

СПЕКТРЫ РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ  
И СТРУКТУРА Ni-КОМПЛЕКСОВ ОКТААЛКИЛПОРФИРИНОВ  
В ОСНОВНОМ И ФОТОВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ

С. Н. Терехов\*, **Н. В. Ивашин**

УДК 543.42;535.375.5

Институт физики НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь; e-mail: s.terekhov@ifanbel.bas-net.by

(Поступила 29 марта 2023)

Проведено квантово-химическое моделирование структуры и колебательных состояний 4-координированных Ni-комплексов октаалкилпорфиринов (Ni-ОАП) в основном и в ряде ( $d, d$ ), ( $\pi, d$ ) и ( $\pi, \pi$ ) возбужденных состояний. Рассчитанный спектр резонансного комбинационного рассеяния (РКР) Ni(II)-октаэтилпорфирина (Ni-ОЭП) в конфигурации  ${}^3(d_{z2}, d_{x2-y2})$  соотнесен с экспериментальным спектром, полученным с задержкой  $\sim 2$  пс после возбуждения, а также спектром, регистрируемым при импульсном наносекундном возбуждении в режиме насыщения. Расчетные данные свидетельствуют о наличии в растворе Ni-ОЭП большого количества конформеров, отличающихся величиной риффлена макроцикла, что приводит к уширению линий в спектрах РКР. Показано, что отсутствие в кинетике релаксации энергии электронного возбуждения Ni-ОАП спектральных признаков состояния  ${}^3(\pi, \pi^*)$  может быть связано с тем, что для них в данном состоянии отсутствует локальный минимум в отличие от соответствующих Cu-, Zn- и Pd-комплексов порфиринов с большим ионным радиусом металла. На примере ряда мономезометилпроизводных Ni(II)-этиопорфиринов рассмотрено влияние стерического напряжения на частоты структурно чувствительных колебаний  $\nu_{10}, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  в спектрах РКР в основном и возбужденном  ${}^3(d_{z2}, d_{x2-y2})$  состояниях. Показано, что переход в электронную конфигурацию  ${}^3(d_{z2}, d_{x2-y2})$  сопровождается существенным уменьшением деформации риффлена макроцикла.

**Ключевые слова:** порфирины, непланарные конформации, фотофизика, резонансное комбинационное рассеяние, теория функционала плотности.

*Quantum-chemical modeling of the structure and vibrational states of 4-coordinated Ni-complexes of octaalkylporphyrins (Ni-OAP) in the ground and in a series of ( $d, d$ ), ( $\pi, d$ ) and ( $\pi, \pi$ ) excited states has been carried out. The calculated resonance Raman spectrum (RRS) of Ni(II)-octaethylporphyrin (Ni-OEP) in  ${}^3(d_{z2}, d_{x2-y2})$  configuration is attributed to the experimental spectrum obtained at a delay of  $\sim 2$  ps after excitation, as well as the spectrum recorded during pulsed nanosecond excitation in the saturation regime. The calculated data indicate the presence in the Ni-OEP solution of a large number of conformers that differ in the amount of macrocycle corrugation, which leads to line broadening in the RRS spectra. It is shown that the absence of spectral signs of  ${}^3(\pi, \pi^*)$  state in the relaxation kinetics of the electronic excitation energy of Ni-OAP may be due to the fact that, in contrast to the corresponding Cu-, Zn-, and Pd-complexes of porphyrins with large ionic radius of the metal, for them in this state there is no local minimum. The effect of steric crowding for the mono-meso-methyl substituted Ni(II)-ethioporphyrins on the frequencies of structurally sensitive vibrations  $\nu_{10}, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  in the RRS spectra in the ground and excited  ${}^3(d_{z2}, d_{x2-y2})$  state is studied.*

**RESONANCE RAMAN SPECTRA AND THE STRUCTURE OF Ni-COMPLEXES OF OCTAALKYLPORPHYRINS IN THE GROUND AND PHOTOEXCITED STATES**

S. N. Терехов\*, **Н. В. Ивашин** (B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: s.terekhov@ifanbel.bas-net.by)

*It is shown that the transition to the electronic configuration  ${}^3(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$  is accompanied by a significant decrease in the macrocycle corrugation deformation.*

**Keywords:** *porphyrins, nonplanar conformers, photophysics, resonance Raman scattering, density functional theory.*

**Введение.** Металлопорфирины представляют большой интерес вследствие их важной роли во многих биологических процессах, таких как фотосинтез, окислительно-восстановительные реакции, транспорт кислорода [1]. Среди различных металлопорфиринов Ni(II)-комpleksы рассматриваются в качестве модельных соединений для экспериментального изучения спектральных характеристик, проведения теоретических расчетов, разработки систем с заданными фотофизическими свойствами благодаря их конформационной гибкости [2]. Структурные искажения могут возникать в молекулах порфиринов в случае, когда центральный атом имеет малый координационный радиус. В комплексах порфиринов с Ni(II) расстояние Ni–N достаточно короткое, поэтому для них возможно проявление неплоскостных искажений.

Для Ni-октаалкилпорфиринов (Ni-OAP) как в твердом состоянии, так и в растворе характерно наличие конформеров с неплоскостным искажением макроцикла [3—5]. Исследование фотофизических и спектроскопических проявлений конформаций представляет интерес в связи с обнаруженными для природных аналогов Ni-OAP неплоскостными деформациями. Например, структурные изменения наблюдались в фотосинтетическом реакционном центре [6], метилредуктазе [7], витамине B<sub>12</sub> [8], гемопротеинах [9, 10]. В нативных системах искажение молекулярной структуры тетрапирролов может быть вызвано такими факторами, как гидрирование пиррольных колец, аксиальное лигандирование, эффекты белкового окружения. В модельных условиях структурные искажения удобно изучать на примере так называемых стерически затрудненных порфиринов, у которых введение в молекулу объемных периферических заместителей приводит к различным типам и величине непланарности макроцикла. Особый интерес представляют небольшие искажения структуры, поскольку именно такие имеют место в нативных системах.

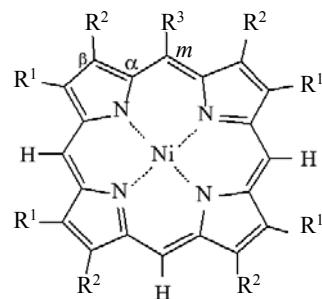
Релаксация ( $\pi, \pi^*$ ) возбужденных состояний металлопорфиринов с открытой оболочкой атома металла сопровождается изменением электронной конфигурации металла, что может быть использовано в катализитических целях. Фотовозбужденные Ni-комплексы порфиринов не люминесцируют, и для них не наблюдается поглощение из ( $\pi, \pi^*$ )-триплетного состояния [11, 12]. Фотофизические свойства таких молекул исследовались методами пикосекундной и фемтосекундной аборбционной спектроскопии с временным разрешением [12—14]. Проведен также ряд квантово-химических расчетов [15, 16]. Для этого использована спектроскопия резонансного комбинационного рассеяния (РКР) с временным разрешением [17, 18]. Установлено, что кинетика релаксации фотовозбуждения Ni-комплексов порфиринов биэкспоненциальна. Длинная кинетика с временем жизни  $\tau \sim 250$  пс может быть соотнесена с состоянием  ${}^1B_{1g}$  или  ${}^3B_{1g}$ , соответствующим электронной конфигурации ( $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ) [19]. Время жизни данного возбужденного состояния достаточно велико по сравнению с временем образования, что позволяет его заселить и исследовать методом РКР в режиме насыщения [20, 21]. Природа более короткой компоненты ( $\tau \sim 20$  пс) данной кинетики является предметом обсуждений.

Сильные неплоскостные искажения Ni-порфиринов приводят к существенному изменению их фотофизических характеристик. В частности, для Ni-комплексов додекафенилпорфирина и тетратертибутилпорфирина обнаружена значительная зависимость времени жизни ( $d, d$ )-состояния от полярности растворителя и температуры среды [22, 23], что не характерно для планарных комплексов. В [24] синтезированы и исследованы фотофизические свойства никелевых порфиринов, в которых *трет*-бутилбензольные заместители в *мезо*-положениях макроцикла связаны алкильными линкерами, что позволяет настраивать пути релаксации возбужденного состояния в зависимости от степени искажения. Динамика электронной релаксации Ni-комплекса тетрамезитилпорфирина исследована с использованием рентгеновской спектроскопии с временным разрешением [25]. Полученные данные позволили предположить образование возбужденной ( $\pi, d$ ) электронной конфигурации до образования состояния  ${}^3(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ .

Методом РКР исследованы Ni-комплексы *мезо*-монометилзамещенных октаалкилпорфиринов в твердой фазе [26] и обнаружено, что введение в *мезо*-положение молекул Ni-OAP одной метильной группы приводит к непланарной структуре макроцикла. Степень непланарности при этом постепенно изменяется в зависимости от типа заместителей, расположенных на соседних по отношению к *мезо*-метильной группе пиррольных кольцах.

В настоящей работе на примере *мезо*-монозамещенных никелевых комплексов октаалкилпорфиринов рассмотрено влияние небольших неплоскостных искажений макроцикла на их спектры РКР в растворе и структуру в основном и нижнем фотовозбужденном состояниях. С целью проверки предложенных интерпретаций кинетик релаксации возбужденных состояний Ni-комплексов порфиринов проведены расчеты их структуры и колебательных характеристик.

**Эксперимент.** Исследованы *мезо*-монозамещенные Ni-ОАП: 3,5,7,12,17-пентаметил-2,8,12,17-тетраэтилпорфирины Ni(II) (Ni-ЭП-CH<sub>3</sub>(M)), 2,5,8,12,18-пентаметил-3,7,13,17-тетраэтилпорфирины-Ni(II) (Ni-ЭП-CH<sub>3</sub>(Э)), 5-метил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирины-Ni(II) (Ni-ОЭП-CH<sub>3</sub>). В качестве объектов сравнения взяты комплексы Ni-октаэтилпорфина и Ni-этиопорфирина-II (Ni-ОЭП и Ni-ЭП(II)). Все соединения синтезированы с использованием стандартных методик.



Ni-ОЭП	R <sup>1</sup> :	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> :	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	R <sup>3</sup> :	H
Ni-ЭП(II)		CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>		H
Ni-ЭП-М(М)		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>
Ni-ЭП-М(Э)		CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>
Ni-ОЭП-CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>

Измерение спектров электронного поглощения проводилось на спектрометре Uvikon XL. Спектры РКР зарегистрированы на КР-спектрометре T64000 Jobin-Yvon с геометрией возбуждения 90°. Источником возбуждения служил лазер на красителе, накачка которого осуществлялась Nd:YAG-лазером с длительностью импульсов 10 нс и частотой повторения 10 Гц. Перед каждым измерением проводилась калибровка спектрометра по линиям толуола. Точность определения колебательных частот  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .

Расчеты структуры и колебательных состояний металлокомплексов октаалкилпорфиринов выполнены с помощью квантово-химического пакета программ Gaussian 09 (D.01) [27] в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP, базисного набора TZVP для атомов Ni и Cu, DGDZVP — для Pd, 6-31g(d) — для остальных. Для возбужденных состояний ( $\pi, d$ ), ( $d, d$ ) и ( $\pi, \pi^*$ ) расчеты проводились в не ограниченном по спину варианте (UHF). Исходная электронная конфигурация формировалась за счет предварительного изменения заселенности соответствующих орбиталей и небольших изменений геометрии молекулы. Такой подход позволяет оптимизировать молекулярную структуру как в триплетном, так и в синглетном состоянии.

На рис. 1 приведены спектры РКР Ni-ЭП и его *мезо*-метилзамещенных производных (Ni-*m*МЭП) в толуоле, измеренные при различной мощности возбуждающего излучения на  $\lambda_{\text{возб}} = 425 \text{ нм}$ . Спектры представляют собой несглаженные кривые, из которых вычтены линии растворителя. При низкоинтенсивном возбуждении спектры относятся к основному состоянию порфиринов. В целом спектры РКР Ni-ЭП и Ni-*m*МЭП в основном состоянии подобны исследованным ранее их спектрам в твердом состоянии. Поэтому сопоставление основных структурно-чувствительных линий  $\nu_4$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_{10}$  (нумерация частот согласно [28]) в спектрах растворов при переходе от Ni-ЭП к *мезо*-метилзамещенным комплексам Ni-ЭП-CH<sub>3</sub>(M), Ni-ЭП-CH<sub>3</sub>(Э) и Ni-ОЭП-CH<sub>3</sub> может быть проведено на основе данных, полученных для твердых образцов [26]. Результаты соотнесения частот колебаний суммированы в табл. 1. Анализ рис. 1 и табл. 1 свидетельствует о том, что для растворов Ni-порфиринов, как и в случае твердых образцов, характерно значительное снижение колебательных частот и появление дополнительных линий при введении метильной группы в *мезо*-положение молекулы. При этом имеет место постепенное снижение частот в ряду Ni-ЭП-CH<sub>3</sub>(M)  $\rightarrow$  Ni-ЭП-CH<sub>3</sub>(Э)  $\rightarrow$  Ni-ОЭП-CH<sub>3</sub>. Наблюдаемые эффекты можно связать с неплоскостными искажениями порфиринового макроцикла, вызванными стерическим взаимодействием находящейся в *мезо*-положении метильной группы с соседними заместителями на пиррольных кольцах [26].

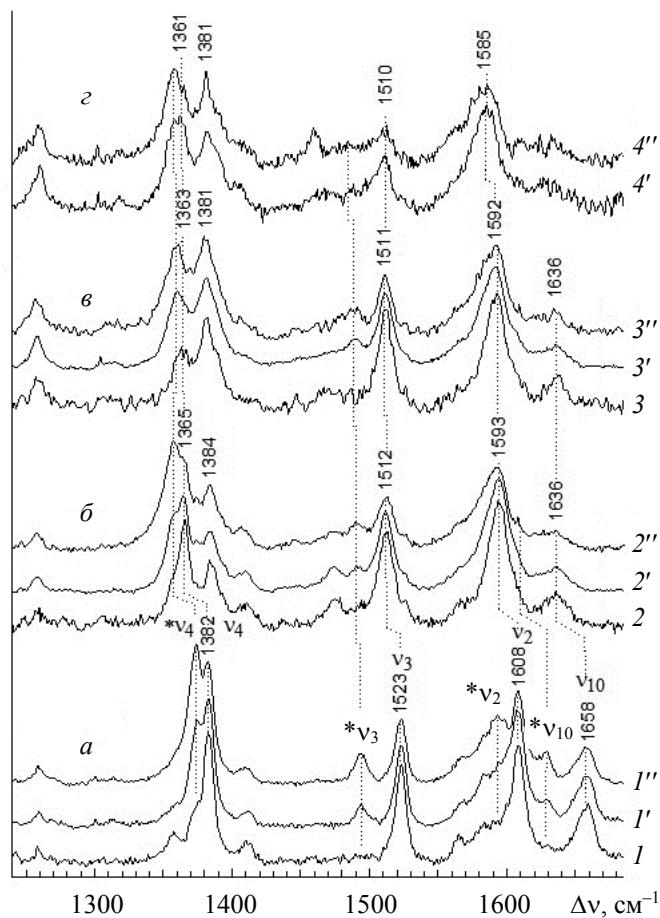
*I*, отн. ед.

Рис. 1. Спектры РКР растворов Ni-ЭП(II) (*a*), Ni-ЭП-CH<sub>3</sub>(M) (*δ*), Ni-ЭП-CH<sub>3</sub>(Э) (*ε*), Ni-ОЭП-CH<sub>3</sub> (*2*) в толуоле, полученные при низкой (*1—3*), промежуточной (*1'—4'*) и высокой (*I<sub>возб</sub> ~ 10<sup>8</sup> Вт/см<sup>2</sup>*) мощностях возбуждающего излучения (*I''—4''*);  $\lambda_{возб} = 425$  нм

**Т а б л и ц а 1.** Частоты ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>) структурно-чувствительных линий и их полуширины ( $\Delta\nu$ , см<sup>-1</sup>) в спектрах РКР растворов Ni-порфиринов в толуоле в основном и возбужденном ( $d_{z2}$ ,  $d_{x2-y2}$ ) состояниях, а также образцов в KBr

Соединение	$\nu_4$	$^*\nu_4$	$\nu_3$ ( $\Delta\nu_3$ )	$^*\nu_3$	$\nu_2$	$^*\nu_2$	$\nu_{10}$ ( $\Delta\nu_{10}$ )	$^*\nu_{10}$
Ni-ОЭП	1385 <sup>a</sup> 1383	1380	1522 1523	1496	?	HP	1657 1663	1629
Ni-ЭП(II)	1382 1382	1373	1523 (10) 1524 (6)	1494	1608 1607	1592	1658 (16) 1662 (7)	1628
Ni-ЭП-CH <sub>3</sub> (M)	1365 1361	1357	1512 (14) 1515 (12)	1489	1593 1595	1580	1636 (23) 1643 (16)	1619
Ni-ЭП-CH <sub>3</sub> (Э)	1363 1361	1357	1511 (13) 1511 (12)	1488	1592 1590	1581	1636 (17) 1637 (13)	1619
Ni-ОЭП-CH <sub>3</sub>	1361 1361	1354	1510 1505	1480	1585 1583	HP	HP 1627	HP

П р и м е ч а н и е. Частоты для образцов в KBr [11] выделены курсивом; HP — линии не разрешены.

<sup>a</sup> Значения частот для Ni-ОЭП взяты из [21].

Для спектров РКР Ni-мМЭП в растворе характерны особенности, главная из которых заключается в том, что спектры растворов Ni-ЭП-CH<sub>3</sub>(М), Ni-ЭП-CH<sub>3</sub>(Э), Ni-ОЭП-CH<sub>3</sub> меньше различаются, чем спектры соответствующих порфиринов в твердой фазе. Так, если максимальные смещения частот  $\nu_3$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_{10}$ , которые наблюдались для твердых образцов, при переходе от Ni-ЭП-CH<sub>3</sub>(М) к Ni-ОЭП-CH<sub>3</sub> составляют 10, 12 и 16 cm<sup>-1</sup>, то в случае растворов они заметно меньше (2, 8 и 9 cm<sup>-1</sup> соответственно). Как показано в [23], низкочастотные смещения структурно-чувствительных линий  $\nu_3$  и  $\nu_{10}$ , принадлежащих преимущественно колебаниям C<sub>a</sub>C<sub>m</sub>-связей, коррелируют с неплоскостным искажением порфиринового макроцикла. Исходя из этого приведенные выше данные позволяют предположить, что в твердой фазе по сравнению с раствором различие величин неплоскостного искажения макроцикла у Ni-мМЭП заметно больше. Сопоставление частот  $\nu_3$  и  $\nu_{10}$  Ni-ЭП-CH<sub>3</sub>(М) в растворе и твердой фазе (табл. 1) указывает на то, что в поликристаллическом состоянии по сравнению с раствором энергетически более выгодны конформеры с большей степенью искажения. Для Ni-ОЭП-CH<sub>3</sub> имеет место противоположная зависимость. В случае Ni-ЭП-CH<sub>3</sub>(Э) можно предположить близкую структуру в кристаллическом состоянии и растворе.

Еще одна особенность спектров растворов — уширение линий. Результаты оценки полуширины линий, соответствующих колебаниям  $\nu_3$  и  $\nu_{10}$ , приведены в табл. 1. При переходе от твердого образца к раствору увеличение ширины ряда линий наблюдается уже для Ni-ЭП. Аналогичный эффект уширения линий РКР в растворах описан для близкого к Ni-ЭП по структуре Ni-ОЭП [24].

Сравнение спектров Ni-ЭП и Ni-мМЭП показывает, что в последнем случае ширина линий еще больше увеличивается, причем в спектрах как твердых образцов, так и растворов. Например, если для Ni-ЭП при переходе от поликристаллического состояния к раствору полуширины линий  $\nu_3$  и  $\nu_{10}$  увеличиваются от 6 и 7 cm<sup>-1</sup> до 10 и 16 cm<sup>-1</sup>, то для Ni-ЭП-CH<sub>3</sub>(М) полуширины соответствующих линий изменяются от 12 и 16 cm<sup>-1</sup> до 14 и 23 cm<sup>-1</sup>. Приведенные данные позволяют предположить, что для Ni-мМЭП в растворе также характерно наличие большого количества конформационных структур, отличающихся неплоскостным искажением макроцикла.

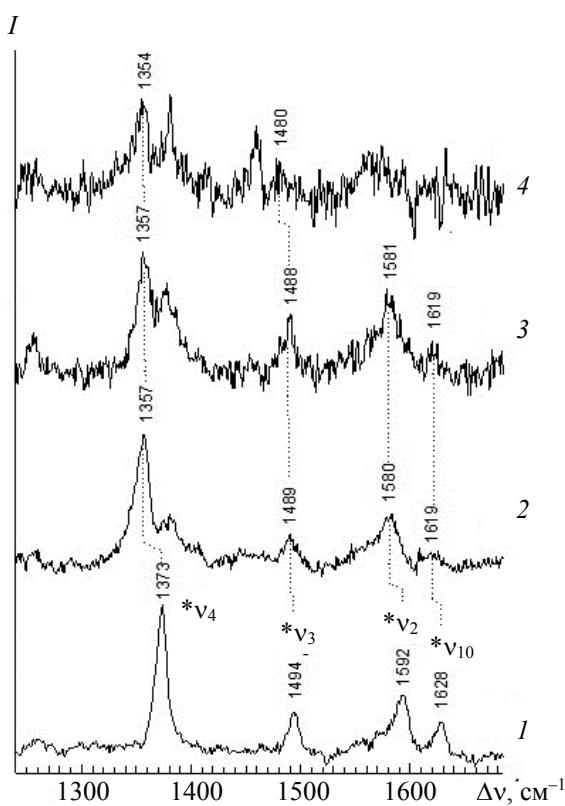


Рис. 2. Разностные спектры РКР Ni-ЭП(II) (1), Ni-ЭП-CH<sub>3</sub>(М) (2), Ni-ЭП-CH<sub>3</sub>(Э) (3), Ni-ОЭП-CH<sub>3</sub> (4) в толуоле, представляющие собой рассеяние из возбужденного ( $d_{z2}$ ,  $d_{x2-y2}$ )-состояния

Как видно из рис. 1, при увеличении плотности падающего на образец излучения постепенно снижается интенсивность линий РКР  $v_4$ ,  $v_3$ ,  $v_2$  и  $v_{10}$ , обусловленных рассеянием из основного электронного состояния. Одновременно возрастает интенсивность смещенных в низкочастотную область новых линий  $*v_4$ ,  $*v_3$ ,  $*v_2$  и  $*v_{10}$ . Такое поведение для ряда Ni-производных порфиринов при интенсивном возбуждении с длительностью импульсов  $\sim 10$  нс наблюдалось в [16, 17]. Дополнительные линии связаны с заселением возбужденного состояния, соответствующего электронной конфигурации  $(d_{z2}, d_{x2-y2})$ . Следует отметить, что даже при максимальных мощностях накачки в экспериментальных спектрах наблюдается значительный вклад линий из основного состояния. Для определения положения линий из возбужденного состояния применяется процедура вычитания: из спектров, зарегистрированных при максимальной плотности мощности возбуждения (рис. 1, кривые  $1''$ — $4''$ ), вычитались спектры, соответствующие основному состоянию (кривые  $1$ — $4$ ). Коэффициент для спектров  $1$ — $3$ ,  $4'$  при этом подбирался таким, чтобы в разностных спектрах полностью отсутствовала отдельно стоящая линия  $v_3$ , характеризующая рассеяние из основного состояния. Разностные спектры РКР, которые соответствуют рассеянию из возбужденного состояния, показаны на рис. 2. Относящиеся к ним колебательные частоты приведены в табл. 1.

**Молекулярное моделирование и обсуждение результатов.** С целью интерпретации полученных спектров РКР, а также данных по спектрам РКР с временным разрешением проведены расчеты структуры и колебаний Ni-ОЭП и его Ni-мезо-CH<sub>3</sub>-производного в основном и возбужденных состояниях. Рассмотрение оптимизированных структур Ni-ОЭП и Ni-ОЭП-CH<sub>3</sub> свидетельствует о том, что введение CH<sub>3</sub>-группы в мезо-положение приводит к вытяжению макроцикла по оси, соединяющей атом углерода C<sub>m</sub>(CH<sub>3</sub>) с атомом C<sub>m</sub> в противоположном мезо-положении. Кроме того, имеет место значительное неплоскостное искажение макроцикла по типу рифления. Так, если для исходного порфирина двугранный угол C<sub>5</sub>C<sub>10</sub>C<sub>15</sub>C<sub>20</sub>  $\alpha = 0^\circ$ , то для Ni-ОЭП-CH<sub>3</sub>  $\alpha = 26^\circ$ . Длины связей указывают на заметное снижение симметрии порфиринового остова (табл. 2).

**Т а б л и ц а 2. Структурные параметры Ni-ОЭП и Ni-ОЭП-(CH<sub>3</sub>) в основном (S<sub>0</sub>) и возбужденных <sup>1</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>) и <sup>3</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>) состояниях по данным расчетов методом DFT/B3LYP/6-31g(d)/TZVP**

Соединение	Состояние	NiN	C <sub>α</sub> C <sub>m</sub>	C <sub>β</sub> C <sub>β</sub>	C <sub>α</sub> C <sub>β</sub>	C <sub>α</sub> N	α
Ni-ОЭП	<i>S</i> <sub>0</sub>	1.980	1.382	1.369	1.450	1.376	0.0
	<sup>1</sup> (d <sub>z2</sub> , d <sub>x2-y2</sub> )	2.039	1.393	1.373	1.455	1.373	0.0
	<sup>3</sup> (d <sub>z2</sub> , d <sub>x2-y2</sub> )	2.034	1.393	1.374	1.454	1.373	0.0
	<sup>3</sup> (d <sub>xy</sub> , d <sub>x2-y2</sub> )	2.038	1.393	1.372	1.454	1.372	
Ni-ОЭП-CH <sub>3</sub>	<i>S</i> <sub>0</sub>	1.947	1.383	1.370	1.442	1.373	26
		1.954	1.386	1.373	1.451	1.374	
			1.388		1.464	1.380	
			1.405				
Ni-ОЭП-CH <sub>3</sub>	<sup>3</sup> (d <sub>z2</sub> , d <sub>x2-y2</sub> )	2.037	1.389	1.372	1.445	1.371	9.1
		2.041	1.392	1.374	1.455	1.378	
			1.395		1.469		
			1.414				

Проведенные расчеты электронных переходов Ni-ОЭП методом TDDFT свидетельствуют о возможности образования после  $\pi\pi$ -возбуждения в области полосы Соре не только состояния, соответствующего электронной конфигурации <sup>1</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>), но и других с участием орбитали  $d_{x2-y2}$  атома Ni: <sup>1</sup>( $\pi(a_{2u})$ , d<sub>x2-y2</sub>), <sup>1</sup>( $\pi(a_{1u})$ , d<sub>x2-y2</sub>), <sup>1</sup>(d<sub>xy</sub>, d<sub>x2-y2</sub>) и <sup>1</sup>(d<sub>π</sub>, d<sub>x2-y2</sub>). Полученные энергии после оптимизации геометрии Ni-ОЭП в этих возбужденных состояниях более чем на 0.95 эВ выше, чем в случае <sup>1</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>). Расчет колебаний в этих возбужденных состояниях показывает, что только состояния, соответствующие конфигурациям (d<sub>xy</sub>, d<sub>x2-y2</sub>) и (d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>), являются устойчивыми.

Геометрические параметры Ni-ОЭП в возбужденных состояниях <sup>3</sup>(d<sub>xy</sub>, d<sub>x2-y2</sub>) и <sup>3</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>) приведены в табл. 2. Практически такие же значения получены для этих конформаций в синглетном состоянии. Как видно, структуры Ni-ОЭП в возбужденных состояниях <sup>3</sup>(d<sub>xy</sub>, d<sub>x2-y2</sub>) и <sup>3</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>) практически одинаковы. Это связано с особенностями пространственного расположения орбиталей d<sub>xy</sub> и d<sub>z2</sub>, которое не оказывает заметного влияния на размеры внутренней порфириновой полости. Наиболь-

шие изменения при образовании данных возбужденных состояний претерпевают длины связей Ni–N, для которых орбиталь  $d_{x2-y2}$  является разрыхляющей. Подобные структурные изменения в состоянии  ${}^3(d_{z2}, d_{x2-y2})$  имеют место для Ni-ОЭП-СН<sub>3</sub> (табл. 2). Увеличение размеров макроцикла в данном состоянии частично снимает стерическое напряжение в месте расположения метильной группы, что способствует уменьшению деформации макроцикла по координате рифления: двугранный угол  $\alpha$  уменьшается на  $\sim 17^\circ$ , при этом деформация вытяжения немного увеличивается.

Представляется важным рассмотреть положение  $T_1$ -состояния для Ni-ОЭП. До сих пор оно не обнаружено ни в спектрах поглощения  $T_1 \rightarrow T_n$ , ни в спектрах излучения  $T_1 \rightarrow S_0$ . По данным проведенных расчетов, для состояния  $T_1$  наиболее энергетически выгодна электронная конформация  ${}^3(a_{1u} e_{gx})$  с симметрией порфиринового макроцикла  $C_{2v}$ . Такое триплетное состояние расположено на 1.46 эВ выше состояния  ${}^3(d_{z2}, d_{x2-y2})$ . Расчет структуры и колебаний Ni-ОЭП в данном состоянии обнаруживает наличие мнимых частот  $C_\alpha C_m$ -колебаний, что свидетельствует об отсутствии у него локального минимума. Аналогичный результат получен для триплетных состояний Ni-порфина независимо от того, какая заполненная орбиталь ( $a_{1u}$  или  $a_{2u}$ ) вовлечена в электронный переход и какова симметрия макроцикла ( $D_{2h}$ ,  $C_{2v}$ ). Вместе с тем для Zn( $d^{10}$ )-, Cu( $d^9$ )- и Pd( $d^8$ )-комплексов порфина, атомы которых имеют больший ионный радиус и, соответственно, больший размер сопряженной системы связей по сравнению с Ni( $d^8$ ), аналогичные расчеты позволяют найти устойчивое  $T_1$ -состояние.

В то время как поглощение  $T_1 \rightarrow T_n$  не обнаруживается для 4-координированного Ni-ОЭП, оно регистрируется для комплекса Ni-ОЭП с двумя молекулами пиридина в высокоспиновом состоянии  ${}^3(d_{z2}, d_{x2-y2})$  [29]. С учетом этого проведены расчеты геометрии и колебаний в  $T_1$ -состоинии для искусственной модели Ni-ОЭП, у которой длины Ni–N-связей фиксированы и соответствуют значениям для Cu-ОЭП. В этом случае отрицательные частоты  $C_\alpha C_m$ -колебаний отсутствуют. Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что изменение структуры порфиринового макроцикла в  $T_1$ -состоинии и его стабилизация возможны лишь при определенных размерах внутреннего порфиринового окна и в случае 4-координированного Ni-ОЭП заселения  $T_1$ -состоиния в процессе электронной релаксации не происходит.

В табл. 3 приведены результаты расчета колебаний для Ni-ОЭП и Ni-ОЭП-СН<sub>3</sub> в основном состоянии. Видно хорошее соответствие с экспериментальными данными. Несмотря на снижение симметрии макроцикла при введении СН<sub>3</sub>-группы в мезо-положение для частот  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_{10}$  Ni-ОЭП, можно найти соответствующий аналог для Ni-ОЭП-СН<sub>3</sub>. Для частоты  $\nu_4$  расчетные данные предсказывают не одно, а два колебания с максимумами 1382 и 1366 см<sup>-1</sup>, с которыми можно соотнести линии РКР 1381 и 1361 см<sup>-1</sup>. В более высокочастотное колебание вовлечены  $C_\alpha N$ - и  $C_\alpha C_\beta$ -связи двух дальних по отношению к СН<sub>3</sub>-группе пиррольных колец. Колебаниям  $C_\alpha N$ - и  $C_\alpha C_\beta$ -связей двух других

**Т а б л и ц а 3. Рассчитанные частоты колебаний  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_{10}$  Ni-ОЭП и Ni-ОЭП-(СН<sub>3</sub>) в основном ( $S_0$ ) и возбужденном  ${}^3(d_{z2}, d_{x2-y2})$  состояниях в сравнении с соответствующими частотами линий в спектрах РКР в толуоле**

Соединение	$\nu_4$	$\Delta\nu$	$\nu_3$	$\Delta\nu$	$\nu_2$	$\Delta\nu$	$\nu_{10}$	$\Delta\nu$
Ni-ОЭП $S_0$	1385		1522		1608		1657	–
	1371		1512		1596		1653	
Ni-ОЭП ${}^3(d_{z2}, d_{x2-y2})$	1380	–5	1496	–26	1592	–16	1629	–28
	1363	–8	1481	–31	1580	–16	1619	–34
Ni-ОЭП ${}^3(d_{xy}, d_{x2-y2})$	1360	–11	1481	–31	1581	–15	1620	–33
Ni-ОЭП-СН <sub>3</sub> $S_0$	1381		1510		1585		1636	
	1361		1501		1580		1629	
	1382							
	1366							
Ni-ОЭП-СН <sub>3</sub> ${}^3(d_{z2}, d_{x2-y2})$	1381	0	1480	–30	1581	–4	1619	–19
	1354	–7	1525	–29	1628	–8	1672	–14
	1382	0						
	1361	–6						

П р и м е ч а н и е. Соответствующие частоты линий выделены курсивом.

пиррольных колец соответствует линия 1361  $\text{см}^{-1}$ . Наблюдаемое в спектре РКР снижение частот Ni-ОЭП-CH<sub>3</sub> по сравнению с Ni-ОЭП отражает разупрочнение большинства связей (табл. 2) вследствие дестабилизации сопряженной системы связей за счет искажения макроцикла. Рассчитанные частоты колебаний Ni-ОЭП и Ni-ОЭП-CH<sub>3</sub> в электронной конфигурации <sup>3</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>) хорошо соответствуют экспериментальным (табл. 3). В соответствии с рассмотренными выше структурными данными рассчитанные частоты ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub>, ν<sub>4</sub> и ν<sub>10</sub> в электронных конфигурациях Ni-ОЭП <sup>3</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>) и <sup>3</sup>(d<sub>xy</sub>, d<sub>x2-y2</sub>) практически идентичны. Поскольку последнее состояние на ~0.95 эВ расположено выше, дополнительные линии в спектре РКР Ni-ОЭП и Ni-ОЭП-CH<sub>3</sub>, регистрируемые при импульсном наносекундном возбуждении в режиме насыщения, следует отнести к рассеянию из состояния <sup>3</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>) в соответствии со сделанными ранее предположениями.

При рассмотрении спектров РКР Ni-комплексов порфиринов обращалось внимание на большую полуширину линии ν<sub>10</sub> в растворе и ее уменьшение в случае рассеяния из состояния <sup>3</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>) [13]. Этот эффект проявляется и в полученных спектрах. Так, полуширина линии ν<sub>10</sub> в спектре РКР Ni-ЭП в основном состоянии ~30  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1, a, кривая 1), а в спектре из состояния <sup>3</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>) ~15  $\text{см}^{-1}$ . Предполагаем, что это может быть следствием наличия в растворе нескольких конформационных форм, различающихся степенью неплоскостного искажения макроцикла. Для его проверки проведен поиск возможных конформационных форм Ni-ОЭП, различающихся степенью рифления макроцикла. В качестве ее меры выбран двугранный угол  $\alpha$ . Геометрия этих молекул оптимизирована при условии “замораживания” значения данной координаты. В результате получен ряд структур, расчет колебаний для которых не обнаружил мнимых частот. Наиболее энергетически выгодной является конформация с  $\alpha = 0$ . Для конформера, отличающегося по энергии на  $kT$  (~200  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\alpha \approx 20^\circ$ , частоты ν<sub>10</sub>, ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub> снижаются на 14, 6 и 7  $\text{см}^{-1}$  соответственно, а частота ν<sub>4</sub> сохраняет значение. Большое смещение колебания ν<sub>10</sub> коррелирует с преимущественным вкладом в его форму координат C<sub>α</sub>C<sub>m</sub>-связей, а также с тем, что именно эти связи больше всего разрушаются при нарушении плоскостности макроцикла. Вследствие меньшей чувствительности частот ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub> и ν<sub>4</sub> к деформации рифления макроцикла линии, соответствующие им в спектре РКР, имеют меньшую полуширину. Переход в возбужденное состояние <sup>3</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>) Ni-ОЭП приводит к появлению устойчивых конформаций сенным типом неплоскостного искажения. Для конформера, отличающегося по энергии на  $kT$  (~200  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\alpha \approx 8^\circ$ , частота ν<sub>10</sub> снижается на 2  $\text{см}^{-1}$ , ν<sub>2</sub> на 1  $\text{см}^{-1}$ , частоты ν<sub>3</sub> и ν<sub>4</sub> сохраняют значение. Приведенные расчетные данные свидетельствуют о наличии в растворе Ni-ОЭП не двух, а большего количества конформеров, различающихся рифлением макроцикла, что позволяет объяснить уширение линий в спектрах РКР в основном состоянии. С помощью экспериментов по газофазной электронографии и масс-спектрометрии показано, что для близкого по структуре Ni-ОАП—Ni-октаметилпорфирина эффекты рифления макроцикла имеют место и для свободных молекул, т. е. в газовой фазе [30].

Полученные данные о конформационной лабильности Ni-ОЭП в основном и возбужденном <sup>3</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>)-состояниях указывают на то, что после перехода в последнее набор конформеров, характерный для основного состояния, претерпевает изменения в процессе установления термодинамического равновесия. Это должно сопровождаться уменьшением полуширины прежде всего линии ν<sub>10</sub> в спектре РКР и ее смещением в высокочастотную область. В связи с этим можно предположить, что поведение линии ν<sub>10</sub> отражает динамику установления нового равновесного состояния конформеров в электронной конфигурации <sup>3</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>).

**Заключение.** С использованием DFT-методов проведены расчеты структуры и колебательных состояний 4-координированного Ni-ОЭП в основном и ряде возбужденных состояний (d, d)- и ( $\pi$ , d)-типа. Показано, что только состояния, соответствующие электронным конфигурациям (d<sub>xy</sub>, d<sub>x2-y2</sub>) и <sup>3</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>), являются устойчивыми. Рассчитанные частоты колебаний подтверждают отнесение спектров резонансного комбинационного рассеяния Ni-комплексов октаалкилпорфиринов, регистрируемых при импульсном наносекундном фотовозбуждении в режиме насыщения, к рассеянию из состояния <sup>3</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>). Установлено, что отсутствие в кинетике релаксации энергии электронного возбуждения 4-координированных Ni-порфиринов спектральных признаков состояния <sup>3</sup>( $\pi$ ,  $\pi^*$ ) обусловлено тем, что для них в отличие от соответствующих Cu-, Zn-, и Pd-комплексов с большим ионным радиусом в данном состоянии отсутствует локальный минимум. Проведенный конформационный анализ Ni-октаэтилпорфина в основном и <sup>3</sup>(d<sub>z2</sub>, d<sub>x2-y2</sub>)-состояниях позволил объяснить уменьшение полуширины линий в спектре резонансного комбинационного рассеяния из указанного выше возбужденного состояния. На примере ряда 4-координированных Ni(II)-этиопорфиринов и их мезо-моно-

метилпроизводных рассмотрено влияние стерического напряжения в одном из мезо-положений на структуру и частоты колебаний  $\nu_{10}$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  в спектрах резонансного комбинационного рассеяния в основном и возбужденном  $^3(d_{z2}, d_{x2-y2})$ -состояниях. Показано, что переход в электронную конфигурацию  $^3(d_{z2}, d_{x2-y2})$  сопровождается существенным уменьшением деформации рифления макроцикла.

Работа выполнена в рамках ГПНИ “Фотоника и электроника для инноваций” (задание 1.8), а также при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф22УЗБ-012).

- [1] **K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard.** The Porphyrin Handbook, Academic Press, San Diego (2000)
- [2] **T. G. Spiro, X.-Y. Li.** In: Biological Applications of Raman Spectroscopy, Ed. T. G. Spiro, **III**, ch. I, Wiley-Interscience, New York (1988)
- [3] **R. G. Alden, B. A. Crawford, R. Doolen, M. R. Ondrias, J. A. Shelnutt.** J. Am. Chem. Soc., **111**, N 6 (1989) 2070—2072
- [4] **R. S. Czernuszewicz, X.-Y. Li, T. G. Spiro.** J. Am. Chem. Soc., **111** (1989) 7024—7031
- [5] **W. Jentzen, E. Unger, G. Karvounis, J.A. Shelnutt, W. Dreybrodt, R. Schweitzer-Stenner.** J. Phys. Chem., **100** (1996) 14184—14191
- [6] **J. Deisenhofer, H. Michel.** Science, **245** (1989) 1463—1473
- [7] **L. R. Furenlid, M. W. Renner, K. M. Smith, J. Fajer.** J. Am. Chem. Soc., **112** (1990) 1634—1635
- [8] **M. K. Geno, J. Halpern.** J. Am. Chem. Soc., **109** (1987) 1238—1240
- [9] **R. C. Ladner, E. J. Heidner, M. F. Perutz.** J. Mol. Biol., **114** (1977) 385—414
- [10] **W. Jentzen, M. C. Simpson, J. D. Hobbs, X. Song, T. Ema, N. Y. Nelson, C. J. Medforth, K. M. Smith, M. Veyrat, M. Mazzanti.** J. Am. Chem. Soc., **117** (1995) 11085—11097
- [11] **D. Eastwoodand, M. Gouterman.** J. Mol. Spectr., **35** (1970) 359—375
- [12] **V. S. Chirvonyi, B. M. Dzhagarov, Y. V. Timinskii, G. P. Gurinovich.** Chem. Phys. Lett., **70** (1980) 79—83
- [13] **D. Kim, C. Kirmaier, D. Holten.** Chem. Phys., **75** (1983) 305—322
- [14] **J. Rodriguez, D. Holten.** J. Chem. Phys., **91** (1989) 3525—3531
- [15] **L. K. Stoll, M. Z. Zgierski, P. M. Kozlowski.** J. Phys. Chem. A, **106** (2002) 170—175
- [16] **P. M. Kozlowski, J. R. Bingham, A. A. Jarzecki.** J. Phys. Chem., **112A** (2008) 12781—12788
- [17] **S. G. Kruglik, Y. Mizutani, T. Kitagawa.** Chem. Phys. Lett., **266** (1997) 283—289
- [18] **Y. Mizutani, Y. Uesugi, T. Kitagawa.** J. Chem. Phys., **111** (1999) 8950—8962
- [19] **R. L. Ake, M. Gouterman.** Theor. Chem. Acta, **17** (1970) 408—416
- [20] **E. W. Findsen, J. A. Shelnutt, M. R. Ondrias.** J. Phys. Chem., **92** (1988) 307—314
- [21] **P. A. Apanasevich, V. V. Kvach, V. A. Orlovich.** J. Raman Spectrosc., **20** (1989) 125—133
- [22] **C. M. Drain, C. K. C. J. Medforth, D. J. Nurco, K. M. Smith, D. Holten.** J. Phys. Chem., **100** (1996) 11984—11993
- [23] **J. A. Shelnutt, X.-Z. Song, J.-G. Ma, S.-L. Jia, W. Jentzen, M. O. Senge, C. J. Medforth.** Chem. Soc. Rev., **27** (1998) 31—41
- [24] **M. L. Shelby, P. J. Lestrange, N. E. Jackson.** J. Am. Chem. Soc., **138**, N 28 (2016) 8752—8764
- [25] **B. Pattengale, Q. Liu, W. Hu, S. Yang, P. He, Sir. Tender, Y. Wang, X. Zhang, Z. Zhou, J. Zhang, J. Huang.** J. Phys. Chem. C, **123** (2019) 17994—18000
- [26] **S. N. Terekhov, A. M. Shulga.** J. Mol. Struct., **484** (1999) 63—73
- [27] Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009)
- [28] **M. Abe, T. Kitagawa, Y. Kyogoku.** J. Chem. Phys., **69** (1978) 4526—4534
- [29] **J. Rodriguez, D. Holten.** J. Chem. Phys., **92** (1990) 5944—5950
- [30] **A. E. Pogonin, A. A. Otyotov, Y. Minenkov, A. S. Semeikin, Y. A. Zhabanov, S. A. Shlykov, G. V. Girichev.** Int. J. Mol. Sci., **23** (2022) 320—337