

Колебательные спектры этиопорфиринов–II кобальта, никеля, меди, цинка, $MN_4C_{32}H_{36}$

В. В. Слизнев,^a А. Е. Погонин,^a А. А. Ищенко,^b Г. В. Гиричев^{a@}

Посвящается Академику РАН профессору О.Н. Чупахину по случаю его 80-летнего юбилея

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

^bМосковский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, 119589 Москва, Россия

@E-mail: girichev@isuct.ru

Структура и спектральные характеристики металлокомплексов порфиринов дают информацию, позволяющую понять особую роль этих соединений в функционировании живых систем; взаимодействия их молекул с рядом токсичных веществ. В работе получены экспериментальные ИК-спектры этиопорфиринов-II Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II); проведены квантово-химические расчеты структуры и колебательных спектров этих комплексов; выполнена интерпретация экспериментальных спектров и анализ тенденций изменения спектральных характеристик в рассмотренном ряду соединений. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных ИК-спектров показывает, что большинство наблюдаемых полос являются интегральными и не могут быть отнесены к какому-либо одному колебательному переходу. При анализе спектров выделены колебательные моды, коррелирующие с размером полости макроцикла, пространственной ориентацией этильных групп, наличием ruffling-искажения и природой атома металла.

Ключевые слова: Металлокомплексы этиопорфирина-II, макрогетероциклы, колебательные спектры, квантовохимические расчёты, ИК и КР спектры, конформационный анализ, корреляция колебательных мод.

Vibrational Spectra of Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II) Etioporphyrins–II, $MN_4C_{32}H_{36}$

V. V. Sliznev,^a A. E. Pogonin,^a A. A. Ischenko,^b and G. V. Girichev^{a@}

Dedicated to Academician Oleg N. Chupakhin on the occasion of his 80th Birthday

^aIvanovo State University of Chemical Technology, Research Institute of Macroheterocyclic Compounds, 153000 Ivanovo, Russia

^bLomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, 119589 Moscow, Russia

@Corresponding author E-mail: girichev@isuct.ru

The structure and spectral characteristics of metalloporphyrins furnish the information to understand the specific role of these compounds in the functioning of living systems. The IR spectra of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) etioporphyrins-II (MEP-II) were measured in KBr pellets which were pressed from finely ground KBr mixed with the sample. IR spectra were recorded on Avatar 360-FT-IR ESP spectrometer in the 400-4000 cm⁻¹ frequency range. Molecular geometries and vibrational spectra were calculated by Gaussian 03 program package using PBE and B3LYP functionals. The basis set cc-pVTZ (20s16p8d2f1g/7s6p4d2f1g) on metal atoms and pVTZ on the other atoms (C, N - (10s6p1d/5s3p1d); H - (5s1p/3s1p)) were used. The properties were obtained for the singlet electronic state with closed shells (zinc and nickel etioporphyrins-II) and for the doublet state (copper and cobalt etioporphyrins-II). Differences of structural parameters, calculated by PBE and B3LYP methods, are within 0.011 Å and 0.6° for internuclear distances and valence angles, respectively. The structure of the macroheterocyclic ligand is close to be planar. Slight distortion from planarity

is caused by the effect of ethyl groups. Five conformers have been studied for each compound. These conformers differ in the ethyl group position relative to the macroheterocycle plane. Isomerization energies of these conformers do not exceed 0.4 kJ/mol. Rotation barriers of ethyl group are 15.4–15.7 and 20.6–22.6 kJ/mol (B3LYP). For CoEP-II, CuEP-II and ZnEP-II compounds PBE and B3LYP approaches lead to the same conclusion about the geometry of the porphyrine cycle (quasiplanar). In case of NiEP-II, according to PBE calculation, quasiplanar structure was shown to be a saddle point at the potential energy surface and the ruffling distortion configuration ($\chi(C_{\alpha}-N\cdots N-C_{\alpha}) \approx 22.4^\circ$) of the macroheterocyclic ligand corresponds to the minimum. Assignment of vibrational modes was performed by the potential energy distribution analysis using the SHRINK program.

Comparison of experimental and calculated IR spectra shows that the most observed bands are the result of the some vibrational modes superposition and cannot be assigned to any single vibrational mode. Positions of bands in simulated spectra are overestimated in comparison with the experimental spectra. Correlation between the bands in the simulated and experimental spectra is close to linear (correlation factor – 0.9999). The analysis of the obtained spectra shows that the frequencies related with moving of the metal atom lie in the 100–200 cm^{-1} frequency range. But the nature of the metal atom effects on the position bands in the 500 – 650 cm^{-1} range. These bands correspond to vibrations of the macroheterocycle. Changing the spatial orientation of the ethyl groups has an effect on the position of some bands in the region below than 600 cm^{-1} . The ruffling distortion in NiEP-II leads to the appearance of the band at 250 cm^{-1} and changes the profile of the band at 200 cm^{-1} . 22 bands are located to be strongly depended on the macrocycle cavity size. Only 7 bands from 22 possess enough intensity in IR spectra to be identified as markers of the macrocycle cavity size.

Keywords: Etioporphyrin-II, metallocomplexes, macroheterocycles, vibrational spectra, quantum chemical calculations, IR and Raman spectra, conformational analysis, correlation of vibrational modes.

Введение

Интерес к изучению строения металлокомплексов порфиринов обусловлен определяющей значимостью биологически активных систем, включающих эти соединения, например, таких как гемоглобин, хлорофилл, витамин B₁₂.^[1-3] Металлокомплексы порфиринов используются в фотодинамической терапии, производстве базовых пленочных материалов фотовольтаических приборов,^[4,5] электрохимических ячеек Гретцеля,^[6] изделий микроэлектроники,^[7,8] газочувствительных элементов химических сенсоров^[9] и других применениях (см., например, монографии^[1-3]).

На примере соединений этиопорфиринатов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) и Pt(II) изучено влияние центрального атома металла на газочувствительные свойства материала, произведенного на основе металлокомплексов порфиринов.^[9,10-12] Исследована фотоэлектрохимическая активность тонких пленок этиопорфиринатов металлов (МЕР).^[13] Процессы парообразования этиопорфиринатов-II Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) изучены в работе^[14]. Информация об этих процессах необходима при производстве газовых сенсоров на основе тонких пленок металлокомплексов порфиринов.

Спектроскопия порфиринов представляет собой один из актуальных разделов современной аналитической науки, интерес к которому неуклонно возрастает. Молекулы производных порфина обладают макроциклической π -сопряженной системой, характерной особенностью которой является наличие разветвлений и гетероатомов в цепях сопряжения. Актуальность спектроскопического изучения порфиринов определяется не только ценностью получаемых сведений для решения проблем спектроскопии и химического строения многоатомных молекул, но и тем, что спектральные характеристики порфиринов дают необходимую информацию, позволяющую понять особую роль этих соединений

в функционировании живых систем; взаимодействия их молекул с рядом токсичных веществ, например, таких как аммиак, сероводород, оксид углерода(II), а также молекул оксида азота(II), выполняющего ряд регуляторных функций в организме человека.

В литературе представлено достаточно большое число работ по изучению ИК- и КР- спектров как металлокомплексов порфина (МР)^[15-21] так и более сложных порфиринатов металлов.^[21-28] Однако для этиопорфиринатов имеется всего несколько работ,^[28-30] в которых рассмотрены колебательные спектры комплексов Cu(II) и Zn(II). Кроме того, авторами^[31] проведено сравнение ИК-спектров всех четырех возможных изомеров этиопорфирината Ni(II).

В настоящее время интерпретация спектров проводится, как правило, с использованием различных методов квантовой химии. В работах^[19,27] отмечено, что применение теории функционала плотности (DFT) приводит к хорошему согласию экспериментальных и рассчитанных колебательных спектров.

Целью настоящей работы является: получение экспериментальных ИК-спектров этиопорфиринатов-II Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II); проведение теоретического расчета структуры и колебательных спектров этих комплексов; интерпретация экспериментальных спектров и анализ тенденций изменения спектральных характеристик в рассмотренном ряду соединений.

Детали экспериментов и расчетов

Синтез Zn(II) и Co(II) этиопорфирина II (ЭП) проводили в среде кипящей уксусной кислоты с соответствующими ацетатами металлов в течение 1.5-2 часов. В случае кобальтового комплекса использовали кипячение в среде

инертного газа для предотвращения окисления металла до Co(III). По окончании реакции раствор металлокомплекса в уксусной кислоте выливали в дистиллированную воду, и вещество извлекали в делительной воронке хлороформом. Экстракт несколько раз промывали водой, сушили над сульфатом натрия и упаривали. Цинковый комплекс ЭП перекристаллизовывали из хлороформа с метанолом, а кобальтовый комплекс – из хлороформа с уксусной кислотой.^[32] Для синтеза медных и никелевых комплексов ЭП использовали метод Адлера.^[33] Этот метод предусматривает кипячение свободного основания порфирина в диметилформамиде с хлоридами соответствующих металлов в течение 0.5-1.5 часа. Контроль за протеканием реакции проводили спектрофотометрически. По окончании реакции раствор выливали в 10 % раствор NaCl, выпавший осадок металлокомплекса порфирина отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из смеси «хлороформ – метанол».

ИК-спектры кристаллов MEP-II были получены с использованием Фурье-спектрометра Avatar 360-FT-IR ESP в диапазоне частот от 400 до 4000 см⁻¹ при комнатной температуре. Спектры регистрировались для таблеток, полученных растиранием исследуемого вещества с KBr и последующим прессованием.

Теоретические спектры комплексов MEP-II были рассчитаны при помощи пакета программ GAUSSIAN 03^[34] методом DFT в вариантах B3LYP^[35] и PBE^[36]. В расчетах были использованы следующие базисные наборы: атомы C, N – (10s6p1d/5s3p1d) и H – (5s1p/3s1p) – валентно-трехэкспонентные базисы Даннинга,^[37,38] дополненные поляризационными функциями pVTZ,^[39,40] атомы Co, Ni, Cu, Zn – (20s16p8d2f1g/7s6p4d2f1g) – корреляционно-согласованные валентно-трехэкспонентные базисы cc-pVTZ.^[41] Расчеты свойств комплексов Ni(II) и Zn(II) проведены для электронных состояний с закрытой оболочкой, а комплексов Co(II) и Cu(II) – для дублетных электронных состояний с использованием неограниченного варианта метода DFT. Геометрическая конфигурация комплексов MEP-II представлена на Рисунке 1. Для каждого соединения было рассмотрено пять конформеров

с различной пространственной ориентацией этильных групп:

I – группы Et1 и Et3 расположены с одной стороны макроцикла, а группы Et2 и Et4 – с другой стороны макроцикла (симметрия D₂);

II – три группы расположены по одну сторону макроцикла, а одна – по другую (симметрия C₁);

III – группы Et1 и Et4 расположены по одну сторону макроцикла, а группы Et2 и Et3 – с другой стороны макроцикла (симметрия C_{2h});

IV – группы Et1 и Et2 расположены по одну сторону макроцикла, а группы Et3 и Et4 – с другой стороны макроцикла (симметрия C_{2h});

V – все этильные группы расположены с одной стороны макроцикла (симметрия C_{2v}).

Описание колебательных мод проведено с использованием программы ChemCraft^[42] и на основе анализа распределения потенциальной энергии (ППЭ) форм нормальных колебаний по естественным колебательным координатам, выполненного при помощи программы SHRINK.^[43-45]

Результаты расчета

Результаты выполненных расчетов в приближениях B3LYP и PBE показывают, что во всех рассмотренных конформерах этильная группа расположена практически перпендикулярно плоскости пиррольного цикла. Двугранный угол $\chi(C'_\beta C''_\beta - C1 - C2)$, определяющий ориентацию этильной группы (Рисунок 1), во всех рассмотренных комплексах и конформерах равен ~93°. Согласно расчетам методом B3LYP энергетически наиболее выгодным является конформер I. Энергии изомеризации остальных четырех конформеров не превышают 0.4 кДж/моль. В приближении B3LYP для конформера I молекул NiEP-II, CuEP-II и ZnEP-II было проведено сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль

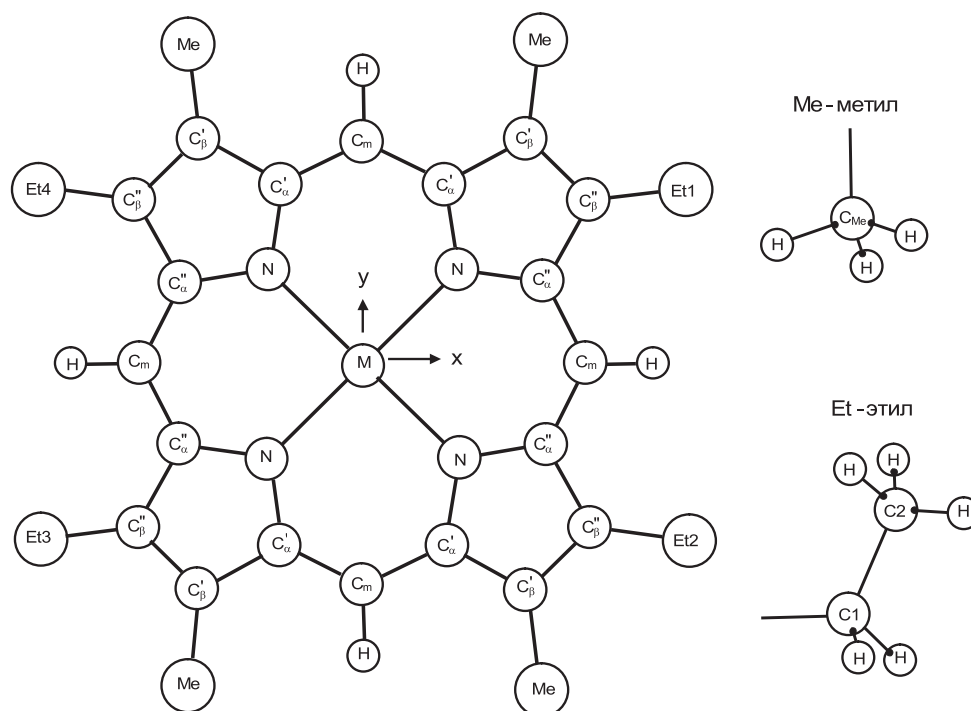


Рисунок 1. Геометрическая конфигурация комплексов MEP-II. Обозначения атомов макроцикла и заместителей.

Таблица 1. Геометрические параметры конфигурации симметрии D_2 (конформер I) молекул МЕР-II.

Молекула Метод	CoEP-II, $^2B_1^*$)		NiEP-II, $^1A^*$)		CuEP-II, $^2A^*$)		ZnEP-II, $^1A^*$)	
	V3LYP	PBE	V3LYP	PBE	V3LYP	PBE	V3LYP	PBE
Межъядерные расстояния r_e , Å								
M-N	1.994	1.983	1.978	1.971	2.024	2.025	2.055	2.057
N...N	3.987	3.965	3.957	3.941	4.048	4.050	4.110	4.114
N-C $_{\alpha}$	1.374	1.384	1.374	1.383	1.370	1.377	1.368	1.376
C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$	1.449	1.451	1.448	1.450	1.451	1.455	1.453	1.456
C $_{\alpha}$ -C $_{m}$	1.382	1.385	1.379	1.382	1.388	1.393	1.394	1.400
C $_{\beta}^I$ -C $_{\beta}^{II}$	1.365	1.374	1.364	1.373	1.368	1.377	1.370	1.380
C $_{\beta}^I$ -C $_{Me}$	1.497	1.497	1.497	1.497	1.497	1.497	1.498	1.497
C $_{\beta}^{II}$ -C1	1.501	1.501	1.501	1.501	1.501	1.501	1.501	1.501
C1-C2	1.539	1.541	1.539	1.541	1.539	1.541	1.539	1.541
Валентные и двухгранные углы, град								
M-N-C $_{\alpha}$	127.4	127.7	127.6	127.8	126.8	127.0	126.5	126.7
C $_{\alpha}$ -N-C $_{\alpha}$	105.2	104.6	104.9	104.4	107.0	106.7	107.0	106.7
N-C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$	111.0	111.4	111.2	111.5	110.4	110.6	109.9	110.1
C $_{\alpha}$ -C $_{m}$ -C $_{\alpha}$	125.3	124.7	124.6	124.1	126.3	126.1	127.5	127.4
C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$ -C $_{\beta}$	106.4	106.3	106.3	106.3	106.5	106.4	106.6	106.5
C $_{\alpha}$ -N...N-C $_{\alpha}$	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2

*) симметрия электронного состояния

изменения двугранного угла $\chi(C_{\beta}^I-C_{\beta}^{II}-C1-C2)$, описывающее внутреннее вращение одной этильной группы и соответствующее внутримолекулярной перегруппировке I→II. Расчеты показали, что величины высот барьеров близки во всех рассмотренных комплексах и равны $15.4 \div 15.7$ (при значениях угла $\chi(C_{\beta}^I-C_{\beta}^{II}-C1-C2) \approx \pm 20^\circ$) и $20.6 \div 22.6$ кДж/моль ($\chi(C_{\beta}^I-C_{\beta}^{II}-C1-C2) \approx 180^\circ$). Теоретические значения геометрических параметров конформера I с квазиплоским макроциклом приведены в Таблице 1.

Данные Таблицы 1 показывают, что геометрические параметры макроцикла при переходе V3LYP → PBE изменяются не более, чем на 0.011 Å и 0.6° (длины связей и валентные углы, соответственно), а максимальное изменение радиуса полости макроцикла ($r(M-N)$) составляет 0.011 Å. Влияние этильных групп приводит к незначительному искажению плоскостности макроцикла ($\chi(C_{\alpha}-N...N-C_{\alpha}) = 0.2 \div 0.3^\circ$), а неэквивалентность расстояний $r(N-C_{\alpha})$, $r(C_{\alpha}-C_{\beta})$, $r(C_{\alpha}-C_m)$ и валентных углов M-N-C $_{\alpha}$, N-C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$, C $_{\alpha}$ -C $_{m}$ -C $_{\alpha}$, C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$ -C $_{\beta}$ не превышает 0.004 Å и 0.2° , соответственно.

Следует отметить, что, несмотря на близкие значения геометрических параметров, расчеты в приближениях V3LYP и PBE предсказывают различные равновесные конфигурации комплекса NiEP-II. Конфигурация с квазиплоским макроциклом, согласно данным метода V3LYP, соответствует минимуму на ППЭ, а по данным PBE расчета – седловой точке 1-го порядка. Деформация структуры симметрии D_2 происходит за счет асимметричного поворота противоположных пиррольных циклов (искажение по типу *ruffling*), приводящего к конфигурации симметрии C_2 с $\chi(C_{\alpha}-N...N-C_{\alpha}) \approx 22.4^\circ$. Понижение полной энергии комплекса при *ruffling*-искажении составляет 1 кДж/моль. Различная

ориентация этильных групп, практически, не влияет на изменение энергии и геометрических параметров при *ruffling*-искажении.

Сопоставление значений частот и интенсивностей колебаний показало, что отличия колебательных спектров, полученных в приближениях V3LYP и PBE, невелики. Поэтому далее будут рассмотрены колебательные спектры, полученные с функционалом V3LYP.

Результаты расчета показывают, что в полученных спектрах можно выделить три области полос различной интенсивности: низкой (частоты ниже 650 см $^{-1}$), средней ($650-1700$ см $^{-1}$) и высокой (выше 2800 см $^{-1}$). В области высокой интенсивности выделяются две полосы, соответствующие валентным колебаниям C-H связей метильных групп. В области частот $1700-2800$ см $^{-1}$ фундаментальные колебательные переходы отсутствуют. В экспериментальном спектре в этой области могут присутствовать полосы низкой интенсивности, соответствующие обертонам или составным частотам.

Сравнение теоретических и экспериментальных колебательных спектров

Моделирование теоретических спектров свидетельствует о том, что наблюдаемые полосы в ИК спектрах являются интегральными, т.е. возникают при наложении полос, соответствующих нескольким колебательным переходам с близкими частотами. Поэтому при интерпретации экспериментальных спектров проведено сопоставление положений максимумов полос в наблюдаемых и модельных спектрах. Эксперименталь-

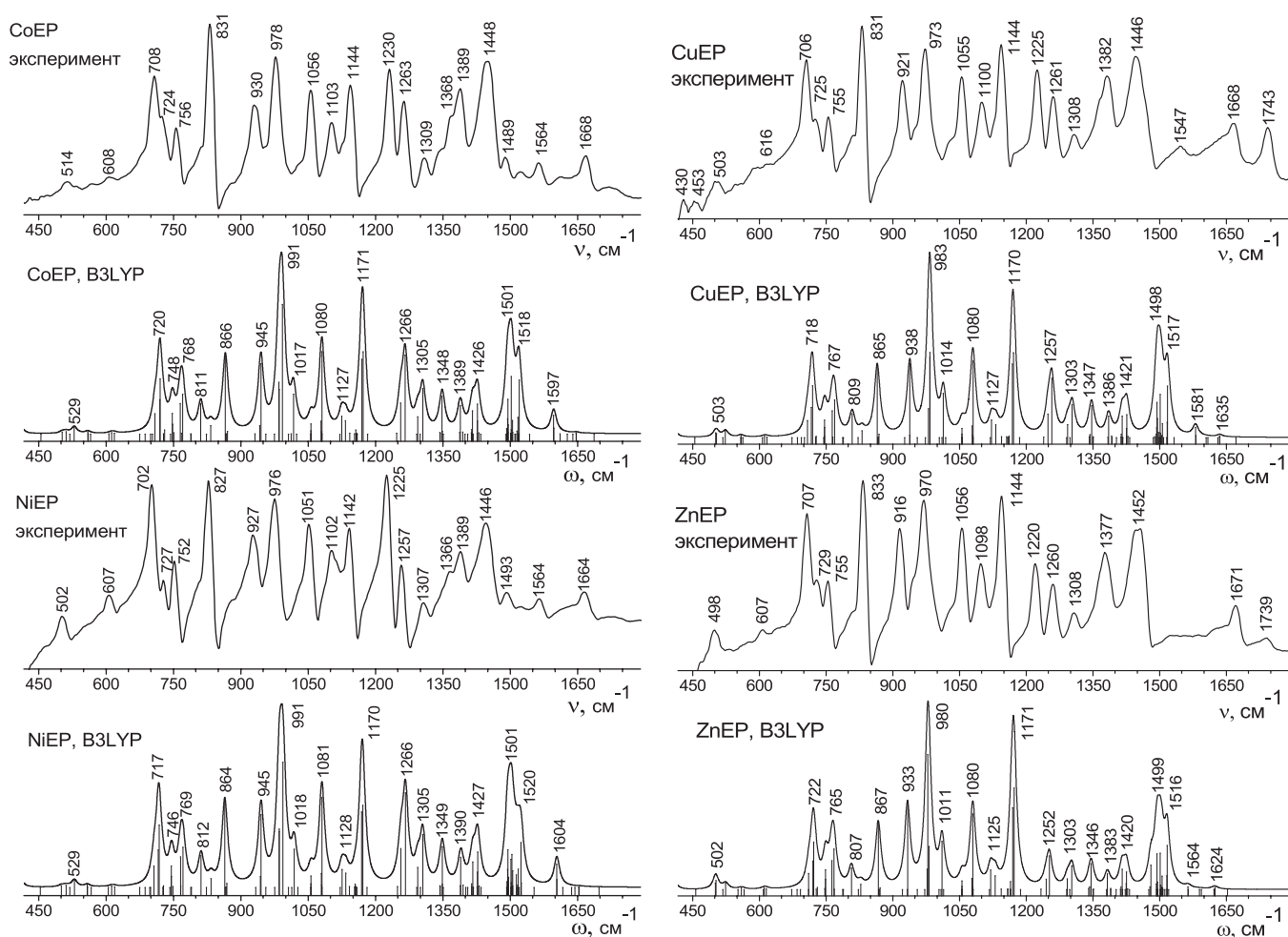


Рисунок 2. Экспериментальные и теоретические (B3LYP) спектры комплексов МЕР-II в области 400-1700 cm^{-1} .

ные и модельные спектры для двух областей с частотами, лежащими в диапазонах 400-1700 cm^{-1} и 2800-3250 cm^{-1} , представлены на Рисунках 2 и 3. Теоретические значения частот, интенсивностей и приближенное описание колебаний для двух диапазонов частот приведены в Таблицах S1 и S2. Следует отметить сложный характер подавляющего большинства колебаний. В Таблицах S1 и S3 указаны колебательные координаты, дающие наибольший вклад в соответствующую форму колебания.

ИК спектры, изображенные на Рисунках 2 и 3, весьма сходны для всех изученных молекул. Положения максимумов полос изменяются лишь на несколько обратных сантиметров при переходе от одного соединения к другому. При сопоставлении экспериментальных и теоретических спектров были взяты наиболее интенсивные полосы, отнесение которых не вызывает сомнений. Из сравнения были исключены спектральные области 400-700 cm^{-1} и 1500-1700 cm^{-1} . Полученные линейные зависимости (Рисунок S1) с коэффициентом корреляции, близким к единице, свидетельствуют, с одной стороны, о правильности сделанного отнесения, а с другой – полосы поглощения в изученных областях экспериментальных спектров соответствуют фундаментальным колебаниям комплексов МЕР-II. Коэффициент в линейной зависимости $\nu = c \cdot \omega$

(Рисунок S1) является обычным масштабирующим коэффициентом. Близость полученных значений (~ 0.970) к ожидаемому значению (0.965^[46]) для использованного теоретического приближения B3LYP/pVTZ указывает на то, что значения полученных экспериментальных частот молекул в кристаллической фазе мало отличаются от частот свободных молекул МЕР-II.

В области 400-700 cm^{-1} экспериментального спектра комплексов МЕР-II (Рисунок 2) наблюдаются низкоинтенсивные пики вблизи 500 cm^{-1} (514 – CoEP-II, 502 – NiEP-II, 503 – CuEP-II, 498 – ZnEP-II); 607 cm^{-1} для двух соединений ZnEP-II и NiEP-II, 430 и 453 cm^{-1} только для CuEP-II. В расчетном спектре (Таблица S3) имеются слабые пики около 503 (ω_{51} и ω_{52}), 528 (ω_{54}), 560 ($\omega_{55} \div \omega_{57}$) и 615 (ω_{59} и ω_{60}) cm^{-1} . С учетом приведенного выше коэффициента масштабирования можно ожидать, что в эксперименте могут наблюдаться пики вблизи 488, 512, 540 и 596 cm^{-1} . Таким образом, наблюдаемые низкоинтенсивные пики вблизи 498 cm^{-1} в ZnEP-II, 502 cm^{-1} в NiEP-II и 503 cm^{-1} в CuEP-II соответствуют расчетному пику вблизи 503 cm^{-1} (ω_{51} и ω_{52}), а пики 514 cm^{-1} в CoEP-II и 607 cm^{-1} в ZnEP-II и NiEP-II соответствуют полосам вблизи 528 (ω_{54}) и 615 cm^{-1} ($\omega_{58} \div \omega_{60}$) в теоретических спектрах. Согласно отнесению, приведенному в Таблице S3, основной вклад в формы колебаний ω_{51} , ω_{52} и ω_{54} вносят координаты, описывающие скручивание и

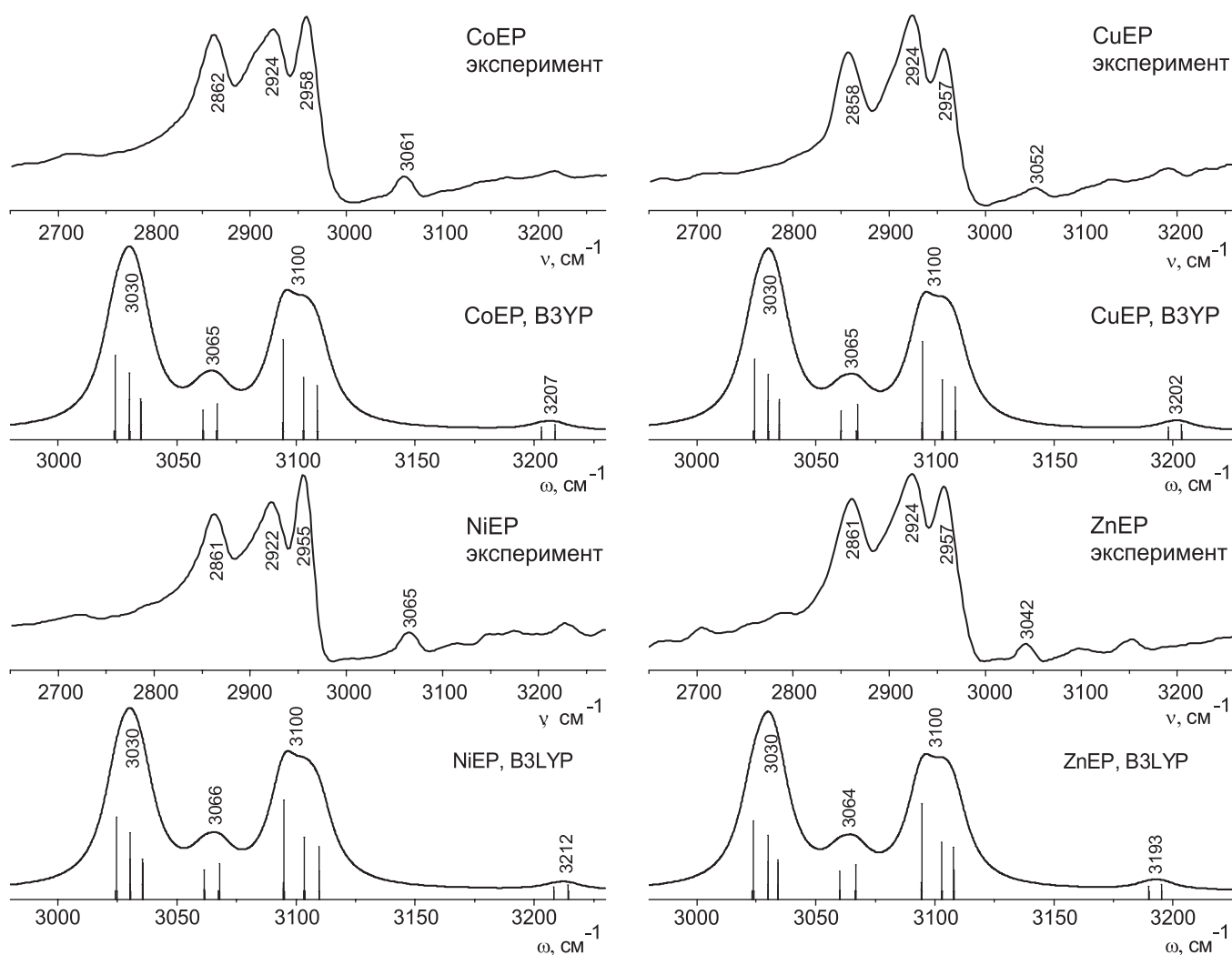


Рисунок 3. Экспериментальные и теоретические (B3LYP) спектры комплексов MEP-II в области 2700-3250 cm^{-1} .

складывание шестичленного цикла $[\text{MNC}_\alpha\text{C}_m\text{C}_\alpha\text{N}]$, а в ω_{59} и ω_{60} – растяжения связей $\text{C}_\beta\text{--C}_{\text{Me}}$ и $\text{C}_\beta\text{--C}_1$.

Согласно теоретическим предсказаниям (Рисунок 2) два наиболее интенсивных пика в интервале 1500-1700 cm^{-1} находятся вблизи 1520 (ω_{167} и ω_{168}) и 1600 (ω_{170} и ω_{171}) cm^{-1} : 1518, 1597 – CoEP-II; 1520, 1604 – NiEP-II; 1517, 1581 – CuEP-II; 1516, 1564 – ZnEP-II. С учетом линейных зависимостей (Рисунок S1) получим следующие масштабированные положения максимумов полос (cm^{-1}): 1464, 1538 – CoEP-II; 1465, 1544 – NiEP-II; 1463, 1523 – CuEP-II; 1462, 1507 – ZnEP-II. В экспериментальных спектрах (Рисунок 2) к масштабированным величинам близки пики (cm^{-1}): 1448, 1489, 1564 – CoEP-II; 1446, 1493, 1564 – NiEP-II; 1446, 1547 – CuEP-II; 1452, 1523 – ZnEP-II. Следует отметить, что в экспериментальных ИК спектрах CuEP-II и ZnEP-II отсутствуют пики вблизи 1490 cm^{-1} . Таким образом, наблюдаемые пики при 1490 cm^{-1} в ИК-спектрах CoEP-II и NiEP-II, а также полосы вблизи 1670 и 1740 cm^{-1} в ИК-спектрах всех комплексов не соответствуют каким-либо колебательным модам в теоретических ИК-спектрах и являются, по-видимому, составными полосами. Основной вклад в формы колебаний ω_{167} и ω_{168} вносят координаты, определяющие изменение валентного угла (CCH) этильной

и метильных групп, а в ω_{170} и ω_{171} – растяжения связей $\text{C}_\alpha\text{--C}_m$ (Таблица S1).

Экспериментальные ИК-спектры комплексов NiEP-II и ZnEP-II (таблетки из KBr) приведены в работах^[30,31]. Взятые нами из работ^[30,31] сканированные изображения этих спектров сопоставлены с полученными нами ИК-спектрами на Рисунке 4. Теоретические спектры, изображенные на Рисунке 4, построены по данным B3LYP с учетом масштабирующих коэффициентов, приведенных на Рисунке S1. Сравнение показывает, что полученные ранее^[30,31] и в настоящей работе ИК-спектры в целом хорошо согласуются между собой. Спектры^[30,31] и представленные в данной работе спектры получены с различным разрешением и отличаются следующим:

- (1) Рисунок 4а: в полученном авторами^[31] ИК-спектре NiEP-II видны четыре дублета 1463/1444 cm^{-1} , 1369/1360 cm^{-1} , 1270/1259 cm^{-1} , 1238/1226 cm^{-1} . В полученном нами экспериментальном спектре в этих областях наблюдаются широкие полосы с одним максимумом, а дублет 1369/1360 cm^{-1} ^[31] соответствует плечу при 1366 cm^{-1} нашего спектра;
- (2) в частотном диапазоне 600-1200 cm^{-1} ИК-спектры^[31] NiEP-II (Рисунок 4б) наблюдаются пики 1126 и

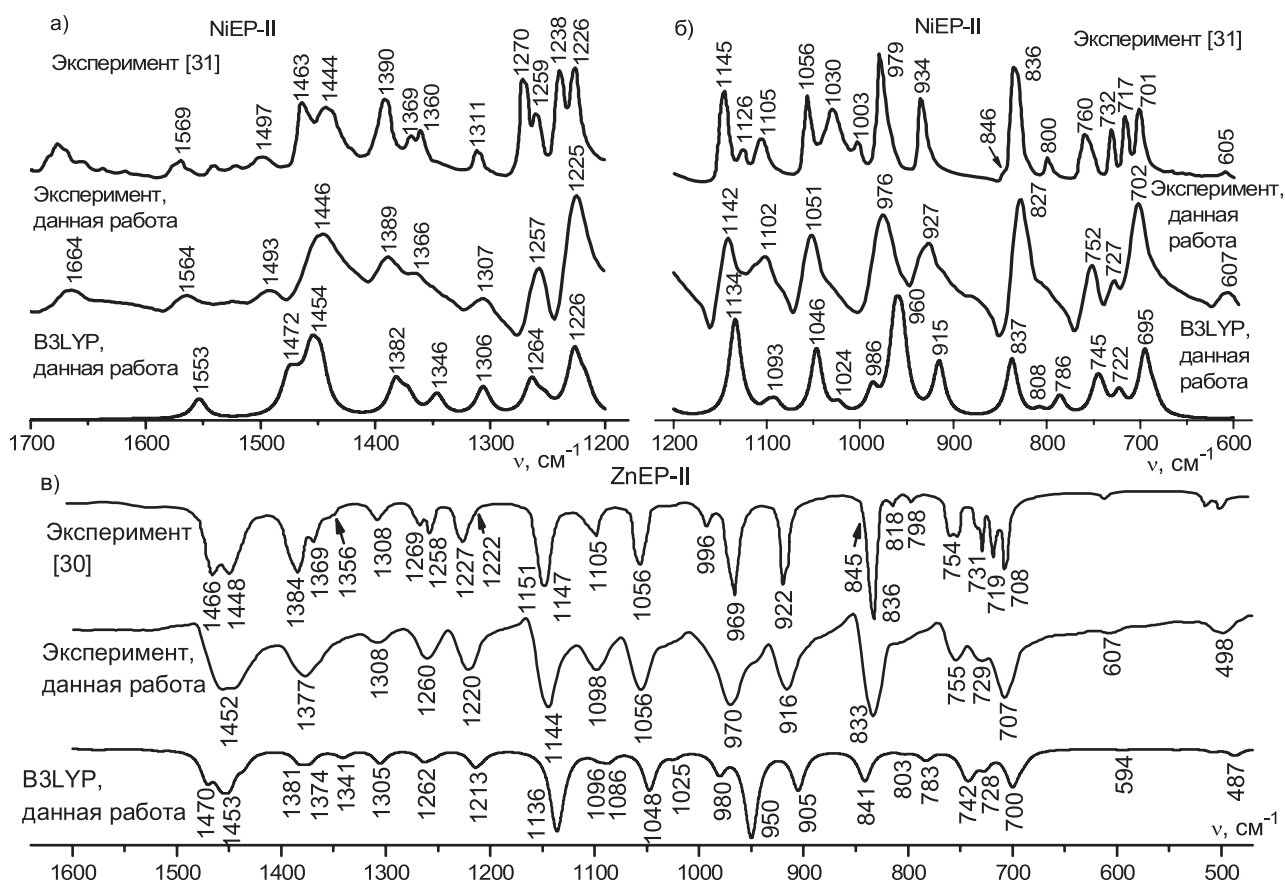


Рисунок 4. (а,б) – ИК-спектры комплексов NiEP-II (конформер I) и (в) - ZnEP-II, по данным эксперимента и расчета (V3LYP).

1030 cm^{-1} , отсутствующие в модельном спектре. По нашим данным эти полосы могут соответствовать низкоинтенсивным переходам $\omega_{110} \div \omega_{114}$ и $\omega_{98} \div \omega_{101}$ (плечо при 1024 cm^{-1} , Рисунок 4б). Вблизи 800 cm^{-1} расчет предсказывает два слабых пика 808 (ω_{81}) и 786 (ω_{79}), в эксперименте^[31] – один. По-видимому, экспериментальные частоты по сравнению с рассчитанными не столь заметно различаются и наблюдаемая полоса 800 cm^{-1} ^[31] получена при наложении двух переходов ω_{81} и ω_{79} . В области 730÷701 cm^{-1} NiEP-II в ИК-спектре^[31] наблюдаются 3 пика близкой интенсивности – 732, 717 и 701 cm^{-1} . В полученном нами экспериментальном спектре – две полосы различной интенсивности 727 (слабый) и 702 cm^{-1} (сильный). Возможно, полоса 702 cm^{-1} получена при наложении двух пиков, соответствующих 717 и 701 cm^{-1} . В модельном спектре в этой области видны также две полосы различной интенсивности (Рисунок 4б). Согласно данным расчета, низкоинтенсивный пик 722 cm^{-1} соответствует переходам $\omega_{70} \div \omega_{73}$, а высокоинтенсивный пик 695 cm^{-1} – переходами $\omega_{65} \div \omega_{69}$.

(3) в области 740-700 cm^{-1} ИК-спектра ZnEP-II^[30] (Рисунок 4в), как и в случае ИК-спектра NiEP-II,^[31] наблюдается три пика близкой интенсивности.

Большинство полос ИК спектра NiEP-II^[31] отнесено к определенным колебательным модам. В работе^[30] отнесение наблюдаемых полос ИК-спектра ZnEP-II отсутствует. Согласно нашим данным (см.

выше), большая часть полос в ИК-спектрах комплексов МЕР-II являются интегральными и не соответствуют какому-либо одному колебательному переходу. Отнесение наблюдаемых полос ИК-спектров NiEP-II^[31] и ZnEP-II^[30] к колебательным модам приведено в Таблице 2.

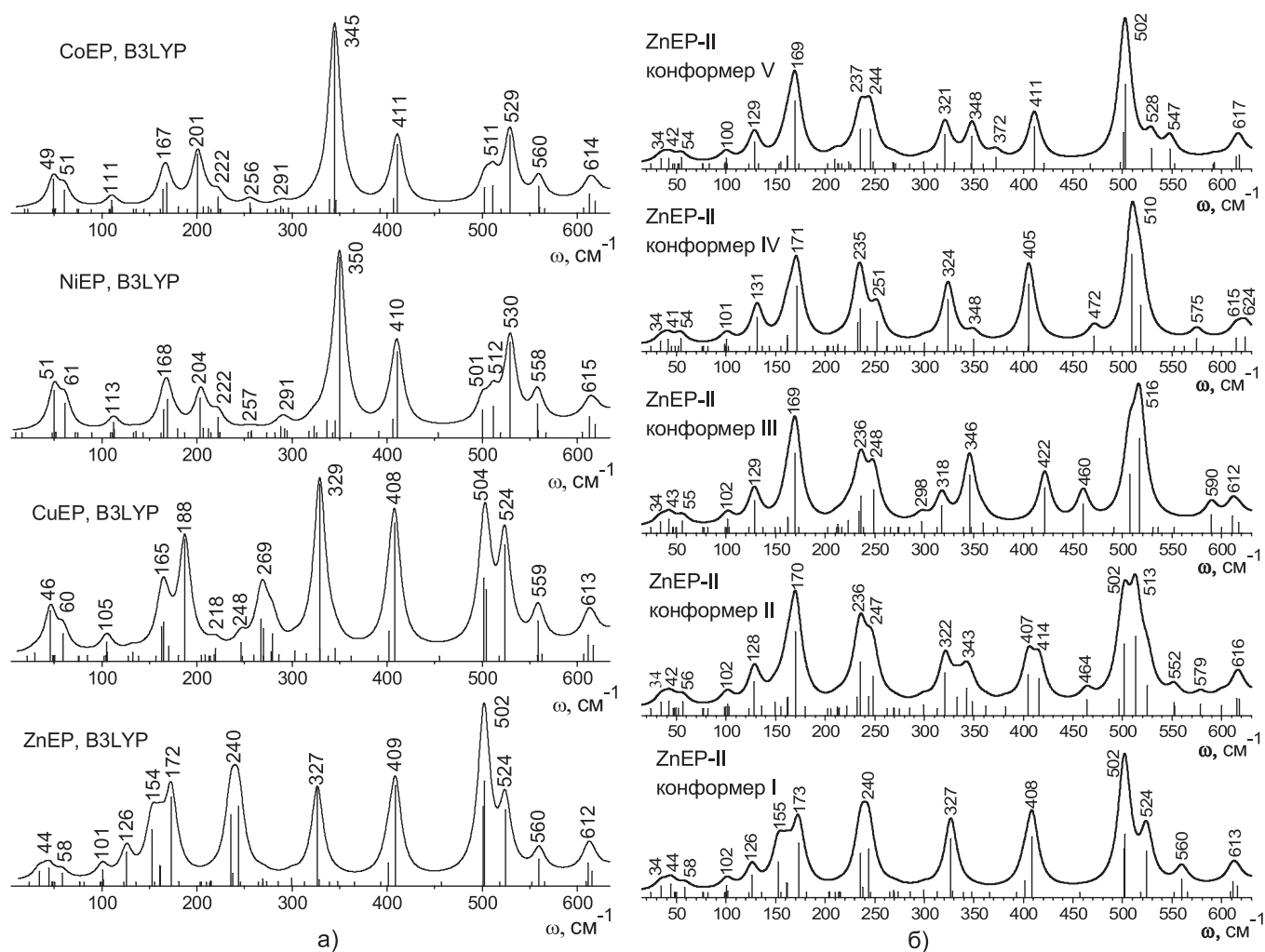
Описание колебательных мод представлено в Таблицах S1 и S3. Следует отметить, что в отличие от авторов работы^[31], нам не удалось отнести наблюдаемый пик при 1490 cm^{-1} в ИК-спектре NiEP-II (Рисунок 4). В то же время в работе^[31] остались неотнесенными полосы 1105, 1030, 1003 и 717 cm^{-1} . Наше отнесение этих полос приведено в Таблице 2. Кроме того, описание большинства колебательных мод, к которым были отнесены наблюдаемые полосы в ИК-спектре NiEP-II,^[31] также отличается от приведенных в Таблицах S1 и S3. Столь заметное расхождение в интерпретации наблюдаемых ИК-спектров NiEP-II по-видимому связано с тем, что при отнесении, авторы^[31] использовали имеющиеся в литературе данные по ИК-спектрам октаэтилпорфиринов металлов.

Корреляция частот колебаний и особенностей геометрического строения комплексов МЕР-II

Получение информации о строении молекул – одна из наиболее важных областей практического

Таблица 2. Отнесение наблюдаемых полос ИК-спектров (cm^{-1}) комплексов NiEP-II и ZnEP-II.

NiEP-II		ZnEP-II		Мода	NiEP-II		ZnEP-II		Мода
[31]	Данная работа	[30]	Данная работа		[31]	Данная работа	[30]	Данная работа	
	502	~500	498	$\nu_{51}^{\div}, \nu_{52}$	1126				$\nu_{110}^{\div}, \nu_{114}$
605	607	~607	607	$\nu_{58}^{\div}, \nu_{60}$	1145	1142	1147, 1151	1144	$\nu_{115}^{\div}, \nu_{116}$
701, 717	702	708, 719	707	$\nu_{65}^{\div}, \nu_{69}$	1226		1222		ν_{119}
732	727	731	729	$\nu_{70}^{\div}, \nu_{73}$	1238	1225	1227	1220	ν_{120}
760	752	754	755	$\nu_{74}^{\div}, \nu_{76}$	1259	1257	1258	1260	ν_{122}
800	плечо	798, 818	плечо	$\nu_{79}^{\div}, \nu_{81}$	1270		1269		ν_{124}
836	827	836	833	ν_{82}	1311	1307	1308	1308	$\nu_{126}^{\div}, \nu_{129}$
846		845		$\nu_{83}^{\div}, \nu_{85}$	1360	1366	1356		$\nu_{130}^{\div}, \nu_{131}$
934	927	922	916	$\nu_{87}^{\div}, \nu_{88}$	1369		1369		$\nu_{135}^{\div}, \nu_{137}$
979	976	969	970	$\nu_{91}^{\div}, \nu_{93}$	1390	1389	1384	1377	$\nu_{141}^{\div}, \nu_{144}$
1003		996		ν_{96}	1444		1448		$\nu_{149}^{\div}, \nu_{163}$
1030	плечо		плечо	$\nu_{98}^{\div}, \nu_{101}$	1463	1446	1466	1452	$\nu_{166}^{\div}, \nu_{168}$
1056	1051	1056	1056	$\nu_{102}^{\div}, \nu_{105}$	1569	1564			$\nu_{170}^{\div}, \nu_{171}$
1105	1102	1105	1098	$\nu_{107}^{\div}, \nu_{109}$					

**Рисунок 5.** ИК-спектры комплексов MEP-II (конформер I) (а) и пяти конформеров комплекса ZnEP-II (б) в области $0 \div 650 \text{ cm}^{-1}$; моделирование по данным B3LYP расчета.

применения колебательной спектроскопии. Обычно это сводится к установлению эмпирических корреляции между особенностями ИК- и КР-спектров и структурой молекулы. В данном разделе мы рассмотрим, каким образом величины частот и интенсивностей колебаний в ИК-спектре зависят от природы металла, ориентации заместителей, *ruffling*-искажения и размера полости макроцикла. В результате будут определены частоты-маркеры, соответствующие особенностям строения рассмотренных комплексов.

Анализ теоретических спектров показал, что природа атома металла, ориентация этильных групп и *ruffling*-искажение макроцикла наиболее заметно влияют на низкоинтенсивную область спектра ниже 650 см^{-1} . Значения частот, интенсивностей колебаний в ИК спектре и приближенное описание колебательных мод в области от 0 до 650 см^{-1} приведено в Таблице S3. Модельные ИК-спектры в этом частотном диапазоне изображены на Рисунке 5.

Влияние природы атома металла на ИК-спектр

Анализ Таблицы S3 показывает, что координаты, описывающие движения атома металла, вносят наибольший вклад в колебания, соответствующие частотам ω_{17} , ω_{19} , ω_{23} , ω_{31} и ω_{33} . Значения частот ω_{17} , ω_{19} , ω_{23} , ω_{31} и ω_{33} в ряду ZnEP-II \rightarrow CuEP-II \rightarrow NiEP-II \rightarrow CoEP-II возрастают, а интенсивностей колебаний – уменьшаются. В результате полосы, соответствующие колебаниям с частотами ω_{17} , ω_{31} и ω_{33} , наблюдаемые в ИК-спектре ZnEP-II (пики 126 и 240 см^{-1} , Рисунок 5а), становятся менее интенсивными в спектрах CuEP-II и NiEP-II и, практически исчезают в спектре CoEP-II. Уменьшение интенсивности и возрастание значений частот колебаний ω_{19} и ω_{23} приводят к изменению формы полосы вблизи 170 см^{-1} : в ZnEP-II – пик при 172 см^{-1} и плечо при 154 см^{-1} ; в CuEP-II, NiEP-II и CoEP-II – один пик при 188 , 204 и 201 см^{-1} , соответственно. Кроме того, интенсивность колебаний с близкими частотами ω_{21} и ω_{22} при переходе от ZnEP-II к CoEP-II возрастает и в спектрах CuEP-II, NiEP-II и CoEP-II появляется полоса вблизи 165 см^{-1} (Рисунок 2).

Изменение природы атома металла косвенным образом сказывается на значениях частот и интенсивностей ряда колебательных мод, связанных с колебаниями макроцикла. Данные Таблицы S3 и Рисунок 5а показывают, что под влиянием атома металла величина частоты ω_{42} возрастает на 28 см^{-1} и увеличивается ее интенсивность. В результате, в NiEP-II и CoEP-II, в диапазоне частот до 650 см^{-1} полоса, соответствующая колебанию ω_{42} , становится наиболее интенсивной. Кроме того, при переходе к CoEP-II уменьшается интенсивность двух колебаний с близкими частотами ω_{51} и ω_{52} . Таким образом, меняется вид спектра в области $500\text{--}550\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 5а). Наибольший вклад в формы колебаний ω_{42} , ω_{51} и ω_{52} вносят координаты, описывающие деформацию макроцикла.

Кроме того, размер полости макроцикла зависит от природы атома металла. Описание колебательных мод, чувствительных к размеру полости макроцикла, приведено ниже.

Влияние ориентации этильных групп на колебательный спектр

Анализ низкоинтенсивной области колебательных спектров конформеров I-V показывает, что при смене ориентации этильных групп наиболее заметно изменяются значения и интенсивности ряда частот, связанных с растяжением связей M-N и с колебаниями макроцикла. Изменения формы и положений ряда полос, отнесенных к валентным колебаниям M-N, зависит от природы атома металла. В то же время тенденции изменения вида полос, отнесенных к колебаниям макроцикла, являются подобными во всех комплексах MEP-II. В данном разделе будет проведено сравнение низкоинтенсивной области колебательных спектров конформеров I-V на примере комплекса ZnEP-II (Рисунок 5б).

Изменения формы полос, отнесенных к валентным колебаниям Zn-N, наиболее заметны в области 155 и 240 см^{-1} . Плечо 155 см^{-1} присутствует в конформере I и исчезает в конформерах II-V. Основной вклад в плечо 155 см^{-1} вносит колебание $\omega_{19}(B_1)$ (Таблица S3). В конформере II вклад координат, описывающих выход атома металла из плоскости макроцикла, в форму колебания $\omega_{19}(B_1)$ уменьшается, что приводит, по-видимому, к уменьшению интенсивности этого колебания. В конформерах III-V колебание ω_{19} становится неактивным в ИК-спектре, поскольку форма этого колебания преобразуется согласно неприводимым представлениям $B_g(III, IV)$ и $A_2(V)$.

В области 240 см^{-1} расчеты предсказывают появление одного пика в ИК-спектре конформеров I и V. Основной вклад в этот пик вносят колебательные переходы ω_{31} и ω_{33} (Таблица S3), положение и интенсивности которых, практически, совпадают в конформерах I и V. В ИК-спектрах конформеров II-IV форма пика изменяется и появляется плечо при $\sim 248\text{ см}^{-1}$. Появление плеча в ИК-спектре конформера II вызвано тем, что формы колебаний ω_{33} и ω_{34} при переходе I \rightarrow II смешиваются и их интенсивности возрастают. Формы колебаний $\omega_{31}(B_2)$, $\omega_{32}(B_1)$ и $\omega_{33}(B_3)$ в основном конформере отнеслись к различным типам симметрии. Однако при переходе I \rightarrow III симметрия форм колебаний ω_{31} и ω_{32} изменяется на B_u , а в изомере IV по представлению B_u преобразуются формы колебаний ω_{32} и ω_{33} . В результате происходит смешение форм колебаний и изменяются интенсивности соответствующих пар колебаний. Кроме того, значение ω_{33} возрастает с $244(I)$ до $249(III)$ и $252\text{ см}^{-1}(IV)$ и приводит к появлению плеча при $\sim 248\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре конформеров III и IV.

Наиболее заметные изменения формы и положения полос, соответствующих колебаниям макроцикла, описаны ниже.

В ИК-спектре конформеров II-V появляются полосы: $343(II)$, $346(III)$ и $348(IV, V)\text{ см}^{-1}$. Полоса вблизи 343 см^{-1} появляется в ИК-спектре изомера II вследствие увеличения интенсивности ω_{44} и ω_{45} . Возрастание интенсивности ω_{44} и ω_{45} в спектре конформера II связано, по-видимому, с увеличением вклада в форму колебания координат, описывающих выход атома C_m из плоскости макроцикла. Полосы при 321 и 324 см^{-1} в ИК-спектрах изомеров II и IV коррелируют по форме колебаний

и интенсивностям с $\omega_{42}(B_1)=327\text{ см}^{-1}$ конформера I. Колебания $318(B_u)$ и $346(B_u)\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре изомера III соответствуют по симметрии $\omega_{42}(B_1)=327$ и $\omega_{43}(B_2)=329\text{ см}^{-1}$ конформера I. Аналогичная ситуация наблюдается для колебаний $321(A_1)$ и $348(A_1)$ изомера V, коррелирующих с $\omega_{42}(B_1)=327$ и $\omega_{44}(A_1)=339\text{ см}^{-1}$ конформера I. Формы колебаний $318(B_u)$ и $346(B_u)$ (III), а также $321(A_1)$ и $348(A_1)$ (V) представляют собой смесь соответствующих форм колебаний изомера I, что, по-видимому, и приводит к перераспределению интенсивностей.

Полоса 408 см^{-1} конформера I возникает при наложении пиков, соответствующих колебаниям ω_{48} и ω_{49} . При переходе к изомеру II формы колебаний ω_{48} и ω_{49} смешиваются, интенсивности близки и ширина полосы возрастает. В конформере III величина частоты ω_{49} становится равной 422 см^{-1} . Смещение пика ω_{49} от 409 до 422 см^{-1} в изомере I связано с возрастанием в форме колебания вклада координаты $\text{sci}(\text{NMN})$. В изомерах IV и V интенсивность колебания ω_{48} близка к нулю. Величина и интенсивность ω_{49} и, следовательно, положение и форма полосы при $\sim 408\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах конформеров I, IV и V изменяются незначительно.

В ИК-спектрах конформеров II-IV колебание ω_{50} становится активным и возрастание его интенсивности приводит к появлению пика в области $460\text{-}470\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 5б).

В области $500\text{-}524\text{ см}^{-1}$ ИК-спектрах конформеров I и V колебания $\omega_{51}\div\omega_{54}$ формируют широкую полосу с максимумами $502(\text{I})$, $524(\text{I})$ и $528(\text{V})\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре конформера II, вследствие изменения вклада координат, описывающих неплоские деформации макроцикла, меняется интенсивность колебаний $\omega_{51}\div\omega_{54}$. В результате, при переходе I \rightarrow II пик 524 см^{-1} смещается до 513 см^{-1} и растет его высота. В конформерах III и IV величины частот колебаний ω_{51} и ω_{52} возрастают на $6\text{-}17\text{ см}^{-1}$ и формируют одну полосу с максимумом при $510\text{-}516\text{ см}^{-1}$. Колебания ω_{53} и ω_{54} в изомерах III и IV являются неактивными в ИК-спектре.

Полоса вблизи 560 см^{-1} в ИК-спектре конформера I появляется в результате наложения двух близких по частотам колебаний ω_{56} и ω_{57} . В конформерах III и IV колебание ω_{56} является неактивным, а частота ω_{57} возрастает до 590 и 575 см^{-1} в ИК-спектрах изомеров III и IV, соответственно. В ИК-спектре конформеров II и V частота наиболее интенсивного колебания ω_{56} уменьшается до 552 и 547 см^{-1} , соответственно. Частота ω_{57} возрастает до 579 и 593 см^{-1} в ИК-спектре конформеров II и V, соответственно.

Изменение спектра при ruffling-искажении

Данные Таблицы S3 показывают, что внутренние координаты, ответственные за ruffling-искажение

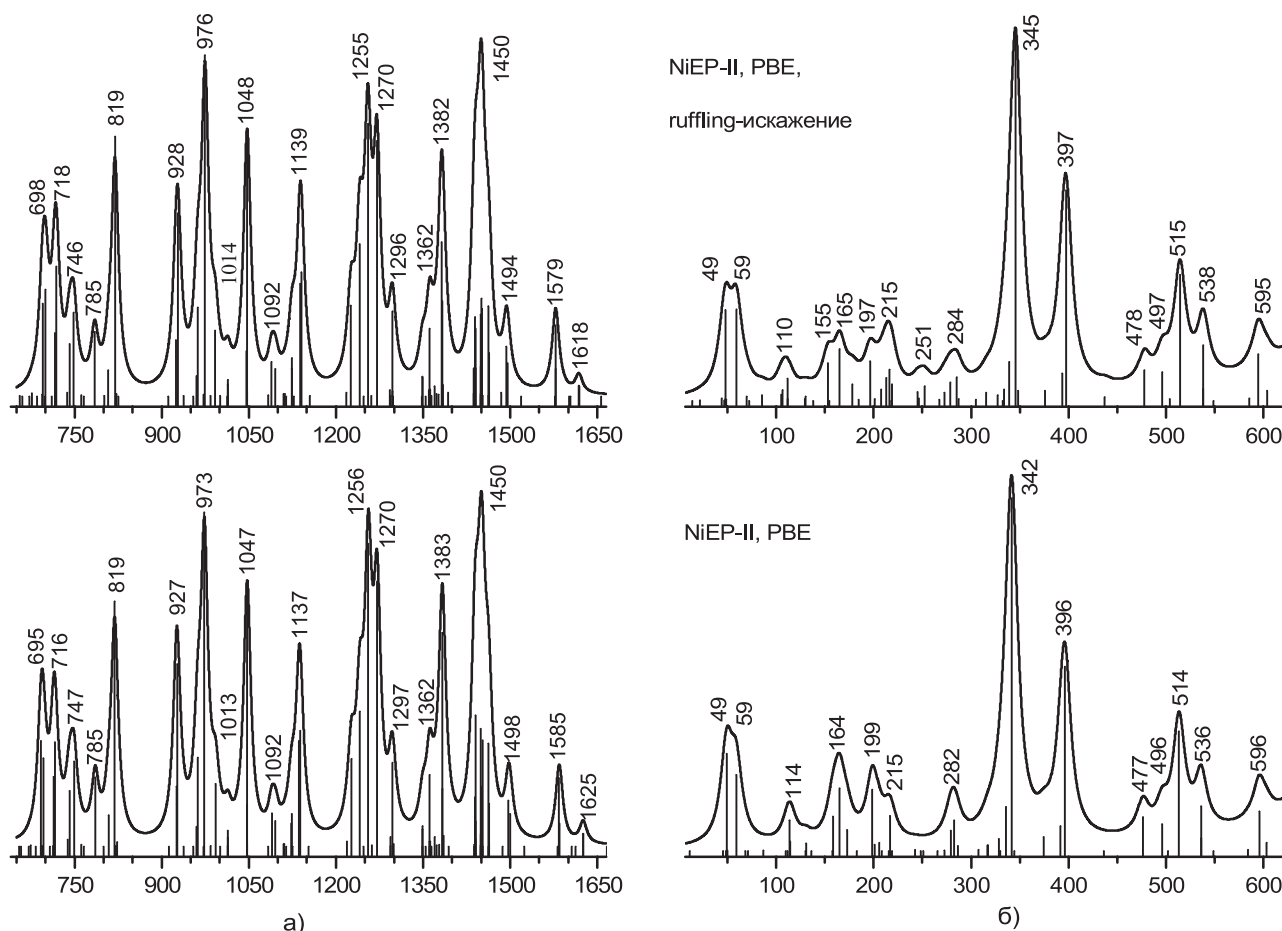


Рисунок 6. ИК-спектры комплекса NiEP-II (конформер I) в областях $650\text{-}1665$ (а) и $0\text{-}650\text{ см}^{-1}$ (б); моделирование по данным PBE расчета. Верхняя часть рисунка – ruffling-искаженный макроцикл. Нижняя часть рисунка – квазиплоский макроцикл.

макроцикла, наибольший вклад вносят в формы колебаний, соответствующие самым низким частотам – ω_1 и ω_2 . Колебания ω_1 и ω_2 , как следует из Таблицы S3, имеют весьма низкую интенсивность. *Ruffling*-искажение сопровождается небольшим изменением длин связей в макроцикле и должно сказываться на положении полос в более высокочастотной области ИК-спектра.

На Рисунке 6 представлены полученные в приближении РВЕ ИК-спектры в диапазонах 0-650 и 650-1665 см^{-1} для комплекса NiEP-II с *ruffling*-искаженным и квазиплоским макроциклом. В области 650-1665 см^{-1} *ruffling*-искажение приводит к низкочастотному сдвигу полос в интервале 1480-1665 см^{-1} (Рисунок 6а). Максимальное изменение составляет 10 см^{-1} (частота ω_{177} , Таблица S1). Сдвиг полос в области спектра ниже 1480 см^{-1} и в интервале 2900-3200 см^{-1} не превышает 1-2 см^{-1} . Следует отметить, что сдвиг частот в области 1480-1665 см^{-1} , происходящий в результате *ruffling*-искажения квазиплоского макроцикла комплекса NiEP-II, согласуется с результатами^[48] экспериментального изучения спектров резонансного комбинационного рассеяния кристаллов октаэтилпорфирина никеля (NiOEP). В работе^[48] были получены спектры для двух кристаллических форм, обладающих, согласно рентгеноструктурным данным (см. ссылки^[48]), плоским и *ruffling*-искаженным макроциклом. По данным^[48] при *ruffling*-искажении комплекса NiOEP в кристалле происходит уменьшение частот колебаний в интервале 1480-1665 см^{-1} на 9-20 см^{-1} . Это изменение частот в два раза выше аналогичных величин для свободных молекул NiEP-II. Большой сдвиг частот в экспериментальном спектре^[48] кристаллов NiOEP связан с тем, что, по-видимому, влияние окружения в кристалле приводит к большему *ruffling*-искажению геометрии макроцикла: кристалл NiOEP – $\chi(C_\alpha-N \cdots N-C_\alpha) \approx 32.8^\circ$, (см. ссылки^[49]); газ NiOEP – $\chi(C_\alpha-N \cdots N-C_\alpha) \approx 19.8^\circ$ (расчет^[49] в приближении V3LYP, базис 6-31G* – H,C,N; VTZ-Ni); газ NiEP-II – $\chi(C_\alpha-N \cdots N-C_\alpha) \approx 22.4^\circ$ (наш расчет).

Следует отметить, что, несмотря на заметный сдвиг частот в области 1480-1665 см^{-1} , вид ИК-спектра в интервале 650-1665 см^{-1} при *ruffling*-искажении не изменяется (Рисунок 6а). Поэтому было бы интересно определить области ИК-спектра, в которых происходит изменение ИК-интенсивности каких-либо колебательных мод, приводящее к появлению полос в ИК-спектрах *ruffling*-искаженных комплексов порфиринов никеля. Исследование^[50] ИК-спектра кристаллического (эксперимент) и свободного (расчет V3LYP/6-31G*+VTZ(Ni)) порфирина никеля (NiP) показало, что *ruffling*-искажение приводит к появлению низкоинтенсивной полосы вблизи 420 см^{-1} . Согласно нашим данным в случае NiEP-II при переходе к *ruffling*-искаженной структуре интенсивность колебания вблизи 430 см^{-1} (ω_{50} , Таблица S3) становится ненулевой, но значение интенсивности мало и вид спектра в этой области практически не изменяется (Рисунок 6б).

В то же время, как следует из рисунка 6б, *ruffling*-искажение приводит к появлению полосы в области 250 см^{-1} и изменению профиля полосы при 200 см^{-1} . Эти изменения вызваны ростом интенсивности колебаний $\omega_{34} \div \omega_{36}$ и $\omega_{25} \div \omega_{30}$. Данные Таблицы S3 показывают,

что в формы этих колебаний наибольший вклад вносят координаты, описывающие неплоскую деформацию макроцикла, неплоские колебания заместителей и поворот метильной группы в этильном фрагменте. Можно отметить, что в спектрах резонансного комбинационного рассеяния^[48] кристаллической формы с *ruffling*-искаженным NiOEP зафиксировано появление полос 263 и 212 см^{-1} , отнесенных^[48] к неплоскому колебанию макроцикла.

Корреляция с размером полости макроцикла

В обзоре^[22] при анализе спектров резонансного комбинационного рассеяния октоэтилпорфиринов железа и никеля выделено пять полос в области 1500-1700 см^{-1} , положения максимумов которых линейно зависят от размера полости макроцикла. Согласно данным работы^[22] эти полосы соответствуют валентным колебаниям связей $C_\alpha-C_m$ и $C_\beta-C_\beta$. По мнению авторов обзора^[22] положения пяти полос в диапазоне 1500-1700 см^{-1} могут быть использованы в качестве маркеров размера полости макроцикла.

Результаты расчета колебательных спектров этиопорфиринов MEP-II (Таблица S1) показывают, что растяжения длин связей $C_\alpha-C_m$ и $C_\beta-C_\beta$ вносят преобладающий вклад в формы колебаний 9-ти частот – $\omega_{169} \div \omega_{177}$, лежащих диапазоне 1500-1700 см^{-1} (Рисунок 7). Значения частот $\omega_{169} \div \omega_{177}$ линейно уменьшаются с увеличением радиуса полости (R_c). Возможно, причиной таких зависимостей величин частот колебаний является линейное возрастание с ростом R_c длин связей $C_\alpha-C_m$ и $C_\beta-C_\beta$ (Таблица 1).

Симбатно с изменением радиуса полости изменяются значения частот $\omega_{146} \div \omega_{148}$, $\omega_{118} \div \omega_{120}$, ω_{86} и ω_{87} (Рисунок 7). Основной вклад в формы колебаний, соответствующих этим частотам, вносят растяжения связей $C_\alpha-C_m$ и $C_\alpha-C_\beta$ (Таблица S1). Величина равновесного расстояния $C_\alpha-C_\beta$ также линейно возрастает с ростом радиуса полости макроцикла. Кроме того, с величиной радиуса полости коррелируют значения частот $\omega_{211} \div \omega_{213}$, соответствующие растяжению связей C_m-H_m .

В работе^[47] на основании анализа кристаллохимических данных показано, что куполообразное или *ruffling*-искажение геометрии комплексов порфирина с переходными металлами определяется размером полости макроцикла. Следовательно, значения соответствующих частот колебаний могут коррелировать с радиусом полости. На Рисунке 7 приведены корреляции для двух частот – ω_1 и ω_2 . Значения этих частот возрастают с увеличением размера полости макроцикла.

Таким образом, анализ полученных нами рассчитанных колебательных спектров этиопорфиринов металлов MEP-II показывает, что можно выделить 22 частоты (Рисунок 7), которые можно рассматривать в качестве маркеров размера полости макроцикла. Однако большая часть этих колебаний имеет весьма низкую интенсивность. Только 7 колебаний (ω_{170} , ω_{171} , ω_{120} , ω_{119} и $\omega_{211} \div \omega_{213}$) имеют достаточно высокую интенсивность и могут быть зарегистрированы в ИК-спектре. Эти колебания, как видно из модельных спектров, формируют полосы вблизи 1600, 1260 (Рисунок 2) и

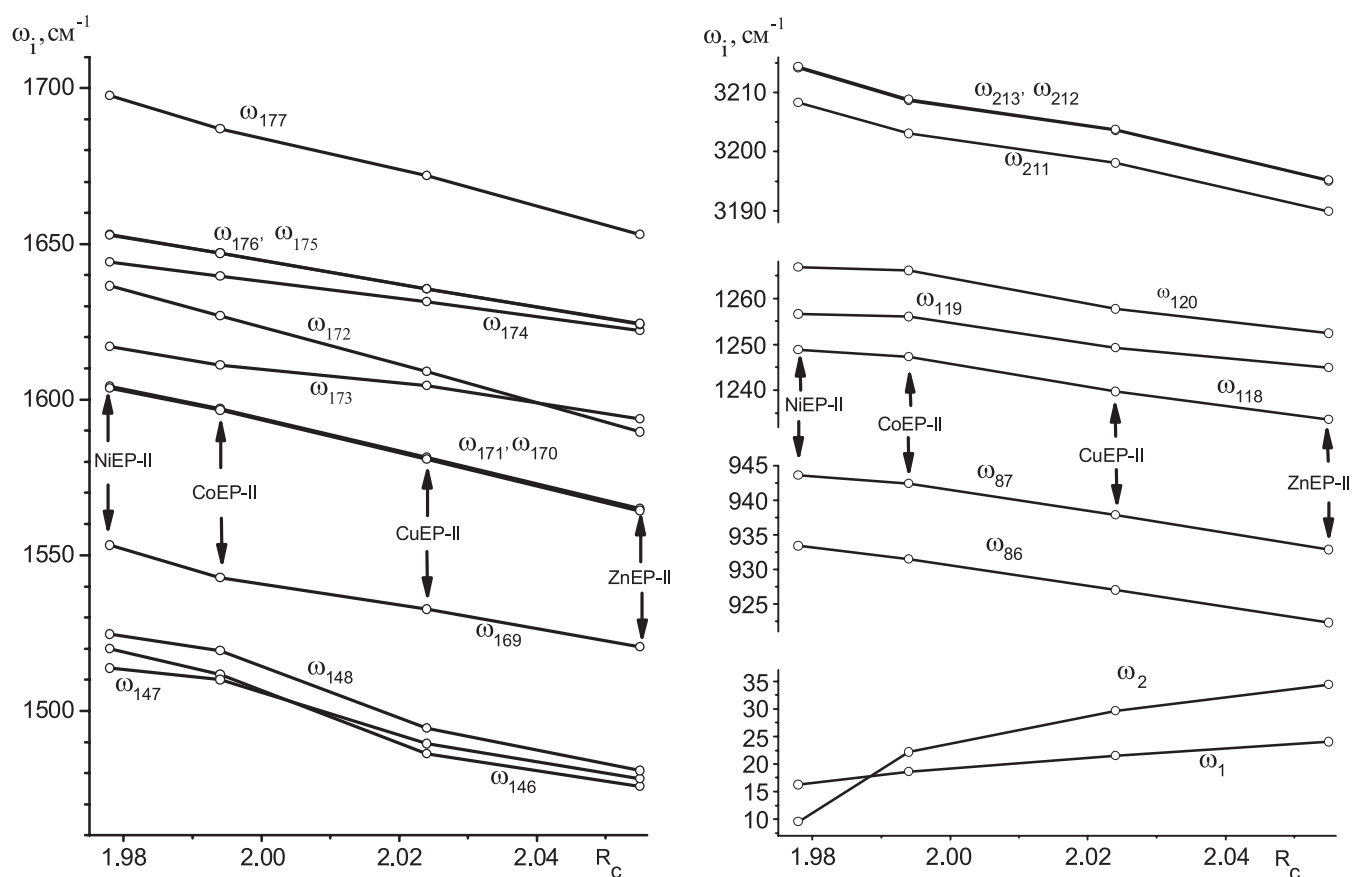


Рисунок 7. Корреляция между значениями ряда частот и радиусом полости макроцикла ($R_c = r_e(M-N)$, Å).

3200 cm^{-1} (Рисунок 3). Наибольшей интенсивностью обладает полоса 1260 cm^{-1} , которую можно соотнести с наблюдаемой полосой вблизи 1225 cm^{-1} (Рисунок 2).

Заключение

Сопоставление экспериментальных и рассчитанных ИК-спектров соединений МЕР-II показывает, что большинство наблюдаемых полос являются интегральными и не могут быть отнесены к какому-либо одному колебательному переходу. При сравнении экспериментальных и теоретических спектров получены наборы масштабирующих коэффициентов со значением, близким к 0.97. Проведен анализ полученных колебательных спектров и выделены колебательные моды, коррелирующие с размером полости макроцикла, пространственной ориентацией этильных групп, наличием *ruffling*-искажения и природой атома металла.

Электронное приложение

- В файле электронного приложения приведены:
- таблицы S1-S3 с рассчитанными (B3LYP) значениями частот, интенсивностей и приближенным описанием (ППЭ) колебаний комплексов МЕР-II (конформер I);
 - рисунок S1 с корреляционными зависимостями $\nu = f(\omega)$ (ν и ω – положения максимумов полос в

экспериментальном и модельном спектрах, соответственно).

Файл электронного приложения доступен на сайте www.macroheterocycles.isuct.ru.

Благодарность. Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку работы (грант № 13-03-00975a).

Список литературы

References

1. Berezin B.D., Enokolopyan N.S. *Metalloporphyrins*. Moscow: Nauka, **1988**. 159 p. (in Russ.) [Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. *Металлопорфирины*. М.: Наука, **1988**. 159 с.]
2. Gouterman M. In: *The Porphyrins* (Dolphin D., Ed.). Academic Press: New York, **1978**, Vol. 3, p 1.
3. Kalyanasundaram K. *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*. Academic Press: London, **1992**.
4. Mao H., Deng H., Shen Y., Lu Z., Xu H. *J. Photochem. Photobiol. A*. **1998**, *114*, 209-212
5. Rochford J., Chu D., Hagfeldt A., Gallipini E.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4655-4658.
6. Walter M.G., Rudine A.B., Wamser C.C. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 759-792.
7. Kang B.K., Aratani N., Lim J.K., Kim D., Osuka A., Yoo K.-H. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *412*, 303-306.
8. Evershed R.P., Wolff G.A., Shaw G.J., Ellington G. *Org. Mass Spectrom.* **2005**, *20*, 445-453

9. Goldshtrakh M.A., Zavialov S.A., Romyantseva V.D., Ischenko A.A. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2006**, 49(8), 17-21 (in Russ.).
10. Goldshtrakh M.A., Kononov N.N., Dorofeev S.G., Ischenko A.A. *J. Anal. Chem.* **2009**, 64(12), 1247-1251.
11. Bakhtin A.V., Tarasov Yu.I., Goldshtrakh M.A., Dorofeev S.G., Kononov N.N., Ischenko A.A. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2010**, 53(12), 55-60 (in Russ.).
12. Goldshtrakh M.A., Dorofeev S.G., Ischenko A.A., Kiselyov Yu.M., Kononov N.N. *Zh. Fiz. Khim.* **2009**, 83, 1960-1965 (in Russ.).
13. Ilatovskii V.I., Dmitriev I.B., Kokorin A.I., Ptitsyn G.A., Komissarov G.G. *Russ. J. Phys. Chem. B* **2009**, 3(1), 151-157.
14. Pogonin A.E., Krasnov A.V., Zhabanov Yu.A., Perov A.A., Romyantseva V.D., Ischenko A.A., Girichev G.V. *Macroheterocycles* **2012**, 5, 315-320.
15. Gladkov L.L., Gradyushko A.T., Ksenofontova N.M., Solov'ev K.N., Starukhin A.S., Shul'ga A.M. *J. Appl. Spectrosc.* **1978**, 28, 462-469.
16. Li X.-Y., Zgierski M.Z. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4268-4287.
17. Piqueras M.C., Rohlfing C.M. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 81-87.
18. Jarzqcki A.A., Kozlowski P.M., Pulay P., Ye B.-H., Li X.-Y. *Spectrochim. Acta, Part A* **1997**, 53, 1195-1209.
19. Kozlowski P.M., Rush III T.S., Jarzecki A.A., Zgierski M.Z., Chase B., Piffat C., Ye B.-H., Li X.-Y., Pulay P., Spiro T.G. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 1357-1366.
20. Ziganshina O.D., El'kin M.D., Nechaev V.V., Berezin K.V. *J. Appl. Spectrosc.* **2004**, 71, 5, 635-640.
21. Zhang Y.-H., Zhao W., Jiang P., Zhang L.-J., Zhang T., Wang J. *Spectrochim. Acta, Part A* **2010**, 75, 880-890.
22. Kitagawa T., Ozaki Y. *Struct. Bond.* **1987**, 64, 71-114.
23. Stoll L.K., Zgierski M.Z., Kozlowski P.M. *J. Phys. Chem., A* **2003**, 107, 4165-4171.
24. Ivashin N.V., Filatov I.V. *Theor. Exp. Chem.* **1990**, 26, 540-546.
25. Kincaid J.R., Urban M.W., Watanabe T., Nakamoto K. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 3096-3101.
26. Oertling W.A., Salehi A., Chang C.K., Babcock G.T. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1311-1319.
27. Rush T.S., Kozlowski P.M., Piffat C.A., Kumble R., Zgierski M.Z., Spiro T.G. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 5020-5034.
28. Gladkov L.L., Solov'ev K.N. *J. Appl. Spectrosc.* **1986**, 44, 50-53.
29. Ivashin N.V., Gurinovich I.F., Gurinovich G.P. *J. Appl. Spectrosc.* **1975**, 23, 1607-1610.
30. Ivashin N.V., Gurinovich I.F. *J. Appl. Spectrosc.* **1984**, 40, 563-568.
31. Xu K., Rankin J.G., Lash T.D. *Vib. Spectrosc.* **1998**, 18, 157-174.
32. Buchler J.W. Synthesis and Properties of Metalloporphyrins. In: *The Porphyrins (Vol. 1: Structure and Synthesis. Part A)* (Dolphyn D., Ed.), Academic Press. N.Y., San Francisco, London, **1978**, p. 390-474.
33. Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 2443-2445.
34. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven J.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., O. Farkas, Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, **2003**.
35. Becke A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
36. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868.
37. Huzinaga S. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1293-1302.
38. Dunning T.H. *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 716-723.
39. Hariharan P.C., Pople J.A. *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1973**, 28, 213-222.
40. Urban M., Kello V., Carsky P. *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1977**, 45, 205-213.
41. Balabanov N.B., Peterson K.A. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 064107.
42. Zhurko G.A., Zhurko D.A., ChemCraft version 1.6 (build 332): <http://www.chemcraftprog.com/index.html>
43. Sipachev V.A. *J. Mol. Struct.* **1985**, 121, 143-151.
44. Sipachev V.A. In: *Advanced in Molecular Structure Research* (Hargittai I., Hargittai M., Eds.), JAI Press: New York, **1999**, 5, 263-311.
45. Sipachev V.A. *J. Mol. Struct.* **2001**, 567-568, 67-72.
46. <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>
47. Hoard J.L. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1973**, 206, 18-31.
48. Czernuszewicz R.S., Li X.-Y., Spiro T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7024-7031.
49. Stoll L.K., Zgierski M.Z., Kozlowski P.M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 170-175.
50. Kozlowski P.M., Rush T.S. III, Jarzecki A.A., Zgierski M.Z., Chase B., Piffat C., Ye B.-H., Li X.-Y., Pulay P., Spiro T.G. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 1357-1366.

Received 28.20.2013

Accepted 12.03.2014