



3-й Международный семинар по
спектроскопии и фотохимии
макрогетероциклических соединений
16–18 октября 2024 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

Геометрическое и электронное строение молекул
этиопорфирината-II кобальта

А.Е.Погонин, А.В.Ерошин, Г.В.Гиричев

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр-т, д. 7, Иваново, Россия, e-mail: pogonin@isuct.ru*

В настоящей работе на основе результатов совместного электронографического/масс-спектрального эксперимента исследовано строение свободных молекул этиопорфирината-II кобальта (CoEP-II).

Ранее отмечено [1], что существует неоднозначность в определении мультиплетности основного состояния порфирината кобальта. Поэтому в настоящей работе квантово-химические расчеты проводились как на уровне метода DFT (с использованием наборов базисных функций pVTZ (C, N, H) и cc-pVTZ (Co) и различных DFT функционалов - B3LYP, BP86, B97D, LC-wPBE, M05, M06, M06HF, mPW1PW91, PBE, PBE0, TPSSh, X3LYP), так и CASSCF/NEVPT2. Расчеты CASSCF проводились с использованием волновых функций, усредненных по дублетным и квартетным электронным состояниям с одинаковыми весами, причем их количество выбиралось на основе анализа относительных энергий электронных состояний. Для анализа статической электронной корреляции проведены расчеты с использованием метода FOD.

Для квартетного состояния с электронной конфигурацией кобальта $d^2_{xy}d^2_{zz}d^1_{xz}d^1_{yz}d^1_{x^2-y^2}$ характерно удлинение связи Co-N на 0,05 Å, что приводит к соответствующей перестройке порфиринового кольца по сравнению с дублетным состоянием (с конфигурацией $d^2_{xy}d^1_{zz}d^2_{xz}d^2_{yz}d^0_{x^2-y^2}$). Эта особенность позволяет использовать метод газовой электронографии для определения мультиплетности основного состояния CoEP-II.

В настоящей работе показано, что в условиях эксперимента молекулы CoEP-II находятся в дуплетном состоянии. Также электронографически впервые определена r_e -структура CoEP-II. Наиболее близкие к экспериментальным значения межъядерных расстояний в молекуле CoEP-II получаются в ходе M06 и mPW1PW91 расчетов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-13-00359

ЛИТЕРАТУРА

J. R. de Souza, M.M.F. de Moraes, Y. A. Aoto, P. Homem-de-Mello. Phys. Chem. Chem. Phys., 22 (2020) 23886-23898