

УДК 535.37+541.65+543.4

Е. С. Люлькович, Н. Н. Крук

Белорусский государственный технологический университет

КОНФИГУРАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИ НЕПЛОСКОСТНЫХ ИСКАЖЕНИЯХ ТЕТРАПИРРОЛЬНОГО МАКРОЦИКЛА

Для нескольких семейств тетрапиррольных соединений изучено взаимодействие двух одноэлектронных ($a_{1u}e_g$) и ($a_{2u}e_g$) конфигураций под влиянием неплоскостных искажений молекулярной структуры. Для расчетов относительного вклада одноэлектронных конфигураций в формирование электронных переходов использован подход, учитывающий взаимосвязь коэффициентов экстинкции (интенсивностей) полос в электронных спектрах поглощения тетрапиррольных соединений в рамках четырехорбитальной модели Гоутермана. Показано, что характер конфигурационного взаимодействия не изменяется при формировании неплоских конформеров тетрапиррольного макроцикла, при переходе от свободных оснований к металлокомплексам, а также при модификации периферии макроцикла электронодонорными либо электроноакцепторными заместителями. В результате получено однозначное соотношение между величиной квадрата вклада одноэлектронной конфигурации A^2 и величиной энергетического зазора между двумя верхними заполненными молекулярными орбиталями a_{1u} и a_{2u} . Установлена аддитивность влияния возмущающих факторов на конфигурационное взаимодействие одноэлектронных ($a_{1u}e_g$) и ($a_{2u}e_g$) конфигураций в тетрапиррольном макроцикле. Для свободных оснований и дважды протонированных форм 5,10,15,20-(*para*-X-фенил)порфиринов обнаружено различное влияние природы групп в *para*-положении фенильных заместителей на величину конфигурационного взаимодействия. Предложено, что данное явление вызвано различием в перераспределении электронной плотности между макроциклом и заместителями из-за значительной разницы в степени перекрытия π -орбиталей макроцикла и фенильных заместителей.

Ключевые слова: тетрапиррольные макроциклы, спектры, конфигурационное взаимодействие, молекулярные орбитали.

L. S. Liulkovich, M. M. Kruk

Belarusian State Technological University

CONFIGURATION INTERACTION UPON NONPLANAR DISTORTIONS OF THE TETRAPYRROLIC MACROCYCLE

The interaction of two one-electron ($a_{1u}e_g$) and ($a_{2u}e_g$) configurations has been studied as a function of nonplanar distortions of molecular structure for several families of tetrapyrrolic compounds. For the estimation of relative contribution of these one-electron configurations into electronic transitions the approach based on the Gouterman four-orbital model was used. The values were obtained based on the relationship between the extinction coefficients (intensities) of absorption bands. The configuration interaction character does not depend on the formation of the nonplanar conformers, the transition from the free base to the metallocomplexes, as well as on the macrocycle modification with electron donating or electron withdrawing substituents. As a result, the univocal correspondence between the configuration weight A^2 and the energy gap between two highest occupied molecular orbitals a_{1u} and a_{2u} has been demonstrated. The additive influence of perturbation factors on the ($a_{1u}e_g$) and ($a_{2u}e_g$) configurations interaction in the tetrapyrrolic macrocycle has been demonstrated. For the free base and doubly protonated 5,10,15,20-(*para*-X-phenyl)porphyrins the difference in the *para*-X-groups influence on the configuration interaction was observed. This phenomenon was proposed to be due to the difference in the redistribution of electronic density over a macrocycle and substituents which promoted by the substantial difference in the π -orbital overlap for the macrocycle and the phenyl rings.

Key words: tetrapyrrolic macrocycles, spectra, configuration interaction, molecular orbitals.

Введение. Начало систематическому теоретическому анализу механизмов формирования электронных спектров поглощения порфиринов и родственных соединений было положено в начале 60-х гг. прошлого столетия в работах М. Гоутермана, который предложил, что спектры поглощения главным образом определяют переходы между двумя верхними запол-

ненными молекулярными орбиталями и двумя нижними вакантными молекулярными орбиталями [1]. В четырехорбитальной модели две нижние вакантные молекулярные орбитали (НВМО) являются вырожденными, а две верхние заполненные молекулярные орбитали (ВЗМО) имеют близкие энергии (квазивырождены). В результате конфигурационного взаимодействия

в электронных спектрах поглощения формируется интенсивная полоса поглощения на границе видимой и УФ-областей спектра (B -полоса или полоса Core) и слабая полоса(ы) в видимой области спектра (Q -полосы). В зависимости от строения молекулы (количество и тип периферических заместителей, природа хелатированного иона металла и кислотно-основного равновесия в ядре тетрапиррольного макроцикла) соотношение весов двух $^1(a_{2u}e_g)$ и $^1(a_{1u}e_g)$ одноэлектронных конфигураций будет различным. Таким образом, энергии переходов $a_{1u} \rightarrow e_g$ и $a_{2u} \rightarrow e_g$ (в обозначениях для точечной группы симметрии D_{4h}) будут изменяться. В результате длинноволновые электронные переходы будут иметь преимущественно либо $a_{1u} \rightarrow e_g$, либо $a_{2u} \rightarrow e_g$ характер в зависимости от строения молекулы. Так, например, в случае 2,3,7,8,12,13,17,18-октаалкилпорфиринов выполняется соотношение $E(a_{1u} \rightarrow e_g) < E(a_{2u} \rightarrow e_g)$, в то время как для 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов $-E(a_{2u} \rightarrow e_g) < E(a_{1u} \rightarrow e_g)$. Данные семейства тетрапиррольных соединений обладают существенно отличающимися спектрально-люминесцентными и фотофизическими свойствами, кислотно-основными характеристиками. Логично предположить, что эти параметры в значительной степени определяются конфигурационным составом основного и нижнего возбужденного синглетных состояний. Следует ожидать, что, зная конфигурационный состав состояний (переходов), можно предсказать вышеперечисленные свойства молекул порфирина, по крайней мере, некоторые из них.

Возможность прогнозирования спектрально-люминесцентных характеристик особенно важна при создании больших супрамолекулярных систем, содержащих несколько молекул порфиринов (одинаковых либо различных). Это позволит упростить и оптимизировать процедуру синтеза соединений с требуемыми спектрально-кинетическими свойствами. До настоящего времени эти свойства прогнозируются, как правило, на основании результатов квантово-химических расчетов. Однако для супрамолекулярных систем, содержащих большое количество атомов, такие расчеты, как правило, трудоемки и требуют применения мощных компьютеров с соответствующим программным обеспечением.

Целью настоящей работы является разработка подхода к анализу конфигурационного взаимодействия путем рассмотрения электронных спектров поглощения порфиринов. С использованием разработанного подхода предстояло определить характер изменения конфигурационного взаимодействия для типичных молекулярных структур порфиринов, а также в случае специфического взаимодействия молекул порфиринов с микроокружением в конденсированной фазе.

Основная часть. Известно, что в молекулах тетрапиррольных соединений две синглетные одноэлектронные $^1(a_{2u}e_g)$ и $^1(a_{1u}e_g)$ конфигурации эффективно смешиваются при конфигурационном взаимодействии. Используя принцип суперпозиции состояний, запишем волновые функции первого $S_1(Q)$ и второго $S_2(B)$ возбужденных состояний в виде

$$\Psi(S_1) = A^1\Psi_A - B^1\Psi_B \quad (A^2 + B^2 = 1),$$

$$\Psi(S_2) = B^1\Psi_A + A^1\Psi_B,$$

где A и B – веса первой и второй одноэлектронных конфигураций соответственно.

Тогда интенсивности переходов в эти состояния можно представить в следующем виде:

$$I(S_1) = c \left| \langle \Psi(S_1) | er | \Psi(S_1) \rangle \right|^2 = \\ = c \{ A^2\Phi_{AA} - 2AB\Phi_{AB} + B^2\Phi_{BB} \},$$

$$I(S_2) = c \left| \langle \Psi(S_2) | er | \Psi(S_2) \rangle \right|^2 = \\ = c \{ A^2\Phi_{AA} + 2AB\Phi_{AB} + B^2\Phi_{BB} \},$$

где

$$\Phi_{AA} = \langle ^1\Psi_A | er | ^1\Psi_A \rangle,$$

$$\Phi_{AB} = \langle ^1\Psi_A | er | ^1\Psi_B \rangle,$$

$$\Phi_{BB} = \langle ^1\Psi_B | er | ^1\Psi_B \rangle.$$

Используя приближение равенства дипольных моментов двух одноэлектронных переходов

$$M_{ae} = \langle ^1(a_{1u}e_g) | er | ^1(a_{1u}e_g) \rangle = \\ = \langle ^1(a_{2u}e_g) | er | ^1(a_{2u}e_g) \rangle$$

и полагая, что $\Psi_A = (a_{2u}e_g)$ и $\Psi_B = (a_{1u}e_g)$, можно записать простое соотношение для интенсивностей двух электронных переходов, выраженное через веса двух одноэлектронных конфигураций:

$$\frac{I(S_1)}{I(S_2)} = \frac{A^2 - 2AB + B^2}{A^2 + 2AB + B^2} = \frac{1 - 2AB}{1 + 2AB}.$$

Решив систему алгебраических уравнений (с учетом условия нормировки $A^2 + B^2 = 1$), можно рассчитать величины A^2 и B^2 .

Для анализа спектральных характеристик порфирина необходимо установить взаимосвязь между конфигурационным составом перехода и его энергией. Известно, что соотношение интенсивностей первого электронного перехода и его вибронного спутника $A(0,0) / A(1,0)$

пропорционально квадрату разности энергий двух синглетных электронных конфигураций $\sim [{}^1E(a_{2u}e_g) - {}^1E(a_{1u}e_g)]^2$ [1, 2]. Это соотношение обычно используется в качестве меры энергетической расстройки ВЗМО a_{2u} и a_{1u} . Мы проанализировали взаимосвязь величины A^2 , характеризующей вес одной из электронных конфигураций, и отношения интенсивностей $A(0,0) / A(1,0)$ для трех различных семейств порфиринов, в которых конфигурационное взаимодействие изменялось путем последовательной модификации молекулярной структуры (рис. 1). В первом из них замещали хелатированный ион металла с последовательным увеличением его электроотрицательности [2]. При этом тетрапиррольный макроцикл сохранял планарную конформацию. Во втором семействе молекулы октаэтилпорфирина последовательно замещали фенильными группами в *мезо*-положениях [3]. Данное изменение молекулярной структуры сопровождалось существенным искажением планарности макроцикла с образованием седлообразных конформеров. В третьем семействе наблюдались электронные эффекты замещения, обусловленные последовательным фторированием *орто*-, *мета*- и *пара*-положений фенильных групп в Mg-5,10,15,20-тетрафенилпорфирине [4]. Анализ полученной зависимости показывает, что независимо от причины, вызвавшей изменение конфигурационного состава перехода, сохраняется взаимно однозначное соответствие между весами конфигураций и энергией двух верхних заполненных молекулярных орбиталей. Характер конфигурационного взаимодействия остается одним и тем же как для тетрапиррольных соединений с планарной конформацией макроцикла, так и для неплоских конформеров.

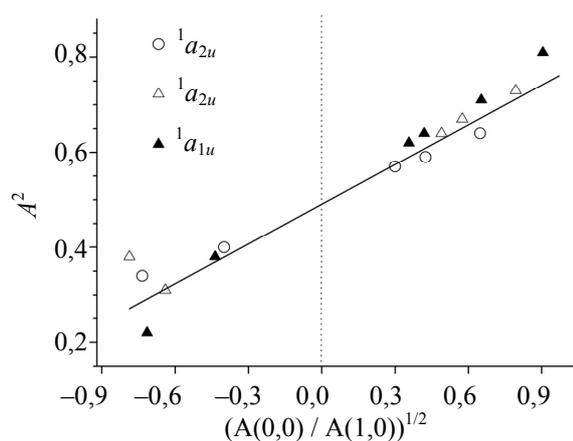


Рис. 1. Зависимость величины A^2 от отношения интенсивностей $(A(0,0) / A(1,0))^{1/2}$:
 ○ – порфирины с различными хелатированными ионами металла; ▲ – октаэтилпорфирины с последовательно замещенными фенильными группами; △ – фторированные Mg-тетрафенилпорфирины

Следует отметить, что повышение электроотрицательности хелатированного иона металла для 5,10,15,20-тетра-(4-*N*-метилпиридил)порфирина и увеличение количества атомов фтора в фенильных фрагментах Mg-тетрафенилпорфирина приводит к понижению энергии a_{2u} орбитали и, следовательно, к уменьшению вклада в конфигурационный состав перехода ${}^1(a_{2u}e_g)$ конфигурации. В случае последовательного увеличения количества фенильных групп в *мезо*-положениях 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина происходит возрастание энергии a_{2u} орбитали. Таким образом, вклад ${}^1(a_{2u}e_g)$ конфигурации в конфигурационный состав перехода увеличивается за счет уменьшения вклада ${}^1(a_{1u}e_g)$ конфигурации.

Постепенное изменение соотношения вкладов ${}^1(a_{2u}e_g)$ и ${}^1(a_{1u}e_g)$ конфигураций при последовательном изменении количества фенильных групп от 0 (2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин) до 4 (5,10,15,20-фенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин) в последнем случае указывает на аддитивность эффектов замещения. Однако здесь одновременно происходит как смещение электронной плотности на макроцикл от вводимых в *мезо*-положения фенильных групп, так и формирование неплоского конформера.

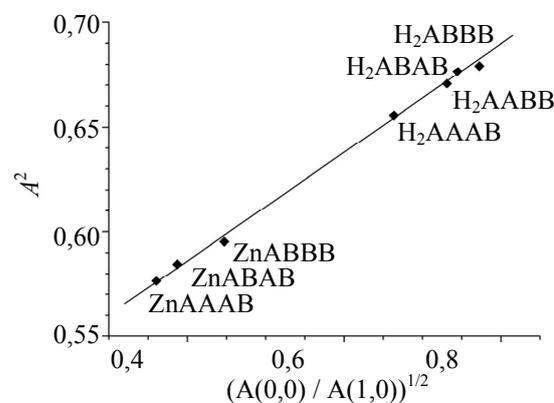


Рис. 2. Взаимосвязь величин A^2 и $(A(0,0) / A(1,0))^{1/2}$ для несимметрично замещенных *мезо*-арилпорфиринов

Представляло интерес исследовать изменение конфигурационного взаимодействия для соединений с последовательным изменением молекулярной структуры, которое не сопровождается формированием неплоских конформеров. В качестве соединений, удовлетворяющих такому требованию, нами выбраны ряды свободных оснований и Zn-комплексов *мезо*-арилзамещенных соединений с архитектурой AAAAB, AABBB, ABAB, ABBB, где А – мезитил, В – 2,3-индолокарбазолил, связанный с макроциклом через фенильный спейсер [5]. Полученная для данных соединений зависимость

приведена на рис. 2. Анализ зависимости показывает, что в хорошем приближении аддитивность вкладов заместителей соблюдается как для свободных оснований, так и для Zn-комплексов. Более того, можно говорить об аддитивности вкладов заместителей и хелатирующего иона металла.

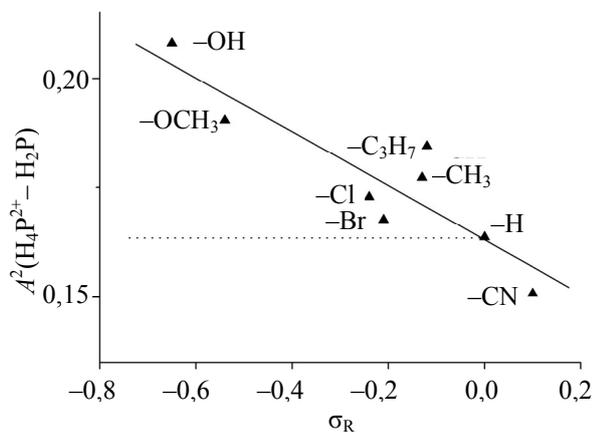


Рис. 3. Зависимость разности величин A^2 для дважды протонированной формы и свободного основания 5,10,15,20-(*para*-X-фенил)порфиринов от величины резонансной константы Гаммета заместителя X в *para*-положении

Перераспределение электронной плотности между макроциклом и арильными заместителями происходит как для свободных оснований, так и для их дважды протонированных форм [6]. Для дважды протонированных форм 5,10,15,20-(*para*-X-фенил)порфиринов наблюдается более сильное влияние природы групп в *para*-положении фенильных заместителей на величину конфигура-

ционного взаимодействия, чем для свободных оснований. Нами проанализирован конфигурационный состав синглетных состояний (рис. 3) в зависимости от резонансной константы Гаммета, которая характеризует перераспределение электронной плотности по системе π -связей. Предложено, что большие изменения в конфигурационном составе перехода для дважды протонированных форм вызваны различиями в молекулярной конформации дважды протонированной формы и свободного основания. Двугранный угол между средней плоскостью макроцикла и фенильными кольцами существенно меньше у дважды протонированной формы. В результате перераспределение электронной плотности у них происходит более эффективно из-за значительного увеличения степени перекрывания π -орбиталей макроцикла и фенильных заместителей.

Заключение. Таким образом, выявлена однозначная взаимосвязь между конфигурационным составом длинноволнового электронного перехода и энергией двух верхних заполненных молекулярных орбиталей в молекулах порфиринов вне зависимости от молекулярной конформации тетрапиррольного макроцикла. На основании полученных результатов можно предложить, что характерный для неплоских конформеров тетрапиррольных соединений длинноволновый сдвиг полос в электронных спектрах поглощения обусловлен главным образом изменениями конфигурационного состава перехода как результат электронных, а не структурных факторов. Данный подход может быть предложен для анализа конфигурационного взаимодействия в порфиринах любого строения, а также в супрамолекулярных системах, содержащих тетрапиррольные хромофоры.

Литература

1. Gouterman M., Wagniere G., Snyder L. R. Spectra of porphyrins. Part II. Four orbital model // *Journal of Molecular Spectroscopy*. 1963. Vol. 11, no. 2. P. 108–127.
2. Крук Н. Н. Флуоресцентные свойства и симметрия монодепротонированной формы 5,10,15,20-тетракис-(4-N-метилпиридил)-порфирина // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2006. Т. 73, № 5. С. 613–619.
3. Релаксационные процессы с участием возбужденных S_1 - и T_1 -состояний пространственно искаженных мезо-фенилзамещенных октаметилпорфиринов / Е. И. Сагун [и др.] // *Оптика и спектроскопия*. 2012. Т. 113, № 1. С. 1–14.
4. State mixings in the excited triplet and singlet states of fluorine-substituted magnesium tetraphenylporphines studied by optical and time-resolved EPR spectroscopy / S. Yamauchi [et al.] // *Inorganic Chemistry*. 1996. Vol. 35, no. 10. P. 2910–2914.
5. Meso-indolo[3,2-b]carbazolyl-substituted porphyrinoids: synthesis, characterization and effect of the number of indolocarbazole moieties on the photophysical properties / W. Maes [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. 2010. No. 13. P. 2576–2586.
6. Meot-Ner M., Adler A. D. Substituent effects in noncoplanar π systems. *ms*-Porphins // *Journal of the American Chemical Society*. 1975. Vol. 97, no. 18. P. 5107–5111.

References

1. Gouterman M., Wagniere G., Snyder L. R. Spectra of porphyrins. Part II. Four orbital model. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1963, vol. 11, no. 2, pp. 108–127.

2. Kruk N. N. Fluorescent properties and symmetry of the monodeprotonated form of 5,10,15,20-tetrakis-(4-N-methylpyridyl)-porphyrin. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2006, vol. 73, no. 5, pp. 686–693.

3. Sagun E. I., Zenkevich E. I., Knyuksho V. N., Panarin A. Yu., Semeikin A. S., Lyubimova T. V. Relaxation processes with participation of excited S_1 - and T_1 -states of spatially distorted meso-phenyl-substituted octamethylporphyrins. *Optika i spektroskopiya* [Optics and spectroscopy], 2012, vol. 113, no. 4, pp. 388–400 (In Russian).

4. Yamauchi S., Matsukawa Y., Ohba Y., Iwaizumi M. State mixings in the excited triplet and singlet states of fluorine-substituted magnesium tetraphenylporphines studied by optical and time-resolved EPR spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, 1996, vol. 35, no. 10, pp. 2910–2914.

5. Maes W., Ngo T. H., Rong G., Starukhin A. S., Kruk M. M., Dehaen W. Meso-indolo[3,2-b]carbazolyl-substituted porphyrinoids: synthesis, characterization and effect of the number of indolocarbazole moieties on the photophysical properties. *European Journal of Organic Chemistry*, 2010, no. 13, pp. 2576–2586.

6. Meot-Ner M., Adler A. D. Substituent effects in noncoplanar π systems. *ms-Porphins. Journal of the American Chemical Society*, 1975, vol. 97, no. 18, pp. 5107–5111.

Информация об авторах

Люлькович Елизавета Сергеевна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lisa.lulkovich@gmail.com

Крук Николай Николаевич – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m.kruk@belstu.by

Information about the authors

Liulkovich Lizaveta Syargeeuna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lisa.lulkovich@gmail.com

Kruk Mikalai Mikalaevich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Head of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.kruk@belstu.by

Поступила 12.03.2015