

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ СВОБОДНОГО ОСНОВАНИЯ ФТАЛОЦИАНИНА, ЕГО ДЕЙТЕРОПРОИЗВОДНЫХ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯЛ. Л. Гладков^{1*}, Н. А. Соколов², К. Н. Соловьев³

УДК 539.19;543.42

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-2-153-161>¹ Белорусская государственная академия связи, Минск, Беларусь; e-mail: llglad@tut.by² Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь³ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

(Поступила 18 января 2022)

Экспериментально и теоретически исследованы ИК-спектры свободного основания фталоцианина и трех его дейтеропроизводных. С использованием расчетов нормальных колебаний методом теории функционала плотности проведена детальная интерпретация спектров и их изменений при изотопозамещении. Выявлены колебания, частоты которых чувствительны к изотопозамещению различных положений молекулы. Отмечена высокая делокализация плоских деформационных колебаний NH-связей, причем наибольшее изменение частот колебаний не превышает 85 см^{-1} .

Ключевые слова: свободное основание фталоцианина, инфракрасный спектр, расчет нормальных колебаний, теория функционала плотности.

The IR spectra of the free base of phthalocyanine and three of its deuterium derivatives have been studied experimentally and theoretically. Calculations of normal vibrations by the density functional theory method made it possible to carry out a detailed interpretation of the spectra and their changes upon isotope substitution. Vibrations, frequencies of which are sensitive to the isotopic substitution of various positions of the molecule, have been established. A high delocalization of plane bending vibrations of NH bonds has been noted with the greatest change in vibration frequencies not exceeding 85 cm^{-1} .

Keywords: free base of phthalocyanine, IR spectrum, normal coordinate analysis, density functional theory.

Введение. Широкое применение фталоцианинов (Фц) в химической промышленности, оптоэлектронике, медицине, перспективы их использования в наноустройствах обуславливают постоянный интерес к изучению их физико-химических свойств, в том числе установлению связи между строением систем, включающих в себя молекулы данного класса, и их молекулярными спектрами. Особое внимание уделяется изучению колебательных спектров в силу доступности экспериментальных методов и наличия теоретических способов расчета частот колебаний с достаточно высокой точностью. При этом наиболее обоснованную интерпретацию спектров можно получить при исследовании спектров изотопозамещенных молекул.

Ввиду сложного строения свободного основания Фц экспериментальные исследования колебательных спектров позволяют провести отнесение только некоторых полос, принадлежащих характеристичным колебаниям. В работах [1, 2] на основании сравнения ИК-спектров Фц и Фц- d_2 с атомами дейтерия по центру молекулы предложено отнесение колебаний NH-связей. Однако надежно выполнить отнесение удалось только для валентного NH-колебания, сопоставив его с полосой 3273 см^{-1} . Поскольку ряд ИК-полос смещался при изотопозамещении, предложенное в [1, 2] отнесение деформационных колебаний иминных водородов не выглядит убедительным.

INFRARED SPECTRA OF THE FREE BASE OF PHTHALOCYANINE AND ITS DEUTERATED DERIVATIVES AND THEIR INTERPRETATION

L. L. Gladkov^{1*}, N. A. Sokolov², K. N. Solovyov³ (¹ Belarusian State Academy of Communications, Minsk, Belarus; e-mail: llglad@tut.by; ² Belarusian State University, Minsk, Belarus; ³ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus)

Расчеты нормальных колебаний Фц и Фц- d_2 методом теории функционала плотности [3, 4] также проведены преимущественно в рамках анализа колебаний с участием NH-связей, причем форма остальных колебаний не представлена. Предложенное в [3, 4] отнесение колебаний указанной формы также частично расходится. Как показано в [4], изотопозамещение проходит не полностью и наблюдаемые спектры представляют собой суперпозицию спектров Фц- d_2 , Фц и Фц- d_1 , у которого с атомами азота связаны один дейтрон и один протон.

В настоящей работе для детальной интерпретации ИК-спектра Фц получены и рассчитаны спектры Фц, Фц- d_2 , Фц- d_{16} с дейтериями на бензольных кольцах и полностью продейтерированного Фц- d_{18} .

Материалы и методы. Синтез Фц- d_{16} проведен через натриевый комплекс из фталонитрила- d_4 . Последний изготовлен в пять стадий из *o*-ксилола- d_4 , полученного дейтерированием *o*-ксилола в D_2SO_4 - D_2O при 20 °С по модифицированной методике [5]. Синтезирован Na_2 Фц- d_{16} взаимодействием фталонитрила- d_4 с амилатом натрия (раствором металлического натрия в *n*-амиловом спирте) при 138—140 °С. Обработка Na_2 Фц- d_{16} водной H_2SO_4 (разведением 1:2 по объему) при 0 °С в течение 2 ч при перемешивании давала Фц- d_{16} . Для очистки продукт переосаждали из концентрированной H_2SO_4 при 0 °С. ИК-спектры указанных соединений зарегистрированы в области 400—3500 cm^{-1} на приборе Perkin-Elmer-180. Исследуемые вещества запрессовывались в таблетки из KBr. Ошибка определения частоты колебания $\leq 2 cm^{-1}$.

Расчеты выполнены квантово-механическим методом функционала плотности. С помощью обменно-корреляционного функционала PBE в базе TZVP с использованием компьютерной программы “Природа” [6, 7] оптимизировалась геометрия молекулы. Вычислительный процесс останавливался, когда компоненты градиента энергии не превышали 10^{-7} . Затем рассчитывались матрица силовых постоянных, частоты, форма и активность нормальных колебаний в ИК-спектрах. Масштабирование силового поля не проводилось. Все частоты оказались действительными, что свидетельствует о достижении стационарной точки.

Результаты и их обсуждение. Оптимизированная структура Фц является плоской. Рассчитанные геометрические параметры приведены на рис. 1. Наличие двух иминных водородов приводит к понижению симметрии молекулы Фц, которая принадлежит к точечной группе симметрии D_{2h} , по сравнению с металлокомплексами Фц (D_{4h}). При этом возникают небольшие различия в соответствующих длинах связей и углах пиррольных и пирролениновых групп. Как и у свободных оснований порфина и октаэтилпорфина [8, 9], у Фц связи $C'_aC'_b$ короче $C''_aC''_b$, тогда как связи $C'_bC'_b$ длиннее

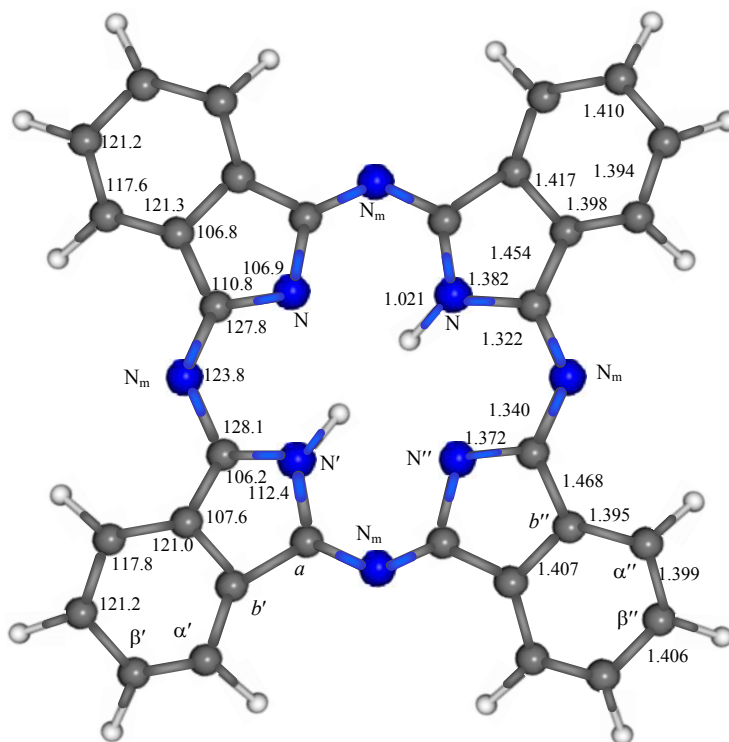


Рис. 1. Обозначения атомов, вычисленные длины связей (Å) и углы между связями молекулы Фц

$C'_b C''_b$. При этом для связей $C'_b C'_b$ и $C''_b C''_b$ разница значительно меньше по сравнению с аналогичными связями молекул порфиринов, так как они входят и в бензольные кольца. Имеется небольшая разница в связях бензольных колец (до 0.005 Å). Вычисленные длины связей и углы согласуются как с экспериментальными данными по дифракции нейтронов [10], так и с результатами расчетов [3, 4].

В работе [11] с помощью программы “Природа” проведена оптимизация геометрии Zn-Фц. Рассчитанные длины связи этого металлокомплекса имеют промежуточные значения между длинами соответствующих связей фрагментов с иминными водородами и без них. Так у ZnФц длина связи $C_a N$ равна 1.378 Å, тогда как у Фц 1.372 ($C''_a N''$) и 1.382 Å ($C'_a N'$).

В ИК-спектрах Фц могут быть активны как плоские нормальные колебания (28 типа симметрии B_{2u} и 28 типа симметрии B_{3u}), так и неплоские (15 типа симметрии B_{1u}). В области 2900—3400 cm^{-1} , где проявляются валентные колебания связей СН и NH, зарегистрированы только две полосы — 3280 cm^{-1} и менее интенсивная 3072 cm^{-1} . Первая ранее была отнесена к валентному NH-колебанию [1, 2]. Зарегистрированная нами его частота отличается от 3273 cm^{-1} [1, 2] и 3310 cm^{-1} [4]. Это связано с тем, что ряд частот Фц зависит от кристаллической формы исследуемого образца. Наибольшие отличия отмечены для ИК-спектров Фц, полученных в матрицах инертных газов, на которые в меньшей степени влияют межмолекулярные взаимодействия [4]. При дейтерировании центра молекулы соответствующее ND-колебание проявляется в спектре Фц- d_2 с частотой 2460 cm^{-1} (2456 cm^{-1} [1], 2458 cm^{-1} [2], 2481 cm^{-1} [4]). Следует отметить, что кроме полосы 2460 cm^{-1} у Фц- d_2 появляется полоса 3289 cm^{-1} , которая, как и в [4], отнесена к NH-колебанию Фц- d_1 , имеющего один протон и один дейтрон у атомов азота. Как упоминалось выше, изотопозамещение центра молекулы Фц проходит не полностью [4]. Опыт работы с дейтерированными по центру тетрапирролами показывает, что в таблетках с КВг всегда присутствует доля частично продейтерированных соединений. Исключить обратный процесс замещения иминных дейтронов на протоны позволяет процедура получения образцов для исследования тонкоструктурных спектров флуоресценции Фц- d_2 [12]. Повышение частоты Фц с 3280 до 3289 cm^{-1} у более массивного Фц- d_2 отмечалось у порфиринов [13].

В ИК-спектрах могут быть активны восемь нечетных валентных колебаний СН-связей, любое из которых можно сопоставить с полосой 3072 cm^{-1} . У Фц- d_{16} появляются полосы 2262 и 2278 cm^{-1} , которые относим к валентным колебаниям CD-связей. Остальные фундаментальные частоты проявляются в области до 1650 cm^{-1} . На рис. 2 приведены экспериментальные и рассчитанные спектры Фц и трех его дейтеропроизводных в области 400—1650 cm^{-1} . Для всех полос теоретического спектра выбирался гауссов контур с полушириной 10 cm^{-1} . Результаты отнесения даны в табл. 1 для плоских и в табл. 2 для неплоских колебаний, в которых приведены все вычисленные частоты B_{1u} , B_{2u} и B_{3u} типов симметрии, за исключением частот валентных СН-колебаний. В случаях, когда трудно дать однозначное отнесение, экспериментальные частоты сопоставлялись с двумя рассчитанными значениями. Там же указана форма колебаний в виде связей и углов с наибольшими изменениями в процессе колебаний. При сопоставлении экспериментальных и рассчитанных колебательных частот учитывались результаты вычисления интенсивностей ИК-полос и интерпретации ИК-спектра ZnФц [11, 14]. Для более полной картины привлечены экспериментальные частоты Фц до 400 cm^{-1} [15], а также 1035 cm^{-1} [16], отсутствующие в нашем спектре Фц.

Понижение симметрии при переходе от ZnФц к Фц приводит к расщеплению дважды вырожденных колебательных состояний, что удваивает число плоских нечетных колебаний, увеличивает количество неплоских колебаний, которые могут быть активны в ИК-спектрах. Это усложняет задачу интерпретации экспериментальных спектров. Из табл. 1 видно, что для деформационных колебаний с частотами до 800 cm^{-1} такое расщепление не превышает 10 cm^{-1} , а для валентных скелетных колебаний 30 cm^{-1} . Исключением являются четыре пары частот, разница между которыми значительно больше. Для первой пары рассчитанные значения 820 cm^{-1} (колебание B_{2u} -типа симметрии) и 876 cm^{-1} (B_{3u}), для второй 1035 (B_{2u}) и 1081 cm^{-1} (B_{3u}), для третьей 1064 (B_{3u}) и 1109 cm^{-1} (B_{2u}). Частоты, составляющие четвертую пару, различаются еще больше — 1454 cm^{-1} (B_{3u}) и 1532 cm^{-1} (B_{2u}). У порфина разница в частотах колебаний сходной формы в пределах 30 cm^{-1} и только для одной пары частот, относящихся к связям $C_b C_b$, заметно больше (51 cm^{-1}) [13] и объяснялась разницей в силовых постоянных этих связей у пиррольных и пирролениновых колец. Это обуславливает большое расщепление частот третьей пары частот Фц, относящихся к колебаниям связей $C_a C_b$ и $C_b C_b$ (см. длины связей на рис. 1). Особенностью остальных пар является чувствительность одной из частот (820, 1035 и 1532 cm^{-1}) к дейтерированию центра молекулы вследствие участия в них иминных водородов, отсюда, возможно, большая разница в частотах пары.

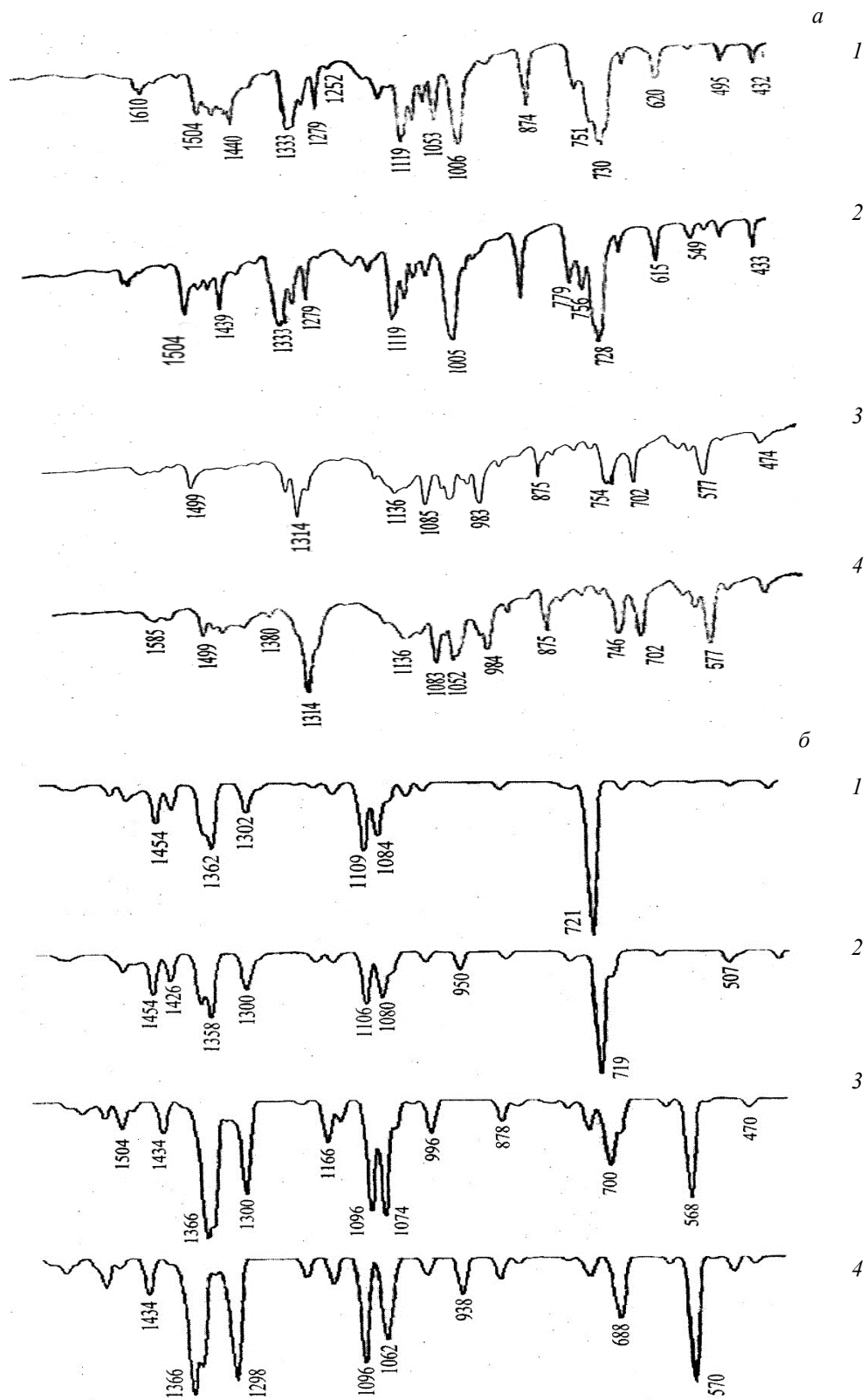


Рис. 2. Экспериментальные (а) и вычисленные (б) ИК-спектры Фц (1), Фц- d_2 (2), Фц- d_{16} (3) и Фц- d_{18} (4); частоты максимумов полос могут отличаться от частот, приведенных в табл. 1 и 2, из-за перекрытия полос, принадлежащих разным колебаниям

Т а б л и ц а 1. Отнесение колебательных частот (в см⁻¹) плоских нечетных колебаний Фц и его дейтеропроизводных в области частот 100—1620 см⁻¹

Симметрия	Фц		Фц-d ₂		Фц-d ₁₆		Фц-d ₁₈		Форма колебания
	Урасч	Уэсп	Урасч	Уэсп	Урасч	Уэсп	Урасч	Уэсп	
B _{2u}	1612	1619	1612	1618	1595	1596	1595	1596	b'α', α'β', a'b', b'b'α', a'b'b', δ(α'H')
B _{3u}	1602	1610	1602	1609	1584	1585	1584	1585	b''α'', α''β'', b''b''α'', a''b''b'', δ(α''H'')
B _{2u}	1592	1594*	1592	1598	1569	1563	1569	1563	b''b'', β''β'', b''α'', δ(β''H'')
B _{3u}	1578	1585	1578	1583	1553	1556	1553	1554	b'b', β'β', b'α', δ(β'H')
B _{2u}	1532	1538	1520		1531	1533	1519		a'N _m , a''N _m , a'b', δ(N'H'), N'a'N _m , b''a'N _m
B _{3u}	1504	1504	1504	1504	1503	1499	1503	1499	a'N _m , b'a'N', a'N'a'
B _{2u}	1488	1488	1486	1478	1484		1480	1482	a''N _m , a''b'', b''a''N'', a''N''a''
B _{2u}	1473	1475	1473	1478	1400	1402	1400	1402	α'β', b'α', a'b', δ(β'H'), a'b'b'
B _{3u}	1463	1459	1463	1460	1381	1380	1381	1380	α''β'', a''b'', b''α'', δ(β''H''), a''b''b''
B _{3u}	1454	1450	1454		1434	1436	1434	1426	b'b', α'β', a'N _m , a'b', δ(α'H')
B _{2u}	1428	1440	1426	1439	1332		1329		b''b'', β''β'', δ(α''H''), δ(β''H'')
B _{3u}	1399	1405	1399	1405	1297	1292	1294		β'β', b'b', a'b', a''N'', δ(β'H'), δ(α'H')
B _{2u}	1376	1333	1376	1332	1366	1331	1366		β''β'', α''β'', b''α'', a''b''
B _{3u}	1360	1323	1358	1323	1353	1314	1351	1314	α'β', β'β', b'b', b'α'
B _{3u}	1313	1304	1303	1304	1318	1314	1309	1314	a'N', a''N _m , a'b', N'a'N _m , a'N'a', b'a'N _m
B _{2u}	1304	1304	1302	1304	1302	1292	1298	1292	a''N, a''b'', N''a''N _m , a''N''a'', b''a''N _m
B _{2u}	1296	1304	1296	1304	997	983	1004	989	a'b', a'N', β'α'H, δ(β'H'), a'b'b'
B _{3u}	1279	1279	1279	1279	994	983	994	984	a''b'', δ(α''H''), δ(β''H''), a''b''b''
B _{2u}	1219	1252	1182	1189	1207	1206	1185		δ(N'H'), a'N', a''b''
B _{2u}	1190	1200	1190	1199	1167	1170	1142		a'N', a'b', b'α', δ(α'H'), b'b'α', a'b'α'
B _{3u}	1185	1187	1181	1189	1145	1136	1143	1136	a''b'', b'b', b''b''α'', b''α''β'', δ(α''H'')
B _{3u}	1159	1159	1159	1159	805	809	805	811	δ(β'H'), δ(α'H'), δ(α''H''), a''N''
B _{2u}	1150	1140	1142	1136	808	809	805	811	δ(β''H''), δ(α''H''), β''β''
B _{2u}	1109	1119	1106	1119	1074	1053	1062	1052	b''b'', α'β', a''N''a'', b'α'β', β'α'H'
B _{3u}	1107	1112	1106	1110	828		827		b'b', α''β'', a'b', δ(α''H''), δ(α'H')
B _{2u}	1086	1095	1077	1094	856	848	849	848	b''b'', b'α'β', a''N''a''
B _{3u}	1081	1077	1080	1077	1096	1085	1096	1083	a''N'', b''a''N'', b''a''N _m , a'N'a'
B _{3u}	1064	1053	1062	1053	1054	1041	1051	1041	a'b', b'b', a''N _m , b''α''β'', b''b''α'', α''β''β''
B _{2u}	1035	1035*	950	976	1026	1015	939	948	a'N', b'b'α', α'β'β', b'α'β'
B _{2u}	1007	1006	1007	1005	846	848	841	848	β''β'', α''β''
B _{3u}	1006	1006	1006	1005	847	848	846	848	β''β'', α''β''
B _{3u}	876	874	874	873	878	875	877	875	a'N _m a'', N''a''N _m , N'a'N _m
B _{2u}	820		745	756	794	779	744	730	a'N _m a'', α'β'β', N'a'N _m
B _{2u}	786	779	786	779	742	748	717	730	a''β'β', a'N _m a'', b'a'N _m
B _{3u}	783	779	780	779	736	748	736	746	a''β''β'', a'N _m a'', b''a''N _m , b'α'β'
B _{3u}	729	730	725	728	700	702	695	702	a'N'a', b''a''N _m , b'a'N', b'α'β'
B _{2u}	728	737	698		699	702	685	702	a'N'a'', b''a''N'', b'a'N _m , b''α''β''
B _{3u}	622	625**	620	615	608	603	606	603	a''β''β'', a''b''b'', a'N'a'
B _{2u}	618	617**	616	615	604	603	602	603	α'β'β', α'b'b', a'N'a'
B _{3u}	553	557	551	549	542	543	539	546	b'α'β', b'b'α', α'β'β', a''β''β'', a''N''a''

Продолжение табл. 1

Симметрия	Фц		Фц- d_2		Фц- d_{16}		Фц- d_{18}		Форма колебания
	$V_{расч}$	$V_{эксп}$	$V_{расч}$	$V_{эксп}$	$V_{расч}$	$V_{эксп}$	$V_{расч}$	$V_{эксп}$	
B_{2u}	544	552**	538		532		526		$b''\alpha''\beta''$, $N'a'N_m$, $\alpha''b''b''$, $\alpha'b'b'$
B_{3u}	490	495	490	495	472	474	472	474	$a''b''\alpha''$, $a''b''b''$, $a'N_m a''$
B_{2u}	484	489**	470		465	474	453	474	$a'b'\alpha'$, $b'a'N_m$
B_{3u}	276	282**	275		269		269		$b'a'N_m$, $a'N_m a''$
B_{2u}	263	269**	259		257		254		$N''a''N_m$, $b''a''N_m$, $a'N_m a''$
B_{3u}	120	127**	120		113		113		$a''b''\alpha''$
B_{2u}	117	127**	117		111		110		$a'b'\alpha'$

Примечания. В форме колебаний опущены обозначения атомов углерода (например, вместо C_a' указано a' и т. п.); δ — плоское деформационное колебание кольца или деформационное колебание связи.

* Данные [2].

** Данные [15].

Сопоставление для первой и последней пар условное, так как формы колебаний сильно различаются, и объединение в пару сделано на основании сравнения форм и частот остальных колебаний Фц, а также сходство их с E_u -колебаниями $ZnФц$ 887 и 1480 $см^{-1}$ [11]. Как и у $ZnФц$, в колебаниях Фц с большими частотами в каждой паре 876 и 1532 $см^{-1}$ наибольший вклад вносят мостики: углы $C''N_m C_a'$ в первом колебании и связи ($C_a'N_m$) и ($C_a''N_m$) во втором. На форму колебаний вторых компонент пар влияют также координаты бензольных колец (табл. 1).

Т а б л и ц а 2. Отнесение колебательных частот (в $см^{-1}$) неплоских колебаний B_{1u} -типа симметрии Фц и его дейтеропродуктов

Фц		Фц- d_2		$H_2Фц-d_{16}$		Фц- d_{18}		Форма колебания
$V_{расч}$	$V_{эксп}$	$V_{расч}$	$V_{эксп}$	$V_{расч}$	$V_{эксп}$	$V_{расч}$	$V_{эксп}$	
922	958	922		757		756		$\rho(\alpha'H')$, $\rho(\beta'H')$, $\tau'_{бенз}$
915	950	915		734		732		$\rho(\alpha''H'')$, $\rho(\beta''H'')$, $\tau''_{бенз}$
768	770*	767		767		767		$f_{пир}(a, N)$, $\rho(\beta H)$
754	751	753		558		558		$\rho(\beta H)$, $\rho(\alpha H)$, $\tau_{бенз}$, $\tau_{пир}$
721	720	719		570	577	570	577	$\rho(\beta H)$, $\rho(\alpha H)$, $\tau_{пир}$
703	751	507	549	710	754	505	549	$\rho(N'H')$, $f_{пир}(a')$
669	685	661	685	682		677		$\tau_{пир}$, $\rho(N'H')$
425	432	424	433	377		376		$f_{бенз}(b, \alpha)$, $\rho(\alpha H)$
412		412		362		362		$f_{бенз}(b, \alpha)$, $\rho(\alpha H)$, $\rho(N)$
322	342**	322		315		314		$\rho(N_m)$, $\rho(N)$, $\tau_{бенз}$
244	238**	243		237		237		$\rho(N)$, $til_{пир}$,
211	230**	208		203		200		$til_{пир}$, $\tau_{бенз}$
128	128**	128		124		124		$til_{изо}$
36		36		35		35		$til_{изо}$
17		17		16		16		$til_{изо}$

Примечания: $\tau_{бенз}$, $\tau_{изо}$, $\tau_{пир}$ — торсионные колебания бензольных, изоиндольных и пиррольных колец соответственно, ρ — колебания с выходом указанного в скобках атома или связи из плоскости фрагмента, отсутствие штрихов означает участие в нормальном колебании всех четырех изоиндольных групп, $f(s)$ — симметричное складывание пиррольного кольца с указанием в скобках атомов с наибольшим смещением, til — наклон фрагмента молекулы как единого целого.

* Данные [21].

** Данные [15].

В области частот 1570—1620 см^{-1} проявляются колебания преимущественно СС-связей бензольных колец. Их частоты немного выше, чем у Zn-Фц. У Фц- d_{16} они смещаются на $\sim 20\text{—}30 \text{ см}^{-1}$. Вклад деформационных смещений связей СН больше в колебаниях бензольных групп 1399, 1428, 1463 и 1473 см^{-1} . Сопоставленные с ними ИК-полосы смещаются при переходе к Фц- d_{16} на $\sim 80\text{—}100 \text{ см}^{-1}$. Наибольшие сдвиги отмечены для колебаний $\delta(\text{СН})$. К ним относим ИК-полосы (см^{-1}) 1006 (у Фц- d_{16} она сопоставлена с полосой 848), 1095 (848), 1112 (в спектрах Фц- d_{16} не наблюдается, вычисленное значение 828), 1140 (809), 1159 (809), 1279 (983) и 1304 (также соотнесенное с полосой 983). При этом указанные колебания бензольных колец у Фц более активны по сравнению с колебаниями с участием мостиков и пиррольных колец, тогда как у ZnФц они дают полосы меньшей интенсивности. По-видимому, это связано с увеличением полярности СН-связей при введении в центр молекулы атома металла. Однако это не объясняет высокую интенсивность полосы 1006 см^{-1} , относящейся к бензольному колебанию, и ее малую активность в спектрах металлокомплексов Фц [16], из-за чего она ошибочно отнесена к $\delta(\text{N}'\text{H}')$ [17].

К колебаниям с наибольшим вкладом связей мостиков $\text{C}'_a\text{N}_m$ и $\text{C}''_a\text{N}_m$ относим полосы 1488, 1504 и 1538 см^{-1} . Частота сходного по форме колебания ZnФц 1484 см^{-1} несколько ниже, что согласуется с данными расчета об укреплении связей $\text{C}'_a\text{N}_m$ по сравнению со связями $\text{C}''_a\text{N}_m$ Фц и C_aN_m ZnФц [11]. Об этом свидетельствуют как силовые постоянные, так и длины связей (рис. 1). Полоса 1538 см^{-1} исчезает при дейтерировании центра, поэтому отнесена к $\delta(\text{N}'\text{H}')$ [1, 2]. Как показано в [3] и подтверждено нашими расчетами для Фц- d_2 у соответствующего колебания частота слегка снижается, но резко уменьшается его активность. Связи $\text{C}'_a\text{N}_m$ и $\text{C}''_a\text{N}_m$ пиррольных колец имеют большую амплитуду в колебаниях с рассчитанными частотами 1035, 1081, 1190, 1219, 1304 и 1313 см^{-1} . Все они сопоставлены со слабыми полосами (табл. 1). Более активны колебания 1279 и 1296 см^{-1} с участием связей $\text{C}'_a\text{C}'_b$ и $\text{C}''_a\text{C}''_b$.

Плоские деформационные колебания $\delta(\text{N}'\text{H}')$ тетрапирролов делокализованы. Так, у порфина вместо двух ожидаемых колебаний $\delta(\text{N}'\text{H}')$, согласно числу степеней свободы, частоты четырех колебаний существенно изменяются при дейтерировании центра: два с частотами $\sim 970 \text{ см}^{-1}$ и два — немного больше 1220 см^{-1} . Их смещение невелико $\sim 130 \text{ см}^{-1}$ [13]. У тетразапорфина (ТАП) расчет дает примерно такие же изменения соответствующих частот (120 и 90 см^{-1}) [18]. При переходе от Фц к Фц- d_2 сдвиги частот существенно меньше: 63 см^{-1} для ИК-полосы 1252 см^{-1} и 59 см^{-1} для полосы 1035 см^{-1} . Согласно расчетам, еще одна частота колебания типа симметрии B_{2u} $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ чувствительна к данному виду изотопозамещения. Частота 797 см^{-1} порфина снижается на 27 см^{-1} [13], частота 765 см^{-1} ТАП — на 50 см^{-1} [18], а для частоты колебания 820 см^{-1} Фц, рассчитанный сдвиг 75 см^{-1} , т. е. наибольший среди колебаний данного типа симметрии. Такая делокализация плоских колебаний $\delta(\text{N}'\text{H}')$ у тетрапирролов обусловлена в первую очередь наличием внутримолекулярной водородной связи в центре молекулы. У порфина расстояние между иминным водородом и соседним, не связанным с ним атомом азота, согласно расчетам, составляет 2.305 Å, а у Фц 2.197 Å. Плоское деформационное смещение иминных водородов еще уменьшает указанное расстояние, а значит, увеличивает взаимодействие с соседними атомами азота.

У рассматриваемых колебаний Фц амплитуда смещения иминных водородов практически одинакова. Поэтому у Фц нельзя указать деформационное колебание NH-связей, можно лишь выделить колебания сложной формы со значительным изменением углов $\text{C}'\text{N}'\text{H}'$. При этом формально к ним нельзя отнести колебание 820 см^{-1} , как сделано в [3]. Несмотря на заметную амплитуду колебаний иминных водородов и наибольшее изменение частоты при переходе к Фц- d_2 , углы $\text{C}'\text{N}'\text{H}'$ слабо изменяются ввиду смещения атомов азота и водорода в одном направлении. Вследствие этого указанные углы не вносят заметного вклада в распределение потенциальной энергии (что является недостатком данного способа представления формы колебаний), а значит, не позволяют предсказать изменение соответствующей частоты при дейтерировании молекулы. При измерении ИК-спектров в аргоновой матрице изменения частот несколько больше (на 10—20 см^{-1}) [4]. Это означает, что межмолекулярные взаимодействия влияют не только на частоты, но и на форму колебаний.

В области частот $<1000 \text{ см}^{-1}$ проявляются как плоские скелетные деформационные колебания, так и неплоские колебания B_{1u} -типа симметрии. Среди плоских наибольшую частоту имеет колебание с большими изменениями углов мостиков $\text{C}''_a\text{N}'_m\text{C}'_a$, сопоставленное с полосой 876 см^{-1} . За счет участия в нем скелетных деформаций бензольных колец его частота намного выше, чем у порфина

(726 cm^{-1} [13]), Mg-ТАП (710 cm^{-1} [19]) и ТАП (715 cm^{-1} [18]). Как и ожидалось, деформационные колебания с изменением углов $C'_a C'_b C'_b$ и $C''_a C''_b C''_b$, имеют более низкие частоты ($\sim 620 \text{ cm}^{-1}$), чем у вышеуказанных соединений (765—810 cm^{-1}).

Колебания с наибольшими амплитудами углов $C_a N C_a$, как и у порфина, проявляются с частотами $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$ и сопоставлены с полосами 730 и 737 cm^{-1} [13]. В них также участвуют атомы бензольных колец, вследствие чего эти частоты понижаются у Фц- d_{16} (табл. 1). Отметим, что в рассчитанном спектре (рис. 2, б) из-за близости частот этих и еще трех непlosких колебаний получена очень сильная полоса, что приводит к ухудшению согласия с экспериментальным спектром Фц (рис. 2).

В области до 600 cm^{-1} проявляются плоские скелетные колебания, в которых группы атомов движутся как единое целое. Для них представление формы через естественные координаты малоинформативно и требует дополнительного описания. Так, полосу $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$ относим к колебаниям с поворотами двух противоположных пиррольных колец относительно оси, перпендикулярной плоскости молекулы, а также смещением мостиковых азотов. Полоса 489 cm^{-1} , принадлежащая пиррольным кольцам с иминными водородами, смещается при дейтерировании центра [3]. В колебаниях с частотой $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$ все четыре изоиндолные группы смещаются параллельно оси, проходящей через противоположные атомы азота пиррольных колец. Частоты $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$ принадлежат колебаниям, в которых поворачиваются изоиндолные группы.

Перейдем к обсуждению непlosких колебаний. Наиболее активные из них проявляются в области 700—800 cm^{-1} . В работе [20] исследованы зависимости относительных интенсивностей полос Фц от положения образца в ИК-спектрометре и проведено разделение плоских и непlosких колебаний, активных в ИК-спектрах. Так, полосы β -формы Фц 721, 754 и 770 cm^{-1} отнесены к непlosким колебаниям, полосы 730, 736 и 780 cm^{-1} — к плоским. При этом полосы 721 и 770 cm^{-1} отнесены к $\rho(\text{CH})$, а 754 cm^{-1} — к $\rho(\text{N}'\text{H}')$. Данное отнесение согласуется с предложенным для полос 721 и 754 cm^{-1} , а полосу 770 cm^{-1} относим к торсионному колебанию пиррольных колец, которое не чувствительно к изотопозамещению (табл. 2).

Ввиду большого числа активных колебаний переналожение полос в ряде областей частот усложняет спектральную картину. Так, в интервале 700—760 cm^{-1} имеется контур сложной формы, в который вносят вклад три непlosких и два плоских колебания. Наиболее интенсивная полоса 720 cm^{-1} смещается у Фц- d_{16} к 577 cm^{-1} .

В работах [1, 3, 4] непlosкое колебание связей $\text{N}'\text{H}'$ отнесено к полосе $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$, а связей $\text{N}'\text{D}'$ Фц- d_2 — к полосе $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$. Наши данные согласуются с указанным отнесением. У Фц- d_2 исчезает полоса 751 cm^{-1} . Полосу 756 cm^{-1} нельзя сопоставить с 751 cm^{-1} , так как повышение частоты возможно, когда частота $> 756 \text{ cm}^{-1}$ сместится у Фц- d_2 к $< 751 \text{ cm}^{-1}$. Более наглядно отнесение непlosкого $\text{N}'\text{H}'$ -колебания представлено при сравнении спектров Фц- d_{16} и Фц- d_{18} (рис. 2, а), так как при дейтерировании бензольных колец частоты плоских колебаний и $\rho(\text{CH})$ уходят из этой области. Широкая полоса Фц- d_{16} с максимумами 746 и 754 cm^{-1} у Фц- d_{18} трансформируется в более узкую полосу 746 cm^{-1} . Как и в [1], кроме полосы 549 cm^{-1} у Фц- d_2 появляется полоса 521 cm^{-1} . Относим ее к непlosкому колебанию связей $\text{N}'\text{D}'$ молекулы Фц- d_1 , у которой только один иминный водород замещен на дейтерий. Это соответствует рассчитанной частоте такого колебания Фц- d_1 [4].

Заключение. На основании расчетов нормальных колебаний методом теории функционала плотности интерпретированы ИК-спектры свободного основания фталоцианина и трех его дейтеро-производных. Выявлены колебания, частоты которых чувствительны к изотопозамещению различных положений молекулы. Отмечена высокая делокализация плоских деформационных колебаний NH -связей, вызванная усилением внутримолекулярной водородной связи.

[1] А. Н. Сидоров, И. П. Котляр. Опт. и спектр., **11** (1961) 175—181

[2] M. P. Sammes. J. Chem. Soc., Perkin II, **2** (1972) 160—162

[3] X. Zhang, Y. Zhang, J. Jiang. Vib. Spectr., **33** (2003) 153—161

[4] C. Murray, N. Dozova, J. G. McCaffrey, S. FitzGerald, N. Shafizadeh, C. Crepin. Phys. Chem. Chem. Phys., **12** (2010) 10406—10422

[5] D. Grime, I. M. Ward. Trans. Faraday Soc., **54** (1958) 959—971

[6] D. N. Laikov. Chem. Phys. Lett., **281** (1997) 151—156

- [7] **Д. Н. Лайков.** Развитие экономического подхода к расчету молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач, дис. ... канд. физ.-мат. наук, Москва (2000)
- [8] **V. M. L. Chen, A. Tulinsky.** *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 4144—4151
- [9] **J. W. Lauher, J. A. Ibers.** *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 5148—5152
- [10] **V. F. Hoskins, S. A. Mason, J. C. B. White.** *Chem. Commun.* (1969) 554—555
- [11] **Л. Л. Гладков, В. В. Громак, В. К. Константинова.** *Журн. прикл. спектр.*, **74**, № 3 (2007) 296—299 [**L. L. Gladkov, V. V. Gromak, V. K. Konstantinova.** *J. Appl. Spectr.*, **74** (2007) 328—332]
- [12] **С. Ф. Шкирман, Н. А. Соколов, В. К. Константинова, К. Н. Соловьев.** *Журн. прикл. спектр.*, **68** (2001) 315—318 [**S. F. Shkirman, N. A. Sokolov, V. K. Konstantinova, K. N. Solov'ev.** *J. Appl. Spectr.*, **68** (2001) 410—414]
- [13] **К. Н. Соловьев, Л. Л. Гладков, А. С. Старухин, С. Ф. Шкирман.** *Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния*, Минск, Наука и техника (1985)
- [14] **L. L. Gladkov, S. F. Shkirman, N. I. Sushko, V. K. Konstantinova, N. A. Sokolov, K. N. Solovyov.** *Spectrosc. Lett.*, **6** (2001) 709—719
- [15] **T. Kobayashi.** *Spectrochim. Acta A*, **26** (1970) 1313—1322
- [16] **T. Kobayashi, F. Kurokawa, N. Uyeda, E. Suito.** *Spectrochim. Acta A*, **26** (1970) 1305—1311
- [17] **H. F. Shurvell, L. Pinzuti.** *Canad. J. Chem.*, **44** (1966) 125—136
- [18] **К. В. Березин, В. В. Нечаев.** *Журн. прикл. спектр.*, **70**, № 2 (2002) 182—188 [**K. V. Berezin, V. V. Nechaev.** *J. Appl. Spectr.*, **70** (2003) 201—207]
- [19] **A. Gorski, S. Gawinkowski, A. Starukhin, L. Gladkov, N. Chizhova, N. Mamardashvili, I. Scheblykin, J. Waluk.** *J. Mol. Struct.*, **1058** (2014) 197—204
- [20] **Г. Н. Мешкова, А. Т. Вартамян, А. Н. Сидоров.** *Опт. и спектр.*, **43** (1977) 262—266