

УДК 543.42+535.34

Л. Л. Гладков¹, Г. А. Гладкова²¹Белорусская государственная академия связи²Военная академия Республики Беларусь**ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК-СПЕКТРА ДИКАТИОНА ТЕТРАОКСОПОРФИРИНА**

Целью настоящей работы является анализ колебательных состояний дикатиона тетраоксопорфирина и интерпретация ИК-спектра на основе квантовомеханического расчета методом функционала плотности.

Методом функционала плотности выполнен расчет геометрической структуры, нормальных колебаний и интенсивностей в ИК-спектре дикатиона тетраоксопорфирина. Предложена интерпретация ИК-спектра этого соединения. Показано, что замещение пиррольных колец фурановыми приводит к существенным изменениям частот и формы ряда плоских валентных скелетных колебаний и выходов атомов водорода из плоскости макроцикла.

Связи C_aO значительно изменяются в колебаниях с вычисленными значениями частот 927, 963, 1230, 1304 и 1351 см⁻¹. Наибольшую амплитуду они имеют в нормальном колебании с частотой 1230 см⁻¹. Колебания выхода из плоскости макроцикла атомов водорода фурановых колец отнесены к ИК-полосе 819 см⁻¹, что более чем на 100 см⁻¹ выше, чем частота колебания аналогичной формы у порфина или его металлокомплексов.

Ключевые слова: дикатион тетраоксопорфирина, ИК-спектры, расчет нормальных колебаний, метод функционала плотности.

Для цитирования: Гладков Л. Л., Гладкова Г. А. Интерпретация ИК-спектра дикатиона тетраоксопорфирина // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2024. № 2 (284). С. 38–42.

DOI: 10.52065/2520-6141-2024-284-6.

L. L. Gladkov¹, G. A. Gladkova²¹Belarusian State Academy of Communications²Belarusian Military Academy**INTERPRETATION OF THE IR SPECTRUM OF TETRAOXOPORPHYRIN DICATION**

The aim of this work is to analyze the vibrational states of the tetraoxoporphyrin dication and an interpretation of the IR spectrum based on quantum mechanical calculation using the density functional method.

The geometric structure, normal vibrations and intensities in the IR spectrum of tetraoxoporphyrin dication were calculated using the density functional method. An interpretation of the IR spectrum of this compound is proposed. It has been shown that the replacement of pyrrole rings with furan ones leads to significant changes in the frequencies and modes of a number of in-plane stretching skeletal vibrations and the out-of-plane vibrations of hydrogen atoms. The C_aO bonds are significantly changed in vibrations with calculated frequency values of 927, 963, 1230, 1304, and 1351 cm⁻¹.

They have the greatest amplitude in the normal vibration with a frequency of 1230 cm⁻¹. Out-of-plane mode of the hydrogen atoms of furan rings are assigned to the IR band of 819 cm⁻¹, which is more than 100 cm⁻¹ higher than the frequency of a similar vibration of porphine or its metal complexes.

Keywords: tetraoxoporphyrin dication, IR spectra, normal coordinate calculations, DFT calculations.

For citation: Gladkov L. L., Gladkova G. A. Interpretation of the IR Spectrum of tetraoxoporphyrin dication. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2024, no. 2 (284), pp. 38–42 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-6141-2024-284-6.

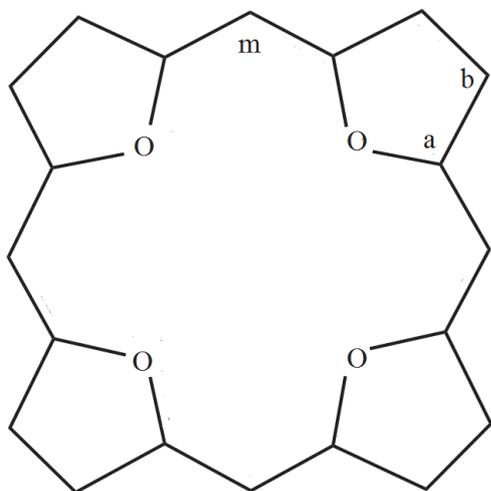
Введение. Среди большого числа биологически активных соединений особое место занимает класс молекул, содержащих тетрапиррольные хромофоры. Не случайно за этими соединениями закрепился термин «пигменты жизни». Например, молекулы хлорофилла и феофитина являются важнейшими компонентами хлоропластов, уникальных преобразователей световой энергии в химическую.

Другие молекулы этого класса, железопорфирины типа гема, являющиеся составной частью гемопротеинов, участвуют во многих

окислительно-восстановительных процессах, протекающих в живых организмах. Кроме того, порфирины находят новые применения в медицине при лечении онкологических и лучевых заболеваний, причем существенно, что их родство с биологическими пигментами обуславливает их нетоксичность. Существуют применения тетрапирролов в технике, и есть все основания полагать, что область этих применений будет расширяться. Так, молекулы этого класса соединений являются катализаторами для ряда химико-

технологических процессов и перспективными объектами для молекулярной электроники.

Все описанные функции указанных соединений несомненно связаны со строением их молекул, которое необходимо изучать методами экспериментальной и теоретической спектроскопии. В этих соединениях четыре пиррольных кольца объединены в макроцикл с разветвленной π -электронной системой. Представляет интерес исследовать спектральные изменения при замене пирролов пятичленными циклами с другими гетероатомами. К таким соединениям относятся тетраоксопорфирины (рисунок), у которых пиррольные кольца заменены фурановыми. Тем более, что по своему строению они являются промежуточным звеном между свободными основаниями порфиринов и их металлокомплексами.



Структурная формула дикатиона тетраоксопорфирина и обозначения атомов углерода

Ранее в работе [1] выполнены расчеты частот и интенсивностей линий резонансного КР (РКР) при возбуждении в В-полосу поглощения методом DFT/TDDFT. Согласно вычислениям, структура данного соединения плоская и принадлежит к точечной группе симметрии D_{4h} , как и металлопорфирины с расположением атома металла в плоскости макроцикла. Длина связей C_aO равна 1,357 Å, что заметно меньше рассчитанной длины связи C_aN Zn-порфирина и порфина (~1,370 Å [2]). Также короче и связи C_aC_b и C_aC_m (1,421 и 1,386 Å) по сравнению с 1,455 и 1,395 Å (соответственно [2]).

В работе [3] были зарегистрированы ИК-спектры в области 400–1600 cm^{-1} и спектры КР дикатиона тетраоксопорфирина при длине волны возбуждения 785 и 514 нм. Методом функционала плотности оптимизирована геометрическая структура этого соединения и некоторых изоэлектронных порфиринов. Вычисленные длины связей отличаются в сторону больших значений (1,366, 1,421, 1,391, 1,377 Å для

C_aO , C_aC_b , C_aC_m и C_bC_b связей соответственно). Результаты расчетов колебательных частот сравниваются с экспериментальными значениями. Однако форма колебаний не приводится. Кроме того, отнесение ряда линий РКР в работе [1] вызывает сомнения.

В настоящей работе представлен анализ колебательных состояний дикатиона тетраоксопорфирина и интерпретация ИК-спектра на основе квантовомеханического расчета методом функционала плотности.

Основная часть. Для расчета геометрии и колебательных состояний использовался обменно-корреляционный функционал BPE и трехэкспонентный базисный набор 3z по алгоритму, реализованному в квантово-химической программе [4]. Процесс оптимизации геометрии был остановлен, когда компоненты градиента энергии не превышали 10^{-6} . Затем были проведены расчеты нормальных колебаний и интенсивностей в ИК-спектрах. Отсутствие мнимых значений частот свидетельствует о достижении стационарной точки при оптимизации геометрии молекул. Масштабирование вычисленных частот не производилось.

Результаты наших расчетов длин связей и углов между связями согласуются с данными работы [3] (1,375, 1,420, 1,392, 1,377 Å для C_aO , C_aC_b , C_aC_m и C_bC_b связей соответственно). По сравнению с рассчитанными данными для Zn-порфина [2] отметим уменьшение связей C_aC_b (1,445 Å), C_aC_m (1,396 Å) и удлинение связей C_bC_b (1,363 Å).

Следует отметить, что у дикатиона тетраоксопорфирина вычисленное расстояние между противоположными атомами кислорода равно 4,138 Å, тогда как согласно нашим расчетам у свободного основания порфина расстояние между атомами азота пиррольных колец составляет 4,054 Å. Эта величина также больше, чем данные расчетов аналогичного расстояния для ряда металлокомплексов порфина [5]. Увеличение размеров центральной полости макроцикла мы связываем с большей электроотрицательностью атомов кислорода (3,44) по сравнению с атомами азота (3,04). Это приводит к увеличению углов между связями метиновых мостиков $C_aC_mC_a$ до 130° , тогда как вследствие жесткой структуры пиррольных колец и фурановых колец углы C_aOC_a , как и углы C_aNC_a Zn-порфина, имеют одинаковую величину (107°).

Перейдем к рассмотрению колебательных состояний. В ИК-спектрах могут проявляться только 17 плоских колебаний E_u типа симметрии и 5 неплоских A_{2u} колебаний. Сопоставление теоретических частот с экспериментальными из работы [3] для колебаний этих типов симметрии дано в таблице. Для описания формы плоских

колебаний приведены наибольшие изменения длин связей и углов в порядке их уменьшения. В таблицу не включены частоты валентных колебаний СН связей ввиду отсутствия экспериментальных данных.

Отнесение частот колебаний E_u - и A_{2u} -типов симметрии дикатиона тетраоксопорфирина, см^{-1} , активных в ИК-спектрах

$\nu_{\text{теор}}$	$\nu_{\text{эксп}}$	Отнесение
E_u -колебания		
1572	1569	$C_a C_m, \delta(C_m H)$
1493	1495	$C_b C_b, C_a C_m, C_a O C_a$
1442	1446	$C_b C_b, C_a C_b, \delta(C_b H)$
1351	–	$C_a O, C_b C_b, \delta(C_m H)$
1304	–	$C_a C_b, C_a C_m, C_a C_b C_b, \delta(C_b H)$
1230	1221	$C_a O, C_a C_m C_a, C_a O$
1135	1149	$C_a C_b, C_a O, \delta(C_b H), \delta(C_m H)$
1063	1049	$\delta(C_b H), C_b C_b$
963	972	$C_a O, C_a C_b$
927	936	$C_a C_b, C_a O$
788	798	$C_a C_b C_b, C_a O C_a$
729	739	$C_b C_a O, C_a O C_a$
354	–	$C_b C_a C_m, C_a C_b H$
285	–	$O C_a C_m, C_a C_m C_a$
A_{2u} -колебания		
864	900	$\rho(C_m H), \rho(C_m)$
778	819	$\rho(C_b H), \rho(C_m H)$
679	696	$\rho(C_a O)$
314	–	$\rho(C_m), \rho(H_m)$
98	–	$\rho(O), \rho(C_b)$

Примечание. Обозначение формы колебаний: δ – плоское деформационное колебание; ρ – выход атома или связи из плоскости макроцикла.

Обсуждение нормальных колебаний целесообразно проводить в сравнении с аналогичными колебаниями порфина и его металлокомплексов, информация о которых систематизирована и обобщена в работе [6].

Среди скелетных валентных колебаний наибольшие частоты имеют колебания связей $C_a C_m$. Его частота 1569 см^{-1} лишь слегка выше частоты аналогичного колебания Zn-порфина (1558 см^{-1}) [7]. Однако это не означает, что замена атомов кислорода на азоты не влияет на метиновые мостики. Частота четного колебания связей $C_a C_m$ типа симметрии B_{1g} 1653 см^{-1} [1] близка по значению соответствующей частоте Ni-порфина 1650 см^{-1} [8] и на 81 см^{-1} отличается от частоты E_u колебания. Это существенно больше разницы в соответствующих частотах металлокомплексов порфина, составляющей примерно 50 см^{-1} . Отсюда следует, что силовые постоянные метиновых мостиков изменяются у катиона тетраоксопорфирина.

Частота колебания с заметным участием связей $C_b C_b$ имеет слегка меньшее значение –

1495 см^{-1} по сравнению с частотой аналогичного колебания Zn-порфина – 1517 см^{-1} , что согласуется с таким же изменением мод четных типов симметрии. По-видимому, это обусловлено уменьшением силовых постоянных указанных связей вследствие их удлинения.

Связи $C_a O$ заметно участвуют в колебаниях с вычисленными значениями частот $927, 963, 1230, 1304$ и 1351 см^{-1} . Расчет показывает, что все они имеют низкую активность за исключением первого колебания, которое дает наиболее интенсивную ИК-полосу. В данной моде смещение атомов кислорода перпендикулярно связям $C_b C_b$ и вызывает существенное изменение углов $C_a O C_a$. Связи $C_a O$ имеют наибольшую амплитуду в колебании с частотой 1230 см^{-1} .

Можно предположить, что плоские деформационные колебания атомов водорода $\delta(CH)$ исследуемого дикатиона будут слабо изменяться по сравнению с металлокомплексами порфина. Действительно, $\delta(C_b H)$ сопоставлена с ИК-полосой 1049 см^{-1} , $\delta(C_m H)$ – с полосой 1149 см^{-1} . У Zn-порфина эти колебания имели частоты 1052 см^{-1} и 1151 см^{-1} [7]. Поэтому вызывает сомнение отнесение линии РКР 1124 см^{-1} к колебанию $\delta(C_b H)$ типа симметрии B_{1g} [1]. Возможно, линия 1051 см^{-1} , зарегистрированная при длине волны возбуждения 785 нм , относится к колебанию данного типа симметрии, а не к полностью симметричному, как предположено в источнике [1].

Для сравнения низкочастотных колебаний следует использовать данные для молекулы порфина, так как наличие металла в значительной степени формирует нормальные колебания в этой области спектра. Частоты плоских деформационных скелетных колебаний дикатиона тетраоксопорфирина с частотами до 850 см^{-1} слабо изменяются по сравнению с порфином. Так, частотам четных колебаний $104, 137, 304, 420, 725$ и 805 см^{-1} [1] (вычисленные значения) соответствуют колебания порфина сходной формы с частотами $98, 155, 305, 420, 721$ и 812 см^{-1} [9]. Это связано с тем, что небольшие изменения в силовых постоянных деформационных координат слабо сказываются на частотах колебаний, в которых группы атомов движутся в одном направлении.

Результаты расчета неплоских колебаний оказались в определенной степени неожиданными. Ранее колебание $\rho(C_b H)$ выхода из плоскости макроцикла атомов водорода на пиррольных кольцах было отнесено к ИК-полосе около 700 см^{-1} Cu-порфина, колебание $\rho(C_m H)$ – к полосе около 850 см^{-1} [10]. У дикатиона тетраоксопорфирина колебание с рассчитанной частотой 679 см^{-1} и сопоставленное с полосой 696 см^{-1} представляет собой симметричное складывание пиррольного кольца, в котором наибольшую амплитуду

имеют смещения атомов кислорода из плоскости макроцикла. А выходы из указанной плоскости водородов фурановых колец участвуют в колебании с частотой примерно на 100 см^{-1} больше. Частота колебания $\rho(\text{C}_m\text{H})$ также имеет более высокое значение и сопоставлена с полосой 900 см^{-1} [3].

Заключение. Методом функционала плотности оптимизирована геометрия дикациона

тетраоксопорфирина, рассчитаны частоты и форма их нормальных колебаний. Предложена интерпретация ИК-спектра этого соединения. Показано, что замещение пиррольных колец фурановыми приводит к существенным изменениям частот и формы ряда плоских валентных скелетных колебаний и выходов атомов водорода из плоскости макроцикла.

Список литературы

1. Theoretical study on the resonance Raman spectra of tetraoxaporphyrin dication by TDDFT calculation / G.-b. Wang [et al.] // *Chines J. Chem. Phys.* 2015. Vol. 28, no. 45. P. 563–571.
2. Verdal N., Kozlowski P. M., Hudson. Inelastic neutron scattering spectra of free base and zinc porphines: a comparison with DFT-based vibrational analysis // *J. Chem. Phys. A.* 2005. Vol. 109, no. 25. P. 5724–5733.
3. Structural and vibrational properties of tetraoxaporphyrin dication, the oxygen analogue of porphyrin, and of isoelectronic diprotonated porphyrin / I. Jelovica [et al.] // *J. Phys. Chem. Part A.* 2005. Vol. 109, no. 44. P. 9935–9944.
4. Laikov D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 281, no. 1. P. 151–156.
5. Kozlowski P. M., Bingham J. R., Jarzecki A. A. Theoretical Analysis of Core Size Effect in Metalloporphyrins // *J. Phys. Chem. A.* 2008. Vol. 112, no. 50. P. 12781–12788.
6. Гладков Л. Л. Молекулярная структура и колебательная спектроскопия тетрапиррольных соединений. Минск: БГАС, 2023. 216 с.
7. Scaled quantum mechanical and experimental vibrational spectra of magnesium and zinc porphyrins / A. A. Jarzecki [et al.] // *Spectrochim. Acta.* 1997. Vol. 53A, no. 8. P. 1195–1209.
8. DFT-SQM force field for nickel porphine: intrinsic ruffling / P. M. Kozlowski [et al.] // *J. Phys. Chem. A.* 1999. Vol. 103, no. 10. P. 1357–1366.
9. Березин К. В., Нечаев В. В. Расчет частот плоских колебаний молекулы порфина // *Журн. прикл. спектр.* 2002. Т. 69, № 6. С. 699–703.
10. Experimental and theoretical investigation of infrared spectra of porphin, its deuterated derivatives and their metal complexes / L. L. Gladkov [et al.] // *J. Mol. Struct.* 1978. Vol. 47. P. 463–493.

References

1. Wang G.-b., Zhao H.-q., Wang W.-l., Chen D.-m. Theoretical study on the resonance Raman spectra of tetraoxaporphyrin dication by TDDFT calculation. *Chines J. Chem. Phys.* 2015, vol. 28, no. 45, pp. 563–571.
2. Verdal N., Kozlowski P. M., Hudson. Inelastic neutron scattering spectra of free base and zinc porphines: a comparison with DFT-based vibrational analysis. *J. Chem. Phys. A.* 2005, vol. 109, no. 25, pp. 5724–5733.
3. Jelovica I., Moroni L., Gellini C., Salvi P. R. Structural and vibrational properties of tetraoxaporphyrin dication, the oxygen analogue of porphyrin, and of isoelectronic diprotonated porphyrin. *J. Phys. Chem., part A*, 2005, vol. 109, no. 44, pp. 9935–9944.
4. Laikov D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, vol. 281, no. 1, pp. 151–156.
5. Kozlowski P. M., Bingham J. R., Jarzecki A. A. Theoretical Analysis of Core Size Effect in Metalloporphyrins. *J. Phys. Chem. A*, 2008, vol. 112, no. 50, pp. 12781–12788.
6. Gladkov L. L. *Molekulyarnaya struktura i kolebatel'naya spektroskopiya tetrapirrol'nykh soyedineniy* [Molecular structure and vibrational spectroscopy of tetrapyrrole compounds]. Minsk, BSAC Publ., 2023. 216 p. (In Russian).
7. Jarzecki A. A., Kozlowski P. M., Pulay P., Ye B. H., Li X.Y. Scaled quantum mechanical and experimental vibrational spectra of magnesium and zinc porphyrins. *Spectrochim. Acta*, 1997, vol. 53A, no. 8, pp. 1195–1209.
8. Kozlowski P. M., Rush III T. S., Jarzecki A. A., Zgierski M., Chase B., Piffat C., Ye B. H., Li X.Y., Pulay P., Spiro T. G. DFT-SQM force field for nickel porphine: intrinsic ruffling. *J. Phys. Chem. A*, 1999, vol. 103, no. 10, pp. 1357–1366.
9. Berezin K. V., Nechaev V. V. Calculation of Plane Vibration Frequencies of the Porphin Molecule. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journ. Appl. Spectr.], 2002, vol. 69, no. 6, pp. 699–803 (In Russian).

10. Gladkov L. L., Gradyshko A. T., Shulga A. M., Solovyov K. N., Starukhin A. S. Experimental and theoretical investigation of infrared spectra of porphin, its deuterated derivatives and their metal complexes. *J. Mol. Struct.*, 1978, vol. 47, pp. 463–493.

Информация об авторах

Гладков Лев Львович – доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физических и математических основ информатики. Белорусская государственная академия связи (220114, г. Минск, ул. Франциска Скорины, 8/2, Республика Беларусь). E-mail: llglad@tut.by

Гладкова Галина Александровна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры высшей математики. Военная академия Республики Беларусь (220057, г. Минск, пр. Независимости, 220, Республика Беларусь). E-mail: llglad@tut.by

Information about the authors

Gladkov Lev L’vovich – DSc (Physics and Mathematics), Associate Professor, Professor, the Department of Physical and Mathematical Foundations of Informatics. Belarusian State Academy of Communications (8/2, Francysk Skaryna str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: llglad@tut.by

Gladkova Galina Aleksandrovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Higher Mathematics. Belarusian Military Academy (220, Nezavisimosti Ave, 220057, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: llglad@tut.by

Поступила 26.04.2024