

Н. Н. Крук, зав. кафедрой физики, д-р физ.-мат. наук

Д. В. Кленицкий, доц., канд. физ.-мат. наук

(БГТУ, г. Минск);

Л.Л. Гладков, проф., д-р физ.-мат. наук

(Белорусская государственная академия связи, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ЭНЕРГИЮ НИЖНИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СИНГЛЕТНЫХ И ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ

Семейство терапиррольных соединений, родоначальником которого является молекула порфина, включает в себя группы макрогетероциклических соединений, в которых два соседних пиррольных (пирролениновых) кольца, соединяются между собой C_a-C_a связью, одной из которых являются корролы. Квантово-химическими методами изучен тип неплоскостных искажений тетрапиррольного макроцикла для ряда производных свободного основания коррола.

Показано, что седлообразный тип неплоскостных искажений присущ двум соединениям с наибольшими значениями параметра $\Delta 23$, равными 0,380 и 0,413 Å; конформеры со значением параметра $\Delta 23 = 0,304-0,326$ Å следует характеризовать как пограничные структуры, в которых одно из пиррольных колец лежит в плоскости $7C$; остальные соединения имеют волнообразный тип неплоскостных искажений. С использованием полуэмпирического метода ZINDO/S рассчитаны энергии вертикальных $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow T_1$ переходов и установлено, что с ростом степени неплоскостных искажений макроцикла, которая характеризовалась параметром $\Delta 23$, наблюдается линейный рост величины энергетического зазора $\Delta E(S_1-T_1)$ между нижними возбужденными S_1 и T_1 состояниями.

Отмечено, что величина $\Delta E(S_1-T_1)$ различается для соединений с близкими значениями параметра $\Delta 23$, но различной длиной C_a-C_a связи в дипиррольном фрагменте. При этом наклон линейной зависимости в обоих случаях в пределах ошибки близок и составляет 6600–7900 $\text{см}^{-1}\text{Å}^{-1}$. В триплетном T_1 состоянии оба NH таутомера 5,10-мезитил-15-2,6-дихлоропиримидинил-коррола обладают более искаженным макроциклом по сравнению с основным S_0 состоянием, причем величины параметра $\Delta 23$ равны 0,330 и 0,246 для таутомеров T_1 и T_2 соответственно при одинаковой длине C_a-C_a связи.