

# Исследование спектра комбинационного рассеяния Fe(II)-порфина методом функционала плотности

В. А. Минаева, Б. Ф. Минаев, Д. Н. Говорун<sup>1</sup>

Черкасский национальный университет им. Богдана Хмельницкого  
Бульвар Шевченко, 81, Черкассы, Украина, 18031

<sup>1</sup>Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины  
Ул. Академика Заболотного, 150, Киев, Украина, 03680

minaeva@cdu.edu.ua

---

*Квантово-химическим методом теории функционала плотности проведено моделирование спектра комбинационного рассеяния света (КРС) Fe(II)-порфина в квинтетном (основном) состоянии молекулы. Для оптимизации геометрии и расчета спектра КРС использован неограниченный по спину функционал UB3LYP в базисе 6-311G. Все активные в спектре КРС моды детально проанализированы. Показано, что введение в молекулу порфина иона Fe(II) приводит к значительному изменению частот и интенсивностей колебательных мод в тех случаях, когда при колебании происходит сильное смещение атомов азота. Обсуждается отношение деполаризации КРС для плоскополяризованного падающего света.*

*Ключевые слова: Fe(II)-порфин, квинтетное спиновое состояние, теория функционала плотности, спектр КРС.*

---

**Введение.** Железо в степени окисления +2 имеет большое значение в химии гемпротеинов при связывании кислорода и его активации. Fe(II)-порфин (Fe(II)P) может существовать в высокоспиновом ( $S = 2$ ), низкоспиновом ( $S = 0$ ) состояниях или в состоянии с промежуточным спином ( $S = 1$ ), где  $S$  – квантовое число полного спина. В работе [1] квантово-химическим методом теории функционала плотности (ТФП) проведен расчет спиновых состояний молекулы Fe(II)P, установлена взаимосвязь между спином и стереохимией Fe(II)-порфина, что чрезвычайно важно для понимания биологических функций гемпротеинов. Показано, что основное состояние молекулы Fe(II)P является квинтетным ( $Q$ ) с квантовым числом  $S = 2$ .

Знание силового поля колебаний всех атомов в молекуле Fe(II)-порфина необходимо для выясне-

ния механизмов каталитических процессов, происходящих с участием этих и родственных им молекул, поскольку колебательные частоты определяют перенос энергии и реакционную способность гемпротеинов при взаимодействии с лигандами, а также в ферментативных реакциях цитохрома P450, для которого Fe(II)P служит простой моделью. В работах [2, 3] на основе ТФП рассчитаны инфракрасный (ИК) спектр поглощения и спектр комбинационного рассеяния света (КРС) свободного основания порфина ( $H_2P$ ), в работе [4] – ИК спектр молекулы Fe(II)-порфина в разных спиновых состояниях.

Данная работа посвящена моделированию спектра КРС молекулы Fe(II)P в квинтетном состоянии квантово-химическим методом функционала плотности. Особое внимание уделено анализу формы колебательных мод различной симметрии.

Для молекулы Fe(II)P с высокой симметрией ( $D_{2h}$ ) нормальные колебания, активные в спектре КРС, запрещены в ИК спектре и, наоборот, интенсивные ИК полосы отсутствуют в спектре КРС. Поэтому представленная работа по теории спектра КРС является дополнением к работе [4], где колебания, активные в комбинационном рассеянии, не рассмотрены.

Особенно важно определить силовые постоянные для внеплоскостных колебаний иона железа, зависящие от баланса притяжений и отталкиваний, связанных с сопряжением  $4p$  (Fe)- и  $a_{2u}$  (порфин)-орбиталей, а также разрыхляющих  $3d_{x^2-y^2}$  (Fe)- и  $2p(N)$ -комбинаций орбиталей. До сих пор остается неясным, как меняется прочность химических связей в зависимости от делокализации,  $d$ -сопряжения и спина иона железа. Эти вопросы принципиально важны для понимания ферментативной активности цитохромов и гемпротеинов.

Исследования колебательных спектров молекул с помощью вычислительных методов квантовой химии в последние годы привлекают все большее внимание [1–10]. Частоты колебаний в ИК спектре Fe(II)P рассчитаны методом ТФП ВЗЛР в базе 6-31G Козловским с соавт. [5], однако обсуждены и приведены только несколько нормальных мод низкочастотных колебаний. Большинство отнесений частот в спектрах КРС цитохромов и металлопорфиринов сделано на основе эмпирических правил и сопоставлений [11–13]. Поэтому расчеты колебательных спектров железо-порфиринов на основе последовательного теоретического подхода представляются весьма актуальными.

**Материалы и методы.** Расчет равновесной геометрии и спектра КРС молекулы Fe(II)P в данной работе проведен методом ТФП [6, 14] на уровне теории ВЗЛР (Becke–Lee–Yang–Parr трехпараметрический гибридный обменно-корреляционный функционал [6]) в базе атомных орбиталей 6-311G [14, 15] с использованием программы GAUSSIAN 03 [15]. Частоты колебаний получены в результате аналитических вычислений матрицы Гессiana для равновесной геометрии, оптимизированной в разных спиновых состояниях.

ИК и КРС спектры четырехкоординированного Fe(II)-порфина до сих пор не исследованы эксперимен-

тально, поскольку Fe(II)P химически неустойчив из-за быстрого окисления [16]. Имеются данные о резонансных КРС спектрах пяти- и шестикоординированных производных Fe(II)-октаэтилпорфина (FeOEP), таких как Fe(OEP)Br, [Fe(OEP)(диметилсульфоксид)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>, Fe(OEP)(имидазол)<sub>2</sub> [11] и др. [7]. Для пяти- и шестикоординированных металлопорфиринов показано [11], что колебания связей металл–аксиальный лиганд не смешиваются с колебаниями макроцикла. Поэтому можно проводить сравнения соответствующих КРС и ИК полос FeP со спектрами производных Fe(OEP). Нам представляется принципиально важным разобраться в ИК и КРС спектрах идеализированных структур FeP в различных спиновых состояниях и степенях окисления железа, сопоставляя результаты расчетов колебаний FeP с аналогичными результатами для свободного основания порфина (H<sub>2</sub>P) и цинк-порфина (ZnP), для которых надежные отнесения ИК и КРС спектров, а также всех неактивных колебаний уже получены на основании весьма точных ТФП расчетов для основного синглетного состояния этих молекул [3, 8–10]. Только таким способом можно дать расшифровку колебательных спектров реальных гемпротеинов и установить зависимость частот и силовых полей от спина и степени окисления железа.

Расчеты нормальных колебаний металлопорфиринов на основе эмпирических силовых полей [12, 13], хотя и дают многие отнесения для внутривибрационных колебательных мод и освещают ряд закономерностей в ИК и КРС спектрах без анализа их интенсивностей, однако не могут однозначно ответить на вопросы, заданные выше.

**Результаты и обсуждение.** Молекула Fe(II)P в квинтетном состоянии имеет симметрию  $D_{2h}$ , но ее структура близка к симметрии  $D_{4h}$ , которую данная молекула имеет в синглетном ( $S$ ) и триплетном ( $T$ ) состояниях. В группе  $D_{4h}$  имеются два типа симметрии –  $A_{1g}$  и  $B_{1g}$ , которым в группе  $D_{2h}$  соответствует одно неприводимое представление  $A_g$ . Колебания данного типа в молекуле Fe(II)P в квинтетном состоянии коррелируют с двумя типами симметрии –  $A_{1g}$  и  $B_{1g}$  в  $S$ - и  $T$ -состояниях в группе  $D_{4h}$  – и имеют разную поляризацию. Те линии в спектре КРС, для которых  $0 < \nu < 3/4$ , называют поляризованными

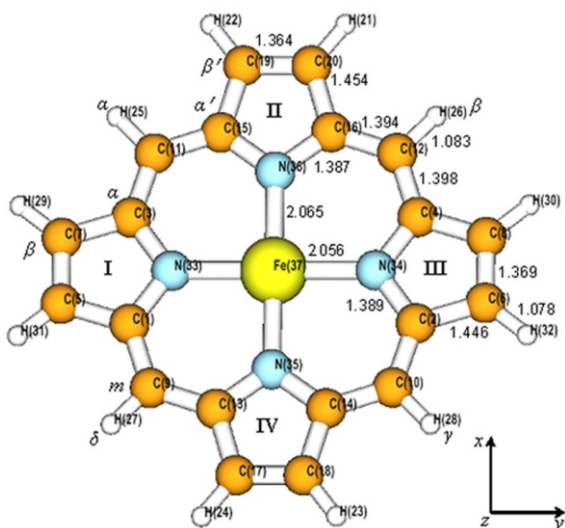


Рис. 1. Обозначение атомов и выбор осей в молекуле Fe(II)-порфина в квинтетном состоянии (длины связей указаны в Å)

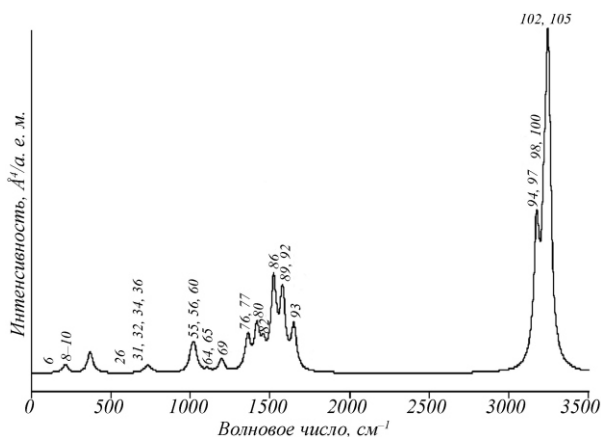


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния молекулы Fe(II)-порфина в квинтетном состоянии, рассчитанный методом B3LYP/6-311G без учета масштабирующего множителя (максимум интенсивности 1038,8 Å<sup>4</sup>/а. е. м.; для построения профиля полос использована форма линий Лоренца, полуширина полос составляет 20 см<sup>-1</sup>)

[17]. Степень поляризации высока (например,  $\rho = 0,11$ ) только для тех колебаний  $A_g$ -типа в молекуле Fe(II)P в квинтетном состоянии, которые коррелируют с  $A_{1g}$ -колебаниями в группе  $D_{4h}$  (см. табл. 1 в работе [4]). Эта информация важна для отнесения полос в спектрах КРС и их сравнительного анализа для всех гемпротеинов.

Обозначения атомов и выбор осей в молекуле Fe(II)P (ось  $Oz$  перпендикулярна плоскости молекулы) показаны на рис. 1. Нами использована традиционная система обозначений: атомы углерода в  $\alpha$ -положениях – C, в  $\beta$ -положениях – C', в мезо-по-

ложениях макроцикла – C<sub>m</sub>, мезо-атомы водорода, находящиеся у мостиковых атомов углерода, отвечают греческим буквам  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ . Атомы пиррольных колец II и IV обозначены штрихом (C', C'). Расчет показал, что в квинтетном состоянии в молекуле Fe(II)P все атомы находятся в одной плоскости, но при этом происходит внутривибрационная деформация молекулы (по сравнению с синглетным и триплетным состояниями) и ее симметрия понижается от  $D_{4h}$  до  $D_{2h}$  [1]. Электронное состояние спиновое квинтета при этом имеет симметрию  ${}^5B_{2g}$ .

Рассчитанные длины связей, приведенные на рис. 1, показывают, что при вращении молекулы вокруг оси  $Oz$  на 90° длины связей отличаются от исходных, свидетельствуя тем самым о понижении симметрии до  $D_{2h}$ .

В молекуле Fe(II)P имеются 37 атомов и 105 внутренних степеней свободы. В  $D_{2h}$ -симметрии и с выбором осей, указанным на рис. 1, 105 нормальных колебаний распределяются по типам симметрии следующим образом:  $18a_g, 17b_{1g}, 8b_{2g}, 8b_{3g}, 8a_u, 10b_{1u}, 18b_{2u}, 18b_{3u}$ , где  $a_g, b_{1g}, b_{3u}$  и  $b_{2u}$  – плоскостные колебания, а  $b_{3g}, b_{2g}, a_u$  и  $b_{1u}$  – внеплоскостные колебания.

Колебания симметрии  $b_{1u}, b_{2u}$  и  $b_{3u}$  разрешены в ИК спектре, смоделированном нами и проанализированном в работе [4]. В рассчитанном нами в данной работе спектре КРС Fe(II)P имеется 51 нормальное колебание: 18 колебаний симметрии  $a_g$ , 17 – симметрии  $b_{1g}$ , 8 –  $b_{2g}$  и 8 –  $b_{3g}$ . Рассчитанные частоты и формы нормальных колебаний, активные в спектре КРС Fe(II)P, приведены в таблице, где дано также сравнение с КРС спектром H<sub>2</sub>P (все частоты нормальных колебаний действительны). На рис. 2 представлен рассчитанный спектр КРС Fe(II)P.

При образовании Fe(II)P в квинтетном состоянии из порфина симметрия молекулы не изменяется, поскольку не наблюдается выравнивания геометрических параметров пиррольных фрагментов в металлокомплексе Fe(II)P (рис. 1). В спектре КРС Fe(II)P по сравнению с H<sub>2</sub>P будут отсутствовать колебательные моды, обусловленные валентными колебаниями связи N–N в H<sub>2</sub>P ( $\nu_{\text{расч}} = 3584 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационными NH-колебаниями ( $\nu_{\text{расч}} = 610$  и  $1261 \text{ см}^{-1}$ ).

Частоты ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и интенсивности ( $I$ ,  $\text{Å}^4/\text{а. е. м.}$ ) нормальных колебаний в спектрах комбинационного рассеяния Fe(II)-порфина и свободного основания порфина, рассчитанные методом B3LYP/6-311G

		Fe(II)P		H <sub>2</sub> P	
Мода и симметрия в D <sub>2h</sub>	Тип колебания*	$\nu_{\text{расч}}$ (I)	$\nu_{\text{exp}}$	$\nu_{\text{расч}}$ (I)	$\nu_{\text{exp}}$
1	2	3	4	5	6
4 $b_{3g}$	<b>Внеплоскостное.</b> Наклон колец I и III относительно C <sub>α</sub> -C <sub>α'</sub> оси – в противофазе, со смещением атомов N <sup>33</sup> и N <sup>34</sup> , кручение колец II и IV вместе с метиновыми мостиками – в одной фазе	145 (0,3)	144	117 (0,8)	–
5 $b_{2g}$	<b>Внеплоскостное.</b> Наклон колец II и IV относительно C <sub>α</sub> -C <sub>α'</sub> оси – в противофазе, со смещением атомов N <sup>35</sup> и N <sup>36</sup> , кручение колец I и III вместе с метиновыми мостиками – в одной фазе	149 (0,1)	148	133 (2,6)	–
6 $b_{1g}$	Кручение колец II и IV в противофазе, I и III – в противофазе. $\delta(\angle\text{NFeN}, \text{FeNC}_{\alpha}, \text{FeNC}_{\alpha'}, \text{CC}_m\text{C})$	160 (4,8)	158	100 (17,2)	109 [18]
8 $b_{3g}$	<b>Внеплоскостное.</b> Внеплоскостное кручение колец II и IV в направлении оси O <sub>x</sub> – в одной фазе, качание колец I и III в противофазе со смещением фрагмента CNC вдоль оси O <sub>z</sub> , качание C <sub>m</sub> H – в одной фазе в $\alpha$ и $\delta$ , и в противофазе с $\beta$ и $\gamma$ положениями	211 (5,7)	209	185 (7,1)	–
9 $a_g$	$\nu_s(\text{Fe}-\text{N}^{33(34)}) + \nu_s(\text{Fe}-\text{N}^{35(36)})$ – в противофазе, симметричное смещение колец I и III по оси O <sub>y</sub> внутрь, и в противофазе им симметричное смещение II и IV по оси O <sub>x</sub> наружу	216 (27,1)	214	156 (27,9)	155 [2]
10 $b_{2g}$	<b>Внеплоскостное.</b> Внеплоскостное кручение колец I и III в направлении оси O <sub>y</sub> – в одной фазе, внеплоскостное качание II и IV – в противофазе, со смещением фрагментов C <sub>α</sub> NC <sub>α'</sub> вдоль оси O <sub>z</sub> , качание C <sub>m</sub> H – в одной фазе в $\alpha$ и $\beta$ , и в противофазе с $\gamma$ и $\delta$ положениями	216 (5,6)	214	206 (5,6)	–
18 $a_g$	$\nu_s(\text{Fe}-\text{N}^{33(34)}) + \nu_s(\text{Fe}-\text{N}^{35(36)})$ – в одной фазе, смещение колец I и III в направлении оси O <sub>y</sub> , II и IV – O <sub>x</sub> , в одной фазе, пульсация макроцикла	370 (99,9)	366	310 (74,8)	309 [2]
21 $b_{1g}$	Кручение и деформация колец II и IV в противофазе с асим. смещением атомов N <sup>35</sup> и N <sup>36</sup> вдоль оси O <sub>y</sub> + кручение и деформация колец I и III в противофазе с асим. смещением атомов N <sup>33</sup> и N <sup>34</sup> вдоль оси O <sub>x</sub> + $\delta(\angle\text{NFeN}, \text{CC}_m\text{C}, \text{C}_{\alpha}\text{C}_{\beta}\text{C}_{\beta'})$	421 (1,1)	417	397 (0,1)	389 [18]
22 $b_{1g}$	$\nu_{as}(\text{C}_{\alpha}-\text{N})$ , кручение колец I и III – в противофазе + $\nu_{as}(\text{C}_{\alpha'}-\text{N})$ , кручение колец II и IV в противофазе + $\delta(\angle\text{C}_{\alpha}\text{C}_{\beta}\text{C}_{\beta'}, \text{C}_{\alpha}\text{C}_{\beta}\text{C}_{\beta'})$	422 (2,8)	418	419 (1,3)	418 [18]
23 $b_{3g}$	<b>Внеплоскостное.</b> Внеплоскостное кручение колец II и IV с искривлением – в одной фазе + $\gamma_{as}(\text{C}_{\beta}\text{H})$ (II и IV – в одной фазе) + $\gamma_s(\text{C}_{\beta}\text{H})$ (I и III – в одной фазе) + $\gamma(\text{C}_m\text{H})$ – в одной фазе в $\alpha$ и $\delta$ , и в противофазе с $\beta$ и $\gamma$ положениями	442 (0,1)	438	430 (0,1)	–
24 $b_{2g}$	<b>Внеплоскостное.</b> Внеплоскостное кручение колец I и III с искривлением – в одной фазе + $\gamma_{as}(\text{C}_{\beta}\text{H})$ (I и III – в одной фазе) + $\gamma_s(\text{C}_{\beta}\text{H})$ (II и IV – в противофазе) + $\gamma(\text{C}_m\text{H})$ – в одной фазе в $\alpha$ и $\beta$ , и в противофазе с $\gamma$ и $\delta$ положениями	444 (0,05)	440	445 (0,2)	–
26 $b_{3g}$	<b>Внеплоскостное.</b> $\gamma_s(\text{C}_{\beta}\text{H})$ (I и III – в противофазе) + $\gamma_{as}(\text{C}_{\beta}\text{H})$ (II и IV – в одной фазе) + $\gamma(\text{C}_m\text{H})$ – в одной фазе в $\alpha$ и $\delta$ , и в противофазе с $\beta$ и $\gamma$ положениями, внеплоскостное кручение с искривлением колец II и IV – в одной фазе и деформация I и III – в противофазе	674 (2,4)	667	676 (0,2)	–
27 $b_{2g}$	<b>Внеплоскостное.</b> $\gamma_{as}(\text{C}_{\beta}\text{H})$ (I и III – в одной фазе) + $\gamma_s(\text{C}_{\beta}\text{H})$ (II и IV – в противофазе) + $\gamma(\text{C}_m\text{H})$ – в одной фазе в $\alpha$ и $\beta$ , и в противофазе с $\gamma$ и $\delta$ положениями, внеплоскостное кручение с искривлением колец I и III, и деформация колец II и IV – в противофазе	677 (0,6)	670	678 (0,6)	–
31 $b_{3g}$	<b>Внеплоскостное.</b> $\gamma_s(\text{C}_{\beta}\text{H})$ , качание и деформация колец в виде конверта (I и III – в противофазе) + $\gamma_{as}(\text{C}_{\beta}\text{H})$ , кручение колец (II и IV – в одной фазе) + $\gamma(\text{C}_m\text{H})$ – в одной фазе в $\alpha$ и $\delta$ , и в противофазе с $\beta$ и $\gamma$ положениями	710 (3,4)	703	712 (11,3)	–
32 $b_{2g}$	<b>Внеплоскостное.</b> $\gamma_s(\text{C}_{\beta}\text{H})$ , качание и деформация колец в виде конверта (II и IV – в противофазе) + $\gamma_{as}(\text{C}_{\beta}\text{H})$ , кручение колец (I и III – в одной фазе) + $\gamma(\text{C}_m\text{H})$ – в одной фазе в $\alpha$ и $\beta$ , и в противофазе с $\gamma$ и $\delta$ положениями	712 (3,8)	705	715 (9,9)	–
34 $a_g$	$\nu_s(\text{C}_{\alpha}-\text{N})$ (I и III – в одной фазе) + $\nu_s(\text{C}_{\alpha'}-\text{N})$ (II и IV – в одной фазе), пульсация макроцикла + $\delta(\angle\text{C}_{\alpha}\text{C}_m\text{C}_{\alpha})$ , смещение C <sub>m</sub> H (в кольцо и из кольца) – в одной фазе	733 (28,6)	726	733 (19,0)	723 [2, 18, 19]

## Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
36 $a_g$	$v_s(\text{Fe}-\text{N}^{33(34)}) + v_s(\text{Fe}-\text{N}^{35(36)})$ – в противofазе + $v_s(\text{C}_\alpha-\text{N})$ (I и III – в одной фазе) + $v_s(\text{C}_\alpha-\text{N})$ (II и IV – в противofазе), пульсация колец + $\delta(\angle\text{CNC}) + r(\text{C}_m\text{H}) + r(\text{C}_\beta\text{H}) + r(\text{C}_\beta\text{H})$	756 (6,3)	748	740 (12,5)	736 [18]
39 $b_{2g}$	<b>Внеплоскостное.</b> $\gamma_s(\text{C}_\beta\text{H})$ , деформация колец в виде конверта (II и IV – в противofазе) + $\gamma(\text{C}_m\text{H})$ – в одной фазе в $\alpha$ и $\beta$ , и в противofазе с $\gamma$ и $\delta$ положениями	800 (2,9)	784	789 (3,1)	–
40 $b_{3g}$	<b>Внеплоскостное.</b> $\gamma_s(\text{C}_\beta\text{H})$ , деформация колец в виде конверта (I и III – в противofазе) + $\gamma(\text{C}_m\text{H})$ – в одной фазе в $\alpha$ и $\delta$ , и в противofазе с $\beta$ и $\gamma$ положениями	804 (2,0)	788	789 (4,8)	–
43 $b_{1g}$	$\delta(\angle\text{C}_\beta\text{C}_\alpha\text{N}, \text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{C}_\beta, \text{C}_\beta\text{C}_\alpha\text{N}, \text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{C}_\beta)$ , кручение и деформация колец + $\tau(\text{C}_m\text{H}) + \tau(\text{C}_\beta\text{H}) + \tau(\text{C}_\beta\text{H})$	826 (0,0)	809	800 (1,2)	786 [18, 19]
45 $b_{1g}$	$v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{N}) + v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{N})$ , кручение и деформация колец (I, III – в противofазе, II, IV – в противofазе) + $\delta(\angle\text{C}_\beta\text{C}_\alpha\text{N}, \text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{C}_\beta, \text{C}_\beta\text{C}_\alpha\text{N}, \text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{C}_\beta) + \tau(\text{C}_m\text{H}) + \tau(\text{C}_\beta\text{H}) + \tau(\text{C}_\beta\text{H})$	847 (0,2)	830	821 (1,5)	805 [18]
47 $b_{3g}$	<b>Внеплоскостное.</b> $\gamma(\text{C}_m\text{H})$ – в одной фазе в $\alpha$ и $\delta$ , и в противofазе с $\beta$ и $\gamma$ положениями + $\gamma_s(\text{C}_\beta\text{H})$ (I и III – в противofазе) + $\gamma_{as}(\text{C}_\beta\text{H})$ (II и IV – в одной фазе)	892 (0,1)	874	866 (2,4)	–
48 $b_{2g}$	<b>Внеплоскостное.</b> $\gamma(\text{C}_m\text{H})$ – в одной фазе в $\alpha$ и $\beta$ , и в противofазе с $\gamma$ и $\delta$ положениями + $\gamma_s(\text{C}_\beta\text{H})$ (II и IV – в противofазе) + $\gamma_{as}(\text{C}_\beta\text{H})$ (I и III – в одной фазе)	892 (0,3)	874	865 (1,4)	–
51 $b_{3g}$	<b>Внеплоскостное.</b> $\gamma_{as}(\text{C}_\beta\text{H})$ (II и IV – в одной фазе) + $\gamma(\text{C}_m\text{H})$ – в одной фазе в $\alpha$ и $\delta$ , и в противofазе с $\beta$ и $\gamma$ положениями + $\gamma_s(\text{C}_\beta\text{H})$ (I и III – в противofазе)	939 (0,1)	920	917 (0,9)	–
52 $b_{2g}$	<b>Внеплоскостное.</b> $\gamma_s(\text{C}_\beta\text{H})$ (II и IV – в противofазе) + $\gamma(\text{C}_m\text{H})$ – в одной фазе в $\alpha$ и $\beta$ , и в противofазе с $\gamma$ и $\delta$ положениями + $\gamma_{as}(\text{C}_\beta\text{H})$ (I и III – в одной фазе)	940 (0,01)	921	920 (0,7)	–
55 $a_g$	$v_s(\text{Fe}-\text{N}^{35(36)}) + v_s(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ (II и IV – в одной фазе) + $v_s(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ (I и III – в одной фазе) + $\delta(\angle\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}, \text{C}_\beta\text{C}_\beta\text{H})$	1008 (34,1)	988	973 (88,3)	952 [2, 18, 19]
56 $b_{1g}$	$\delta(\angle\text{NFeN}) + v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{N})$ (I и III – в противofазе) + $v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{N})$ (II и IV – в противofазе), сильное смещение атомов N, кручение колец + $\tau(\text{C}_\beta\text{H}) + \tau(\text{C}_\beta\text{H})$	1012 (57,5)	992	995 (5,1)	976 [18] 972 [19]
57 $b_{1g}$	$v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{N})$ и $v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ (II и IV – в противofазе) + $v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{N})$ и $v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ (I и III – в противofазе), кручение колец + $\delta(\angle\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}, \text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}) + \tau(\text{C}_\beta\text{H}) + \tau(\text{C}_\beta\text{H})$	1014 (1,2)	994	1024 (8,6)	1005 [18, 19]
60 $a_g$	$v_s(\text{Fe}-\text{N}^{33(34)}) + v_s(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ (I и III – в одной фазе), пульсация колец + $\delta(\angle\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}, \text{C}_\beta\text{C}_\beta\text{H}) + v_s(\text{Fe}-\text{N}^{35(36)}) + v_s(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ (II и IV)	1027 (77,4)	1006	1010 (43,6)	987 988 [2]
64 $a_g$	$r(\text{C}_\beta\text{H}) + r(\text{C}_\beta\text{H}) + v(\text{C}_\beta-\text{C}_\beta)$ (I и III – в одной фазе) + $v(\text{C}_\beta-\text{C}_\beta)$ (II и IV – в одной фазе, но в противofазе с I и III)	1102 (4,2)	1080	1078 (0,7)	1063 [18, 19]
65 $a_g$	$r(\text{C}_\beta\text{H}) + r(\text{C}_\beta\text{H}) + v(\text{C}_\beta-\text{C}_\beta)$ и $v(\text{C}_\beta-\text{C}_\beta)$ – в одной фазе + $\delta(\angle\text{CC}_\beta\text{H}, \text{CC}_\beta\text{H})$ , пульсация колец в одной фазе	1107 (9,1)	1085	1085 (6,1)	1064 [2,]
67 $b_{1g}$	$v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{N})$ и $v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ (I и III – в противofазе) + $v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{N})$ и $v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ (II и IV – в противofазе), деформация колец + $r(\text{CH})$	1174 (1,7)	1151	1161 (0,1)	1138 [18]
69 $a_g$	$r(\text{C}_m\text{H}) + v_s(\text{C}_\alpha-\text{N})$ и $v_s(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ (II и IV – в одной фазе) + $v_s(\text{Fe}-\text{N}^{33(34)}) + v_s(\text{Fe}-\text{N}^{35(36)})$ – в противofазе + $v_s(\text{C}_\alpha-\text{N})$ и $v_s(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ (I и III – в одной фазе, но в противofазе со II и IV) + $\delta(\angle\text{CC}_m\text{H})$	1196 (59,2)	1172	1203 (37,6)	1177 [2, 19]
70 $b_{1g}$	$v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{N})$ и $v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ (II и IV – в противofазе) + $\tau(\text{C}_\beta\text{H}) + v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{N})$ и $v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ (I и III – в противofазе) + $\tau(\text{C}_\beta\text{H}) + \delta(\angle\text{CC}_m\text{C}, \text{CC}_\beta\text{H}) + v_s(\text{C}_m-\text{C}_\alpha)$	1220 (0,9)	1196	1213 (1,6)	1182 [18]
75 $b_{1g}$	$\tau(\text{C}_\beta\text{H}) + \tau(\text{C}_\beta\text{H}) + v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{N})$ и $v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ (II и IV – в противofазе) + $v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{N})$ и $v_{as}(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ (I и III – в противofазе), кручение колец + $\delta(\text{C}_m\text{H})$ – в одной фазе в $\alpha$ и $\gamma$ , и в противofазе с $\beta$ и $\delta$ положениями + $\delta(\angle\text{CC}_m\text{H})$	1355 (1,5)	1328	1342 (55,7)	1313 [2] 1316 [19] 1353
76 $a_g$	$v_s(\text{C}_\alpha-\text{N})$ и $v_s(\text{C}_\alpha-\text{N})$ – в одной фазе + $v_s(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ и $v_s(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ – в одной фазе + $\delta(\angle\text{C}_\alpha\text{C}_m\text{C}_\alpha, \text{CC}_m\text{H})$ , деформация колец, $\delta(\text{C}_m\text{H})$	1360 (57,5)	1333	1382 (42,2)	1360 [2, 18] [19]

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6
77 $b_{1g}$	$\tau(C_{\beta}H) + \tau(C_{\beta}H) + \nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ и $\nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ (II и IV – в противофазе) + $\nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ + $\nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ (I и III – в противофазе), кручение колец + $\nu_{as}(C-C_m)$	1361 (94,3)	1334	1407 (28,0)	1388 [18, 19]
78 $b_{1g}$	$\tau(C_{\beta}H) + \tau(C_{\beta}H) + \nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ и $\nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ (I и III – в противофазе) + $\nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ и $\nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ (II и IV – в противофазе), асим. кручение колец + $\delta(C_mH)$	1399 (0,03)	1371	1382 (13,4)	1374 [18]
80 $a_g$	$\delta(C_mH) + \nu(C_{\beta}-C_{\beta})$ и $\nu_s(C_{\alpha}-N)$ (I и III – в одной фазе) + $\nu(C_{\beta}-C_{\beta})$ и $\nu_s(C_{\alpha}-N)$ (II и IV – в одной фазе, но в противофазе с I и III), пульсация колец I и III, и в противофазе им II и IV	1417 (186,5)	1389	1431 (224,4)	1384 [2]
82 $a_g$	$\nu(C_{\beta}-C_{\beta})$ и $\nu_s(C_{\alpha}-N)$ (I и III – в одной фазе) + $\nu(C_{\beta}-C_{\beta})$ и $\nu_s(C_{\alpha}-N)$ (II и IV – в одной фазе), пульсация колец + $\delta(\angle CNC) + \nu_s(C_m-C)$ – в одной фазе	1457 (95,8)	1428	1466 (109,2)	1425 [2, 18]
85 $b_{1g}$	$\nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ и $\nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ (I и III – в противофазе) + $\nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ и $\nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ (II и IV – в противофазе), кручение колец с деформацией + $\tau(C_{\beta}H) + \tau(C_{\beta}H) + \nu_s(C-C_m^{\alpha})$ и $\nu_s(C-C_m^{\gamma})$ – в одной фазе, но в противофазе с $\nu_s(C-C_m^{\beta})$ и $\nu_s(C-C_m^{\delta})$	1488 (0,95)	1458	1527 (13,6)	1493 [18] 1497 [19] 1492
86 $a_g$	$\nu(C_{\beta}-C_{\beta})$ и $\nu_s(C_{\alpha}-N)$ (I и III – в одной фазе) + $\tau(C_{\beta}H) + \tau(C_{\beta}H) + \nu(C_{\beta}-C_{\beta})$ и $\nu_s(C_{\alpha}-N)$ (II и IV – в одной фазе, но в противофазе с I и III), пульсация колец	1523 (405,3)	1493	1536 (297,3)	[2, 18] 1502 [19] 1544
89 $a_g$	$\nu(C_{\beta}-C_{\beta})$ и $\nu_s(C_{\alpha}-N)$ (I и III – в одной фазе) + $\nu(C_{\beta}-C_{\beta})$ и $\nu_s(C_{\alpha}-N)$ (II и IV – в одной фазе, и в одной фазе с I и III) + $\nu_s(C_m-C) + \delta(\angle CNC) + \tau(C_{\beta}H) + \tau(C_{\beta}H)$	1578 (344,0)	1546	1590 (291,9)	[2, 18] 1575 [19] 1600
92 $b_{1g}$	$\nu_{as}(C_m-C) + \delta(C_mH)$ – в одной фазе в $\alpha$ и $\gamma$ , и в противофазе с $\beta$ и $\delta$ положениями + $\nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ (II и IV – в противофазе) + $\nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ (I и III – в противофазе), качание колец	1609 (7,2)	1577	1627 (0,3)	[18] 1578 [19] 1609
93 $a_g$	$\nu_{as}(C_m-C) + \delta(C_mH)$ – в одной фазе + $\delta(\angle CNC) + \nu_s(C_{\alpha}-C_{\beta})$ (I и III – в одной фазе) + $\nu_s(C_{\alpha}-C_{\beta})$ (II и IV – в одной фазе, но в противофазе с I и III), пульсация колец I и III, в противофазе с II и IV	1650 (195,9)	1617	1643 (203,4)	[2, 18] 1614 [19]
94 $b_{1g}$	$\nu(C_m^{\alpha}-H)$ и $\nu(C_m^{\gamma}-H)$ – в одной фазе и в противофазе с $\nu(C_m^{\beta}-H)$ и $\nu(C_m^{\delta}-H)$	3173 (251,4)	3046	3181 (227,7)	–
97 $a_g$	$\nu(C_m-H)$ – в одной фазе	3173 (347,5)	3046	3182 (318,6)	–
98 $b_{1g}$	$\nu_{as}(C_{\beta}-H)$ (I и III – в противофазе) + $\nu_{as}(C_{\beta}-H)$ (II и IV – в противофазе и в противофазе с I и III)	3222 (362,6)	3093	3211 (263,4)	–
100 $b_{1g}$	$\nu_{as}(C_{\beta}-H)$ (I и III – в противофазе) + $\nu_{as}(C_{\beta}-H)$ (II и IV – в противофазе и в одной фазе с I и III)	3223 (97,5)	3094	3230 (236,7)	3109 [19]
102 $a_g$	$\nu_s(C_{\beta}-H)$ (I и III – в одной фазе) + $\nu_s(C_{\beta}-H)$ (II и IV – в одной фазе, но в противофазе с I и III)	3246 (331,1)	3116	3232 (652,1)	–
105 $a_g$	$\nu_s(C_{\beta}-H) + \nu_s(C_{\beta}-H)$ – в одной фазе	3247 (1038,8)	3117	3247 (605,3)	–

Примечание. \*Валентные колебания ( ):  $_s$  – симметричное;  $_{as}$  – асимметричное. Деформационные колебания: ( ) – изменение валентного угла; – крутильное;  $r$  – маятниковое; (CH) – плоскостное колебание СН-групп; (CH) – внеплоскостное колебание СН-групп.

Высокочастотная область спектра КРС. В высокочастотной области нами предсказан ряд очень интенсивных полос КРС, обусловленных СН-колебаниями (таблица). Эта область спектров порфиринов не изучена экспериментально, так как перекрыта рассеянием за счет СН- или ОН-колеба-

ний растворителей. Тем не менее, она очень информативна.

В области 3100–3250  $\text{cm}^{-1}$  в рассчитанном нами спектре КРС Fe(II)P имеются три колебательные моды  $a_g$ - и три моды  $b_{1g}$ - симметрии с большой интенсивностью (рис. 2, таблица). Самая интенсивная

мода 105 ( $\nu_{\text{расч}} = 3247 \text{ см}^{-1}$ ,  $I = 1038,8 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$ ) обусловлена симметричными валентными колебаниями C–H и C=C–H, происходящими в одной фазе во всех пиррольных кольцах. Рассчитанное для этой моды отношение деполаризации равно 0,128, т. е. данная линия в спектре КРС сильно поляризована. В спектре КРС  $\text{H}_2\text{P}$  этот тип колебаний наблюдается при той же частоте, но с меньшей интенсивностью ( $605,3 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$ ), однако валентные колебания C–H происходят только в протонированных пиррольных кольцах. В близлежащей колебательной моде 102 молекулы  $\text{Fe(II)P}$  ( $\nu_{\text{расч}} = 3246 \text{ см}^{-1}$ ,  $I = 331,1 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$ ) колебания связей C–H и C=C–H происходят в противофазе; рассчитанное отношение деполаризации велико и составляет 0,740. В спектре КРС эта линия должна быть деполаризованной. В группе  $D_{4h}$  молекулы  $\text{ZnP}$  такой моде отвечает мода симметрии  $b_{1g}$  с близкой частотой и интенсивностью [3, 8]. В  $\text{H}_2\text{P}$  этой моде соответствует колебание связей C–H в непротонированных кольцах, которое имеет, согласно расчетным данным, меньшую частоту, но почти в два раза большую интенсивность (таблица). Рядом с интенсивной полосой (102, 105) в спектре КРС  $\text{Fe(II)P}$  имеются две группы близлежащих полос (94, 97 и 98, 100). Полосы (100 и 98) при  $3223$  и  $3222 \text{ см}^{-1}$  образуют слабое плечо (рис. 2), они отвечают асимметричным колебаниям C–H и имеют тип симметрии  $b_{1g}$  в группе  $D_{2h}$ . В более симметричной группе  $D_{4h}$  им отвечают моды  $a_{2g}$  и  $b_{2g}$  соответственно. Первая запрещена в спектре КРС молекулы  $\text{ZnP}$  [3, 8], но становится сильно разрешенной в молекуле  $\text{Fe(II)P}$  ( $I = 97,5 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$ ).

Анализ этих полос в тонкоструктурном спектре КРС кристаллов  $\text{Fe(II)P}$  мог бы быть надежным критерием для определения структурных отклонений от симметрии  $D_{4h}$ .

Колебательная мода 97 с симметрией  $a_g$  сильно поляризована ( $\nu = 0,132$ ). Она обусловлена колебаниями связей  $\text{C}_m\text{--N}$  в метиновых мостиках, происходящими в молекуле  $\text{Fe(II)P}$  в одной фазе. Как следует из проведенных расчетов, положение в спектре этой колебательной моды и ее интенсивность слабочувствительны к введению ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в координационный центр молекулы. Вырожденная с ней полоса 94 деполаризована и менее интенсивна.

*Промежуточная область спектра КРС.* Средняя часть спектров КРС порфинов исследована экспериментально весьма подробно. В области частот  $1500\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$  в спектре КРС  $\text{Fe(II)P}$  нами предсказана группа колебательных мод симметрии  $a_g$  и малоинтенсивная мода 92 симметрии  $b_{1g}$ . Мода 93 обусловлена в основном асимметричными валентными колебаниями  $\text{C}_m\text{--C}$ -связей метиновых мостиков и связанными с ними деформационными колебаниями  $\text{C}_m\text{H}$ . Эти колебания имеют большую амплитуду и происходят в одной фазе в положениях  $\nu$ ,  $\nu$ , и  $\nu$ . В спектре КРС  $\text{H}_2\text{P}$  этому типу колебаний соответствует частота  $1643 \text{ см}^{-1}$  и интенсивность  $203,4 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$ , близкие к таковым для  $\text{Fe(II)P}$  ( $1650 \text{ см}^{-1}$  и  $195,9 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$ ).

В экспериментальном спектре КРС  $\text{H}_2\text{P}$  эта полоса наблюдается при  $1609 \text{ см}^{-1}$  [2, 18], а в спектре флуоресценции – при  $1614 \text{ см}^{-1}$  [19]. Отношение  $\nu_{\text{эксп}}/\nu_{\text{расч}}$  для данной колебательной моды  $\text{H}_2\text{P}$  и для многих других мод, равное 0,98, позволило скорректировать большинство из рассчитанных для  $\text{Fe(II)P}$  частот в промежуточной области спектра КРС.

Для учета систематических ошибок при расчете частот валентных колебаний связей C–N (в высокочастотной области) введен масштабирующий множитель 0,96, колебательные частоты в области  $145\text{--}756 \text{ см}^{-1}$  скорректированы введением масштабирующего множителя 0,99 ( $\nu_{\text{кор}}$  – скорректированное значение частоты колебания). Асимметричное валентное колебание  $\text{C}_m\text{--C}$  дает деполаризованную полосу в спектре КРС (рассчитанное  $\nu = 0,659$ ), обнаруженную экспериментально в спектрах КРС ряда производных  $\text{FeOEP}$  [11]. Ее смещение в область меньших частот коррелирует с увеличением расстояния Fe–N в комплексах.

Поляризованная полоса КРС, выявленная в области  $1475\text{--}1510 \text{ см}^{-1}$  в ряде производных  $\text{FeOEP}$ , отнесена Китогавой и соавт. [11] к полностью симметричному валентному колебанию  $\text{C}_m\text{--C}$ . По нашим данным, поляризованная мода 89  $\text{Fe(II)P}$  ( $\nu = 0,110$ ) имеет вклад  $\nu_s(\text{C}_m\text{--C})$ , но основной вклад в эту моду вносят валентные колебания C–C (C=C) и C–N (C=C–N), происходящие во всех пиррольных кольцах в одной фазе ( $\nu_{\text{расч}} = 1578 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{кор}} = 1546 \text{ см}^{-1}$ ). В спектре КРС молекулы  $\text{H}_2\text{P}$  моде 89 соответствует

мода 91 [3] с большей частотой ( $\nu_{\text{расч}} = 1590 \text{ см}^{-1}$ ) и с меньшей интенсивностью (таблица).

Мода 86 с рассчитанной частотой  $1523 \text{ см}^{-1}$  состоит, так же как и мода 89, из колебаний связей C–C (C–C) и симметричных колебаний связей C–N (C–N), но колебания во **II** и **IV** пиррольных кольцах происходят в противофазе с **I** и **III**. Расчеты предсказывают, что эта мода имеет деполаризационный характер ( $\rho = 0,733$ ) и, следовательно, будет коррелировать с колебаниями  $b_{1g}$  в группе  $D_{4h}$ . Амплитуда колебаний связей C–N в группе Fe(II)P намного меньше, чем C–N. Рассчитанная интенсивность данной моды ( $405,3 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$ ) в Fe(II)P наибольшая в рассматриваемой области частот; в  $\text{H}_2\text{P}$  наблюдается та же закономерность, но различия в интенсивностях КРС этих мод меньше.

В области частот  $1300\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$  нами также предсказаны три колебательные моды симметрии  $a_g$ , но они менее интенсивны (рис. 2, таблица). Поляризованная ( $\rho = 0,145$ ) мода 82 ( $\nu_{\text{расч}} = 1457 \text{ см}^{-1}$ ,  $I = 95,8 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$ ) состоит из валентных колебаний C–C (C–C) и C–N (C–N), происходящих в одной фазе во всех пиррольных кольцах, а также из симметричных колебаний связей  $C_m\text{--}C$  в одной фазе во всех метиновых мостиках. Амплитуда колебаний связей C–N меньше, чем C–N, а C–C – больше, чем C–C. Аналогичная закономерность установлена нами в соответствующей моде  $\text{H}_2\text{P}$ . Деполаризованная полоса ( $\rho = 0,733$ ), рассчитанная при  $1417 \text{ см}^{-1}$  (мода 80), более интенсивна ( $I = 186,5 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$ ). Она принадлежит, как и мода 82, валентным колебаниям связей пиррольных колец, но колебания во **II** и **IV** кольцах происходят в противофазе с **I** и **III**. В данной моде валентные колебания смешиваются с деформационными колебаниями групп  $C_m\text{H}$  метиновых мостиков, имеющими большую амплитуду. Последняя полоса  $a_g$  в этой спектральной области (мода 76,  $\nu_{\text{расч}} = 1360 \text{ см}^{-1}$ ), согласно расчетам, может быть описана как валентные колебания C–N и C–C, происходящие в одной фазе во всех пиррольных кольцах, с сильным смещением атомов C (C) и N, при этом происходят деформация пиррольных колец и значительные изменения углов C–C–C и C–C–H, что, в свою очередь, вызывает движения  $C_m\text{H}$ -групп с большой амплитудой.

Рассчитанное отношение деполаризации ( $\rho = 0,195$ ) значительно меньше, чем в  $\text{H}_2\text{P}$  ( $\rho = 0,444$ ), т. е. в Fe(II)P такой тип колебаний более поляризован. Это связано с тем, что отклонения от  $D_{4h}$ -симметрии молекулы Fe(II)P не столь значительны, как в  $\text{H}_2\text{P}$ , что особенно сказалось на данном колебании. Колебания  $b_{1g}$ -типа (кроме моды 77) в этой области крайне малоинтенсивны (таблица), что существенно отличается от поведения этих колебаний в молекуле  $\text{H}_2\text{P}$ .

В спектре КРС в области частот  $950\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$  должны наблюдаться пять колебательных мод симметрии  $a_g$ . Основной вклад в моду 69 ( $\nu_{\text{расч}} = 1196 \text{ см}^{-1}$ ) вносят маятниковые колебания  $C_m\text{H}$ -групп. В данной моде присутствуют также колебания связей Fe–N, но без смещения атома Fe. Следует заметить, что в спектре КРС полностью отсутствует в колебаниях смещение атома Fe, поскольку такое смещение нарушает симметрию инверсии (эти колебания относят к типу ungerade, и они могут быть активными только в ИК спектре). Мода 69 деполаризована ( $\rho = 0,745$ ) и, таким образом, этот тип колебаний в группе  $D_{4h}$  будет коррелировать с модой симметрии  $b_{1g}$ . Основной вклад в поляризованную ( $\rho = 0,109$ ) моду 65 ( $\nu_{\text{расч}} = 1107 \text{ см}^{-1}$ ) дают маятниковые колебания групп C–H и C–H, ее рассчитанная интенсивность незначительна ( $9,1 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$ ). В молекуле  $\text{H}_2\text{P}$  колебания  $r(\text{C–H})$  в соответствующей моде происходят только в протонированных пиррольных кольцах.

Мода 64 ( $\nu_{\text{расч}} = 1102 \text{ см}^{-1}$ ,  $I = 4,2 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$ ), как и мода 65, имеет большой вклад колебаний  $r(\text{C–H})$  и  $r(\text{C–H})$ , а также включает валентные колебания связей C–C и C–C, противофазе, что приводит к значительной деполаризации моды в спектре КРС ( $\rho = 0,582$ ). Таким образом, в металлопорфинах группы симметрии  $D_{4h}$  мода 65 должна коррелировать с соответствующей модой симметрии  $a_{1g}$ , а мода 64 – с  $b_{1g}$ . Однако сравнение с рассчитанным спектром КРС молекулы ZnP показало, что мода 65 в Fe(II)P коррелирует с малоинтенсивной модой  $b_{1g}$  в ZnP. Причина поляризации моды 65 неясна. Это единственное отклонение от простых правил симметрии в спектрах КРС для металлопорфиринов  $D_{4h}$ - и  $D_{2h}$ -типа, найденное нами при сравнении расчетов молекулы ZnP, Fe(II)P и  $\text{H}_2\text{P}$ . Хотя интенсив-



ность данной полосы КРС мала, она заслуживает отдельного исследования.

Последняя интенсивная полоса КРС в этой области (около  $1020 \text{ см}^{-1}$ ) обусловлена наложением мод 55, 56, 60 (рис. 2). Анализ данных таблицы показывает, что эти моды весьма селективны по отношению к иону Fe(II), особенно поляризованная мода 60 ( $\epsilon = 0,125$ ), частота которой сдвинута в  $\text{H}_2\text{P}$  на  $-17 \text{ см}^{-1}$ , а в  $\text{ZnP}$  на  $57 \text{ см}^{-1}$ .

Основной вклад в моду 60 дают симметричные валентные колебания C–C и Fe–N<sup>33(34)</sup> с сильным смещением атомов N<sup>33(34)</sup> и C–H-групп. Аналогичные колебания наблюдаются в кольцах II и IV, но амплитуда их мала. Соответствующая мода в молекуле  $\text{H}_2\text{P}$  наблюдается в нерезонансном спектре КРС при  $987 \text{ см}^{-1}$ , а в резонансном спектре КРС, спектрах флуоресценции и флуоресценции – при  $988 \text{ см}^{-1}$  [2] и обусловлена валентными колебаниями C–C в протонированных пиррольных кольцах. В моде 55 колебания Fe–N и C–C с большой амплитудой происходят в кольцах II и IV и эта мода в молекуле  $\text{H}_2\text{P}$  коррелирует с колебаниями связей C–C в непротонированных пиррольных кольцах. Моды 60 и 55 в молекуле Fe(II)P в спектре КРС поляризованы ( $\epsilon = 0,125$  и  $0,119$  соответственно). Значительные различия в интенсивностях колебательных мод 60–55 в молекулах Fe(II)P и  $\text{H}_2\text{P}$  связаны, по нашему мнению, с сильным смещением атомов N в этих колебаниях.

Окно прозрачности в области  $1000\text{--}750 \text{ см}^{-1}$  наблюдается в спектрах КРС многих порфиринов [8]. В этой области частот происходят внеплоскостные колебания СН-групп пиррольных колец и метиновых мостиков и плоскостные (крутильные) колебания этих же групп с очень низкой интенсивностью, так что они практически не проявляются в комбинационном рассеянии. Внеплоскостные моды 52 и 51; 48 и 47; 39 и 40  $b_{2g}$ - и  $b_{3g}$ -симметрии соответственно образуют квазивырожденные пары. В точечной группе симметрии  $D_{4h}$  моды  $b_{2g}$ - и  $b_{3g}$ -типа объединяются в вырожденные моды типа  $e_g$  ([4], таблица). Крутильные колебания СН-групп связаны с кручением пиррольных колец (моды 45 и 43 симметрии  $b_{1g}$ ), кроме того, происходит деформация колец, вызванная изменением углов C–C–C (C–C–C), C–C–N (C–C–N). Рассчитанные и скор-

ректированные частоты и интенсивности этих мод в спектре КРС представлены в таблице.

Слабая полоса в области  $710\text{--}756 \text{ см}^{-1}$  обусловлена наложением колебательных мод 31, 32, 34, 36, из них наибольшую интенсивность имеет поляризованная ( $\epsilon = 0,128$ ) мода 34 симметрии  $a_g$  ( $\nu_{\text{расч}} = 733 \text{ см}^{-1}$ ,  $I = 28,6 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$ ). В этой моде наблюдается пульсация всего макроцикла, связанная с колебанием связей C–N, происходящих во всех пиррольных кольцах в одной фазе, что приводит также к деформации метиновых мостиков ( $(\text{C–C–C})$ ) и сильному смещению мостиковых СН-групп по радиусу от центра молекулы. Близлежащая мода 36 симметрии  $a_g$  в значительной степени деполаризована ( $\epsilon = 0,576$ ) и ее интенсивность приблизительно в 4 раза меньше, чем моды 34. Внеплоскостные моды 31 и 32, обусловленные внеплоскостными колебаниями СН-групп и деформациями пиррольных колец, образуют квазивырожденную пару с низкой интенсивностью. Как в рассчитанном нами спектре (рис. 2), так и в экспериментальных спектрах КРС многих металлопорфиринов [8, 12, 13, 20] эти моды сливаются в одну полосу. Аналогичные пары квазивырожденных колебательных мод с низкой интенсивностью образуют внеплоскостные моды 26 и 27.

*Низкочастотная область спектра КРС.* Как отмечалось нами ранее [4], в низкочастотной области спектра Fe(II)P имеются три крайне слабые ИК полосы при  $58 (b_{1u})$ ,  $68 (a_u)$  и  $78 \text{ см}^{-1} (b_{1u})$ , которые важны для внеплоскостной динамики всей молекулы. Следующие две полосы ( $\nu_4 = 145 \text{ см}^{-1}$  симметрии  $b_{3g}$  и  $\nu_5 = 149 \text{ см}^{-1}$  симметрии  $b_{2g}$ ) также относятся к внеплоскостным модам; по правилам отбора, они разрешены в спектре КРС, но их рассчитанные интенсивности для нерезонансного КРС очень малы (таблица). В синглетном и триплетном состояниях Fe(II)P с симметрией  $D_{4h}$  эти полосы становятся вырожденными (симметрия  $e_g$ ) и имеют близкие частоты. В молекуле Fe(II)P указанные колебания соответствуют наклону пиррольных колец относительно оси C–C и кручению противоположных колец. Частота этих колебаний и малая интенсивность сохраняются и в других металлопорфинах, рассчитанных в том же приближении:  $\text{ZnP}$  ( $146 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{MgP}$  ( $144 \text{ см}^{-1}$ ) [3].

Интенсивный пик при  $107,7 \text{ см}^{-1}$  обнаружен недавно в спектре неупругого рассеяния нейтронов для свободного основания порфина [9]. Мы относим его к  $b_{1g}$ -колебанию, рассчитанному нами в спектре КРС молекулы  $\text{H}_2\text{P}$  при  $100 \text{ см}^{-1}$  в базисе 6-311G (таблица); ранее эта полоса выявлена в резонансном КРС при  $109 \text{ см}^{-1}$  [18], хотя ее отнесение к частоте  $87 \text{ см}^{-1}$ , рассчитанной в базисе 6-31G\*, вызвало сомнения [2]. В свете наших данных отнесение этой полосы к плоскостной моде  $e_g$ , обусловленной кручением пиррольных колец (таблица), не вызывает более никаких сомнений. Поскольку данная мода в Fe(II)P связана с изменением углов NFeN, то неудивительно, что ее частота сильно сдвигается в область высоких частот ( $\nu_{\text{расч}} = 160 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{кор}} = 158 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с  $\text{H}_2\text{P}$ , а интенсивность КРС существенно падает (с 17,2 до  $4,8 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$ ). Таким образом, на основе сравнений данных для  $\text{H}_2\text{P}$  и Fe(II)P мы даем четкое предсказание новой, еще не обнаруженной слабой КРС полосы при  $158 \text{ см}^{-1}$  для Fe(II) порфина. По нашим данным [3] она должна наблюдаться в других металлопорфинах при более высоких частотах: ZnP ( $178 \text{ см}^{-1}$ ), MgP ( $221 \text{ см}^{-1}$ ). В случае MgP она действительно наблюдалась ( $239 \text{ см}^{-1}$ ) в КРС спектре при нерезонансном возбуждении в ближней ИК области на длине волны  $1064 \text{ нм}$  [8]. Квазивырожденные малоинтенсивные моды 8 и 10 ( $211$  и  $216 \text{ см}^{-1}$ ), 23 и 24 ( $442$  и  $444 \text{ см}^{-1}$ ) обусловлены внеплоскостным кручением пиррольных колец.

Наиболее интенсивная полоса в низкочастотной области спектра КРС Fe(II)P принадлежит сильнополяризованной ( $\nu = 0,117$ ) моде 18 симметрии  $a_g$  ( $\nu_{\text{расч}} = 370 \text{ см}^{-1}$ ,  $I = 99,9 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$ ). Данная мода обусловлена валентными колебаниями связей Fe–N в одной фазе, что вызывает пульсацию (дыхание) всего макроцикла. Колебание  $\nu_{18}$  сохраняется как очень интенсивная поляризованная полоса спектра КРС во всех рассчитанных нами металлопорфинах: ZnP ( $372 \text{ см}^{-1}$ ), MgP ( $364 \text{ см}^{-1}$ ) [3]. Валентные колебания связей Fe–N в противофазе образуют деполаризованную и менее интенсивную полосу  $a_g$ -симметрии в спектре КРС при  $216 \text{ см}^{-1}$  (мода 9,  $I = 27,1 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$ ). Эта мода коррелирует в группе  $D_{4h}$  с колебанием симметрии  $b_{1g}$ . Колебания  $\nu_{18}$  и  $\nu_9$  включают связи Fe–N и поэтому их частоты

по сравнению со спектром КРС  $\text{H}_2\text{P}$  сильно смещены (на  $60 \text{ см}^{-1}$  в область больших частот).

**Выводы.** Проведенные расчеты показали надежность метода функционала плотности на уровне теории B3LYP/6-311G в предсказании частот активных колебаний в спектрах комбинационного рассеяния свободного основания порфина и металлопорфинов. При образовании комплекса Fe(II)P из порфина формы колебаний в спектре КРС сохраняются (исчезают только полосы NH-колебаний); в частотах и (или) интенсивностях колебательных мод наблюдаются значительные изменения в основном в тех случаях, когда при колебании происходит сильное смещение атомов азота (моды 6, 9, 18, 55, 56, 60, 75, 77, 78 и др.). На основании сравнений данных для  $\text{H}_2\text{P}$  и Fe(II)P нами предсказана новая слабая полоса при  $158 \text{ см}^{-1}$  в КРС спектре Fe(II) порфина. Поскольку эта колебательная мода имеет вклад деформационных колебаний NFeN, FeNC, то она должна быть очень чувствительна к структуре железо-порфирина, спину и степени окисления, а также к динамике переноса энергии при ферментативных реакциях. Проведено корректирование рассчитанных частот колебаний в спектре КРС Fe(II)P, основываясь на отношении экспериментальных значений частот к теоретическим, рассчитанным для молекулы порфина. Рассчитанные параметры деполаризации для плоскополяризованного падающего света позволили предсказать симметрию активных колебаний в спектрах КРС металлопорфиринов точечной группы  $D_{4h}$ , что важно для отнесения полос в их спектрах КРС.

Тот факт, что с помощью методов квантовой механики для таких относительно больших молекул возможно моделирование колебательных спектров, имеет большое значение для колебательной спектроскопии. Можно ожидать, что теоретические методы в будущем будут играть не менее важную роль в колебательной спектроскопии, чем экспериментальные. Исследования в области спектроскопии порфинов, проведенные нами, показывают, что метод ТФП является перспективным для моделирования колебательных спектров гемпротеинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДФФД (Ф25.5/008).

V. A. Minaeva, B. F. Minaev, D. M. Hovorun

### DFT study on the Raman spectra of Fe(II)-porphin

#### Summary

*DFT quantum-chemical calculations of the Raman spectra of Fe(II)-porphin in quintet (ground) state were performed. Spin-unrestricted UB3LYP functional in 6-311G basis was used for geometry optimization and Raman calculation. All active modes of Raman spectrum were analyzed in detail. It was noted that the insertion of Fe(II) ion into porphin leads to the considerable changes in frequencies and intensities for those vibrational modes which involve nitrogen atoms displacement. The Raman depolarization ratio for plane polarized incident light is discussed.*

*Keywords: Fe(II)-porphin, quintet spin state, DFT, Raman spectrum.*

В. О. Мінаєва, Б. П. Мінаєв, Д. М. Говорун

Дослідження спектра комбінаційного розсіяння Fe(II)- порфіну методом функціоналу густини

#### Резюме

*Квантово-хімічним методом теорії функціоналу густини змодельовано спектр комбінаційного розсіювання світла (КРС) Fe(II)-порфіну у квінтетному (основному) стані молекули. Для оптимізації геометрії й розрахунку спектра КРС використано необмежений за спіном функціонал UB3LYP у базисі 6-311G. Всі активні в спектрі КРС моди детально проаналізовано. Показано, що введення в молекулу порфіну іона Fe(II) призводить до значної зміни частот та інтенсивностей коливальних мод у тих випадках, коли при коливанні відбувається сильне зміщення атомів азоту. Обговорюється ступінь деполаризації КРС для плоскополяризованого падаючого світла.*

*Ключові слова: Fe(II)-порфін, квінтет, теорія функціоналу густини, спектр КРС.*

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Minaev B. F., Minaeva V. A., Vasenko O. M. Calculation of the Fe(II) porphin spin states by the density functional theory // *Ukr. Bioorg. Acta.*—2007.—**5**, N 1.— P. 24–31.
2. Kozłowski P., Jarzecki A., Pulay P., Li X.-Y., Zgierski M. Vibrational assignment and definite harmonic force field for porphine. 2. Comparison with Nonresonance Raman Data // *J. Phys. Chem.*—1996.—**100**, N 33.—P. 13985–13992.
3. Minaev B., Agren H. Theoretical DFT study of phosphorescence from porphyrins // *Chem. Phys.*—2005.—**315**, N 3.—P. 215–239.
4. Minaev B. F., Minaev A. B., Hovorun D. M. Investigation of infrared spectrum of Fe(II) porphin in different spin states by quantum chemical density functional theory // *Biopolymers and Cell.*—2007.—**23**, N 6.—P. 527–536.
5. Kozłowski P. M., Spiro T. G., Berces A., Zgierski M. Z. Low-lying spin states of iron(II) Porphine // *J. Phys. Chem. B.*—1998.—**102**, N 14.—P. 2603–2608.

6. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.*—1993.—**98**, N 7.—P. 5648–5655.
7. Paulat F., Praneeth V. K. K., Nather Ch., Lehnert N. Quantum chemistry-based analyses of the vibrational spectra of five-coordinate metalloporphyrins [M(TPP)Cl] // *Inorg. Chem.*—2006.—**45**, N 7.—P. 2835–2856.
8. Jarzecki A., Kozłowski P., Pulay P., Ye B. H., Li X.-Y. Scaled quantum mechanical and experimental vibrational spectra of magnesium and zinc porphyrins // *Spectrochim. Acta.*—1997.—**A53**, N 8.—P. 1195–1209.
9. Verdal N., Kozłowski P., Hudson B. Inelastic neutron scattering spectra of free base and zinc porphines: A comparison with DFT-based vibrational analysis // *J. Phys. Chem. A.*—2005.—**109**, N 25.—P. 5724–5733.
10. Kozłowski P., Jarzecki A., Pulay P. Vibrational assignment and definite harmonic force field for porphine. 1. Scaled quantum mechanical results and comparison with empirical force field // *J. Phys. Chem.*—1996.—**100**, N 17.—7007–7013.
11. Ozaki Y., Iriyama K., Ogoshi H., Ochiai T., Kitagawa T. Resonance Raman characterization of iron-chlorin complexes in various spin, oxidation, and ligation states. 1. Comparative study with corresponding iron-porphyrin complexes // *J. Phys. Chem.*—1986.—**90**, N 31.—P. 6105–6112.
12. Соловьев К. Н., Гладков Л. Л., Старухин А. С., Шкирман С. Ф. Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния — Минск: Наука и техника, 1985.—415 с.
13. Kitagawa T., Abe M., Ogoshi H. Resonance Raman spectra of octaethylporphyrinato-Ni(II) and meso-deuterated and <sup>15</sup>N substituted derivatives. I. Observation and assignments of nonfundamental Raman lines // *J. Chem. Phys.*—1978.—**69**, N 10.—4516–4525.
14. Tunnel I., Rinkevicius Z., Vahtras O., Salek P., Helgaker T., Agren H. Density functional theory of nonlinear triplet response properties with applications to phosphorescence // *J. Chem. Phys.*—2003.—**119**, N 21.—P. 11024–11034.
15. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03, Revision C.02.—Wallingford CT, 2004.
16. Huszank R., Horvath O. A heme-like, water-soluble iron(II) porphyrin: thermal and photoinduced properties, evidence for sitting-atop structure // *Chem. Commun.*—2005.—N 2.—P. 224–226.
17. Драго Р. Физические методы в химии.—М.: Мир, 1981.—Т. 1.—422 с.
18. Gladkov L., Gradyushko A., Shulga A., Solovyov K., Starukhin A. Experimental and theoretical investigation of infrared spectra of porphin, its deuterated derivatives and their metal complexes // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.*—1978.—**45**, N 3.—P. 463–493.
19. Radziszewski J. G., Waluk J., Nepras M., Michl J. Fourier transform fluorescence and phosphorescence of porphine in rare gas matrixes // *J. Chem. Phys.*—1991.—**95**, N 5.—P. 1963–1969.
20. Li X.-Y., Zgierski M. Porphine force field: in-plane normal modes of free-base porphine. Comparison with metalloporphines and structural implications // *J. Phys. Chem.*—1991.—**95**, N 11.—P. 4268–4287.

УДК 530.145: (547 + 543.42)  
Надійшла до редакції 05.10.07