок 2). Эта тенденция коррелирует с уменьшением вклада в волновую функцию возбужденного состояния электронной конфигурации ($a_{2u} \rightarrow e_g$). Очевидно, уменьшение веса детерминанта ($a_{2u} \rightarrow e_g$) в волновой функции состояния 1E_u и возрастание интенсивности перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$ обусловлено большей энергетической стабилизацией МО a_{2u} по сравнению с МО a_{1u} в рядах анионов и комплексов. В порфираинах и фталоцианинах в отличие от верхней занятой МО a_{1u} изменяется состав МО a_{2u} (наибольший вклад от p_z -орбиталей атомов N и N_m) и орбиталь a_{2u} , как видно из Рисунка 3, располагается по энергии ниже верхней занятой МО a_{1u} . Большая энергетическая стабилизация МО a_{2u} вызвана тем, что избыточный заряд макроцикла в порфираинах и фталоцианинах локализован на атоме N_m , а в комплексах MPz и MPc под влиянием металла возрастает эффективный

заряд атома N. В отличие от соединений МР и MPz в комплексах MPc под влиянием катиона уменьшается энергия перехода в возбужденное состояние 1E_u и, соответственно, возрастает длина волны (Таблица 5, Рисунок 2). Возможно, это связано с тем, что вклад конфигурации ($a_{2u} \rightarrow e_g$) волновую функцию состояния 1E_u комплексов MPc не превышает 5 %.

Спектры порфираина MPz и аниона Pz^{2-} в ближней ультрафиолетовой (<400 нм) области, как видно из рисунка 2, заметно отличаются от спектров фталоцианина MPc и Pc^{2-} . В спектрах MPz в ультрафиолетовой области наблюдается три полосы, а для аниона Pz^{2-} – четыре. Низкая интенсивность полосы ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^2E_u$ в спектре комплексов MPz , коррелирующая с полосой ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_u$ в спектре аниона Pz^{2-} , связана, по-видимому, с ростом вклада электронной конфигурации ($2b_{2u} \rightarrow 4e_g$) в волновую функцию возбужденного состояния при переходе $Pz^{2-} \rightarrow MPz$ (Таблица 5). В ближней ультрафиолетовой области спектра фталоцианинов MPc наблюдаются четыре полосы с максимумами вблизи 325, 287 и 216 (высокоинтенсивные) и 370 нм (низкоинтенсивная) (Рисунок 2). Данные Таблицы 3 показывают, что высокоинтенсивный пик 325 нм возникает при наложении четырех полос ${}^1A_{1g} \rightarrow n^1E_u$ ($n = 3, 4, 5, 6$) с длинами волн, отличающимися всего на 17 нм. Пик 287 нм соответствует переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^7E_u$. Переходы в состоянии ${}^1A_{1g} \rightarrow n^1E_u$ ($n=8 \div 15$) с длинами волн, отличающимися на 45 нм (табл. 5), формируют полосу с максимумом 216 нм и плечом вблизи 230 нм. Низкоинтенсивной полосе соответствует переход в состояние 2E_u .

Авторами работ^[9,15] в приближении PBE0/VTZP^[9] (см. выше) и B98/TZP^[15] методом TDDFT были вычислены электронных спектры комплексов MgL . Полученные в работе^[9] значения длин волн, соответствующих переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$ молекул MgL , отличаются от данных настоящей работы на 12–16 нм. Однако значения сил осцилляторов завышены в работе^[9] по сравнению с нашими данными (Таблица 5) более чем в два раза. Значения длин волн электронных переходов, вычисленные авторами,^[8,15] завышены относительно наших данных на 20–73 нм. Согласно^[15] длины волн,

Таблица 6. Рассчитанные (TDDFT) значения длин волн (λ , нм), соответствующие энергиям переходов^{a)} из основного в ближайшие возбужденные триплетные электронные состояния комплекса $MgPz$.

Электронное состояние	λ	Электронное состояние	λ
1E_u	$1a_{1u} \rightarrow 4e_g$ (100)	${}^1B_{1u}$	$18e_u \rightarrow 4e_g$ (94)
2E_u	$4a_{2u} \rightarrow 4e_g$ (85); $2b_{2u} \rightarrow 4e_g$ (10)	${}^1B_{1g}$	$3e_g \rightarrow 4e_g$ (62); $1a_{1u} \rightarrow 2b_{1u}$ (34)
3E_u	$2b_{2u} \rightarrow 4e_g$ (65); $3a_{2u} \rightarrow 4e_g$ (14); $4a_{2u} \rightarrow 4e_g$ (12)	${}^2B_{1g}$	$1a_{1u} \rightarrow 2b_{1u}$ (62); $3e_g \rightarrow 4e_g$ (36)
${}^1B_{2g}$	$3e_g \rightarrow 4e_g$ (90)	3E_u	$3a_{2u} \rightarrow 4e_g$ (74); $2b_{2u} \rightarrow 4e_g$ (21)
${}^1A_{2g}$	$3e_g \rightarrow 4e_g$ (88); $2b_{2u} \rightarrow 2b_{1u}$ (10)	${}^1A_{1u}$	$18e_u \rightarrow 4e_g$ (99)
1E_g	$8b_{2g} \rightarrow 4e_g$ (93)	${}^1B_{2u}$	$18e_u \rightarrow 4e_g$ (99)
${}^1A_{2u}$	$18e_u \rightarrow 4e_g$ (88); $8b_{2g} \rightarrow 2b_{1u}$ (10)	${}^2B_{2g}$	$4a_{2u} \rightarrow 2b_{1u}$ (50); $2e_g \rightarrow 4e_g$ (42)
${}^1A_{1g}$	$3e_g \rightarrow 4e_g$ (94)	2E_g	$9b_{1g} \rightarrow 4e_g$ (90)

^{a)}указаны переходы между занятыми и свободными молекулярными орбиталями и веса (в %) соответствующих электронных конфигураций в волновой функции рассматриваемого электронного состояния; опущены вклады конфигураций с весом меньшим, чем 10 %.

отвечающие переходам ${}^1A_{1g} \rightarrow 2{}^1E_u$ и ${}^1A_{1g} \rightarrow 3{}^1E_u$ комплекса MgP, различаются всего на 8 нм, а значения сил осцилляторов для переходов в состояния $3{}^1E_u$ и $2{}^1E_u$ соотносятся как 0.972/0.383. Более того, в волновую функцию состояния $2{}^1E_u$ наибольший вклад (75 %) вносит электронная конфигурация ($2b_{2u} \rightarrow 4e_g$), а волновая функция состояния $3{}^1E_u$ представляет комбинацию 4-х детерминантов с близкими весами.^[15] На этом основании авторы^[15] к полосе B в спектре MgP отнесли переход ${}^1A_{1g} \rightarrow 3{}^1E_u$ и отметили сложный волновой функции этого состояния, отличающийся от предсказанного Гоутерманом^[32] для порфиринов. Согласно нашим данным (Таблица 5, Рисунок 2), высокоинтенсивной полосе B в комплексе MgP соответствует переход ${}^1A_{1g} \rightarrow 2{}^1E_u$ с волновой функцией, представляющей комбинацию двух конфигураций с близкими весами, что согласуется с модельными предсказаниями Гоутермана.^[32] В случае азакомплексов авторы^[8] к полосам Core отнесли переходы в состояния $3{}^1E_u$ ($\lambda=403$ нм), ($\lambda=335$ нм) – MgPz – и $6{}^1E_u$ ($\lambda=363$ нм), $7{}^1E_u$ ($\lambda=332$ нм) – MgPc. Результаты наших расчетов (Таблица 5, Рисунок 2) показывают, что к полосам Core в случае азакомплексов можно отнести переходы в состояния $2{}^1E_u$ ($\lambda=370$ нм, MgPz, MgPc), $3{}^1E_u$, $4{}^1E_u$ ($\lambda=338, 306$ нм, MgPz) и $3{}^1E_u \div 6{}^1E_u$ ($\lambda=340 \div 323$ нм, MgPc).

Ближайшие возбужденные состояния вызваны переходами электронов между орбиталями макроцикла. Однако атом металла, как показано выше, косвенно влияет на положение полос в электронных спектрах. Поэтому «замораживание» 2s- и 2p-оболочек атома Mg при вычислении электронных спектров методом TDDFT авторами^[8,15] может приводить к значительному занижению рассчитанных энергий переходов и, соответственно, завышению длин волн в работах^[8,15] по сравнению с нашими данными.

Спектры флуоресценции молекул MgP, помещенных в матрицу из n-октана, получены авторами.^[13] Электронные спектры поглощения молекул MgP в матрицах из N_2 , Ag, Kr и Xe, а также спектры флуоресценции комплексов MgPz, изолированных в матрице из ксенона, измерены в работах^[14] и^[17], соответственно. К комплексам MgP и MgPz отнесено по одной полосе 574 (MgP),^[13] 562 (MgP)^[14] и 585 нм (MgPz).^[17] Результаты расчета (Таблица 5) показывают, в спектральной области с длинами волн выше 500 нм для MgP и MgPz может наблюдаться только один переход ${}^1A_{1g} \rightarrow 1{}^1E_u$. В спектре поглощения раствора MgPc в диметилсульфоксиде и диметилформамиде^[5] к комплексу MgPc отнесен один пик 674 нм. В работе^[6] были получены электронные спектры поглощения и магнитного кругового дихроизма растворов MgPc в дихлорметане и диметилацетамиде. При интерпретации спектров к комплексу MgPc авторами^[6] было отнесено пять полос с длинами волн 670, 361, 338, 282 и 246 нм. По мнению авторов^[6] эти полосы соответствуют электронным переходам между основным и пятью возбужденными вырожденными электронными состояниями. Приведенный на Рисунке 2 смоделированный электронный спектр поглощения MgPc содержит четыре интенсивные полосы с максимумами, соответствующими длинам волн 606, 325, 287 и 216 нм, и одну низкоинтенсивную полосу около

370 нм (см. выше). Наблюдаемые в эксперименте^[6] полосы можно, очевидно, отнести к соответствующим полосам модельного спектра. Однако в отличие от предположений авторов^[6] основной вклад в эти полосы вносят электронные переходы между основным и 15-ю возбужденными электронными состояниями. Следует отметить, что большая часть вычисленных значений длин волн занижена по сравнению с экспериментом. Это может быть вызвано тем, что теоретические значения длин волн соответствуют вертикальным электронным переходам. Энергии вертикальных переходов выше энергий адиабатических переходов, а длины волн, соответственно, ниже.

В работе^[17] для молекул MgPz, наряду со спектром флуоресценции, был получен спектр фосфоресценции в растворе тетрагидрофурана. Полосы в спектрах фосфоресценции соответствуют переходам между электронными состояниями различной мультиплетности. В случае комплекса MgPz в спектре фосфоресценции должны наблюдаться переходы с возбужденного триплетного состояния в основное синглетное состояние.

В работе^[17] приведено только изображение (см. Рисунок 1 в^[17]) спектра фосфоресценции, без каких-либо комментариев. Наиболее интенсивная полоса^[17] наблюдается вблизи 915 нм или 10929 см^{-1} (определено нами по Рисунку 1 работы^[17]). Согласно данным TDDFT расчета относительных энергий триплетных состояний и соответствующих длин волн, приведенных в Таблице 6, эта полоса отвечает, по видимому, переходу между основными колебательными уровнями возбужденного триплетного и основного синглетного состояний ($1{}^3E_u \rightarrow 1{}^1A_{1g}$): длина волны - 858 нм, а энергия – 11653 см^{-1} . Максимум следующей полосы в наблюдаемом спектре^[17] соответствует длине волны 985 нм и энергии 10152 см^{-1} . В области длин волн $1029 \div 1099$ нм наблюдается широкая полоса с тремя слабо выраженными максимумами вблизи 1043 (9588 см^{-1}), 1055 (9479 см^{-1}) и 1076 нм (9294 см^{-1}). Наблюдаемая система полос спектра фосфоресценции отражает структуру колебательного спектра основного электронного состояния. Поскольку, наблюдаются, как правило, переходы с основного колебательного уровня возбужденного триплетного электронного состояния на различные колебательные уровни основного синглетного электронного состояния. Таким образом, максимум второй полосы в наблюдаемом спектре^[17] отвечает колебательному переходу с частотой вблизи 780 см^{-1} , а максимумы широкой третьей полосы – колебательными переходам с частотами близкими к 1330 , 1450 и 1630 см^{-1} . Анализ полученного нами колебательного спектра комплекса MgPz показывает, что наблюдаемая^[17] колебательная структура соответствует колебательным переходам, связанным с деформационными (изменения валентных и двугранных углов) колебаниями пиррольных циклов (780 см^{-1}) и валентными колебаниями макроцикла (1330 , 1450 и 1630 см^{-1}).

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

Список литературы

References

- Sliznev V.V., Girichev G.V. *Macroheterocycles* **2011**, *4*, 8-17.
- Janczak J., Kubiak R. *Polyhedron* **2001**, *20*, 2901-2909.
- Mizuguchi J. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1121-1124.
- Ruan C., Mastryukov V., Fink M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3035-3041.
- Ingrosso C., Petrella A., Cosma P., Curri M. L., Striccoli M., Agostiano A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24424-24432.
- Ough E., Nyokong T., Creber K.A.M., Stillman M.J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2124-2732.
- Ramprasad R., Shi N. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 222903.
- Peralta G.A., Seth M., Zhekova H., Ziegler T. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4185-4198.
- Lanzo I., Russo N., Sicilia E. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4123-4130.
- Zhang X., Zhang Y., Jiang J. *Spectrochim. Acta A* **2004**, *60*, 2195-2200.
- Zhang X., Kobayashi N., Jiang J. *Spectrochim. Acta A* **2006**, *64*, 526-531.
- Zhang X., Zhang Y., Jiang J. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2004**, *673*, 103-108.
- Jansen G., Noort M. *Spectrochim. Acta* **1976**, *32A*, 747-753.
- Starukhin A., Shulga A., Waluk J. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 405-411.
- Peralta G.A., Seth M., Ziegler T. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9111-9125.
- Zhang X., Zhang Y., Jiang J. *Spectrochim. Acta A* **2005**, *61*, 2576-2583.
- Starukhin A., Shulga A., Sepiol J., Kolos R., Knyukshto V., Renn A., Wild U.P. *Chem. Phys.* **2002**, *285*, 121-126.
- Kubiak R., Waškowska A., Śledź M., Jezierski A. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1344-1350.
- Kubiak R., Janczak J., Śledź M., Bukowska E. *Polyhedron* **2007**, *26*, 4179-4186.
- Kubiak R., Janczak J. *J. Mol. Struct.* **2009**, *935*, 53-59.
- Granovsky A.A., PC GAMESS version 7.1.C (Firefly): <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- Schmidt M.W., Baldrige 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.
- Becke A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5642.
- Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- Hertwig R.H., Koch W. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *268*, 345-351.
- Dunning T.H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.
- a) Feller D. *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 1571-1586; b) 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.
- Towada Y., Tsuneda T., Yanagisawa S., Yanai Y., Hirao K. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425-8433.
- Glendening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., Bohmann J.A., Morales C.M., Weinhold F. *NBO 5.G. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI (2004)*; <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
- Hoard J.L. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1973**, *206*, 18-31.
- Svoistva elementov. Ch. 1. Fizicheskie svoistva [Properties of Elements. P. 1. Physical Properties]* Moscow: Metallurgiya, **1976**, p. 600 (in Russ.).
- Gouterman M. *J. Mol. Spectr.* **1961**, *6*, 138-163.

Received 30.11.2012

Accepted 10.12.2012