



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

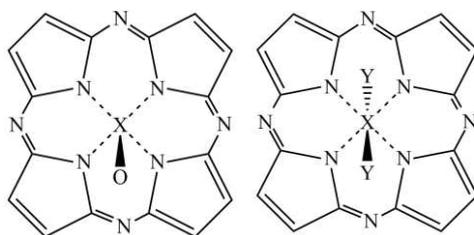
Минск, БЕЛАРУСЬ

Геометрическое и электронное строение молекул  
порфиразинов и их комплексов с элементами IV группы

У.А.Петрова, А.А.Князева, А.В.Ерошин, А.Е.Погонин, Ю.А.Жабанов

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Шереметевский пр-т, д. 7, Иваново, Россия, e-mail: petrowa.ulya2015@yandex.ru*

В данной работе проведены квантово-химические расчеты для исследования геометрического и электронного строения молекул порфиразинов и их комплексов с элементами IVA группы в степени окисления +4:  $XOPz$  ( $X=Si, Ge, Sn, Pb$ ),  $XY_2Pz$  ( $X=Si, Ge, Sn, Pb; Y=F, Cl, Br$ ). Оптимизация геометрии с последующим расчетом частот гармонических колебаний проводилась методом теории функционала плотности (DFT) в приближении PBE0 в сочетании с набором базисных функций def2-TZVP. Также проведены TDDFT расчеты в приближении CAM-B3LYP/def2-TZVP в целях моделирования электронных спектров поглощения рассмотренных комплексов.



Установлено, что порфиразиновый остов в  $XY_2Pz$  ( $X=Si, Ge, Sn; Y=F, Cl, Br$ ) является плоским, а сами структуры характеризуются точечной группой симметрии  $D_{4h}$ . В случае  $PbY_2Pz$ , данная  $D_{4h}$ -структура соответствует седловой точке на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), а минимуму на ППЭ соответствует строение  $C_{2v}$  симметрии, согласно которому оба атома галогена располагаются с одной стороны от плоскости макрогетероцикла в плоскости мезоатомов углерода и оси симметрии  $C_2$ . В рядах  $SiY_2Pz \rightarrow GeY_2Pz \rightarrow SnY_2Pz$  теоретические электронные спектры поглощения незначительно отличаются друг от друга. Спектры  $PbY_2Pz$  имеют большие отличия в связи с понижением симметрии и снятием вырождения у низших свободных орбиталей. В ряду фториды  $\rightarrow$  хлориды  $\rightarrow$  бромиды наблюдается батохромный сдвиг Q-полосы поглощения в смоделированных спектрах.

Для комплексов  $XOPz$  отмечено куполообразное искажение макрогетероцикла. В ряду  $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb$  наблюдается батохромный сдвиг Q-полосы поглощения.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 24-73-10107.*