

**РОЛЬ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФОРМИРОВАНИИ  
КОНФИГУРАЦИОННОГО СОСТАВА ПЕРЕХОДОВ  
В ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛАХ**

Ранее нами для нескольких семейств тетрапиррольных соединений было изучено взаимодействие двух одноэлектронных ( $a_{1u}, e_g$ ) и ( $a_{2u}, e_g$ ) конфигураций под влиянием неплоскостных искажений молекулярной структуры [1]. Установлена взаимосвязь между конфигурационным составом перехода и его энергией. На основании четырехорбитальной модели Гоутермана для расчетов относительного вклада одноэлектронных конфигураций в формирование электронных переходов взят подход, использующий взаимосвязь коэффициентов экстинкции (интенсивностей) полос в электронных спектрах поглощения тетрапиррольных соединений. Показано, что характер конфигурационного взаимодействия остается одним и тем же для тетрапиррольных соединений с планарной конформацией макроцикла, неплоских конформеров, при переходе от свободных оснований к металлокомплексам. В результате получено однозначное соотношение между величиной квадрата вклада одноэлектронной конфигурации  $A^2$  и величиной энергетического зазора между двумя нижними заполненными молекулярными орбиталями  $a_{1u}$  и  $a_{2u}$ .

Нами исследовано влияние природы группы X в *para*-положении фенильных заместителей на конфигурационный состав электронных переходов спектров поглощения свободных оснований и дважды протонированных форм 5,10,15,20-(*para*-X-фенил)порфиринов. Между  $\pi$ -системами фенильных заместителей и тетрапиррольным макроциклом существует резонансное взаимодействие, сила которого зависит от величины двугранного угла между средней плоскостью макроцикла и плоскостью фенильных колец. Переход от свободных оснований к дважды протонированным формам сопровождается уменьшением этого угла, что приводит к усилению резонансных взаимодействий. Так, величина двугранного угла  $\theta$  между плоскостями макроцикла и фенильных колец составляет 70 и 45° для свободных оснований и дважды протонированных форм, соответственно [2]. Направление переноса электронной плотности и ее величина могут варьироваться путем введения в *para*-положение фенильного кольца групп с различным значением константы Гаммета  $\sigma_R$ . Обнаружено, что для свободных оснований и дважды протонированных форм 5,10,15,20-(*para*-X-фенил)порфиринов влияние *para*-замещения оказывается различным. В случае свободных оснований при переходе от акцепторной CN к донорной OH группе величина  $A^2$ , показывающая вклад доминирующей в *meso*-замещенных порфиринах ( $a_{2u}, e_g$ ) электронной конфигурации, увеличивается на 8,5%, а для их дважды протонированных форм она возрастает на 14%. Предложено, что это обусловлено различиями в перераспределении электронной плотности между макроциклом и заместителями из-за значительной разницы в степени перекрывания  $\pi$ -орбиталей макроцикла и фенильных заместителей.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Люлькович, Е.С. Анализ конфигурационного взаимодействия при неплоскостных искажениях тетрапиррольных макроциклов / Е.С. Люлькович, Н.Н. Крук // 66-я научная конференция учащихся, студентов и магистрантов, 20-25 апреля 2015 года, Минск. – Сб. научн. работ в 4 частях. – Мн.: БГТУ, 2015. – Ч.4. – С.78-81.
2. Presselt, M., Quantum chemical insights into the dependence of porphyrin basicity on the *meso*-aryl substituents: thermodynamics, buckling, reaction sites and molecular flexibility / M. Presselt, [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. - Vol. 17, № 21. - P. 14096 – 14106.