

Колебательные спектры 5,10,15,20–тетрафенилпорфирина (H₂TPP) и 5,10,15,20–тетра(фенил/пентафторфенил)порфиринов платины(II) (PtTPP и PtTF₅PP)

И. Ю. Курочкин,^a В. А. Ольшевская,^b А. В. Зайцев,^b Н. И. Гиричева,^c
Г. В. Гиричев^{a@}

^aИвановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119334 Москва, Россия

^cИвановский государственный университет, 153025 Иваново, Россия

@E-mail: girichev@isuct.ru

Памяти учёных, посвятивших свою жизнь исследованию порфиринов, —
Г. В. Пономареву, А. Ф. Миронову и Т. С. Куртикяну посвящается

Описан синтез двух комплексов платины – 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (PtTPP) и 5,10,15,20-перфтортетрафенилпорфирина (PtTF₅PP), получены ИК-спектры данных комплексов, а также 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (H₂TPP). Структурные параметры конформеров были оптимизированы методом DFT/B3LYP/cc-pVTZ (C,N,H,F), aug-cc-pVTZ-PP, ECP (Pt), с расчётом частот колебаний. Согласно расчетам, для H₂TPP наиболее стабильный конформер обладает симметрией C_{2v}, для PtTPP – D_{2d}, а для PtTF₅PP – D_{4h}. Энергетическая разница между конформерами каждой из молекул не превышает 1,1 кДж/моль. Проведена интерпретация экспериментальных ИК-спектров в диапазоне 500–1700 см⁻¹. Для всех частот нормальных колебаний проанализировано распределение потенциальной энергии по внутренним колебательным координатам. Расчетные ИК-спектры в низкочастотной области (до 500 см⁻¹) отражают структурную нежесткость молекул и соответствуют колебаниям, при которых деформация макроциклического остова имеет куполообразную, рафлинг и волнообразную формы, а также отдельным колебаниям, совершающимся в плоскости макроцикла. Рассмотрены различия в ИК-спектрах и определены характеристические частоты трех соединений. Показана связь между геометрическими параметрами и частотами валентных колебаний молекул H₂TPP, PtTPP и PtTF₅PP.

Ключевые слова: Порфирин, металлокомплексы, платина, колебательные спектры, квантово-химические расчеты.

Vibrational Spectra of 5,10,15,20–Tetraphenylporphyrin (H₂TPP) and Platinum(II) 5,10,15,20–Tetra(phenyl/pentafluorophenyl)porphyrins (PtTPP and PtTF₅PP)

Ivan Yu. Kurochkin,^a Valentina A. Olshevskaya,^b Andrei V. Zaitsev,^b
Nina I. Giricheva^c, Georgy V. Girichev^{a@}

^aIvanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia.

^bA.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Science, 119334 Moscow, Russia.

^cIvanovo State University, 153025 Ivanovo, Russia

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

Synthesis of two platinum complexes, 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (PtTPP) and 5,10,15,20-perfluorotetraphenylporphyrin (PtTF₅PP), is described. IR spectra of the complexes and metal-free 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin

(H_2TPP) were obtained in KBr tablets. Structural parameters of conformers were optimized using DFT/B3LYP/cc-pVTZ (C,N,H,F), aug-cc-pVTZ-PP, ECP (Pt), and their vibration frequencies were calculated. Conformers differ mainly in angles of rotation of substituents at meso-position relative to macroheterocyclic backbone. For H_2TPP , the most stable conformer possesses C_{2v} symmetry, for PtTPP – D_{2d} , and for PtTF₅PP – D_{4h} . Energy difference between conformers of each molecule does not exceed 1.1 kJ/mol.

Experimental and theoretical IR spectra are presented, their comparison determines the scaling factor (0.977) for theoretical vibration frequencies of all three molecules in the range of 500–1700 cm^{-1} . Interpretation of experimental IR spectra has been performed. For all frequencies of normal vibrations, the potential energy distribution along the internal vibrational coordinates is analyzed. The spectra of the three compounds in the range of 2800–3400 cm^{-1} differ from each other. The IR spectrum of the H_2TPP compound contains a band at 3370 cm^{-1} , which belongs to the stretching vibration $\nu(N-H)$, while the IRS of the PtTF₅PP compound lacks a band at 2925 cm^{-1} belonging to the $\nu(C_{Ph}-H)$ vibrations of phenyl fragments. The frequencies $\nu(N-H)$, $\nu(C_b-H)$ and $\nu(C_{Ph}-H)$ correlate with the values of corresponding internuclear distances. The shorter the bond length, the higher the force constant of stretching of this bond and the higher the frequency of the stretching vibration. Introduction of platinum atom into coordination cavity changes the relative intensity of bands in region of 500–1700 cm^{-1} and decreases their number, which is associated with an increase in the symmetry of PtTPP and PtTF₅PP molecules as compared to H_2TPP . Most of vibrational modes in the region of 500–800 cm^{-1} are mixed and represent a linear combination of several internal coordinates. They refer to nonplanar out-of-plane vibrations of macroheterocyclic backbone, as well as to nonplanar deformations of carbon skeleton in the $-C_6H_5$ and $-C_6F_5$ substituents. Frequencies in the range 900–1600 cm^{-1} mainly refer to stretching vibrations of C_a-C_b , $C_{Ph}-C_{Ph}$, C_a-C_m , C_a-N , C-F bonds, as well as to plane and non-planar vibrations associated with a change in bond angles of C_a-C_b-H in the backbone and $C_{Ph}-C_{Ph}-H$ angles in the $-C_6H_5$ substituents. The calculated IR spectra in the low-frequency region up to 500 cm^{-1} reflect the structural nonrigidity of molecules and correspond to vibrations at which the macrocyclic backbone of the dome, ruffling, and wave type is distorted, as well as distortions occurring in plane of the backbone. The same region contains the frequencies of torsional vibrations of $-C_6H_5$ and $-C_6F_5$ substituents. Difference in the IR spectra is considered and the characteristic frequencies of three compounds are determined. A distinctive feature of IR spectrum of PtTF₅PP is the presence of intense absorptions, which belong to C-F stretching vibrations of different symmetry, and which are absent in IR spectra of H_2TPP and PtTPP. H_2TPP spectrum contains a band at 883 cm^{-1} , which is associated with a combination of vibrational coordinates $r(C_{a1}-C_{b1})$ and $r(C_{a2}-C_{b2})$ in two nonequivalent fragments. This band is absent in the IR spectrum of platinum complexes.

The relationship between the geometric parameters and frequencies of stretching vibrations of H_2TPP , PtTPP, and PtTF₅PP molecules is shown.

Keywords: Porphyrin, metal complexes, platinum, vibrational spectra, quantum-chemical calculations.

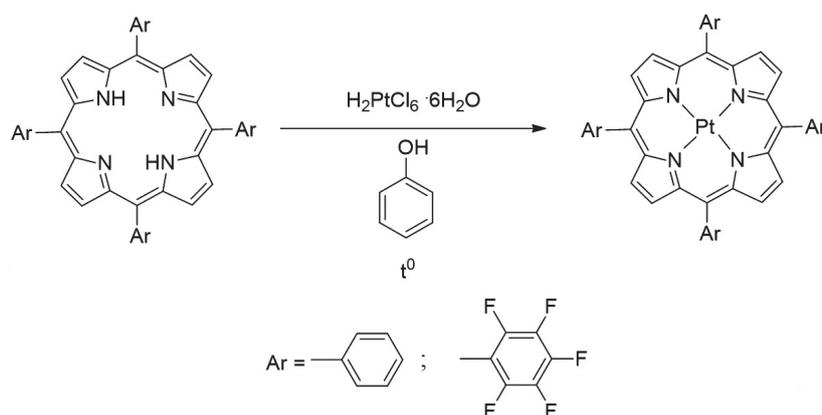
Введение

Металлокомплексы порфиринов до сих пор являются широко обсуждаемым классом макрогетероциклических соединений и обладают набором уникальных свойств, обуславливающих широту их практического применения в различных областях материаловедения.^[1] Среди этих областей: химия наноматериалов и полупроводников, нелинейной оптики, медицины и катализа.^[2–12] Неоднократно показано, что подобные соединения обладают высокой стабильностью и имеют широкие перспективы для химической модификации: они способны координировать металлы в координационной полости, а также оставляют возможности для гибкой функционализации периферии порфиринового остова. Данные структурные особенности обуславливают привлекательность подобных соединений к изучению, ввиду широчайших перспектив их модификации.

В настоящей работе рассмотрено геометрическое строение и колебательные спектры двух платиновых комплексов 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (PtTPP)^[13] и 5,10,15,20-пентафторфенилпорфирина (PtTF₅PP),^[14] а также незамещенного 5,10,15,20-тетрафенилпорфи-

рина H_2TPP . Приведены условия синтеза комплексов и интерпретация ИК спектров, выполненная с использованием результатов квантово-химических расчетов.

Платиновый комплекс PtTF₅PP содержит четыре пентафторфенильные единицы $-C_6F_5$. Было показано,^[15] что введение атомов фтора в структуру макроцикла может сильно изменить электронные свойства молекулы без серьезных структурных деформаций. При этом фторирование порфирина может повысить устойчивость макроцикла к окислительному разложению и фотокаталитическую активность в генерации 1O_2 . Был изучен эффект введения атомов фтора в фенильные кольца тетрафенилпорфирина и соответствующих хлоринов^[16] и отмечено увеличение времени жизни триплетных форм порфиринов как в атмосфере азота, так и на воздухе, что привело к увеличению квантового выхода генерации синглетного кислорода в жидкой фазе (голуол). Аналогичный вывод о положительном влиянии атомов фтора отмечен при изучении свойств фторированного порфирина (PtTF₅PP).^[17] Было показано, что по сравнению с незамещенным PtTPP полное перфторирование фенильных заместителей в мезоположениях PtTF₅PP значительно увеличило время жизни триплетного состояния порфирина (в ~ 1.5 раза)



в различных средах и способствовало увеличению квантового выхода синглетного кислорода (с 0.6 до 0.8) в дихлорметане.

Экспериментальная часть

Исходные соединения H_2TPP и $\text{H}_2\text{TF}_5\text{PP}$ для синтеза платиновых комплексов были получены по известным методам.^[18–19]

Общая методика получения платиновых комплексов. Смесь соответствующего порфирина (0.325 ммоль), $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.975 ммоль) и фенола (25 г) нагревали в течение двух часов; расплав охлаждали, растворяли в диметилформамиде (100 мл) и смешивали с 500 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой и высушили под вакуумом. Остаток хроматографировали на силикагеле 40/100 (CHCl_3 -гексан (1: 2) в качестве элюента).

5,10,15,20-Тетрафенилпорфирилат платины(II). Выход 110 мг (41.9 %). ЭСП (CHCl_3) λ_{max} нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 401 (245.39), 511 (18.36), 541 (5.04). ^1H ЯМР (400.13 МГц, CDCl_3) δ_{H} ppm: 8.26 (s, 8H, $\text{H}_{\text{pyrrole}}$), 7.91 (m, 4 H), 7.86 (m, 8 H), 7.05 (m, 8 H). MS (MALDI): m/z [M^+] рассчитано для $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Pt}$ 807.1962; найдено 807.1894.

5,10,15,20-Тетрапентафторфенилпорфирилат платины(II). Выход 67 мг (17.6 %). ЭСП (CHCl_3) λ_{max} нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 392 (263.74), 508 (15.46), 540 (20.71). ^1H ЯМР (400.13 МГц, CDCl_3) δ_{H} ppm: 8.96 (s, 8H, $\text{H}_{\text{pyrrole}}$). ^{19}F ЯМР (376.5 МГц, CDCl_3) δ ppm: -136.5 (dd, $J = 23.4$ Гц, $J = 7.1$ Гц, 8 F); -152.1 (t, $J = 21.4$ Гц, 4 F); -162.4 (dd, $J = 21.4$ Гц, $J = 9.2$ Гц, 8 F).

MS (MALDI): m/z [M^+] рассчитано для $\text{C}_{44}\text{H}_8\text{F}_{20}\text{N}_4\text{Pt}$ 1167.0077; найдено 1167.0102.

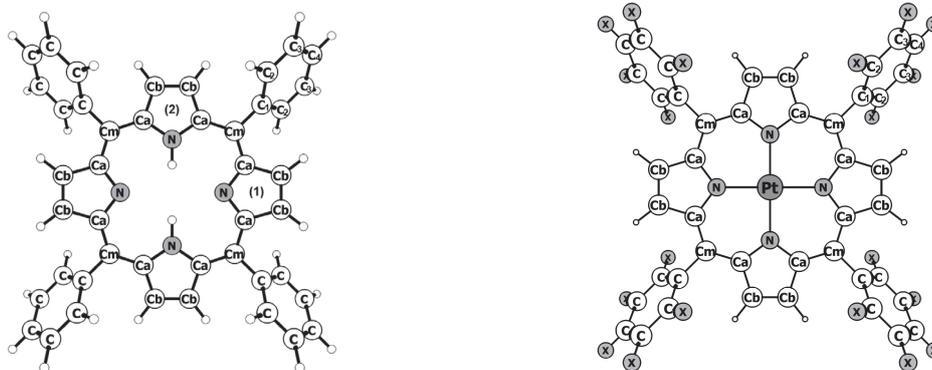
Экспериментальные ИК-спектры были записаны на ИК-Фурье спектрометре Avatar 360 ESP для таблеток, полученных путем измельчения исследуемых веществ с KBr и последующим прессованием при комнатной температуре. Диапазон частот 400–4000 cm^{-1} .

Модельные ИК-спектры рассчитаны в гармоническом приближении на уровне теории B3LYP/cc-pVTZ (C,N,H,F), aug-cc-pVTZ-PP, ECP (Pt) (D_{2d} PtTPP, D_{4h} PtTF₅PP) для наиболее стабильных конформеров. Предварительно оптимизировались геометрии всех возможных конформаций H_2TPP , PtTPP и PtTF₅PP, по аналогии с ранее изученными комплексами 5,10,15,20-тетрафенилпорфирилатов палладия и цинка PdTPP и ZnTPP^[20] в том же теоретическом приближении. Для PtTPP наиболее стабильным оказался D_{2d} конформер, в случае PtTF₅PP конформер D_{4h} . Для моделирования формы рассчитанного ИК-спектра отдельные полосы описывались кривыми Лоренца с полушириной 15 cm^{-1} .

Обсуждение результатов

Геометрическое строение молекул H_2TPP , PtTPP и PtTF₅PP

Фрагменты C_6H_5 - и C_6F_5 - заместителей в мезо-положении за счет поворота вокруг связи C-C_m могут занимать положение, отличное от перпендикулярного



X=H, F

Рисунок 1. Модели молекул H_2TPP , PtTPP и PtTF₅PP.

Таблица 1. Геометрические параметры молекул $H_2TPP(C_{2v})$, $PtTPP(D_{2d})$, $PtTF_5PP(D_{4h})$ по данным B3LYP/cc-pVTZ (C,N,H,F), aug-cc-pVTZ-PP, ECP (Pt).

| Молекула | $H_2TPP(C_{2v})^*$ | $PtTPP(D_{2d})$ | $PtTF_5PP(D_{4h})$ |
|------------------------------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| Межъядерные расстояния, r_e , Å | | | |
| M-N | – | 2.027 | 2.026 |
| N...N | 4.074(1), 4.206(2) | 4.054 | 4.053 |
| $C_m...C_m$ | 6.912 | 6.887 | 6.867 |
| C_a-N | 1.362(1), 1.372(2) | 1.375 | 1.373 |
| C_a-C_b | 1.456(1), 1.430(2) | 1.439 | 1.439 |
| C_b-C_b | 1.348(1), 1.364(2) | 1.352 | 1.351 |
| C_m-C_a | 1.406(1), 1.399(2) | 1.393 | 1.391 |
| C_m-C_{Ph} | 1.497 | 1.497 | 1.495 |
| $(C_{Ph}-C_{Ph})_{cp.}$ | 1.392 | 1.392 | 1.389 |
| $(C_{Ph}-F)_{cp.}$ | – | – | 1.334 |
| N-H | 1.010 | – | – |
| C_b-H | 1.075 | 1.075 | 1.076 |
| $C_{Ph}-H$ | 1.082 | 1.082 | – |
| Валентные и двугранные углы, град. | | | |
| M-N- C_a | – | 126.6 | 126.6 |
| C_a-N-C_a | 105.8(1), 110.8(2) | 106.8 | 106.7 |
| N- C_a-C_b | 110.4(1), 106.4(2) | 109.3 | 109.4 |
| $C_a-C_m-C_a$ | 125.3 | 124.3 | 124.9 |
| $C_{Ph1}-C_{Ph2}-C_{Ph3}$ | 120.8 | 120.7 | 122.0 |
| $C_{Ph2}-C_{Ph1}-C_m-C_a$ | 72.6 | 80.1 | 90.0 |

* (1) – параметр относится к пиррильному фрагменту, (2) – параметр относится к пиррольному фрагменту H_2TPP .

относительно плоскости порфиринового остова. В связи с этим, по аналогии с работами для H_2TFPP ^[21] и $PdTPP$ ^[20] были рассмотрены все возможные варианты конформаций. Для H_2TPP рассмотрено шесть конформаций симметрий C_1 , C_{2v} , $C_{2h}(1)$, $C_{2h}(2)$, D_2 , D_{2h} , для $PtTPP$ и $PtTF_5PP$ по пять: C_2 , C_{2h} , D_4 , D_{2d} , D_{4h} . Разница в количестве рассматриваемых конформеров обусловлена наличием N-H связей и появлением неэквивалентных параметров в случае с H_2TPP .

Основное отличие конформеров H_2TPP , $PtTPP$ и $PtTF_5PP$ состоит в разном взаимном расположении фенильных/перфторфенильных заместителей. Энергетическая разница между рассматриваемыми конформерами низка $\Delta E < 1.1$ кДж/моль во всех случаях. Более того, основные геометрические параметры сохраняются в разных конформерах одной молекулы, поэтому теоретические ИК спектры конформеров практически не отличаются друг от друга.

Согласно результатам расчетов, для H_2TPP наиболее стабильным является конформер симметрии C_{2v} , как и в H_2TFPP ^[21] в случае с $PtTPP$ более стабильным является конформер симметрии D_{2d} , для $PtTF_5PP$ – D_{4h} структура. При этом направления поворота фенильных заместителей в случае с $H_2TPP(C_{2v})$ и $PtTPP(D_{2d})$ совпадают. Основные геометрические параметры наиболее стабильных конформеров для всех трех молекул приведены в Таблице 1. Обозначения атомов приведены на Рисунке 1.

В H_2TPP геометрические параметры пиррильного (1) и пиррольного (2) фрагментов заметно отличаются (Таблица 1). Замещение двух атомов водорода в H_2TPP на атом платины повышает симметрию молекулы, при этом значения длин связей в пиррильных фрагментах комплексов Pt ближе к значениям соответствующих связей пиррольного фрагмента (2) H_2TPP , а значения валентных углов близки к значениям углов в пиррильном фрагменте (1). Молекулы $PtTPP$ и $PtTF_5PP$ имеют совпадающие геометрические параметры пиррильных фрагментов. Замена заместителя C_6H_5 - на C_6F_5 - приводит к сокращению длин связей C_m-C_a , C_m-C_{Ph} и $(C_{Ph}-C_{Ph})_{cp.}$, увеличению валентного угла $C_{Ph1}-C_{Ph2}-C_{Ph3}$ и торсионного угла $C_{Ph2}-C_{Ph1}-C_m-C_a$, определяющего ориентацию заместителей относительно макрогетероциклического фрагмента.

Отмеченные структурные изменения трех молекул отражаются на ИК спектрах последних.

Сравнение теоретических и экспериментальных ИК-спектров

На Рисунке 1 представлены экспериментальные ИК спектры соединений H_2TPP , $PtTPP$ и $PtTF_5PP$ в KBr и теоретические спектры молекул в диапазонах 500–1700 cm^{-1} и 2700–3300 cm^{-1} .

Отнесение колебательных полос в соответствующем районе спектра проводилось путем сопоставления

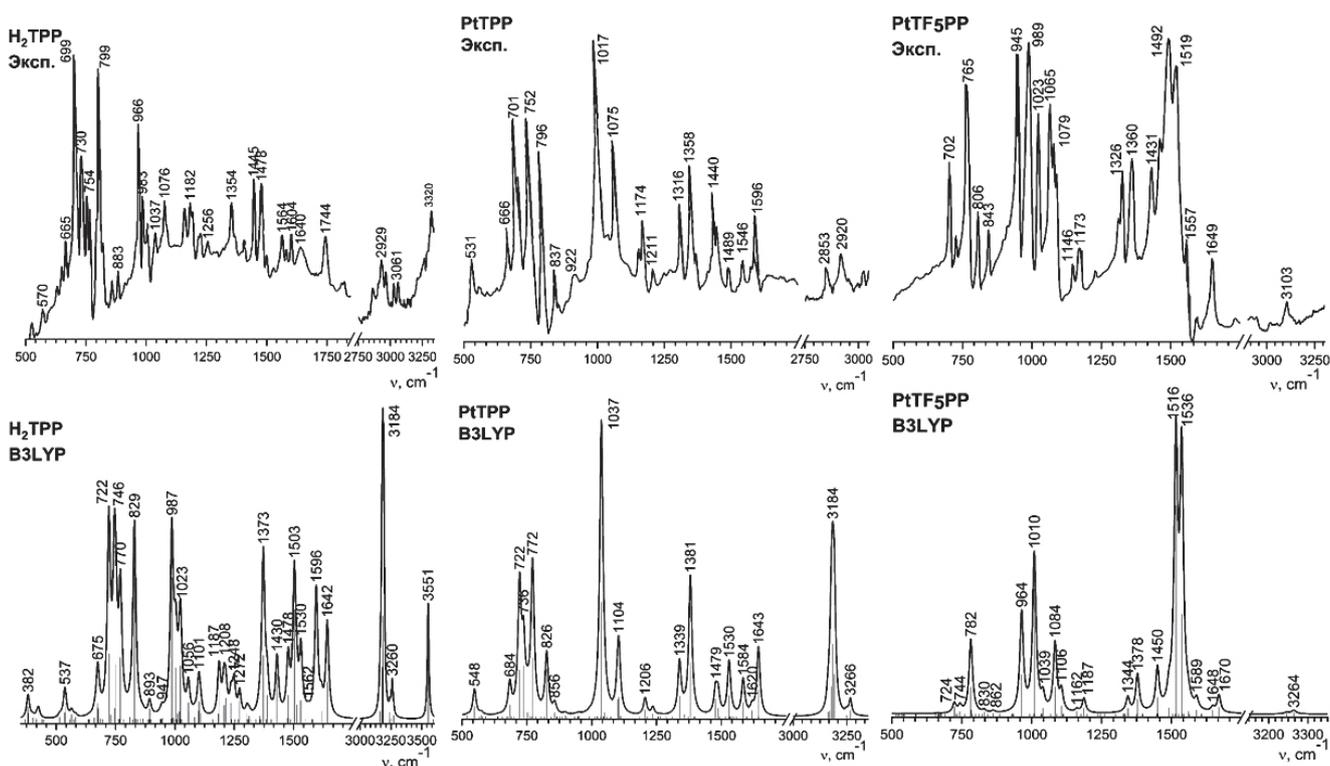


Рисунок 1. Экспериментальные и теоретические (B3LYP) спектры H_2TPP , $PtTPP$ и $PtTF_5PP$ в диапазонах $500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ и $2700\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$.

экспериментальных фундаментальных частот ν_{exp} с рассчитанными в гармоническом приближении теоретическими частотами колебаний ν_{theor} с учетом их интенсивности. Правильность отнесения частот проверялась на основании зависимостей $\nu_{\text{theor}} = f(\nu_{\text{exp}})$, которые имели линейный характер с коэффициентом корреляции, практически равным 1 (Рисунок 2). Величина масштабного множителя составила 0.979, 0.975, 0.979 для соединений H_2TPP , $PtTPP$ и $PtTF_5PP$, соответственно. Среднее значение $scale = 0.977$ использовано для масштабирования приведенных в Таблице 2 расчетных частот колебаний трех молекул в диапазоне $500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$.

В диапазоне $2700\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ регистрируются частоты валентных колебаний связей C-H и N-H (Рисунок 1). Как правило, для этих частот предсказательная

сила проведенных квантово-химических расчетов гораздо ниже, поскольку данные колебания обладают существенной ангармоничностью. Рассчитанные гармонические частоты $\nu(C-H)$ и $\nu(N-H)$ существенно завышены по сравнению с фундаментальными частотами этих колебаний. Поэтому масштабный множитель (0.934) для теоретических частот в диапазоне $2700\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ заметно ниже, чем для частот диапазона $500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$.

Для всех частот нормальных колебаний определялось распределение потенциальной энергии (ПЭ) по внутренним колебательным координатам. Для этого использовалась программа VibModule.^[22]

В Таблице 2 приведены экспериментальные ν_{exp} , масштабированные рассчитанные частоты колебаний

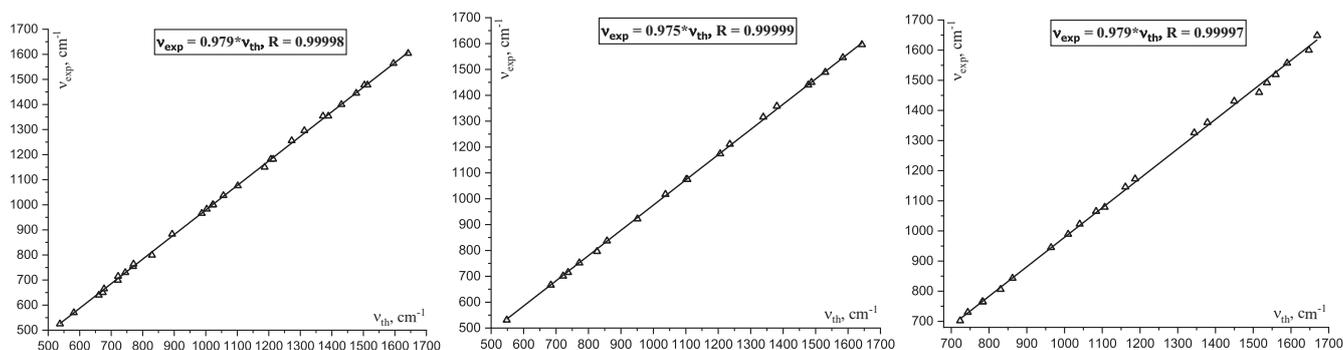


Рисунок 2. Корреляционные зависимости $\nu_{\text{theor}} = f(\nu_{\text{exp}})$: ν_{theor} и ν_{exp} – положения максимумов полос в экспериментальном и модельном спектрах для H_2TPP , $PtTPP$ и $PtTF_5PP$, соответственно. R – коэффициент корреляции.

Таблица 2. Экспериментальные ν_{exp} , масштабированные рассчитанные частоты колебаний ν_{theor} и отнесение частот к определенным типам колебаний для соединений H_2TRP , PtTRP и PtTF_5PP .

| H_2TRP | | PtTRP | | PtTF_5PP | | Отнесение ** |
|------------------------|---|----------------|-----------------------|--------------------------|----------------------|--|
| Эксп.* | Теор. | Эксп.* | Теор. | Эксп.* | Теор. | |
| 525 vw | 525 B ₁ ,B ₂ | 531 m | 535 E | | | $\rho(\text{C1,C4})\text{Ph}$, $\tau(\text{C-C})\text{Ph}$ |
| 570 vw | 568 B ₁ | | | | | $\rho(\text{C}_m)$ |
| 640 vw | 645 A ₁ | | | | | $\rho(\text{H}_N, \text{N}, \text{C}_a)\text{Pyr}$ |
| 650 vw | 658 B ₁ | 666 m | 668 E | | | $\alpha(\text{C-C-C})\text{Ph}$, $\alpha(\text{C}_b-\text{C}_a-\text{C}_m)\text{Pyr}$ |
| 665 w | 662 B ₁ ,B ₂ | | | | | $\rho(\text{N,C})\text{Pyr}$ |
| 699 vs | 704 A ₁ ,B ₁ ,B ₂ | 701 s | 705 E | | | $\rho(\text{C1,C4})\text{Ph}$, $\tau(\text{C-C})\text{Ph}$ |
| | | 715 s | 720 B ₂ | 702 s | 707 A _{1U} | $\rho(\text{C})\text{Pyr}$ |
| 730 m | 728 A ₁ | | | 730 w | 727 E _U | $\rho(\text{C})\text{Pyr}$, $\tau(\text{C-C})\text{Pyr}$ |
| | | | | | | $\rho(\text{H}_N)$, $\rho(\text{H}_b, \text{C}, \text{N})\text{Pyr}$, $\rho(\text{C})\text{Ph}$ |
| | | | | | | $\rho(\text{C})\text{Ph}$ |
| 754 m | 752 B ₂ | 752 s | 754 E | | | $\rho(\text{C})\text{Ph}$ |
| | | | | 765 vs | 764 E _U | $r(\text{C-F})$, $r(\text{C-C})\text{Pyr}$, $\rho(\text{C1,C4})\text{Ph}$ |
| 764 w | 753 B ₁ | | | | | $\rho(\text{C,N})\text{Pyr}$, $\rho(\text{C}_m)$ |
| 799 vs | 810 A ₁ | 796 s | 807 B ₂ | 806 m | 811 A _{2U} | $\rho(\text{C,N,H})\text{Pyr}$, $\rho(\text{C}_m)$ |
| | | 837 m | 837 E | 843 m | 842 E _U | $\alpha(\text{C-C-N})\text{Pyr}$, $\alpha(\text{C-N-C})\text{Pyr}$ |
| 883 w | 873 B ₁ | | | | | $r(\text{C}_{a1}-\text{C}_{b1})$, $r(\text{C}_{a2}-\text{C}_{b2})\text{Pyr}$, $r(\text{C}_m-\text{C}_{\text{Ph}})$ |
| | | 922 w | 929 E | | | $\rho(\text{H})\text{Ph}$ |
| | | | | 945 vs | 942 E _U | $r(\text{C}_m-\text{C}_{\text{Ph}})$, $r(\text{C-F})$, $r(\text{C-C})\text{Pyr}$ |
| 966 s | 964 B ₁ | | | | | $r(\text{C}_{a1}-\text{C}_{b1})$, $r(\text{C-C})\text{Pyr}$, $r(\text{N-C}_a)$ |
| 983 m | 980 B ₂ | | | | | $r(\text{C}_{a2}-\text{C}_{b2})$, $r(\text{C-C})\text{Pyr}$, $r(\text{N-C}_a)$ |
| 1000 vw | 1000 B ₁ ,B ₂ | | | 989 vs | 986 A _{2U} | $r(\text{C-F})$ |
| | | 1017 vvs | 1013 E,B ₂ | 1023 vs | 1016 E _U | $\alpha(\text{C-C-C})\text{Ph}$, $r(\text{C-C})\text{Ph}$ |
| 1037 w | 1032 B ₁ ,B ₂ | | | | | $r(\text{C}_a-\text{C}_b)\text{Pyr}$, $r(\text{N-Pt})$ |
| | | | | 1065 vs | 1059 E _U | $r(\text{C-C})\text{Ph}$ |
| | | | | | | $r(\text{C-F})$ |
| 1076 m | 1076 B ₁ | 1075 vs | 1076 E,B ₂ | 1079 s | 1081 E _U | $\alpha(\text{C-C-C})\text{Pyr}$ |
| | | | | 1146 vw | 1135 A _{2U} | $r(\text{C-F})$ |
| 1150 m | 1159 B ₂ | | | | | $r(\text{N-C})$, $\alpha(\text{C-C-H})\text{Pyr}$ |
| 1182 m | 1179 B ₁ ,B ₂ | | | | | $\alpha(\text{C}_{a2}-\text{N}_2-\text{H})^*$ |
| | | 1174 m | 1178 E | | | $\alpha(\text{C-C-H})\text{Ph}$ |
| 1256 w | 1244 B ₁ | 1211 w | 1207 E | 1173 w | 1160 E _U | $r(\text{C}_m-\text{C}_{\text{Ph}})$, $r(\text{C-F})$ |
| 1296 vw | 1283 B ₂ | | | | | $r(\text{N-C})$, $r(\text{C-C})\text{Pyr}$ |
| | | 1316 m | 1308 E | 1326 s | 1313 E _U | $r(\text{C-C})\text{Ph}$ |
| 1354 m | 1357 B ₁ | 1358 s | 1349 E | 1360 s | 1347 E _U | $r(\text{N-C}_a)$, $\alpha(\text{C-C-H})\text{Pyr}$ |
| | | | | | | $r(\text{N-C}_a)$, $r(\text{C-C})\text{Pyr}$, $r(\text{C}_m-\text{C}_a)\text{Pyr}$ |
| 1400 vw | 1397 B ₂ | | | 1431 m | 1416 E _U | $r(\text{C}_a-\text{C}_b)\text{Pyr}$, $\alpha(\text{C}_a-\text{C}_b-\text{H})\text{Pyr}$ |
| | | 1440 s | 1444 E | | | $r(\text{C-F})$, $r(\text{C-C})\text{Ph}$ |
| 1445 s | 1444 A ₁ ,B ₁ ,B ₂ | 1450 m | 1453 E | | | $\alpha(\text{C-C-H})\text{Ph}$, $r(\text{C-C})\text{Ph}$ |
| | | | | 1460 s | 1481 A _{2U} | $r(\text{C-C})\text{Pyr}$, $\alpha(\text{C-C-H})\text{Pyr}$ |
| | | | | | | $r(\text{C-C})\text{Ph}$ |
| 1478 s | 1469 B ₂ | 1489 w | 1495 E | | | $r(\text{C}_a-\text{C}_m)$ |
| | | | | 1492 vs | 1501 E _U | $\alpha(\text{C-C-H})\text{Ph}$, $r(\text{C-C})\text{Ph}$ |
| | | | | 1519 vs | 1524 E _U | $r(\text{C-F})$, $r(\text{C-C})\text{Ph}$ |
| 1564 m | 1559 B ₁ | 1546 w | 1548 E | 1557 w | 1553 E _U | $r(\text{C-F})$, $r(\text{C-C})\text{Ph}$ |
| | | | | | | $r(\text{C}_b-\text{C}_b)\text{Pyr}$, $\alpha(\text{C}_a-\text{C}_b-\text{H})\text{Pyr}$ |
| 1604 m | 1604 B ₁ ,B ₂ | 1596 m | 1605 E | 1600 vw | 1609 A _{2U} | $r(\text{C-C})\text{Ph}$ |
| | | | | 1649 m | 1631 E _U | $r(\text{C-C})\text{Ph}$ |
| 2929 m | 2974 A ₁ ,B ₁ ,B ₂ | 2920 m | 2973 E,B ₂ | – | – | $r(\text{C-H})\text{Ph}$ |
| 3061 m | 3045 B ₁ ,B ₂ | 3040 vw | 3050 E | 3103 w | 3050 E _U | $r(\text{C-H})\text{Pyr}$ |
| 3320 s | 3316 B ₂ | – | – | – | – | $r(\text{N-H})$ |

* Относительная интенсивность: w – слабая, vw – очень слабая, s – сильная, vs – очень сильная, m – средняя.

** Внутренние колебательные координаты: $r(\text{A-B})$ – координата растяжения связи A-B, $\rho(\text{A})$ – координата выхода атома A из плоскости фрагмента Ph или Pyr, причем $\rho(\text{H}_N)$ – координата выхода атома H из плоскости пиррольного фрагмента (2) в молекуле H_2TRP , $\alpha(\text{A-B-C})$ – координата деформация валентного угла A-B-C, $\tau(\text{A-B})$ – торсионное колебание вокруг связи A-B.

ν_{theor} и отнесение частот к определенным типам колебаний для соединений H_2TPP , PtTPP и PtTF_5PP . В столбце «отнесение» приведены естественные координаты, вносящие максимальные вклады в конкретное нормальное колебание. Для экспериментальных полос указаны относительные интенсивности, для теоретических – симметрия нормальных колебаний.

Результаты квантово-химического моделирования показали, что в экспериментальных ИК-спектрах H_2TPP , PtTPP и PtTF_5PP некоторые полосы являются интегральными и состоят из перекрывающихся полос, соответствующих нескольким колебательным модам с близкими частотами. Как видно из Рисунка 1, экспериментальные и модельные спектры сходны в диапазонах $500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ и $2750\text{--}3700\text{ см}^{-1}$.

Влияние природы металла и перфторирования мезо-заместителей на ИК-спектр

Область ИК-спектров $2800\text{--}3400\text{ см}^{-1}$. Отнесение колебательных полос в области спектра $2800\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ не вызывает затруднений (Таблица 2), т.к. все полосы являются характеристическими. Спектры трех соединений отличаются друг от друга. Так, в ИК-спектре соединения H_2TPP присутствует полоса при 3370 см^{-1} ,

которая относится к валентному колебанию $\nu(\text{N-H})$, а в ИК спектре соединения PtTF_5PP отсутствует полоса при 2925 см^{-1} , принадлежащая колебаниям $\nu(\text{C}_{\text{ph}}\text{-H})$ фенильных фрагментов. Значения частот $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C}_{\text{b}}\text{-H})$ и $\nu(\text{C}_{\text{ph}}\text{-H})$ коррелируют с величинами соответствующих межъядерных расстояний (Таблица 1). Чем меньше длина связи, тем выше силовая постоянная растяжения этой связи и выше частота валентного колебания.

Область ИК-спектров $500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. Введение атома платины в координационную полость изменяет относительную интенсивность полос в ИК-спектрах в области $500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ и уменьшает их число, что связано с повышением симметрии молекул PtTPP и PtTF_5PP по сравнению с H_2TPP (Таблица 1). Большинство колебательных мод в области $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ являются смешанными и представляют линейную комбинацию нескольких внутренних координат (Таблица 2). Они относятся к вне-плоскостным колебаниям макрогетероциклического остова, а также к неплоским деформациям углеродного скелета типа «кресло» и «ванна» в заместителях $-\text{C}_6\text{H}_5$ и $-\text{C}_6\text{F}_5$.

Частоты в области $900\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ в основном относятся к валентным колебаниям связей $\text{C}_a\text{-C}_b$, $\text{C}_{\text{ph}}\text{-C}_{\text{ph}}$, $\text{C}_a\text{-C}_m$, $\text{C}_a\text{-N}$, C-F , а также к плоским α и неплоским β колебаниям, связанных с изменением валентных углов $\text{C}_a\text{-C}_b\text{-H}$ в остове макроцикла и углов $\text{C}_{\text{ph}}\text{-C}_{\text{ph}}\text{-H}$ в заместителях $-\text{C}_6\text{H}_5$, при которых происходит существенное смещение атомов H.

Низкочастотная область (до 500 см^{-1}) в теоретических ИК-спектрах. На Рисунке 3 показаны рассчитанные ИК-спектры в низкочастотной области. Они отражают структурную нежесткость молекул и соответствуют колебаниям, при которых происходит искажение макроциклического остова типа *dome*, *ruffling*, *wave*, искажения, происходящие в плоскости остова. В этой же области находятся частоты торсионных колебаний заместителей $-\text{C}_6\text{H}_5$ и $-\text{C}_6\text{F}_5$.

В данной области ИК-спектров комплексов PtTPP и PtTF_5PP можно ожидать присутствия частот валентных колебаний координационной связи Pt-N , которая существенно слабее ковалентных связей C-C и C-N . Согласно расчетам, в ИК-спектрах соединений PtTPP и PtTF_5PP можно выделить по две частоты ($290(\text{w})$, $425(\text{s})$ и $394(\text{m})$, $449(\text{m})\text{ см}^{-1}$) с заметным вкладом координаты растяжения связей Pt-N . Однако эти частоты не являются характеристическими, поскольку в данные моды преимущественный вклад вносят разные колебательные координаты $\tau(\text{C}_{\text{ph}}\text{-C}_{\text{ph}})$ и $\rho(\text{F})$.

Геометрические параметры и частоты колебаний

Отметим несколько примеров взаимосвязи геометрических параметров (Таблица 1) и частот валентных колебаний (Таблица 2) молекул H_2TPP , PtTPP и PtTF_5PP .

Так, увеличение частоты $\nu(\text{C}_a\text{-C}_b)$ в ряду H_2TPP (983 см^{-1}) \rightarrow PtTPP (1017 см^{-1}) \rightarrow PtTF_5PP (1023 см^{-1}) соответствует укорочению расстояний $r(\text{C}_a\text{-C}_b)$ (1.443 , 1.439 , 1.439 \AA). В соединениях H_2TPP и PtTF_5PP заметно отличаются частоты $\nu(\text{C}_m\text{-C}_a)$ (1478 и 1519 см^{-1}), которые коррелируют с расстояниями $r(\text{C}_m\text{-C}_a)$, равными 1.406 и 1.391 \AA . Такие же тенденции наблюдаются

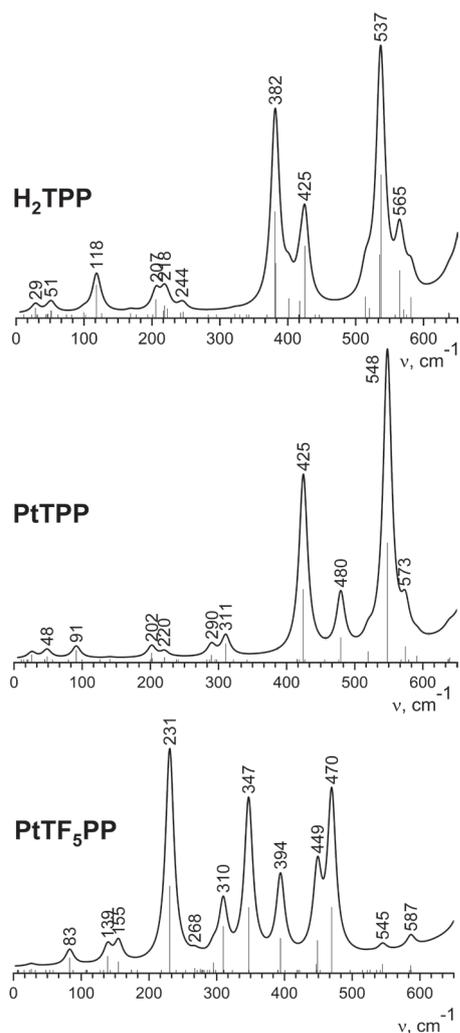


Рисунок 3. ИК-спектры H_2TPP , PtTPP и PtTF_5PP в области $0\text{--}500\text{ см}^{-1}$ по данным B3LYP расчета.

для частот $\nu(C_{\text{Ph}}-C_{\text{Ph}})=1445, 1440, 1460 \text{ см}^{-1}$ и расстояний $r(C_{\text{Ph}}-C_{\text{Ph}})=1.392, 1.392, 1.383 \text{ \AA}$ в молекулах H_2TRP , PtTRP и PtTF_5PP .

В ИК-спектре H_2TRP присутствуют две полосы $966(\text{s})$ и $983(\text{m}) \text{ см}^{-1}$, основной вклад в которые вносит координата растяжения связи C_a-C_b , имеющая разную длину в пиррильном (1.456 \AA) и пиррольном (1.430 \AA) фрагментах. Кроме того, зарегистрирована полоса при 883 см^{-1} , которая связана с комбинацией колебательных координат $r(C_{a1}-C_{b1})$ и $r(C_{a2}-C_{b2})$ в этих фрагментах. Данная полоса отсутствует в ИК-спектре платиновых комплексов.

Отличительной чертой экспериментального ИК-спектра соединения PtTF_5PP с заместителями $-C_6F_5$ является наличие интенсивных полос поглощения при $945, 989, 1065, 1146, 1431, 1492$ и 1519 см^{-1} , которые принадлежат валентным колебаниям C-F разной симметрии (Таблица 2), и которые отсутствуют в ИК-спектре соединений H_2TRP и PtTRP с заместителями $-C_6H_5$.

Заключение

Синтезировано два платиновых комплекса 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (PtTRP) и 5,10,15,20-тетра(пентафторфенил)порфирина (PtTF_5PP). Получены колебательные спектры данных соединений и безметалльного аналога 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (H_2TRP) в таблетках KBr. Квантово-химическим методом V3LYP/cc-pVTZ (C,N,H,F), aug-cc-pVTZ-PP, ECP (Pt) выполнена оптимизация геометрических параметров молекул H_2TRP , PtTRP и PtTF_5PP и рассчитаны их частоты колебаний. Сравнение теоретических и экспериментальных ИК-спектров позволило определить масштабирующий множитель (0.977) для теоретических частот в диапазоне $500-1700 \text{ см}^{-1}$. Выполнена интерпретация экспериментальных ИК спектров. Для всех частот нормальных колебаний проанализировано распределение потенциальной энергии (РПЭ) по внутренним колебательным координатам. Рассмотрено различие в ИК спектрах и определены характеристичные частоты трех соединений. Показана взаимосвязь геометрических параметров и частот валентных колебаний молекул H_2TRP , PtTRP и PtTF_5PP .

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант FZZW-2020-0007) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (грант Минобрнауки РФ, соглашение №075-15-2021-671). Синтетическая часть работы была выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного

оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Список литературы

References

1. *The Porphyrin Handbook. Vol. 6. Applications: Past, Present and Future* (Kadish K. M., Smith K.M., Guillard R., Eds.), Academic Press, **2000**. 346 p.
2. Mao H., Deng H., Li H., Shen Y., Lu Z., Xu H. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1998**, *114*, 209–212.
3. Rochford J., Chu D., Hagfeldt A., Galoppini E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4655–4665.
4. Sakthnathan S., Kubendhiran S., Chen S.-M., Karupiah C., Chiu T.-W. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 14096–14107.
5. Kang B.K., Aratani N., Lim J.K., Kim D., Osuka A., Yoo K.H. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *412*, 303–306.
6. Walter M.G., Rudine A.B., Wamser C.C. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 759–792.
7. Han Y., Liu Z., Zheng F., et al. *J. Alloys Compd.* **2021**, *881*, 160531.
8. Paolesse R., Nardis S., Monti D., Stefanelli M., Di Natale C. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2517–2583.
9. Sallam G., Shaban S.Y., Nassar A., El-Khouly M.E. *Spectrochim. Acta A* **2020**, *241*, 118609.
10. Grigore M.E., Ion R.-M., Iancu L., Grigorescu R.M. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2019**, *23*, 766–780.
11. Tsolekile N., Nelana S., Oluwafemi O.S. *Molecules* **2019**, *24*, 2669.
12. Haber J., Matachowski L., Pamin K., Poltowicz J. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *198*, 215–221.
13. Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2007**, *52*, 250–253.
14. Arunkumar C., Kooriyaden F.R., Zhang X., et al. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 4908–4917.
15. DiMaggio S.G., Biffinger J.C., Sun H. Fluorinated Porphyrins and Corroles: Synthesis, Electrochemistry, and Applications. In: *Fluorine in Heterocyclic Chemistry, Vol. 1*. Cham: Springer International Publishing, **2014**. p. 589–620.
16. Pineiro M., Pereira M.M., Rocha Gonsalves A.Md., Arnaut L.G., Formosinho S.J. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2001**, *138*, 147–157.
17. Cavaleiro J.A.S., Görner H., Lacerda P.S.S., et al. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2001**, *144*, 131–140.
18. Lindsey J.S., Schreiman I.C., Hsu H. et al. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836.
19. Tome J.P.C., Neves M.G.P.M.S., Tome A.C., et al. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 3878–3888.
20. Girichev G.V., Tverdova N.V., Giricheva N.I., et al. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1183*, 137–148.
21. Kurochkin I.Y., Pogonin A.E., Otl'yotov A.A., et al. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1221*, 128662.
22. Vishnevskiy Y.V., Zhabanov Y.A. *J. Phys. Conf. Ser.* **2015**, *633*, 012076.
23. Spectral Database for Organic Compounds SDBS No.: 5044 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin. <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=5044>.

Received 01.11.2021

Accepted 30.12.2021