

Геометрическое строение 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и 5,10,15,20-тетра(фенил/пентафторфенил)-порфиринов платины(II)

Курочкин И.Ю.

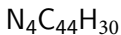
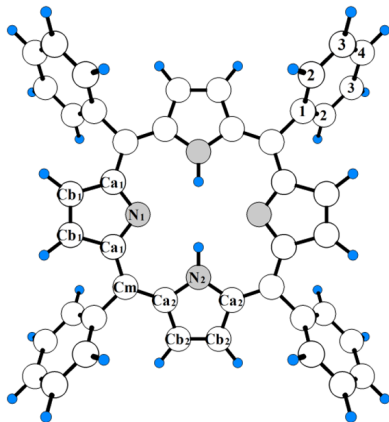
Ивановский государственный химико-технологический университет

03/07/2022

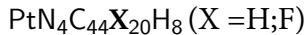
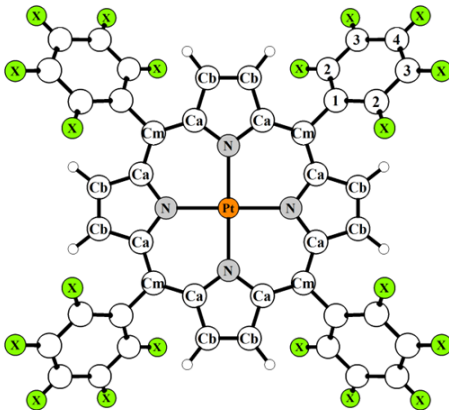


● Объекты

H₂TPP



PtTPP; PtTF₅PP



Цель: исследование геометрического строения свободных молекул

Синхронный ЭГ/МС эксперимент



Структурный анализ:

- UNEX
- VibModule

КХ расчеты

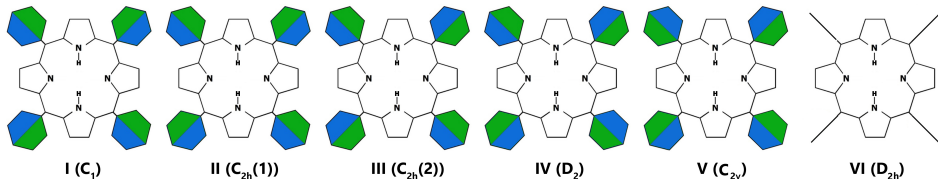
Получение стартовых геометрий и силовых полей, конформационный анализ:

- B3LYP
- B97D
- NBO,
QTAIM

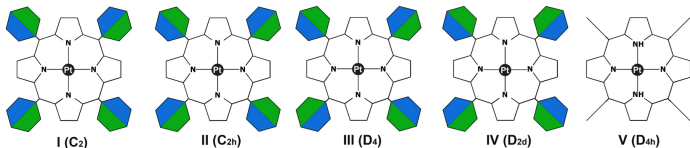
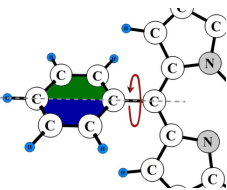
Базисные наборы: *cc-pVTZ(H,C,N,F)*; *aug-cc-pVTZ(Pt)*

● Конформационный анализ

6 конформаций для H_2TPP



5 конформаций для $PtTPP$ и $PtTF_5PP$



■ выше плоскости остова

■ ниже плоскости остова

● Относительные энергии конформеров [ΔE] = [kJ/mol]

H₂TPP	C₁	C_{2h(1)}	C_{2h(2)}	D₂	C_{2v}	D₂	
B3LYP	to D _{2d}				min	SP4	
ΔE	0.3	0.2	0.5	0.9	0.0	1.1	
B97D					min	SP4	
ΔE	1.6	1.3	1.8	3.5	0.0	10.1	
PtTPP	C₂	C_{2h}	D₄	D_{2d}	D_{4h}		
B3LYP	to D _{2d}			min	SP4		
ΔE	0.1	0.1	0.2	0.0	0.2		
B97D				min	SP4		
ΔE	1.0	1.1	1.7	0.0	6.4		
PtTF5PP	C₂	C_{2h}	D₄	D_{2d}	D_{4h}		
B3LYP	to D _{4h}	min					
ΔE	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0		
B97D				min	SP4		
ΔE	0.2	0.2	0.3	0.0	1.9		

SP4 -
седловая
точка 4
порядка

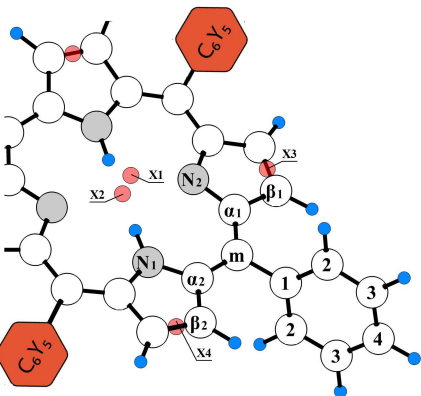
• Особенности структурного анализа ГЭ

- Структурный анализ выполнен в 2-х вариантах для каждой молекулы
 - Стартовые геометрии и силовые поля взяты из расчетов B3LYP и B97D
- Все связанные расстояния C-C, C-N, (+C-F для PtTF₅PP) варьировались в одной группе

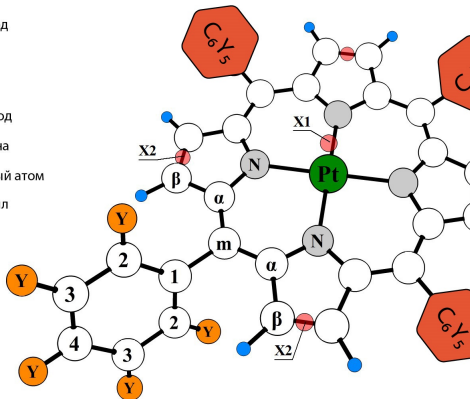
- В зависимости от уровня теории, сильно меняется большое число несвязанных расстояний.

- Пример для r(Ca-C_{Ph2})

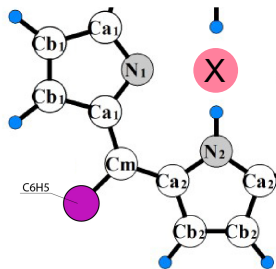
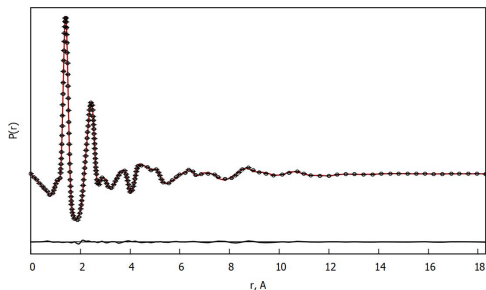
Å	ampl(Ca-C _{Ph2})		r(Ca-C _{Ph2})	
	B3LYP	B97D	B3LYP	B97D
PtTPP	0.35	0.17	3.26	3.15
PtTF ₅ PP	0.36	0.18	3.34	3.22
H ₂ TPP _{ave}	0.23	0.16	3.20	3.12



- Углерод
- Азот
- Y: H, F
- Водород
- Платина
- Мнимый атом
- Y-фенил

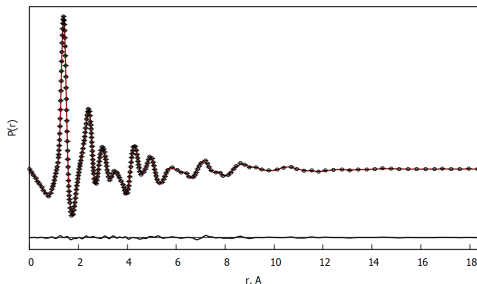
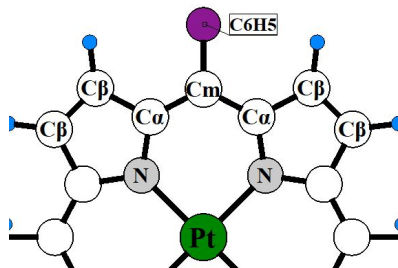


● Результаты ГЭ (N_2TPP)



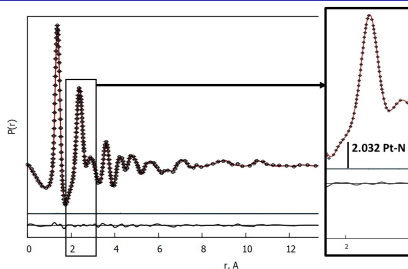
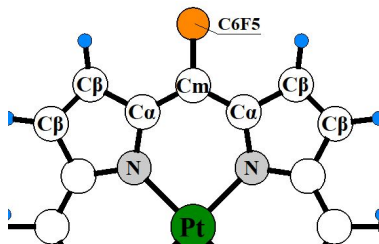
Parameter Å	GED r_{h1} FF - Силовое поле		B3LYP r_e	B97D r_e
	FF _{B3LYP} (C _{2V})	FF _{B97D} (C _{2V})		
r(X-N)	2.068(7)	2.077(4)	2.070	2.080
r(Ca-N)	1.375(3)	1.374(3)	1.367	1.371
r(Ca-Cb)	1.451(3)	1.449(3)	1.443	1.446
r(Cb-Cb)	1.372(3)	1.370(3)	1.356	1.364
r(Cm-Ca)	1.411(3)	1.413(3)	1.403	1.410
r(Cm-CPh1)	1.504(3)	1.494(3)	1.497	1.491
r(C-CPh)ave	1.400(3)	1.402(3)	1.392	1.399
Θ	88(50)	70(3)	72.6	61.4
Rf, %	4.5	4.5		

● Результаты ГЭ (PtTPP)



Parameter Å	GED r_{h1} FF - Силовое поле		B3LYP r_e	B97D r_e
	FF _{B3LYP} (D_{2d})	FF _{B97D} (D_{2d})		
r(Pt-N)	2.024(4)	2.027(4)	2.027	2.032
r(Ca-N)	1.380(3)	1.383(3)	1.375	1.383
r(Ca-Cb)	1.446(3)	1.440(3)	1.439	1.440
r(Cb-Cb)	1.362(3)	1.359(3)	1.352	1.360
r(Cm-Ca)	1.398(3)	1.398(3)	1.393	1.399
r(Cm-CPh1)	1.502(3)	1.491(3)	1.497	1.492
r(C-CPh)ave	1.396(3)	1.399(3)	1.392	1.399
Θ	89(167)	68(3)	80.1	65.3
Rf, %	4.6	4.0		

● Результаты ГЭ (PtTF₅PP)



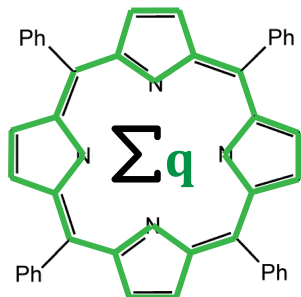
Parameter Å	GED r_{h1} FF - Силовое поле		B3LYP r_e	B97D r_e
	FF _{B3LYP} (D_{4h})	FF _{B97D} (D_{2d})		
r(Pt-N)	2.021(4)	2.032(5)	2.026	2.030
r(Ca-N)	1.376(3)	1.378(3)	1.373	1.380
r(Ca-Cb)	1.446(3)	1.437(3)	1.439	1.440
r(Cb-Cb)	1.357(3)	1.354(3)	1.351	1.359
r(Cm-Ca)	1.394(3)	1.393(3)	1.391	1.395
r(Cm-CPh1)	1.499(3)	1.489(3)	1.495	1.492
r(C-CPh)ave	1.392(3)	1.396(3)	1.389	1.398
r(C-F)ave	1.336(3)	1.337(3)	1.334	1.340
Θ	90(0)	79(5)	90	74.2
Rf, %	5.8	4.4		

● Сравнение геометрии H_2TPP , $PtTPP$, $PtTF_5PP$

<u>Parameter,</u> Å	<u>H_2TPP</u> (ave.)	<u>$PtTPP$</u>	<u>$PtTF_5PP$</u>	<u>$PdTPP$</u> [1]	<u>$ZnTPP$</u> [1]
r(Me-N)	2.077(4)	2.027(4)	2.032(5)	2.038(5)	2.052(5)
r(Ca-N)	1.374(3)	1.383(3)	1.378(3)	1.377(3)	1.377(3)
r(Ca-Cb)	1.449(3)	1.440(3)	1.437(3)	1.445(3)	1.446(3)
r(Cb-Cb)	1.370(3)	1.359(3)	1.354(3)	1.358(3)	1.361(3)
r(Cm-Ca)	1.413(3)	1.398(3)	1.393(3)	1.400(3)	1.407(3)
r(Cm-CPh1)	1.494(3)	1.491(3)	1.489(3)	1.489(8)	1.483(9)
r(C-CPh) ave	1.402(3)	1.399(3)	1.396(3)	1.394(3)	1.405(3)
r(C-F) ave	-	-	1.337(3)	-	-
r(Cm-Cm)	6.91	6.91	6.88	6.90	6.93
r(N-N)	4.15	4.05	4.06	4.07	4.10
Θ	70(3)	68(3)	79(5)	83(18)	80(4)
<u>Rf, %</u>	4.5	4.0	4.4	4.6	4.3

[1] Girichev G. V. et al. Geometric and electronic structures of 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrinato Palladium (II) and Zinc (II): Phenomenon of Pd (II) complex //Journal of Molecular Structure. – 2019. – Т. 1183. – С. 137-148.

● Электронное строение NBO, QTAIM



ZnTPP

PdTPP

PtTPP

PtTF₅PP

NBO

-3.04

-2.40

-2.39

-2.20

QTAIM

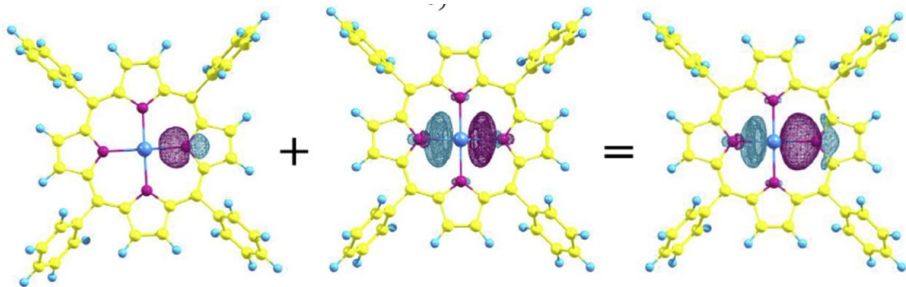
-1.65

-1.25

-1.27

-0.86

● Электронное строение NBO



Взаимодействие донорной орбитали атома N и акцепторных $5p_x$ орбиталей атома Pd

$LP(N) \rightarrow 5p_x(Pd)$ (на рисунке)

$LP(N) \rightarrow 4d_{x^2-y^2}(Pd)$

$LP(N) \rightarrow 5s(Pd)$

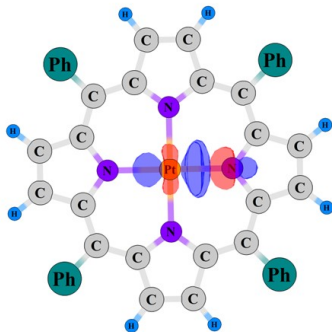
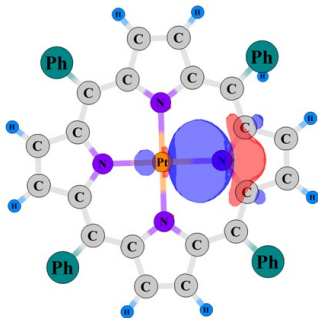
Girichev G. V., Tverdova N. V., Giricheva N.I., Savelyev D.S., Ol'shevskaya V.A., Ageeva T.A., Zaitsev A. V., Koifman O.I. Geometric and electronic structures of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato Palladium(II) and Zinc(II): Phenomenon of Pd(II) complex // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1183. P. 137–148



● Электронное строение Me-N NBO

Pt ← N

$$\sigma(\text{N1-Pt}) = 0.92\Gamma\text{O}(\text{N1}) + 0.40\Gamma\text{O}(\text{Pt})$$



$$\sigma^*(\text{N1-Pt}) = 0.41\Gamma\text{O}(\text{N1}) - 0.91\Gamma\text{O}(\text{Pt})$$

$$\Gamma\text{O}(\text{Pt}) = \text{sp}^2\text{d} \quad (6s, 6p \text{ и } 5d_{x^2-y^2})$$

$$\Gamma\text{O}(\text{N1}) = \text{sp}^2 \quad (2s, 2p_y)$$

● Электронное строение **NBO, QTAIM**

Me-N	$\nabla^2\rho$ a.u.	DI	P	r, Å	
H ₂ TPP	-	-	-	2.070	
PtTPP	0.36	0.85	0.55	2.032	$\nabla^2\rho$ - лапласиан электронной плотности
PtTF ₅ PP	0.36	0.85	0.55	2.030	
PdTPP	0.35	0.76	0.49	2.036	DI - индекс делокализации
ZnTPP	0.27	0.45	0.32	2.057	P - порядок связи

C_a-N	$\nabla^2\rho$ a.u.	DI	P	r, Å
H ₂ TPP	-1.02	1.24	1.31	1.371
PtTPP	-0.89	1.13	1.20	1.383
PtTF ₅ PP	-0.89	1.12	1.21	1.380
PdTPP	-0.90	1.14	1.23	1.379
ZnTPP	-0.94	1.17	1.24	1.377

● Итог

1. Впервые получена экспериментальная информация о геометрии тетрафенилпорфирина и 2-х порфиринов платины в газовой фазе.
2. КХ расчеты дают значительно отличающиеся результаты как в плане предсказания геометрии, так и в плане конформационного многообразия (в случае фторированной молекулы). При этом итоговые результаты лучше согласуются с данными B97D расчета.
3. Введение большого числа атомов фтора существенно не сказывается на строение порфиринового макроцикла.
4. NBO анализ показал, что атом металла стягивает на себя значительную часть электронной плотности. При этом связь платина-азот образуется в результате взаимодействия гибридных орбиталей атомов. (что отличается от случая с PdTPP)