

ФИЗИКА PHYSICS

УДК 535.34+541.65

Н. Н. Крук

Белорусский государственный технологический университет

СПИН-ОРБИТАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В *ОРТО*-АРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ КОРРОЛАХ И ПОРФИРИНАХ

В работе исследованы закономерности спин-орбитальных взаимодействий, обусловленных присоединением *орто*-замещенных атомами галогенов арильных групп в C_m -положения тетрапиррольного макроцикла свободных оснований корролов и порфиринов. Проанализирована взаимосвязь константы скорости интеркомбинационной конверсии k_{ST} и суммы квадратов констант спин-орбитальной связи $\Sigma\zeta^2$ атомов галогенов. Установлено, что внутренний эффект тяжелого атома, обусловленный влиянием атомов галогенов, в порфиринах приводит к вдвое большей скорости возрастания интеркомбинационной конверсии по сравнению с корролами. Данную закономерность предложено объяснить существенными различиями в величине энергетического зазора между нижним возбужденным синглетным S_1 и триплетным T_1 состояниями $\Delta E(S_1-T_1)$. Одно и то же спин-орбитальное возмущение приводит к большим изменениям константы скорости интеркомбинационной конверсии k_{ST} в случае меньшего энергетического зазора. Обнаруженная корреляция может быть использована для оценки энергии нижнего триплетного T_1 состояния в гомологических рядах тетрапиррольных соединений, различающихся архитектурой периферического замещения, причем для этого необходимо знать только фотофизические характеристики нижнего возбужденного синглетного S_1 состояния.

Ключевые слова: порфирин, коррол, спин-орбитальные взаимодействия, *орто*-арил-замещение, интеркомбинационная конверсия.

Для цитирования: Крук Н. Н. Спин-орбитальные взаимодействия в *орто*-замещенных корролах и порфиринах // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2023. № 1 (266). С. 29–33. DOI: 10.52065/2520-6141-2023-266-1-6.

M. M. Kruk

Belarusian State Technological University

SPIN-ORBIT INTERACTIONS IN *ORTHO*-ARYL-SUBSTITUTED CORROLES AND PORPHYRINS

The regularities of spin-orbit interactions caused by the attachment of aryl groups with *ortho*-substituted halogen atoms to the C_m -positions of the tetrapyrrolic macrocycle of the free base corroles and porphyrins have been studied in this work. The relationship between the intersystem crossing rate constant k_{ST} and the sum of the spin-orbit coupling constants squared $\Sigma\zeta^2$ of halogen atoms was analyzed. It has been established that the internal heavy atom effect, caused by halogen atoms, in porphyrins leads to two-fold increase in the rate of the intersystem crossing growth as compared to corroles. It is proposed that this is due to significant differences in the energy gap between the lowest excited singlet S_1 and triplet T_1 states $\Delta E(S_1-T_1)$. The same spin-orbit perturbation leads to larger changes in the intersystem crossing rate constant k_{ST} in case of smaller energy gap. The correlation found can be used to estimate the energy of the lowest triplet T_1 state in the homologous series of tetrapyrrolic compounds differing in the architecture of peripheral substitution, and for this one need to know only the photophysical characteristics of the lowest excited singlet S_1 state.

Keywords: porphyrin, corrole, spin-orbit interactions, *ortho*-aryl-substitution, intersystem crossing.

For citation: Kruk M. M. Spin-orbit interactions in *ortho*-aryl-substituted corroles and porphyrins. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2023, no. 1 (266), pp. 29–33. DOI: 10.52065/2520-6141-2023-266-1-6 (In Russian).

Введение. Доминирующим каналом дезактивации энергии электронного возбуждения тетрапиррольных соединений и их халькоген-замещенных аналогов является интеркомбинационная S_1-T_1 конверсия, квантовый выход Φ_{ST} которой в некоторых случаях может достигать 1 [1]. Доля молекул, которые дезактивируются через триплетное T_1 состояние, зависит от силы внутримолекулярных спин-орбитальных взаимодействий, приводящих к смешиванию синглетных и триплетных состояний [2, 3]. Внутримолекулярным спин-орбитальным взаимодействием можно управлять посредством изменения архитектуры периферического замещения. Модификация макроцикла атомами (группами, содержащими атомы) с большой константой спин-орбитальной связи ζ позволяет изменять константу скорости интеркомбинационной конверсии k_{ST} в широких пределах – эффект внутреннего тяжелого атома [1–3]. Следует отметить, что возмущающее влияние тяжелых атомов существенно зависит от их локализации в молекуле. Наибольшее влияние оказывают те атомы, которые вовлечены непосредственно в цепь макроциклического сопряжения, поэтому для гетерозамещенных аналогов порфиринов существенное возрастание силы спин-орбитальных взаимодействий наблюдается при относительно небольших изменениях константы спин-орбитальной связи ζ . Так, например, при замене пиррола ($\zeta_N = 78 \text{ см}^{-1}$) фураном ($\zeta_O = 154 \text{ см}^{-1}$) либо тиофеном ($\zeta_S = 365 \text{ см}^{-1}$) рост константы скорости интеркомбинационной конверсии k_{ST} значительно превышает таковой при хелатировании в ядре макроцикла иона цинка ($\zeta_{Zn} = 390 \text{ см}^{-1}$) [3, 4]. Спин-орбитальное взаимодействие при периферическом замещении макроцикла также зависит от характера электронной коммуникации тяжелых атомов с макроциклом и расстояния между ними. Наибольшее возмущение достигается при непосредственном присоединении тяжелых атомов к скелетным атомам углерода, и по мере удаления тяжелых атомов от π -системы спин-орбитальное взаимодействие убывает. Отметим, что при наличии нескольких возмущающих центров могут наблюдаться как аддитивные, так и субтрактивные эффекты, обусловленные тем, что вклады различных центров в матричный элемент перехода могут иметь различные знаки [3, 5].

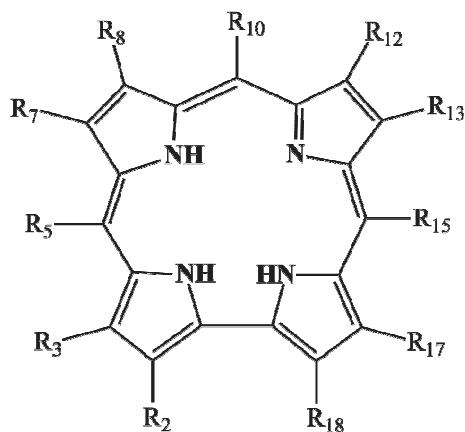
Спин-орбитальные взаимодействия, обусловленные присоединением некоторого периферического заместителя, также могут различаться для макрогетероциклов различного строения. Во-первых, возмущающее действие заместителя будет зависеть от электронной структуры молекулы, определяющей вероятности излучательных и безызлучательных переходов, взаимное

расположение синглетных и триплетных уровней энергии и др. Во-вторых, модифицируемые макроциклы могут иметь существенно различное исходное спин-орбитальное взаимодействие, по сравнению с которым дополнительное спин-орбитальное возмущение, вносимое периферическим замещением, будет либо пренебрежимо малым, либо весьма значительным.

В настоящей работе мы провели сравнительное исследование влияния спин-орбитальных взаимодействий, обусловленных присоединением к макроциклу арильных фрагментов, замещенных в орто-положениях атомами галогенов, на константу скорости интеркомбинационной S_1-T_1 конверсии в свободных основаниях корролов и порфиринов. В качестве объектов исследования были выбраны свободные основания корролов 1–4 и порфиринов 5–7, различающиеся количеством и природой атомов галогенов в орто-положениях арильных заместителей в C_m -положениях тетрапиррольного макроцикла. Молекулярная структура исследованных соединений 1–7 приведена на рис. 1.

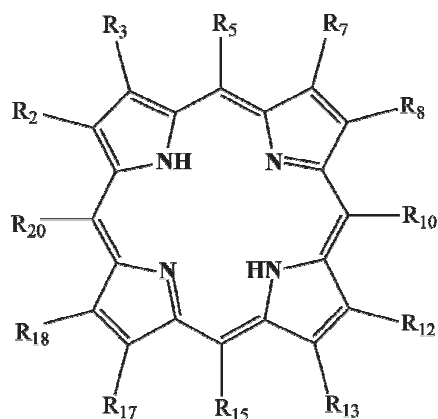
Основная часть. Фотофизические характеристики свободных оснований корролов являлись предметом многочисленных исследований [6–10 и ссылки в них]. Анализ полученных результатов однозначно указывает на то, что присоединение к макроциклу периферических заместителей, содержащих атомы галогенов, приводит к тушению флуоресценции и увеличению квантового выхода интеркомбинационной конверсии. Данные тенденции указывают на усиление спин-орбитальных взаимодействий. Действительно, константа спин-орбитальной связи ζ атомов галогенов высока и быстро увеличивается с порядковым номером элемента: $\zeta_F = 269 \text{ см}^{-1}$, $\zeta_{Cl} = 587 \text{ см}^{-1}$, $\zeta_{Br} = 2460 \text{ см}^{-1}$ [11], что позволяет варьировать спин-орбитальные возмущения в широких пределах путем изменения количества заместителей и природы галогенов. Представляет значительный интерес сопоставить величину эффекта внутреннего тяжелого атома в корролах и порфиринах, которые имеют существенно различные молекулярную конформацию и электронную структуру [1].

Несмотря на большое число известных галогенпроизводных свободных оснований порфиринов и корролов, критерию сравнительного анализа, требующего одинаковой архитектуры периферического замещения, удовлетворяет очень ограниченное число производных, в которых арильные группы, имеющие в орто-положениях атомы галогенов, присоединены к C_m -атомам тетрапиррольного макроцикла. Значения константы скорости интеркомбинационной S_1-T_1 конверсии k_{ST} для свободных оснований корролов 1–4 взяты из наших предыдущих работ [7, 9], а для порфиринов 5–7 – из работы [12].



а

- 1 – $R_2 = R_3 = R_7 = R_8 = R_{12} = R_{13} = R_{17} = R_{18} = H$
 $R_{10} = 4,6\text{-дихлоропиримидин-5-ил}$
 $R_5 = R_{15} = \text{мезитил}$
- 2 – $R_2 = R_3 = R_7 = R_8 = R_{12} = R_{13} = R_{17} = R_{18} = H$
 $R_{10} = \text{фенил}$
 $R_5 = R_{15} = 4,6\text{-дихлоропиримидин-5-ил}$
- 3 – $R_2 = R_3 = R_7 = R_8 = R_{12} = R_{13} = R_{17} = R_{18} = H$
 $R_5 = R_{10} = R_{15} = 4,6\text{-дихлоропиримидин-5-сульфометил}$
- 4 – $R_2 = R_3 = R_7 = R_8 = R_{12} = R_{13} = R_{17} = R_{18} = H$
 $R_{10} = 4,6\text{-дибромфенил}$
 $R_5 = R_{15} = 4,6\text{-дихлоропиримидин-5-ил}$



б

- 5 – $R_2 = R_3 = R_7 = R_8 = R_{12} = R_{13} = R_{17} = R_{18} = H$
 $R_5 = R_{10} = R_{15} = R_{20} = 2,6\text{-дифторфенил}$
- 6 – $R_2 = R_3 = R_7 = R_8 = R_{12} = R_{13} = R_{17} = R_{18} = H$
 $R_5 = R_{10} = R_{15} = R_{20} = 2,6\text{-дихлорфенил}$
- 7 – $R_2 = R_3 = R_7 = R_8 = R_{12} = R_{13} = R_{17} = R_{18} = H$
 $R_5 = R_{10} = R_{15} = R_{20} = 2\text{-хлорфенил}$

Рис. 1. Структура исследованных соединений:

а – свободные основания корролов 1–4;

б – свободные основания порфиринов 5–7

На рис. 2 приведены зависимости константы скорости интеркомбинационной S_1-T_1 конверсии k_{ST} от суммы квадратов констант спин-орбитальной связи $\sum \zeta^2$ орто-групп арильных заместителей макроцикла в двойных логарифмических

координатах. Очевидно, что как для порфиринов, так и для корролов зависимость имеет линейный характер, однако коэффициент наклона a линейной зависимости $\lg k_{ST} = a \lg \sum \zeta^2 + b$ для исследованных порфиринов в 2,1 раза больше, чем для корролов. Одинаковое по величине спин-орбитальное возмущение в случае корролов приводит к меньшему росту константы скорости k_{ST} . Здесь необходимо отметить, что совпадение константы скорости интеркомбинационной конверсии для производных с четырьмя атомами С1 является случайным.

Необходимо выяснить, в чем заключается причина более слабого эффекта внутреннего тяжелого атома в случае корролов. По нашему мнению, причина заключается в различии в величине энергетического зазора между нижним возбужденным синглетным S_1 и триплетным T_1 состояниями $\Delta E(S_1-T_1)$. Известно, что вероятность безызлучательного перехода между двумя состояниями обратно пропорциональна величине энергетического зазора между ними [2]. Величина $\Delta E(S_1-T_1)$ для порфиринов 5–7 изменяется слабо, и ее среднее значение равно 0,472 эВ. В то же время свободные основания корролов характеризуются существенно большим значением $\Delta E(S_1-T_1)$ по сравнению со свободными основаниями порфиринов [9]. У исследованных корролов 1–4 среднее значение величины зазора $\Delta E(S_1-T_1) = 0,675$ эВ. Очевидно, что в последнем случае при прочих равных условиях константа скорости интеркомбинационной конверсии k_{ST} должна быть ниже.

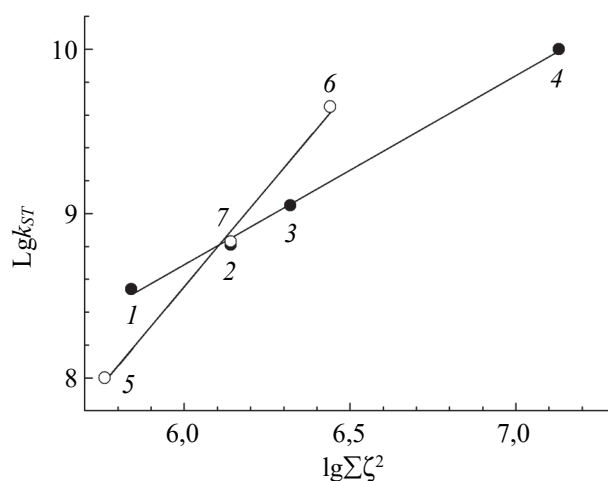


Рис. 2. Зависимость константы скорости интеркомбинационной S_1-T_1 конверсии k_{ST} от суммы квадратов констант спин-орбитальной связи $\sum \zeta^2$ орто-групп арильных заместителей макроцикла в двойных логарифмических координатах. Линии показывают результаты линейной регрессии для корролов 1–4 и порфиринов 5–7

Частное коэффициента наклона прямой a и логарифма $\Delta E(S_1-T_1)$ пропорционально величине изменения константы скорости интеркомбинационной конверсии k_{ST} , отнесенной к единичному энергетическому S_1-T_1 интервалу. Оценки показали, что для корролов и порфиринов эти значения отличаются не более чем на 10%, что, по нашему мнению, указывает на правильность предложенного объяснения.

Обнаруженную взаимосвязь можно использовать для оценки энергии нижнего триплетного T_1 состояния в гомологических рядах тетрапиррольных соединений, различающихся величиной спин-орбитального возмущения за счет изменения архитектуры периферического замещения. Достоинством предлагаемого подхода является то, что для оценки используются только спектральные и фотофизические характеристики нижнего синглетного S_1 состояния: положение максимума 0–0 полосы в спектре флуоресценции, квантовый выход $\Phi_{фл}$ и время жизни флуоресценции $\tau_{фл}$.

Заключение. В работе изучена взаимосвязь константы скорости интеркомбинационной конверсии k_{ST} и суммы квадратов констант спин-орбитальной связи $\sum \zeta^2$ атомов галогенов в свободных основаниях корролов и порфиринов, замещенных в C_m -положениях макроцикла арильными группами с атомами галогенов в орто-положениях. Установлено, что свободные основания корролов характеризуются более слабым ростом константы скорости интеркомбинационной конверсии k_{ST} по сравнению с порфиринами, который предложено объяснить увеличением энергетического интервала $\Delta E(S_1-T_1)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Конвергенция 2025» (подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии», задание шифр 3.03.10 (НИР 2)) и гранта Президента Республики Беларусь в сфере науки на 2023 г. (Круку Н. Н.).

Список литературы

1. Крук Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ, 2019. 216 с.
2. McGlynn S. P., Azumi T., Kinoshita M. Molecular spectroscopy of the triplet state. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1969. 448 p.
3. Соловьев К. Н., Борисевич Е. А. Внутримолекулярный эффект тяжелого атома в фотофизике органических молекул // Усп. физ. наук. 2005. Т. 175, № 3. С. 247–270.
4. Heteroatom role in the formation of spectral-luminescent properties of 21-thia and 21,23-thia-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin in solutions / I. V. Vershilovskaya [et al.] // Journ. Appl. Spectr. 2020. Vol. 87, no. 2. P. 201–207.
5. Деструктивная интерференция спин-орбитальных возмущений в металлокомплексах галогенпроизводных тетрафенилхлорина / Е. А. Борисевич [et al.] // Опт. и спектр. 1984. Т. 56, № 3. С. 414–419.
6. Photophysical characterization of free-base corroles, promising chromophores for light energy conversion and singlet oxygen generation / B. Ventura [et al.] // New J. Chem. 2005. Vol. 29. P. 1559–1566.
7. Luminescence of meso-pyrimidinylcorroles: relationship with substitution pattern and heavy atom effect / F. Nastasi [et al.] // Photochem. Photobiol. Sci. 2011. Vol. 10. P. 143–150.
8. Unraveling the fluorescence features of individual corrole NH tautomers / M. M. Kruk [et al.] // J. Phys. Chem., A. 2012. Vol. 116, no. 44. P. 10695–10703.
9. Phosphorescence of free base corroles / V. N. Knuykshto [et al.] // RCS Advances. 2016. Vol. 6. P. 43911–43915.
10. Vestfrid J., Goldberg I., Gross Z. Tuning the photophysical and redox properties of metallocorroles by iodination // Inorg. Chem. 2014. Vol. 53. P. 10536–10542.
11. Murov S. L., Carmichael I., Hug G. L. Handbook of photochemistry. New-York: Marcel Dekker, 1993. 420 p.
12. Heavy-atom effect on metalloporphyrins and polyhalogenated porphyrins / E. G. Azenha [et al.] // Chem. Phys. 2002. Vol. 280. P. 177–190.

References

1. Kruk M. M. *Stroyeniye i opticheskiye svoystva tetrapirrol'nykh soyedineniy* [Structure and optical properties of tetrapyrrolic compounds]. Minsk, BGTU Publ., 2019. 216 p. (In Russian).
2. McGlynn S. P., Azumi T., Kinoshita M. Molecular spectroscopy of the triplet state. New Jersey, Prentice-Hall, Inc. Publ., 1969. 448 p.
3. Solovyov K. N., Borisevich E. A. Intramolecular heavy-atom effect in the photophysics of organic molecules. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Progress in Physics], 2005, vol. 175, no. 3, pp. 247–270 (In Russian).

4. Vershilovskaya I. V., Liulkovich L. S., Pukhovskaya S. G., Ivanova Yu. B., Plotnikova A. O., Kruk M. M. Heteroatom role in the formation of spectral-luminescent properties of 21-thia and 21,23-thia-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin in solutions. *Journ. Appl. Spectr.*, 2020, vol. 87, no. 2, pp. 201–207.
5. Borisevich E. A., Egorova G. D., Knuykshto V. N., Solovyov K. N. Destructive interference of spin-orbit perturbations in metallocomplexes of tetraphenylchlorin halogenderivatives. *Optika i spektroskopiya* [Optics and Spectroscopy], 1984, vol. 56, no. 3, pp. 414–419 (In Russian).
6. Ventura B., Esposito A. D., Koszarna B., Gryko D. T., Flamigni L. Photophysical characterization of free-base corroles, promising chromophores for light energy conversion and singlet oxygen generation. *New J. Chem.*, 2005, vol. 29, pp. 1559–1566.
7. Nastasi F., Campagna S., Ngo T. H., Dehaen W., Maes W., Kruk M. Luminescence of meso-pyrimidinylcorroles: relationship with substitution pattern and heavy atom effect. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2011, vol. 10, pp. 143–150.
8. Kruk M. M., Ngo T. H., Verstappen P., Starukhin A. S., Hofkens J., Dehaen W., Maes W. Unraveling the fluorescence features of individual corrole NH tautomers. *J. Phys. Chem., A*, 2012, vol. 116, no. 44, pp. 10695–10703.
9. Knuykshto V. N., Ngo H. T., Dehaen W., Maes W., Kruk M. M. Phosphorescence of free base corroles. *RCS Advances*, 2016, vol. 6, pp. 43911–43915.
10. Vestfrid J., Goldberg I., Gross Z. Tuning the photophysical and redox properties of metallocorroles by iodination. *Inorg. Chem.*, 2014, vol. 53, pp. 10536–10542.
11. Murov S. L., Carmichael I., Hug G. L. Handbook of photochemistry. New-York, Marcel Dekker Publ., 1993. 420 p.
12. Azenha E. G., Serra A. C., Pineiro M., Pereira M. M., Seixas de Melo J., Arnaut L. G., Fromosinho S. J., Rocha Gonsalves A. M. d'A. Heavy-atom effect on metalloporphyrins and polyhalogenated porphyrins. *Chem. Phys.*, 2002, vol. 280, pp. 177–190.

Информация об авторе

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

Information about the author

Kruk Mikalai Mikalaevich – DSc (Physics and Mathematics), Professor, 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 26.12.2022