

На правах рукописи

Курочкин Иван Юрьевич

**Молекулярная структура, ИК-спектры и энергетика некоторых
макрогетероциклов на основе пиррола и изоиндола**

1.4.4 Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени кандидата химических
наук

Иваново – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Гиричев Георгий Васильевич

Официальные оппоненты: **Беляков Александр Васильевич,**
доктор химических наук, профессор ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический
университет)», кафедра общей физики,
заведующий кафедрой

Михайлов Олег Васильевич,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет», кафедра аналитической химии,
сертификации и менеджмента качества, профессор

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М. В. Ломоносова»

Защита состоится _____ года в ____ часов на заседании
диссертационного совета Д 24.2.302.03, созданного на базе ФГБОУ ВО
«Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу:
153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, ауд. Г-205.

Тел.: +7(4932)32-54-33, e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре Ивановского
государственного химико-технологического университета по адресу:
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д.10
и на сайте университета <http://www.isuct.ru>
по ссылке:

Автореферат разослан «__» _____ 202 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Егорова Елена Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Порфириноидные соединения уже несколько десятилетий являются одним из самых привлекательных для изучения классов соединений. Этот факт связан с тем, что подобные соединения нашли реальное применение в различных областях - от медицины до микроэлектроники. Вместе с тем продолжается активный процесс получения и исследования физико-химических свойств новых порфириноидов, а также макромолекулярных структур на их основе.

Данная работа направлена на получение сведений о молекулярном строении, колебательных спектрах и энергетике ряда макрогетероциклических соединений экспериментальными и теоретическими методами. Интерес к подобным исследованиям обусловлен чрезвычайной скудностью данных по структуре именно свободных молекул порфириноидов, в первую очередь, вследствие их большого размера (от 38 атомов в порфирине и более) а также высоких температур эксперимента, требуемых для создания нужного давления пара (200-500⁰ C). Строение молекул и внутримолекулярная динамика определяет весь спектр индивидуальных физико-химических свойств веществ, причем особый интерес представляют сведения о структуре, не искаженной межмолекулярным взаимодействием, как например, это характерно для РСА данных. В особенности такие данные важны для активно развивающихся областей материаловедения при поиске молекулярной архитектуры исследуемых соединений, способной обеспечить заданные свойства материала.

Структурное многообразие макрогетероциклических соединений на основе пиррола и изоиндола достигается за счет широких возможностей модификации периферии, а также координации в центральной полости макроцикла. Однако экспериментальная информация о строении свободных молекул этих широких классов соединений ограничивается лишь несколькими десятками статей, что придает данной работе актуальность.

Работа поддержана грантами Российского Научного Фонда (проект 20-13-00359); Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 18-33-01199); Стипендией Президента РФ на обучение за рубежом (2020/21 уч. год), Министерства науки и образования РФ (проект FZZW-2020-07), соглашение ЦКП 075-15-2021-671).

Цели и задачи работы: целью данной работы являлось установление характера и определение энтальпии процессов парообразования, электронографическое и квантово-химическое определение геометрического строения молекул и ИК-спектров ряда макрогетероциклических соединений, а также поиск взаимосвязи структурных особенностей с их спектральными характеристиками, электронным строением и термодинамическими свойствами.

Для достижения поставленных целей решались следующие основные задачи:

1. масс-спектрометрическое исследование и определение энтальпии сублимации 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (H_2TPP), 5,10,15,20-

тетракис(4'-фторфенил)порфирина (H_2TFPP), 5,10,15,20-тетракис(4'-хлорфенил)порфирина (H_2TCIPP), 5,10,15,20-тетракис(4'-бромфенил)порфирина (H_2TBrPP), 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина платины II ($PtTPP$), а также хлордодекафторсубфталоцианин бора(III) ($F_{12}SubPcBCl$);

2. проведение конформационного анализа исследуемых соединений с помощью DFT расчетов;
3. получение r_{hl} -параметров H_2TPP , H_2TFPP , H_2TCIPP , H_2TBrPP , $PtTPP$ и 5,10,15,20-тетраперфторфенилпорфирина платины ($PtTF_5PP$); r_e -структуры для $F_{12}SubPcBCl$ на основе совместной обработки данных электронографического эксперимента и результатов квантово-химических расчетов;
4. интерпретация экспериментальных ИКС H_2TPP , $PtTPP$, $PtTF_5PP$, $F_{12}SubPcBCl$ с использованием DFT-расчетов;
5. исследование электронного строения комплексов H_2TPP , $PtTPP$, $PtTF_5PP$ методами NBO и QTAIM;
6. оценка влияния нековалентных взаимодействий на геометрию соединений H_2TPP , $PtTPP$, $PtTF_5PP$ методами NCI, F/I-SAPT0.

Научная новизна

Впервые методом эффузионной масс-спектрометрии Кнудсена определены энтальпии сублимации соединений $PtTPP$ и $F_{12}SubPcBCl$. Полученные величины для H_2TFPP , H_2TCIPP и H_2TBrPP существенно уточняют имеющиеся в литературе данные, найденные с помощью метода переноса. Впервые экспериментально (метод газовой электронографии) получены геометрические параметры свободных молекул H_2TPP , H_2TFPP , H_2TCIPP , H_2TBrPP , $PtTPP$, $PtTF_5PP$; уточнена структура комплекса $F_{12}SubPcBCl$, в рамках метода DFT изучено конформационное многообразие этих соединений; методами NBO и QTAIM описана природа химических связей, методами NCI и F/I-SAPT0 оценено влияние нековалентных взаимодействий на геометрию H_2TPP , $PtTPP$, $PtTF_5PP$, интерпретированы ИК-спектры соединений H_2TPP , $PtTPP$, $PtTF_5PP$, $F_{12}SubPcBCl$.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные экспериментальные данные по геометрическому строению свободных молекул H_2TPP , H_2TFPP , H_2TCIPP , H_2TBrPP являются единственно существующими для порфиринов со свободной координационной полостью. Из всех макрогетероциклов, исследованных методом газовой электронографии, комплексы $PtTPP$ и $PtTF_5PP$ являются соединениями, включающими в координационную полость наиболее тяжелый атом металла. Полученные сведения значительно восполняют пробелы в литературе по структуре данного класса соединений. Выявленные структурные особенности позволяют оценить степень влияния различных типов модификации подобных порфириноидов на геометрическое строение их макроциклического остова. Установленные энтальпии сублимации H_2TPP , H_2TFPP , H_2TCIPP , H_2TBrPP , $PtTPP$ дополняют справочную информацию по термодинамике

парообразования данных соединений. Установленные параметры r_e -структуры комплекса $F_{12}SubPcBCl$ устраняют существующее в литературе противоречие между экспериментальными и квантово-химическими данными по структуре этого соединения.

Информация о геометрическом строении объектов исследования данной работы может быть использована для пополнения международного справочного издания Landolt-Börnstein «Structure Data of Free Polyatomic Molecules», базы данных MOGADOC и др.

Методология и методы исследования.

Экспериментальные геометрические параметры всех объектов данного исследования установлены с использованием метода синхронной газовой электронографии/масс-спектрометрии (ГЭ/МС), позволяющего контролировать состав исследуемой газовой фазы масс-спектрометрическим методом во время съемок электронограмм. В ряде случаев масс-спектры регистрировались в высоком разрешении в автономном эксперименте на приборе МИ 1201. Определение энтальпий сублимации H_2TPP , H_2TFPP , $H_2TCIPPP$, H_2TBrPP , $PtTPP$ осуществлялось на основе второго закона термодинамики по температурной зависимости интенсивности ионных токов эффузионной масс-спектрометрией Кнудсена. Квантово-химические расчеты использовались для оптимизации геометрии и расчета частот колебаний. Применялись несколько вариантов DFT методов в сочетании с базисными наборами разного уровня. ИК-спектры H_2TPP , $PtTPP$, $PtTF_5PP$ регистрировались в таблетках KBr. При их интерпретации использовались квантово-химические (КХ) методы. Для описания электронного строения перечисленных соединений использовались подходы NBO, QTAIM, NCI. Изучение нековалентных взаимодействий при рассмотрении соединений, включающих объемные заместители, осуществлялось с помощью подхода F/I-SAPT0.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Геометрическое строение молекул порфириноидов: H_2TPP , H_2TFPP , $H_2TCIPPP$, H_2TBrPP , $PtTPP$, $PtTF_5PP$, и субфталоцианина $F_{12}SubPcBCl$;
2. Результаты проверки чувствительности ГЭ метода к конформационному составу H_2TPP , H_2TFPP , $H_2TCIPPP$, H_2TBrPP , $PtTPP$, $PtTF_5PP$;
3. Термодинамика процесса сублимации H_2TPP , H_2TFPP , $H_2TCIPPP$, H_2TBrPP , $PtTPP$, $F_{12}SubPcBCl$;
4. Электронное строение H_2TPP , H_2TFPP , $H_2TCIPPP$, H_2TBrPP , $PtTPP$, $PtTF_5PP$, $F_{12}SubPcBCl$ и его связь с геометрической структурой;
5. ИК-спектры H_2TPP , $PtTPP$, $PtTF_5PP$, $F_{12}SubPcBCl$ и их связь с геометрической структурой.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность полученных в работе результатов обеспечена использованием современной и проходящей периодическое тестирование аппаратуры, отработанных и доказавших свою эффективность методик исследования, использованием методов,

допускающих взаимопроверку результатов, а также согласием результатов исследований с надежными литературными данными в тех случаях, где такое сопоставление возможно.

Основная часть материала диссертации опубликована в рецензируемых научных журналах, трудах научных конференций различного уровня (Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул», IX - 2018, X - 2022, Иваново, 18-й Европейский симпозиум по газовой электронографии, Хиршегг, Кляйнвальдсерталь, Австрия, 2019 г.; XXIII Международная конференция по химической термодинамике в России RCST-2022, КФУ, г. Казань, 2022, Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2020, 2022 гг.); XIV Международная конференция «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» ICPC-14, Серебряный плес, 2022; Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового времени» Иваново, 2022, 2021, 2019, 2018 гг.

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в 4 статьях в журналах из перечня рецензируемых научных изданий, а также в тезисах 17 докладов на научных конференциях различного уровня.

Личный вклад автора заключается в участии в проведении эффузионных масс-спектрометрических экспериментов Кнудсена для H_2TPP , H_2TFPP , H_2TCIPP , H_2TBrPP , в выполнении фотометрического эксперимента и расшифровки дифракционных картин всех изученных соединений; в проведении квантово-химических расчетов (оптимизация геометрии, расчет частот колебаний, NBO, NCI, QTAIM, F/I-SAPT0 анализы); в интерпретация ИК-спектров всех изученных соединений; в участии в обсуждении полученных результатов, а также в написании текстов публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка используемых сокращений, списка литературы, содержащего 154 наименования, и приложения. Объем диссертации составляет 153 страницы, включает 62 рисунка и 43 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проведенных в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы, излагается научная новизна и практическая значимость результатов представляемой работы.

Глава 1 «Краткое описание методологии исследований» посвящена описанию используемых в работе методов исследования. Приведены условия проведения синхронного электронографического/масс-спектрометрического (ГЭ/МС) эксперимента, а также детали обработки экспериментальных данных и квантово-

химических расчетов. В Табл.1 перечислены используемые в рамках работы методы исследования и решаемые ими задачи.

Таблица 1. Методы исследования, использующиеся в работе и решаемые ими задачи

Метод исследования	Задача
ГЭ/МС(ЭМР100/АПДМ-1); КХ (DFT)*	Определение геометрического строения свободных молекул в газовой фазе. Решение конформационной задачи.
Эффузионная масс-спектрометрия Кнудсена(МИ1201)	Определение энтальпий сублимации (ΔH_{Sub}^0)
ИК-спектроскопия (Avatar 360 ESP), КХ (DFT)	Получение и интерпретация ИК спектров
КХ (NBO, AIM)	Исследование электронного строения
КХ (NCI, F/I-SAPT0)	Оценка влияния внутримолекулярных нековалентных взаимодействий на геометрию

* Примечание: КХ – квантово-химические расчеты; ИК – инфракрасные спектры (регистрировались в таблетках KBr); NCI - индекс нековалентных взаимодействий; SAPT0 – адаптированная к симметрии теория возмущений

Глава 2 «Обзор литературы» посвящена обзору опубликованных данных по структурным исследованиям молекул различных порфириноидов. Упомянута большая часть электронографических работ. Для объектов исследования приведены имеющиеся данные по геометрической структуре в кристаллической фазе (из базы данных CCDC). Отмечены основные сферы практического применения подобных соединений.

Глава 3 «5,10,15,20-тетрафенилпорфирин и его производные: 5,10,15,20-тетракис(4'-Y-фенил)порфирины (Y:F,Cl,Br) и 5,10,15,20-тетракис(4'-фенил/пентафторфенил)порфирилаты платины(II)». В данной главе приведено все, что связано с исследованием соединений H_2TTPP , H_2TFPP , H_2TCIPP , H_2TBrPP , $PtTTPP$, $PtTF_5PP$.

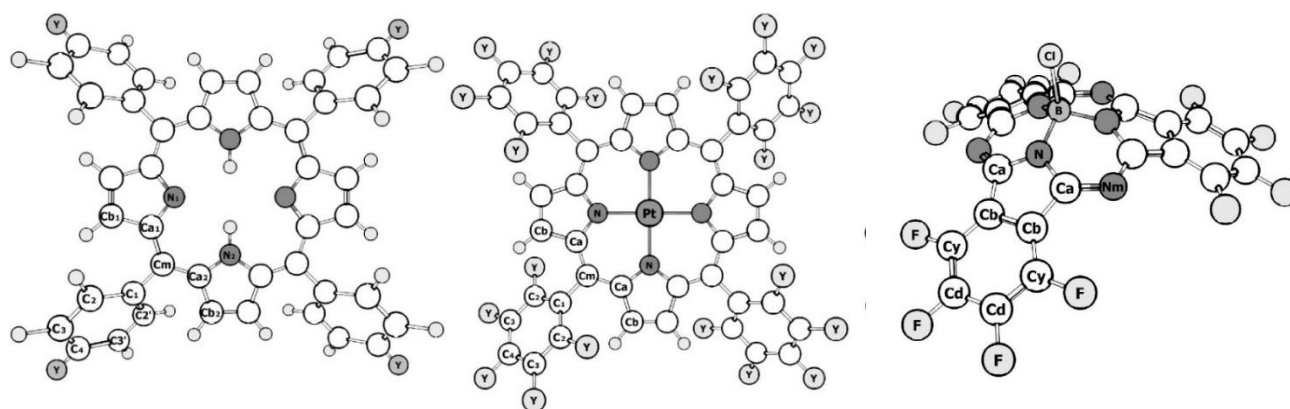


Рисунок 1. Модели объектов исследования H_2TYPP (Y:H,F,Cl,Br), $PtTY_5PP$ (Y:H,F) и $F_{12}SubPcBCl$ с обозначениями атомов

В **разделе 3.1** приведены и сопоставлены геометрические характеристики всех перечисленных молекул по данным квантово-химических расчетов. Детально рассмотрена конформационная проблема.

Возможность отличной от 90° ориентации плоскостей мезо-заместителей, относительно плоскости макрогетероцикла, приводит к возникновению конформационной задачи. Все варианты возможной ориентации мезо-заместителей приведены на Рис. 2. Квантово-химические расчеты показали, что H_2TYPP (Y: H, F, Cl, Br) имеют по 5 (симметрия C_1 , C_{2v} , $C_{2h}(1)$, $C_{2h}(2)$, D_2), а $PtTY_5PP$ (Y: H, F) по 4 (симметрия C_2 , C_{2v} , D_4 , D_{2d}) стабильных конформера, которые отличаются взаимной ориентацией мезо-заместителей. Продемонстрированы существенные отличия в предсказываемой геометрии при использовании в квантово-химических расчетах функционалов B3LYP и B97D. Конфигурации D_{2h} и D_{4h} (кроме $PtTY_5PP$ при расчетах с функционалом B3LYP) симметрии являются седловыми точками 4-ого порядка на поверхности потенциальной энергии.

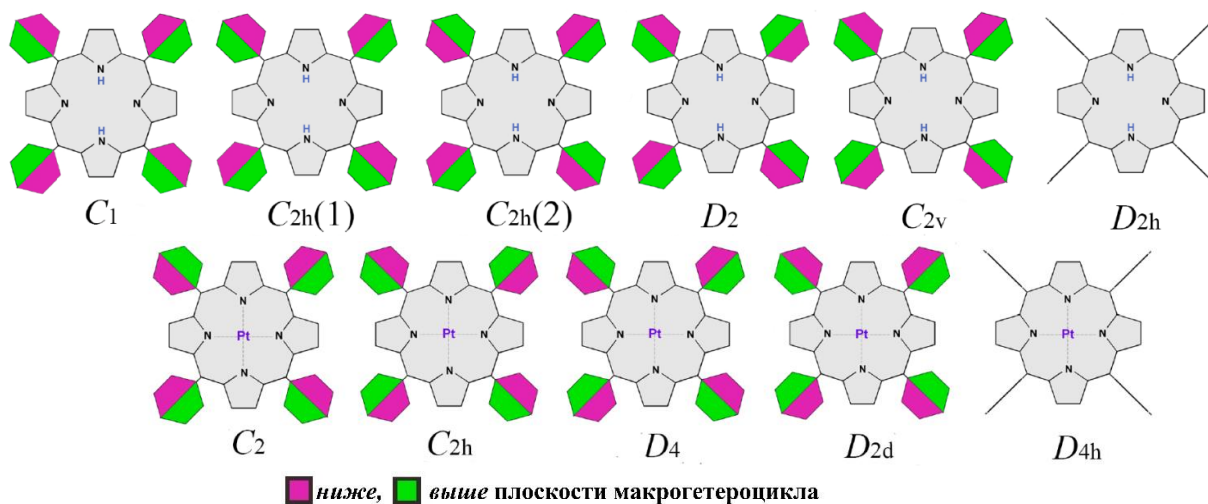


Рисунок 2. Рассмотренные варианты конформаций H_2TYPP (Y: H, F, Cl, Br) и $PtTY_5PP$ (Y: H, F). Взаимная ориентация мезо-заместителей отображена разными оттенками.

Раздел 3.2 посвящен обсуждению результатов эффузионных масс-спектрометрических экспериментов Кнудсена. Приведены расшифрованные масс-спектры. Масс-спектры всех соединений имеют похожий вид: присутствуют две группы пиков, соответствующих однозарядным и двухзарядным ионам, наибольшей интенсивностью среди которых обладает молекулярный ион. Фрагментные ионы в случае H_2TPP , H_2TFPP , $PtTPP$, $PtTF_5PP$ образуются в результате последовательного отрыва C_6H_4Y (Y: H, F) и C_6F_5 - групп. Характер фрагментации H_2TClPP , H_2TBrPP несколько сложнее в силу также возможного отрыва атомов Cl и Br.

Полученные теплоты сублимации для соединений приведены в Табл.2. Энтальпия сублимации для H_2TPP находится в хорошем согласии с результатами последних термодинамических работ. Близость теплот сублимации для всех объектов согласуется с данными о близких плотностях упаковки данных молекул в кристаллах.

В **разделе 3.3** приведены детали структурного анализа электронографических данных. При обработке этих данных рассматривалось несколько вариантов стартовых геометрий и силовых полей (соответствующих разным конформерам), полученных как в B97D, так и B3LYP расчетах.

Таблица 2. Энтальпии сублимации H_2YPP ($Y:H,F,Cl,Br$) и $PtTPP$ и плотность упаковки (D) упаковки молекул в кристаллах согласно базе данных CCDC

Объект	H_2TPP	H_2TFPP	H_2TCIPP	H_2TBrPP	$PtTPP$
ΔH_{Sub}^0 , кДж/моль	212(4)	233(4)	225(3)	243(4)	223(4)
$T_{мин}-T_{макс}$, К	510-564	550-618	555-611	600-660	568-615
$D_{трикл./тетраг.}$, кг/м ³	1.3	-	-	-	1.7
$D_{монокл.}$, кг/м ³	1.3	-	1.3	1.6	-

Раздел 3.4 посвящен результатам электронографического исследования H_2TPP .

Установлено, что экспериментальные геометрические параметры для всех проверяемых моделей близки по величине к предсказаниям B97D расчетов.

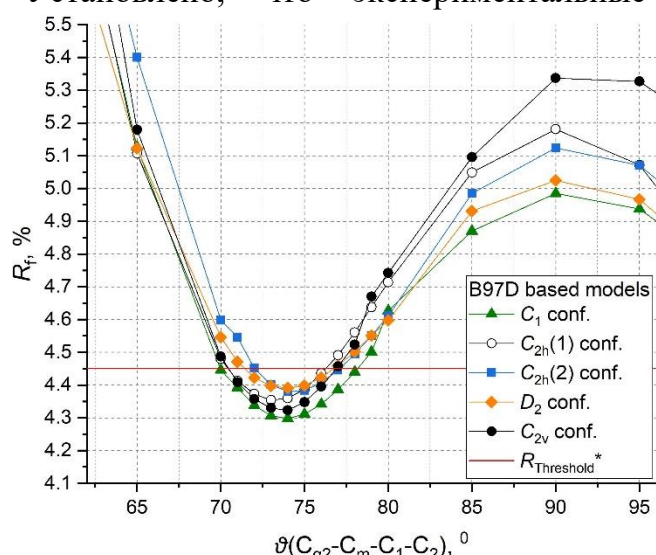


Рисунок 3. Зависимость R_f от двугранного угла $C_{\alpha 2}-C_m-C_1-C_2$, характеризующего поворот C_6H_5 - групп в конформерах H_2TPP

Однако удается определить эффективный угол поворота мезо-заместителей: $74(4)^\circ$. Предпочтительность положения C_6H_5 -групп, отличного от 90° , объяснено величиной энергии донорно-акцепторных взаимодействий натуральных орбиталей связей (NBO), а также энергии нековалентных взаимодействий между мезо-заместителями и близлежащими пиррольными фрагментами с помощью NCI, F/I-SAPT0 расчетов.

В **разделе 3.5** приведены электронографические данные для H_2YPP ($Y:F,Cl,Br$). Также протестировано несколько стартовых моделей. Электронографические данные подтверждают предсказанное квантово-химически слабое различие между геометриями H_2TPP , H_2TFPP , H_2TCIPP , H_2TBrPP . Заметные отличия можно отметить лишь в ближайших к атому галогена длинах связей C-C бензольных колец. Введение атомов галогена заметно сказывается на энергиях граничных орбиталей. Сопоставление $E_{взмо}$ и $E_{нсмо}$ для ряда H_2P , H_2TPP , H_2TFPP , H_2TCIPP , H_2TBrPP показало донорную природу C_6H_5 -замещения (растут энергии граничных орбиталей) и акцепторный эффект введения атомов F, Cl, Br (энергии граничных орбиталей падают).

Введение заместителей различной природы сопровождается характерными геометрическими изменениями: увеличением длин связей C_m-C_a , уменьшением валентных углов $C_a-C_m-C_a$ при мезо-замещении и, наоборот, сокращением длин связей $C4-C3/3'$ и увеличением валентных углов $C3-C4-C3'$ при включении атомов галогена в мезо-заместитель.

Результаты электронографического исследования для молекул PtTPP, PtTF₅PP приведены в **разделе 3.6**. Рассчитанные квантово-химически параметры, полученные в приближении B97D, также хорошо согласуются с экспериментальными данными. В случае PtTF₅PP при использовании в МНК-анализе модели молекулы с идеально плоским макроциклическим остовом и $\Theta=90^\circ$ резко возрастает значение R_f , что свидетельствует о заметной неплоскостности макроцикла. Электронографический метод не позволяет оценить форму этого искажения. При попытке варьирования торсионных углов, контролирующих искажение, погрешность их определения превышает значения самих углов.

Таблица 3. Основные геометрические параметры (r_{hl}) объектов исследования *

Молекула	H ₂ TPP**	H ₂ TFPP**	H ₂ TCIPP**	H ₂ TBrPP**	PtTPP	PtTF ₅ PP
R_f , %	4.3	4.0	5.0	4.7	3.9	4.4
Pt-N/X-N	2.080	2.083	2.083	2.092	2.025(4)	2.032(5)
C_m-C_m	6.91	6.92	6.93	6.92	6.91	6.89
N-C _a	1.374(3)	1.371(3)	1.371(3)	1.370(3)	1.383(3)	1.378(3)
C _a -C _b	1.449(3)	1.445(3)	1.445(3)	1.444(3)	1.440(3)	1.437(3)
C _b -C _b	1.369(3)	1.363(3)	1.363(3)	1.361(3)	1.359(3)	1.354(3)
C_m-C_a	1.413(3)	1.410(3)	1.410(3)	1.409(3)	1.398(3)	1.393(3)
C_m-C_1	1.494(4)	1.489(3)	1.489(3)	1.488(3)	1.491(3)	1.489(3)
C ₁ -C ₂	1.407(3)	1.404(3)	1.403(3)	1.402(3)	1.403(3)	1.397(3)
C ₃ -C ₄	1.401(3)	1.391(3)	1.396(3)	1.394(3)	1.398(3)	1.396(3)
P	22.16	22.24	22.24	22.22	22.25	22.17
P/16	1.385	1.390	1.390	1.389	1.391	1.386
C _{a2} -C _m -C ₁ -C ₂	74(4)	79(7)	78(6)	74(6)	71(4)	79(⁻⁵ ₊₂₇)

* Примечание: длины связей в Å, двугранные углы в $^\circ$, X – центр координационной полости, P – периметр, рассчитанный как $(C_m-C_a) \cdot 8 + (N-C_a) \cdot 8$; ** - приведены усредненные параметры молекулы; P – периметр макрогетероцикла.

Поведение атома платины в составе комплексов рассмотрено в терминах NBO и QTAИМ (квантовая теория "Атомы в молекулах") анализа. Оба метода определяют эффективный заряд на атоме Pt, намного меньший формальной величины 2+: 0.80+/0.77+ PtTPP/PtTF₅PP по NBO и 0.78+/0.80+ по QTAИМ, что свидетельствует о значительном стягивании электронной плотности с макроцикла на металл. Сопоставление энергий граничных орбиталей $E_{ВЗМО}$ и $E_{НСМО}$ платиновых комплексов с порфирином платины (PtP) показало донорную природу C₆H₅-заместителя и акцепторную C₆F₅⁻.

Геометрические параметры макроциклов всех исследованных электронографическим методом производных порфина сопоставлены в **разделе 3.7**.

Введение в координационную полость атома платины приводит к заметному увеличению расстояния N-C_a (в пределах 0.01 Å). Замечен тренд к небольшому укорочению остальных расстояний макрогетероцикла: C_a-C_b, C_b-C_b, C_m-C_a (в пределах 0.01 Å). Перфторирование мезо-заместителей PtTPP → PtTF₅PP приводит к дополнительному укорочению всех расстояний (в пределах 0.005 Å). В **разделе 3.7** также сопоставляются геометрические параметры исследованных в настоящей работе соединений с иными, ранее исследованными электронографическим методом производными порфина (тетрафенилпорфиринами цинка и палладия; октаметилпорфиринами олова, меди и никеля; этиопорфиринами кобальта, меди и цинка).

В **разделе 3.8** с помощью квантово-химических расчетов детально интерпретированы ИК-спектры H₂TPP, PtTPP и PtTF₅PP. Рассчитанные методом B3LYP/cc-pVTZ ИК-спектры демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными, если учесть их принадлежность к разным фазовым состояниям веществ. Большая часть частот в области ИК-спектров 500-1700 см⁻¹ являются смешанными и представляют собой линейную комбинацию нескольких внутренних координат: растяжения связей C-C, C-N, C-F и деформации валентных углов (900-1600 см⁻¹), неплоским деформациям углеродного скелета (500-800 см⁻¹) в макроцикле и мезо-заместителях.

При переходе от рассчитанного ИК-спектра H₂TPP к таковому для PtTPP заметно уменьшается число полос, что связано с повышением симметрии молекулы. Данный эффект обнаруживается и в экспериментальных спектрах.

Для комплексов платины некоторые частоты являются более высокими по сравнению с совпадающими по форме колебаний частотами H₂TPP, и это коррелирует с трендом к укорочению межъядерных расстояний в металлокомплексах по сравнению с безметальным тетрафенилпорфирином.

Фторирование приводит к существенным изменениям в ИК спектрах. В спектрах PtTF₅PP появляется большое число интенсивных полос, в которые значителен вклад координат

Таблица 4. Геометрические параметры *r_e*-структуры молекулы F₁₂SubPcBCl*

Параметр	ГЭ	ГЭ**	КХ
Cl-B	1.851(10)	1.917(34)	1.862
B-N	1.484(7)	1.459(10)	1.490
N-C _a	1.362(3)	1.366(9)	1.364
C-N _m	1.331(3)	-	1.334
C _a -C _b	1.449(3)	1.445(18)	1.452
C _b -C _y	1.385(3)	1.387(8)	1.387
C _y -C _d	1.384(3)	-	1.386
C _b -C _b	1.425(4)	1.425(41)	1.431
C _d -C _d	1.394(3)	-	1.399
C _y -F	1.328(3)	1.342(8)	1.330
C _d -F	1.328(3)	-	1.330
R _f , %	4.1	-	-

* Примечание: длины связей в Å; КХ B3LYP/pcseg-2; ** - Samdal, S. Molecular Structure of Chlorododeca-fluorosubphthalocyanato Boron (III) by Gas-Phase Electron Diffraction and Quantum Chemical Calculations / S. Samdal, H. V. Volden, V. R. Ferro, J. M. García de la Vega, D. González-Rodríguez, T. Torres // The Journal of Physical Chemistry A. — 2007. — Vol. 111, no. 20. — P. 4542—4550.

растяжения связей С-Ф. Часть из этих полос являются характеристическими. Аналогичные изменения в ИКС происходят и в случае $F_{12}SubPcBCl$ при его сравнении с нефторированным аналогом $H_{12}SubPcBCl$ (раздел 4.3).

В Главе 4 «Перфторсуб-фталоцианин бора $F_{12}SubPcBCl$ » описаны масс-спектры и приводится теплота сублимации $\Delta H^{\circ}_{Sub} = 189(3)$ кДж/моль при $T = 516$ К (раздел 4.1).

Электронографическое исследование данного соединения проводились ранее С.Самдалом и др. Однако некоторые опубликованные параметры оказались в неудовлетворительном согласии с результатами DFT расчетов, ставя под сомнение предсказательную способность последних (Табл. 4). Выполненное нами повторное электронографическое исследование данной молекулы снимает отмеченное противоречие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено комплексное экспериментальное и теоретическое исследование ряда представителей макрогетероциклических соединений. Впервые методом синхронной электронографии/масс-спектрометрии определен состав насыщенного пара и установлено геометрические строение молекул четырех мезо-замещенных порфина, двух комплексов платины, а также выполнено повторное электронографическое исследование молекулы хлордодекафторсубфталоцианин бора(III). Методом эффузионной масс-спектрометрии Кнудсена определены энтальпии сублимации шести соединений, зарегистрированы и с привлечением результатов квантово-химических расчетов интерпретированы ИК спектры пяти макрогетероциклических соединений.

На основе выполненной работы можно выделить **основные результаты** и сделать следующие **выводы**:

1. В результате конформационного анализа, выполненного методом DFT, для молекул H_2TYPP (Y: H, F, Cl, Br) и $PtTY_5PP$ (Y: H, F) установлено, что H_2TYPP (Y: H, F, Cl, Br) имеют по пять, а $PtTY_5PP$ (Y: H, F) по четыре конформера, которые отличаются по симметрии вследствие разной взаимной ориентации мезо-заместителей. Все конформеры обладают близкой энергией и могут сосуществовать в паре при температуре электронографического эксперимента.

2. Методом газовой электронографии с привлечением квантово-химических расчетов установлено отличное от перпендикулярного положение плоскостей мезо-заместителей относительно плоскости макрогетероцикла соединений H_2TYPP (Y: H, F, Cl, Br) и $PtTY_5PP$ (Y: H, F), которое объяснено в рамках подходов NBO, NCI и F/I-SAPT0.

3. Наблюдаемые изменения геометрических и электронных характеристик при переходе от H_2P к H_2TRP соответствуют представлениям о электронодонорной природе мезо-заместителя C_6H_5 (повышаются энергии граничных орбиталей, а также происходит заметное увеличение длин связей C_m-C_a в макроцикле) и акцепторной

природе атомов галогенов при переходе от H_2TPP к H_2TFPP , H_2TCIPP и H_2TBrPP (понижаются энергии ВЗМО и НСМО, а также сокращаются длины связей С-С в фрагментах $\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}$ при заместителе Y).

4. Расстояние $r(\text{Pt-N})$ в изученных комплексах оказалось близко к таковому в аналогичном по структуре комплексе палладия $2.038(5)_{\text{PdTPP}}$ Å, что объясняется проявлением эффекта лантанидного сжатия в случае порфиринов платины. Величина эффективного заряда на атоме Pt, рассчитанная методами NBO/QTAIM значительно меньше формальной величины +2 и составляет +0.80/+0.77 для PtTPP и +0.78/+0.80 для PtTF_5PP , соответственно, и свидетельствует о ярко выраженном обратном донировании электронной плотности с макрогетероцикла на металл.

5. Повторное электронографическое исследование молекулы $\text{F}_{12}\text{SubPcBCl}$ позволило устранить имевшиеся в литературе противоречия о геометрических параметрах координационного центра.

6. Для комплексов платины некоторые частоты оказались более высокими по сравнению с совпадающими по форме колебаний частотами безметалльного H_2TPP , что коррелирует с трендом к укорочению межъядерных расстояний в металлокомплексах по сравнению с безметалльным тетрафенилпорфирином.

7. Впервые методом эффузионной масс-спектрометрии Кнудсена определены энтальпии сублимации соединений PtTPP и $\text{F}_{12}\text{SubPcBCl}$. Уточнены в литературе данные по энтальпиям сублимации H_2TFPP , H_2TCIPP и H_2TBrPP .

Перспективы разработки темы исследования. Масс-спектрометрические, электронографические и квантово-химические исследования новых несимметрично замещенных порфириноидов с целью установления закономерностей влияния заместителей на геометрическое и электронное строение молекул данных соединений; поиск конгруэнтно испаряющихся соединений, перспективных для использования в PVD и CVD технологиях.

Рекомендации по использованию результатов работы. Полученные структурные и термодинамические характеристики могут быть использованы для пополнения справочных данных, установления стереохимических закономерностей и моделирования процессов с участием газовой фазы данных соединений.

Автор выражает благодарность и признательность научному руководителю проф. Гиричеву Г. В. за помощь на всех этапах работы и научное руководство. К.х.н. Погонину А. Е. за помощь в проведении и интерпретации квантово-химических расчётов, д.х.н. Шлыкову С. А., к.х.н. Краснову А. В., д.х.н. Жабанову Ю. А. за помощь при проведении отдельных экспериментальных и теоретических исследований, д.х.н. Гиричевой Н. И. (ИвГУ), к.х.н. Отлётову А. А. (ФИЦ ХФ РАН), к.х.н. Вишневскому Ю. С. (Билефельдский университет), д.х.н. Твердовой Н. В., проф. Митцелю Н. (Билефельдский университет) за ценные консультации, к.х.н. Ольшевской В.А. (ИНЭОС РАН), к.х.н. Зайцеву А. В. (ИНЭОС РАН), к.х.н. Киселеву А. Н., д.х.н. Стужину П. А. за предоставленные препараты исследуемых веществ.

Публикации по теме диссертации:

1. Kurochkin, I. Y. Molecular structure of 5,10,15,20-tetrakis(4'-fluorophenyl)porphyrin by combined gas-phase electron diffraction/mass spectrometry experiment and DFT calculations / I. Y. Kurochkin, A. E. Pogonin, A. A. Otlyotov, A. N. Kiselev, A. V. Krasnov, S. A. Shlykov, G. V. Girichev // *Journal of Molecular Structure*. — 2020. — Vol. 1221, no. 128662. — P. 1-9.
2. Kurochkin, I. Y. Vibrational Spectra of 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (H₂TPP) and Platinum(II) 5,10,15,20-Tetra(phenyl/pentafluorophenyl)porphyrins (PtTPP and PtTF5PP) / I. Y. Kurochkin, V. A. Olshevskaya, A. V. Zaitsev, N. I. Giricheva, G. V. Girichev // *Macroheterocycles*. — 2021. — Vol. 14, issue 4, no. 4. — P. 334—341.
3. Pogonin, A. E. DFT study of molecular structure of 5,10,15,20-tetrakis(4'-halogenophenyl)porphyrins and their isomers / A. E. Pogonin, I. Y. Kurochkin, A. A. Otlyotov, A. N. Kiselev, G. V. Girichev // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii khimiya khimicheskaya tekhnologiya*. — 2019. — Vol. 63, issue 1, no. 1. — P. 51—57.
4. Гиричев, Г. В. Процессы парообразования и точная молекулярная структура ряда органических и неорганических соединений, перспективных для использования в технологиях с участием газовой фазы. / Г. В. Гиричев, Н. И. Гиричева, Л. С. Кудин, В. Г. Соломоник, Н. В. Белова, М. Ф. Бутман, Д. А. Вьялкин, А. М. Дунаев, А. В. Ерошин, Ю. А. Жабанов, А. В. Краснов, Л. Е. Кузьмина, И. А. Кузьмин, И. Ю. Курочкин, В. Б. Моталов, И. С. Наваркин, О. А. Пименов, А. Е. Погонин, В. В. Слизов, А. Н. Смирнов, Н. В. Твердова, С. А. Шлыков // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. — 2023. — Т. 66, № 7. — С. 11—30.
5. Киселёв, А. Н. Строение молекулы 5,10,15,20-тетракис(4'-фторфенил)порфин согласно результатам квантово-химических расчетов / А. Н. Киселёв, И. Ю. Курочкин, А. А. Отлёттов, А. Е. Погонин // *Сборник статей по материалам IX Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»*, Иваново. — 2018. — С. 104—106.
6. Отлёттов, А. А. Влияние природы периферийного галогена-заместителя на ароматичность 5,10,15,20-тетракис(4'-галогенфенил)порфина / А. А. Отлёттов, А. Н. Киселёв, И. Ю. Курочкин, А. Е. Погонин // *Сборник статей по материалам IX Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»*, Иваново. — 2018. — С. 157.
7. Курочкин, И. Ю. Геометрическое строение 5,10,15,20-тетра(фенил/перфторфенил)порфиринов платины(II) / И. Ю. Курочкин, В. А. Ольшевская, А. В. Зайцев, Г. В. Гиричев // *Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул: X Всероссийская молодежная школа-конференция: сборник научных статей*. – Иваново. — 2022. — С. 220.
8. Погонин, А. Е. Особенности ИК-спектров 5,10,15,20-тетракис(4'-галогенфенил)порфинов / А. Е. Погонин, И. Ю. Курочкин, А. А. Отлёттов, А. Н. Киселёв // *Сборник статей по материалам IX Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»*, Иваново. — 2018.— С. 174—175.
9. Kiselev, A. N. A comprehensive study of the structure of macrocyclic compounds / A. N. Kiselev, A. E. Pogonin, I. Y. Kurochkin, A. A. Otlyotov, A. E. Voevodina // XIII Международная конференция «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-13) (к 90-летию со дня рождения Бориса Дмитриевича Берёзина, выдающегося ученого, основателя Ивановской

- школы по химии порфиринов), санаторий «Серебряный плес», Костромская обл. — 2019. — С. 109.
10. Otlyotov, A. A. Study of 5,10,15,20-tetrakis(4'-halogenphenyl)porphyrins sublimation / A. A. Otlyotov, I. Y. Kurochkin, A. V. Krasnov, A. N. Kiselev, A. E. Pogonin // Book of abstracts «18th European Symposium on Gas-phase Electron Diffraction», Hirschegg, Kleinwalsertal, Austria. — 2019. — P. 46.
 11. Kurochkin, I. Y. Study of 5,10,15,20-tetra(4'-X-phenyl)porphyrins (X: H, F, Cl, Br) and platinum (II) 5,10,15,20-tetraphenylporphyrinate sublimation / I. Y. Kurochkin, A. V. Krasnov, A. E. Pogonin, G. V. Girichev, A. N. Kiselev, V. A. Ol'shevskaya, A. V. Zaitsev // XXIII Международная конференция по химической термодинамике в России RCCT-2022, КФУ, Казань. — 2022. — С. 255.
 12. Pogonin, A. E. Conformational and isomer analysis of 5,10,15,20-tetrakis(4'-halogenphenyl)porphyrins by gas electron diffraction method and quantum chemical calculations / A. E. Pogonin, I. Y. Kurochkin, A. A. Otlyotov, E. A. Voevodina, A. N. Kiselev // Book of abstracts «18th European Symposium on Gas-phase Electron Diffraction», Hirschegg, Kleinwalsertal, Austria. — 2019. — P. 47.
 13. Kurochkin, I. Y. Molecular structure of 5,10,15,20-tetrakis(4'-fluorophenyl) porphin by gas electron diffraction and quantum-chemical calculations / I. Y. Kurochkin, A. A. Otlyotov, A. N. Kiselev, A. E. Pogonin, S. A. Shlykov // Book of abstracts «18th European Symposium on Gas-phase Electron Diffraction», Hirschegg, Kleinwalsertal, Austria. — 2019. — P. 43.
 14. Pogonin, A. E. Molecular structure of perfluorinated subphthalocyanine F12-SubPcBCl / A. E. Pogonin, I. Y. Kurochkin, Y. A. Zhabanov, G. V. Girichev // International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-12), Madrid, Spain. — 2022. — P. 480.
 15. Курочкин, И. Ю. Теоретическое изучение строения молекулы 5, 10, 15, 20-тетракис(4'-бромфенилпорфина) / И. Ю. Курочкин // Всероссийская научная конференция "Фундаментальные науки - специалисту нового века"(Студенческая научная школа-конференция "ДНИ НАУКИ В ИГХТУ". ИГХТУ, Иваново. — 2018. — С. 143.
 16. Курочкин, И. Ю. Термодинамика процесса сублимации 5,10,15,20-тетра кис(4'-фторфенил)порфина / И. Ю. Курочкин, А. В. Краснов, А. Е. Погонин, А. Н. Киселев // VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул, ИГХТУ, Иваново. — 2018. — С. 43.
 17. Курочкин, И. Ю. Геометрическое строение 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и 5,10,15,20-тетра(фенил/пентафторфенил)порфиринов платины(II) / И. Ю. Курочкин, В. А. Ольшевская, А. В. Зайцев, Г. В. Гиричев // XIV Международная конференция «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICSP-12), санаторий «Серебряный плес», Костромская обл. — 2022. — С. 43.
 18. Курочкин, И. Ю. Совместное электронографическое и масс-спектрометрическое исследование 5,10,15,20-тетракис(4'-фторфенил)порфина / И. Ю. Курочкин // Всероссийская научная конференция «Фундаментальные науки - специалисту нового века», Иваново. — 2019. — С. 114.
 19. Курочкин, И. Ю. Геометрическое и электронное строение 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина платины(II) / И. Ю. Курочкин, Н. В. Твердова, Г. В. Гиричев // Сборник тезисов подсекции «Химия» конференции «Ломоносов-2020» — 2020. — С. 1107.

20. Курочкин, И. Ю. Геометрическое и электронное строение 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина платины(II) / И. Ю. Курочкин, Н. В. Твердова, Г. В. Гиричев // Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового времени» (с международным участием), Иваново. — 2021. — С 255.
21. Курочкин, И. Ю. Геометрическое строение 5,10,15,20-тетра(фенил/перфторфенил)порфиринов платины(II) [Электронный ресурс] / И. Ю. Курочкин, В. А. Ольшевская, А. В. Зайцев, Г. В. Гиричев // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2022». — М.: МАКС Пресс, 2022. — URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2022/data/section_40_25816.htm.