

МЕХАНИЗМЫ БАТОХРОМНОГО СДВИГА ПОЛОС В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИНА

Л. Л. Гладков¹, Д. В. Кленецкий², Н. Н. Крук^{2*}

УДК 535.37+539.19

¹ Белорусская государственная академия связи,
Минск, Беларусь; e-mail: llglad@tut.by

² Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by, krukmiikalai@yahoo.com

(Поступила 23 марта 2023)

Изучена роль молекулярной структуры в формировании батохромного сдвига полосы $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода для семейства N-замещенных производных порфина. С использованием методов квантовой химии оптимизирована молекулярная конформация молекулы порфина, четырех N-замещенных производных и двух модельных молекул порфина с отдельными зафиксированными углами и длинами связей в макроцикле, определены энергии молекулярных орбиталей, и рассчитаны электронные спектры поглощения. Обнаружено, что N-замещение приводит к значительной пирамидализации атома азота, причем степень гибридизации λ^2 атома азота зависит от объема N-заместителя и достигает $\lambda^2 = 2.729$ в молекуле $H(N-CCl_3)P$ -порфирина. Установлено, что фактором, определяющим энергию длинноволнового $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода, является степень гибридизации λ^2 атома азота, поскольку пирамидализация атома азота ухудшает сопряжение по внутреннему фрагменту $C_\alpha-N-C_\alpha$ пиррольного кольца при одновременном усилении π -сопряжения через внешний фрагмент $C_\alpha-C_b-C_b-C_\alpha$, что в результате приводит к увеличению размеров сопряженной π -системы. Наклон N-замещенного пиррольного кольца относительно средней плоскости макроцикла и электронодонорные/электроноакцепторные свойства N-заместителей не оказывают непосредственного влияния на батохромный сдвиг $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода.

Ключевые слова: порфирин, N-замещение, спектр поглощения, гибридизация, π -сопряжение, молекулярная орбиталь.

The role of molecular structure in the formation of bathochromic band shift of $S_0 \rightarrow S_1$ transition for the family of N-substituted porphine derivatives has been studied. The molecular conformation of the porphine, four its N-substituted derivatives and two model porphine molecules with selected fixed angles and bond lengths in the macrocycle has been optimized, the energies of molecular orbitals have been determined, and electronic absorption spectra have been calculated with quantum chemistry methods. It has been found that N-substitution leads to a significant pyramidalization of the nitrogen atom, and the degree of hybridization λ^2 of the nitrogen atom depends on the volume of the N-substituent and reaches the value of $\lambda^2 = 2.729$ in the $H(N-CCl_3)P$ porphyrin molecule. It has been established that the factor that determines the energy of the long-wavelength $S_0 \rightarrow S_1$ transition is the degree of hybridization of λ^2 nitrogen atom, since upon pyramidalization of the nitrogen atom the conjugation along the inner $C_\alpha-N-C_\alpha$ fragment of the pyrrole ring decreases while simultaneously strengthening of π -conjugation via outer $C_\alpha-C_b-C_b-C_\alpha$ fragment, which leads to increase in the size of the conjugated π -system. The tilt of the N-substituted pyrrole ring relative to the macro-

MECHANISMS OF BATHOCHROMIC BAND SHIFTS IN THE ABSORPTION SPECTRA OF THE N-SUBSTITUTED PORPHINE DERIVATIVES

L. L. Gladkov¹, D. V. Klenitsky², M. M. Kruk^{2*} (¹ Belarusian State Academy of Communications, Minsk, Belarus; e-mail: llglad@tut.by; ² Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by, krukmiikalai@yahoo.com)

cycle mean plane and the electron-donating/electron-withdrawing properties of the N-substituents do not directly affect the bathochromic shift of the $S_0 \rightarrow S_1$ transition.

Keywords: porphyrin, N-substitution, absorption spectra, hybridization, π -conjugation, molecular orbital.

Введение. Тетрапиррольные соединения и их гетерозамещенные аналоги с неплоскостными искажениями макроцикла характеризуются значительными батохромными сдвигами полос в электронных спектрах поглощения [1, 2]. Вопрос о взаимосвязи батохромных сдвигов полос поглощения с типом и амплитудой неплоскостных искажений макроцикла, которые происходят при структурной модификации макроцикла и изменениях архитектуры его периферического замещения, а также установление механизма(ов) формирования батохромных сдвигов в неплоских конформерах тетрапиррольных молекул являются предметом многочисленных исследований (см., например, [2—12] и ссылки там). Несмотря на достигнутый прогресс в понимании природы происходящих процессов, однозначного ответа на вопрос, обусловлен батохромный сдвиг непосредственно формированием неплоского конформера макроцикла либо он является результатом совокупности изменений длин связей между атомами и углов между связями, вызванных модификацией молекулярной структуры (так называемой плоскостной ядерной реорганизации — in-plane nuclear reorganization (IPNR)), получить не удалось.

Впервые существование взаимосвязи между неплоской молекулярной конформацией макроцикла и батохромным сдвигом полос поглощения отмечено при сравнительном анализе спектра поглощения ZnOЭТФП со спектрами поглощения ZnТФП и ZnОЭП [3]. Показано, что неплоская молекулярная конформация полизамещенного ZnOЭТФП приводит к дестабилизации молекулярных орбиталей молекулы, причем верхние заполненные молекулярные орбитали (ВЗМО) дестабилизируются сильнее, чем нижние вакантные молекулярные орбитали (НВМО). Это приводит к уменьшению энергетического зазора $\Delta E(\text{ВЗМО} - \text{НВМО})$ и, как следствие, к заметному уменьшению потенциала окисления и батохромному сдвигу полос поглощения. Несмотря на то что в последующих работах было отмечено, что батохромные сдвиги полос поглощения, наблюдаемые у тетрапиррольных соединений с неплоским макроциклом, могут быть обусловлены как свойствами самого(их) периферического заместителя(ей), так и величиной и типом индуцированной им(и) неплоскостной деформации макроцикла [5], предложенная интерпретация батохромного сдвига в непланарных порфиринах оказалась привлекательной и получила широкое распространение. В результате дискуссии в [6—10] сделан вывод о том, что неплоскостные искажения седлообразного и рифленого типа действительно приводят к батохромному сдвигу полос в спектрах поглощения, однако его величина относительно невелика, а доминирующий вклад в экспериментально наблюдаемый батохромный сдвиг обусловлен плоскостной ядерной реорганизацией IPNR в макроцикле [9]. В то же время вопросы о том, какие именно структурные фрагменты макроцикла играют наиболее существенную роль в формировании сдвига и каковы их механизмы, а также как соотносятся вклады локальных (например, для одного из пиррольных колец или метиновых мостиков) и глобальных (макроцикла в целом) структурных изменений в суммарный батохромный сдвиг, изучены недостаточно [13]. В связи с этим вызывают интерес N-замещенные тетрапиррольные молекулы, у которых один из пиррольных протонов замещен алкильной либо арильной группой. Структурные изменения макроцикла при такой структурной модификации локализованы и заключаются в повороте N-замещенного пиррольного кольца по отношению к средней плоскости макроцикла, который происходит из-за того, что размеры группы-заместителя не позволяют ей расположиться в ядре плоского макроцикла [14]. Однако поворот N-замещенного пиррольного кольца как целого не компенсирует все стерические затруднения, возникающие в ядре макроцикла. Термодинамически выгодной оказывается частичная их компенсация за счет нарушения планарности пиррольного цикла: во-первых, пиррольное кольцо обнаруживает “излом” относительно линии, проходящей через атомы C_a , во-вторых, три связи атома азота N— C_a , N— $C_{\text{зам}}$ и N— C_a не лежат в одной плоскости, что означает увеличение степени гибридизации атома азота пиррольного кольца, которая приобретает частичный sp^3 -характер [15]. В [15] показано, что в N-замещенных производных порфина за счет пирамидализации атома азота ухудшается π -сопряжение по внутреннему фрагменту C_a —N— C_a N-замещенного пиррольного кольца и одновременно усиливается сопряжение через его внешний фрагмент C_a — C_b — C_b — C_a , причем индекс ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ (НОМА — harmonic oscillator model of aromaticity) для соответствующих контуров сопряжения линейно зависит от степени гибридизации λ^2 пиррольного атома азота.

N-замещение оказывается сильным возмущающим фактором с точки зрения влияния структурной модификации на электронные спектры поглощения, например, батохромный сдвиг полосы $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода в спектре поглощения $H(N-CH_3)OЭП$ по отношению к $H_2OЭП$ составляет 580 см^{-1} (рис. 1). Представляет значительный интерес установить механизмы формирования батохромного сдвига полос в электронных спектрах поглощения N-замещенных производных порфиринов.

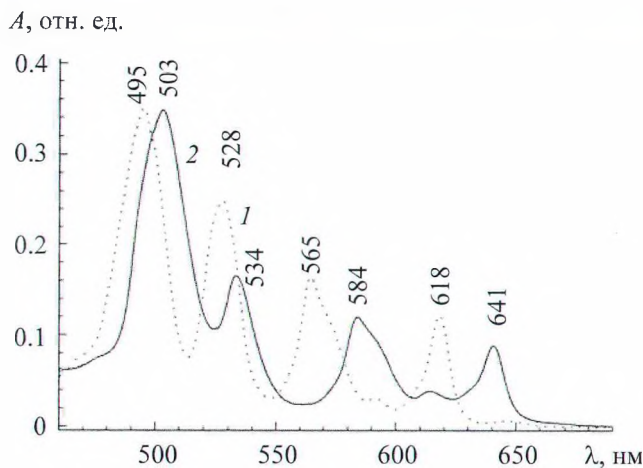


Рис. 1. Спектры поглощения в видимой области для 21,23- $H,2,3,7,8,12,13,17,18$ -октаэтилпорфирина ($H_2OЭП$) (1) и 21- $CH_3,23-H,2,3,7,8,12,13,17,18$ -октаэтилпорфирина ($H(N-CH_3)OЭП$) (2) в ацетонитриле

Материалы и методы. В качестве объектов исследования выбраны свободное основание порфина (H_2P), четыре его замещенные производные с различными N_{21} -заместителями $H(N-CH_3)P$, $H(N-CH_2Cl)P$, $H(N-CF_3)P$, $H(N-CCl_3)P$, а также две модельные молекулы порфина с зафиксированными отдельными углами и длинами связей в макроцикле, которые в процессе оптимизации молекулярной конформации не изменялись. В первой модельной молекуле H_2P1 угол наклона N-замещенного пиррола зафиксирован таким же, как и в оптимизированной молекуле $H(N-CH_3)P$, а связь N-H направлена так же, как и N- CH_3 , и не варьировалась в ходе оптимизации. В молекуле H_2P2 угол наклона N-замещенного пиррола зафиксирован таким же, как и в молекуле H_2P1 , а параметры связи N-H оптимизировались.

Оптимизацию молекулярной конформации исследуемых соединений в основном синглетном S_0 -состоянии, а также расчет спектра нормальных колебаний проводили методом функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом PBE и трехэкспоненциальным базисом 3z с помощью программного пакета для квантово-химических расчетов "Природа" [16, 17]. После оптимизации геометрии рассчитывали спектр нормальных колебаний. Критерием достижения стационарной точки служило отсутствие мнимых частот колебательных мод. Оптимизация конформации тетрапиррольных молекул методом DFT с учетом электронной корреляции позволяет получить адекватные значения длин связей, которые согласуются с полученными методами рентгеноструктурного анализа [18]. Для оптимизированной структуры рассчитаны энергия основного состояния, энергии молекулярных орбиталей, длины связей и валентные углы между скелетными атомами макроцикла. С использованием полуэмпирического метода ZINDO/S рассчитаны электронные спектры поглощения.

Степень ароматичности молекулы определена с помощью индекса ароматичности $I_{НОМА}$ [19]:

$$I_{НОМА} = 1 - \sum_{j=2}^2 \frac{\alpha_j}{n} \sum_{i=1}^n (R_{оптj} - R_i)^2$$

где n — количество C-C ($j=1$) либо C-N-связей ($j=2$); α_j — эмпирический параметр, определяемый типом атомов, формирующих данную связь, $\alpha_1 = 257.7$ и 93.52 для C-C- и C-N-связей; R_i — длина i -й связи; $R_{опт1} = 1.388 \text{ \AA}$ (оптимальная длина C-C-связи) и $R_{опт2} = 1.334 \text{ \AA}$ (оптимальная длина C-N-связи) выбраны таким образом, чтобы обеспечить для молекулы бензола индекс ароматичности $I_{НОМА} = 1$ [19].

Степень гибридизации λ^2 атома азота рассчитана по уравнению [20]:

$$1 + \lambda^2 \cos\theta = 0,$$

где θ — среднее арифметическое величин трех углов между направлениями связей атома азота с соседними атомами $\theta(C_aNC_{зам})$, $\theta(C_aNC_a)$ и $\theta(C_aNC_{зам})$.

Результаты и их обсуждение. Анализ оптимизированной молекулярной конформации N₂₁-замещенных производных H(N-CH₃)П, H(N-CH₂Cl)П, H(N-CF₃)П, H(N-CCl₃)П показывает, что структурные последствия присоединения заместителей сводятся к трем основным факторам. Во-первых, замещенное пиррольное кольцо выворачивается из плоскости макроцикла, причем угол наклона по отношению к средней плоскости макроцикла оказывается практически одинаковым у всех исследуемых производных. Поскольку три оставшихся пиррольных кольца и C_m атомы углерода макроцикла практически лежат в одной плоскости, то в качестве меры угла наклона N-замещенного пиррольного кольца можно взять двугранный угол $\theta(C_bC_aC_mC_a')$. Для плоской молекулы порфина H₂П он равен 180°, а у четырех замещенных производных варьируется в пределах от 152.7 до 147.2°. По-видимому, небольшие различия θ связаны с объемом заместителя, поскольку меньшие θ (соответственно, большие углы наклона пиррольного кольца) измерены в случае замещения более объемными CF₃- и CCl₃-группами. Во-вторых, присоединение заместителя приводит к выраженной пирамидализации атома азота. Если у порфина H₂П атом азота имеет sp²-гибридизацию, т. е. степень гибридизации $\lambda^2 = 2$, то у H(N-CH₃)П и H(N-CH₂Cl)П $\lambda^2 = 2.208$ и 2.206 , а у молекул H(N-CF₃)П и H(N-CCl₃)П $\lambda^2 = 2.666$ и 2.729 . В-третьих, совокупность электронных свойств заместителей и структурных факторов приводит к заметным изменениям длин связей в замещенном пиррольном кольце и прилегающих фрагментах макроцикла, результатом которых, как показано ранее [15], является изменение формы контура π -сопряжения.

Изменения в контуре π -сопряжения влекут за собой изменения степени ароматичности макроцикла, поскольку ароматичность однозначно связывается с длинами связей в цепи сопряжения [19, 21]. Согласно структурному критерию, ароматичность молекулы может быть выражена количественно индексом ароматичности I_{НОМА}, который рассчитывается по характеру альтернирования длин связей в макроцикле. Индекс ароматичности I_{НОМА} молекулы порфина H₂П, рассчитанный для доминирующих 18-членного аннуленоподобного контура и 22-членного контура Шлейера (рис. 2), практически одинаков: 0.689 и 0.667 [15]. Следовательно, суммы сил ароматических токов, протекающих при разветвлении макроциклического кольцевого тока по внутреннему и внешнему рукавам пиррольного фрагмента, также близки. При этом индекс ароматичности I_{НОМА} для 18-членного контура характеризует степень вовлеченности внешнего фрагмента C_a-C_b-C_b-C_a пиррольного кольца в формирование контура π -сопряжения, а I_{НОМА} для 22-членного контура отражает степень вовлеченности в контур π -сопряжения внутреннего фрагмента C_a-N₂₁-C_a. Если при N-замещении изменятся условия для электронной коммуникации во внутреннем рукаве пиррольного фрагмента, то это приведет к безусловным изменениям условий π -сопряжения во внешнем рукаве. Таким образом, по индексу ароматичности I_{НОМА} можно судить о степени вовлечения указанных фрагментов в формирование макроциклического кольцевого тока и, соответственно, доминирующего контура π -сопряжения.

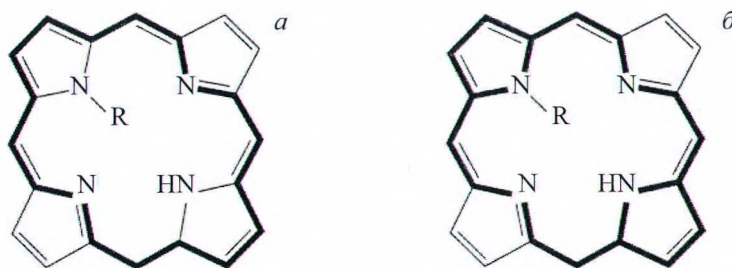


Рис. 2. Схема контуров π -сопряжения в макроцикле: 18-членный аннуленоподобный контур (а), 22-членный контур Шлейера (б)

На рис. 3 представлены зависимости индекса ароматичности I_{НОМА} от степени гибридизации λ^2 атома азота, рассчитанные для 18-членного и 22-членного контуров сопряжения порфина и его N₂₁-замещенных производных. Анализ представленных зависимостей позволяет сделать вывод о том, что рост степени гибридизации λ^2 приводит к существенному изменению контура π -сопряжения в макроцикле. Уменьшение индекса ароматичности I_{НОМА} для 22-членного контура Шлейера с ростом

пирамидализации атома азота указывает на уменьшение вклада внутреннего $C_a-N_{21}-C_a$ фрагмента пиррольного кольца в формирование контура макроциклического сопряжения из-за ухудшения условий перекрывания π -орбиталей. В то же время наблюдается рост индекса ароматичности $I_{НОМА}$ для 18-членного контура, обусловленный ростом силы ароматического кольцевого тока через внешний фрагмент $C_a-C_b-C_b-C_a$ пиррольного кольца. Очевидно, что представленные зависимости могут быть удовлетворительно аппроксимированы линейной функцией. Поэтому можно заключить, что при N-замещении пропорционально увеличению степени гибридизации λ^2 атома азота происходит изменение контура π -сопряжения, заключающееся в увеличении размеров сопряженного ароматического контура. Известно, что расширение размеров контура сопряжения не только приводит к возрастанию ароматического кольцевого тока и усилению магнитного экранирования в ядре макроцикла [21], но и влечет за собой батохромный сдвиг полос в спектре поглощения [22].

Для всех исследуемых соединений сопоставлены рассчитанные методом ZINDO/S максимумы длинноволновой полосы поглощения со степенью гибридизации λ^2 атома азота. Из рис. 4 видно, что между энергией длинноволнового электронного перехода и степенью гибридизации λ^2 атома азота обнаруживается линейная взаимосвязь (коэффициент парной корреляции $r^2 = 0.958$). Коэффициент наклона рассчитанной зависимости, соответствующий ожидаемой величине батохромного сдвига при переходе от sp^2 - к sp^3 -гибридизации атома азота, составляет $-991 \pm 85 \text{ см}^{-1}$.

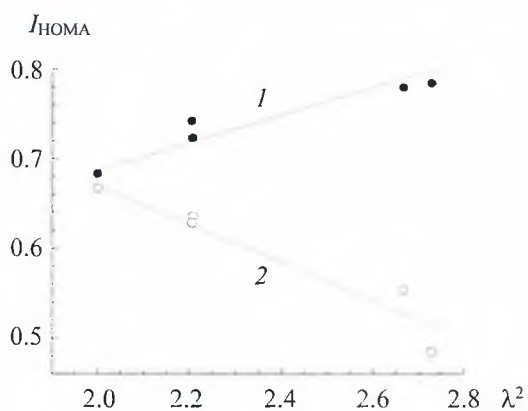


Рис. 3. Зависимость индекса ароматичности $I_{НОМА}$ от степени гибридизации λ^2 атома азота замещенного пиррольного кольца: 18-членный аннуленоподобный контур (1), 22-членный контур Шлейера (2)

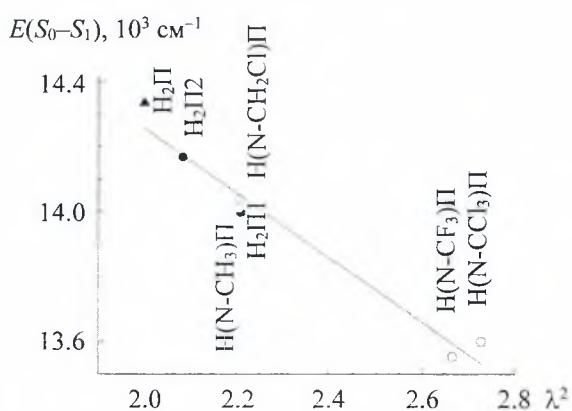


Рис. 4. Зависимость энергии длинноволнового $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода от степени гибридизации λ^2 атома азота замещенного пиррольного кольца

В ряду исследуемых соединений N-заместители обуславливают не только разную степень гибридизации λ^2 атома азота, но и различные электронные эффекты, поскольку группы-заместители обладают заметно различающимися электронодонорными (CH_3) либо электроноакцепторными (CH_2Cl , CF_3 , CCl_3) свойствами [23, 24]. Из рис. 3 видно, что с точки зрения формирования спектральных сдвигов при замещении собственно электронные эффекты играют второстепенную роль. Действительно, примерно одинаковая энергия $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода $\sim 14000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается для порфиринов $H(N-CH_3)P$, $H(N-CH_2Cl)P$ и H_2P_1 , у которых степень гибридизации λ^2 практически одинакова: 2.208, 2.206 и 2.210 соответственно. В то же время σ константы Гаммета для них сильно различаются. Резонансная σ_R константа для CH_3 -группы равна -0.11 , а для CH_2Cl уменьшается до -0.03 , в то время как индуктивная σ_I константа Гаммета при переходе от CH_3 -группы к CH_2Cl увеличивается от -0.04 до 0.15 . Если в случае резонансных электронных взаимодействий это приводит к изменению величины электронного эффекта, то в случае индуктивных электронных взаимодействий изменяется их характер: CH_3 -группа является донором электронной плотности, CH_2Cl -группа — акцептором. В случае H_2P_1 порфирина протон не замещается, однако степень гибридизации фиксируется при оптимизации молекулярной конформации такой же, как и у CH_3 -группы (минорные отличия обусловлены тем, что планарность самого пиррольного кольца при оптимизации не фиксируется), а константы Гаммета для протона по определению равны нулю. Существенное снижение энергии $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода до $\sim 13600 \text{ см}^{-1}$ у $H(N-CF_3)P$ и $H(N-CCl_3)P$ обусловлено значительным увеличением степени гибридизации

ции λ^2 до 2.66 и 2.729. Небольшое увеличение степени гибридизации у $\text{H}(\text{N}-\text{CCl}_3)\text{П}$ по сравнению с $\text{H}(\text{N}-\text{CF}_3)\text{П}$, по-видимому, обусловлено большим ковалентным радиусом атомов хлора [25]. Энергии $S_0 \rightarrow S_1$ -электронных переходов у этих двух порфиринов близки. Обе группы практически одинаково акцептируют электронную плотность по σ -связям ($\sigma_1 = 0.42$ и 0.40 для CF_3 и CCl_3), однако резонансная константа Гаммета σ_R для CCl_3 -группы вдвое меньше, чем для CF_3 -группы. Степень гибридизации λ^2 атома азота у $\text{H}_2\text{П2}$ порфирина равна 2.084, энергия его $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода наибольшая из всех исследуемых неплоских конформеров (14166 см^{-1}). Для порфина $\text{H}_2\text{П}$ и его неплоских конформеров $\text{H}_2\text{П1}$ и $\text{H}_2\text{П2}$ электронные эффекты одинаковы, однако увеличение степени гибридизации атома азота $2 \rightarrow 2.084 \rightarrow 2.211$ приводит к практически линейному уменьшению энергии $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода $14337 \rightarrow 14170 \rightarrow 13996 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, основной причиной bathochromного сдвига полос в электронных спектрах поглощения N-замещенных производных порфиринов является пирамидализация атома азота, а электронные эффекты невелики.

Как отмечено выше, двугранный угол $\theta(\text{C}_b\text{C}_a\text{C}_m\text{C}_a')$, характеризующий наклон замещенного пиррольного кольца по отношению к средней плоскости макроцикла, практически одинаков у всех исследованных производных и составляет $150 \pm 2.7^\circ$. На рис. 5 приведена зависимость максимумов длинноволновой полосы поглощения соединений от угла θ . Анализ зависимости позволяет предположить, что энергия длинноволнового $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода очень слабо связана с наклоном замещенного пиррольного кольца. Действительно, при переходе от плоской молекулы порфина $\text{H}_2\text{П}$ к неплоскому конформеру $\text{H}_2\text{П2}$ длинноволновый $S_0 \rightarrow S_1$ -переход испытывает bathochromный сдвиг $\Delta E_1 = 171 \text{ см}^{-1}$, причем примерно половина этой величины (90 см^{-1}) логично объясняется описанной выше зависимостью энергии перехода от степени гибридизации λ^2 атома азота. Следовательно, собственно формирование неплоского конформера с вывернутым из плоскости макроцикла пиррольным кольцом может привести к незначительному спектральному сдвигу $\leq 80\text{—}100 \text{ см}^{-1}$. В то же время при практически одинаковом угле наклона θ рост пирамидализации атома азота приводит к bathochromному сдвигу $\Delta E_2 \sim 700 \text{ см}^{-1}$. Очевидно, что формирование неплоского конформера, как и электронные эффекты N-заместителей, не является доминирующим фактором в формировании bathochromного сдвига длинноволнового $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода.

Энергия электронных переходов непосредственно связана со взаимным расположением ВЗМО и НВМО молекулы порфирина [26]. Можно ожидать, что монотонное уменьшение энергии длинноволнового $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода с ростом степени гибридизации λ^2 будет сопровождаться монотонными изменениями энергии молекулярных орбиталей. Однако результаты расчета энергии молекулярных орбиталей (орбиталей Гоутермана) для исследуемых порфиринов. Очевидно, что монотонный bathochromный сдвиг длинноволнового $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода является результатом различного по знаку изменения энергии комбинирующих молекулярных орбиталей. Так, при переходе от порфина к $\text{H}(\text{N}-\text{CH}_3)\text{П}$ энергия всех четырех молекулярных орбиталей увеличивается, причем энергия ВЗМО и ВЗМО-1 растет

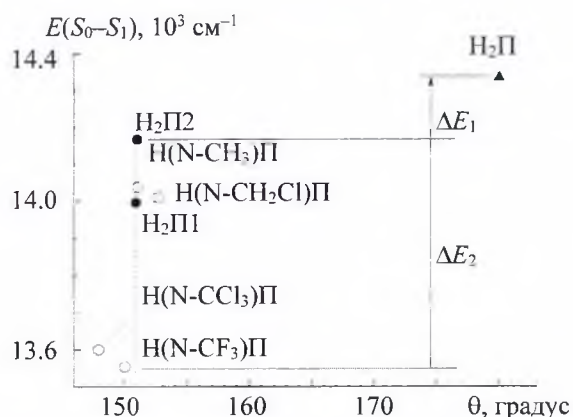


Рис. 5. Зависимость энергии длинноволнового $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода от двугранного угла $\theta(\text{C}_b\text{C}_a\text{C}_m\text{C}_a')$ для исследуемых порфиринов

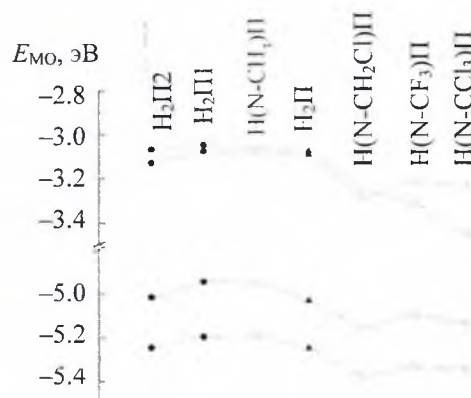


Рис. 6. Энергия четырех молекулярных орбиталей Гоутермана для исследуемых порфиринов

больше, чем энергия НВМО и НВМО+1, что приводит к батохромному сдвигу $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода. В молекуле H_2P1 , у которой зафиксированы наклон пиррольного кольца и степень гибридизации атома азота, однако CH_3 -группа заменена протоном, положение молекулярных орбиталей практически не изменяется. Если зафиксирован только угол наклона пиррольного кольца (H_2P2), то уменьшается энергия молекулярных орбиталей, причем энергия ВЗМО уменьшается больше, чем НВМО. В результате положение максимума полосы $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода приближается к таковому для молекулы порфина. Представляется, что для вышеупомянутых соединений электронные эффекты электронодонорной CH_3 -группы приводят к приблизительно одинаковому небольшому увеличению энергии как ВЗМО и ВЗМО-1, так и НВМО и НВМО+1, и основной причиной батохромного сдвига является перераспределение электронной плотности из-за изменения контура сопряжения вследствие пирамидализации атома азота.

Замещение группами CH_2Cl , CF_3 и CCl_3 , которые обладают электроноакцепторными свойствами, приводит к резкому уменьшению энергии всех молекулярных орбиталей, причем энергия НВМО и НВМО+1 уменьшается больше, что и обуславливает батохромный сдвиг $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода. Необходимо отметить, что закономерности изменения энергии НВМО и НВМО+1 являются специфическими для каждой группы заместителей. В случае $H(N-CH_2Cl)P$ энергии НВМО и НВМО+1 уменьшаются примерно одинаково, а в молекулах $H(N-CF_3)P$ и $H(N-CCl_3)P$ энергия НВМО+1 уменьшается больше, чем энергия НВМО, что приводит к инверсии этих молекулярных орбиталей [15]. Причиной инверсии молекулярных орбиталей является существенное различие в распределении электронной плотности, поскольку одна из орбиталей имеет узел на замещенном атоме азота, а другая — пучность. Присоединение N-заместителя с большой электроноакцепторной способностью приводит к тому, что НВМО+1 порфина (e_{gx} в обозначениях для точечной группы симметрии D_{4h}), имеющая пучность на замещенном атоме азота, существенно стабилизируется. Напротив, орбиталь НВМО порфина (e_{gy} в обозначениях для точечной группы симметрии D_{4h}) имеет узловую точку на замещенном атоме азота, ее энергия при N-замещении уменьшается значительно слабее. Таким образом, у молекул H_2P , H_2P1 , H_2P2 , $H(N-CH_3)P$ и $H(N-CH_2Cl)P$ нижней вакантной молекулярной орбиталью является e_{gy} -орбиталь, а у молекул $H(N-CF_3)P$ и $H(N-CCl_3)P$ — e_{gx} -орбиталь. При этом из-за большой степени гибридизации λ^2 атома азота (2.66 у $H(N-CF_3)P$ и 2.729 у $H(N-CCl_3)P$) контур π -сопряжения проходит по внешнему фрагменту $C_a-C_b-C_b-C_a$ пиррольного кольца, а сопряжение по внутреннему фрагменту $C_a-N_{21}-C_a$ практически отсутствует. В результате расширения π -сопряженной системы формируется батохромный сдвиг полосы $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода.

Заключение. Изучена взаимосвязь между молекулярной структурой семейства N-замещенных производных порфина и батохромным сдвигом полосы $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода. С использованием метода функционала плотности оптимизирована молекулярная конформация молекулы порфина, четырех N-замещенных производных и двух модельных молекул порфина с отдельными зафиксированными углами и длинами связей в макроцикле, а также определены энергии молекулярных орбиталей. Методом ZINDO/S рассчитаны электронные спектры поглощения исследуемых соединений. Обнаружено, что N-замещение сопровождается изменением степени гибридизации λ^2 атома азота, которая прогрессивно увеличивается с ростом объема группы-заместителя и достигает максимального значения $\lambda^2 = 2.729$ в порфирине $H(N-CCl_3)P$. Установлено, что энергия длинноволнового $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода линейно зависит от степени гибридизации λ^2 атома азота. Показано, что наклон N-замещенного пиррольного кольца относительно средней плоскости макроцикла оказывает очень малое влияние на энергию длинноволнового $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода. Обосновано отсутствие непосредственной взаимосвязи между энергией длинноволновых электронных переходов и электронодонорными/электроноакцепторными свойствами групп-заместителей, хотя молекулярные орбитали макроцикла испытывают существенные сдвиги, величина и направление которых определяются электронодонорными/электроноакцепторными свойствами заместителей. На основании вычисленных значений индекса ароматичности I_{HOMA} показано, что N-замещение за счет пирамидализации атома азота ухудшает сопряжение по внутреннему фрагменту C_a-N-C_a при одновременном усилении π -сопряжения через внешний фрагмент $C_a-C_b-C_b-C_a$ пиррольного кольца, в результате чего увеличиваются размеры сопряженной π -системы. Полученные результаты имеют существенное значение для понимания механизмов каталитической активности и формирования основности N-замещенных производных тетрапиррольных соединений [27].

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

- [1] J. A. Shelnutt, X.-Z. Song, J.-G. Ma, S.-L. Jia, W. Jentzen, C. J. Medforth. *Chem. Soc. Rev.*, **27** (1998) 31—41
- [2] B. Röder, M. Büchner, I. Rückmann, M. O. Senge. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9** (2010) 1152—1158
- [3] K. M. Barkigia, L. Chantrapunong, K. M. Smith, J. Fajer. *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 7566—7567
- [4] L. D. Sparks, C. J. Medforth, M.-S. Park, J. R. Chamberlain, M. R. Ondrias, M. O. Senge, K. M. Smith, J. A. Shelnutt. *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 581—592
- [5] C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt. *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 9859—9869
- [6] S. G. DiMagno, A. K. Wertsching, C. R. Ross, II. *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 8279—8280
- [7] A. B. J. Parusel, T. Wondimagegn, A. Ghosh. *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 6371—6374
- [8] A. K. Wertsching, A. S. Koch, S. G. DiMagno. *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 3932—3939
- [9] H. Ryeng, A. Ghosh. *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 8099—8103
- [10] R. E. Haddard, S. Gazeau, J. Pecaut, J.-C. Marchon, C. J. Medforth, J. A. Shelnutt. *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 1253—1268
- [11] В. И. Гаель, В. А. Кузьмицкий, К. Н. Соловьев. *Журн. прикл. спектр.*, **66** (1999) 559—562 [V. I. Gael', V. A. Kuz'mitskii, K. N. Solov'ev. *J. Appl. Spectr.*, **66** (1999) 627—631]
- [12] В. И. Гаель, В. А. Кузьмицкий, К. Н. Соловьев. *Журн. прикл. спектр.*, **67**, № 6 (2000) 696—702 [V. I. Gael', V. A. Kuz'mitskii, K. N. Solov'ev. *J. Appl. Spectr.*, **67** (2000) 956—965]
- [13] M. O. Senge. In: *The Porphyrin Handbook*, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, **1**, New York (2000) 239—347
- [14] D. K. Lavalley. *The Chemistry and Biochemistry of N-Substituted Porphyrins*, New-York, VCH Publishers (1987)
- [15] Н. Н. Крук, Л. Л. Гладков, Д. В. Кленецкий, А. Б. Крылов. *Тр. БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика*, **266** (2023) 34—41
- [16] D. N. Laikov. *Chem. Phys. Lett.*, **281** (1997) 151—156
- [17] D. N. Laikov, Yu. A. Ustynyuk. *Russ. Chem. Bull.*, **54** (2005) 820—826
- [18] M. O. Senge, S. A. MacGowan, J. O'Brien. *Chem. Commun. (Camb.)*, **51** (2015) 17031—17063
- [19] T. M. Krygowski. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, **33** (1993) 70—78
- [20] I. V. Alabugin, S. Bresch, G. P. Gomes. *J. Phys. Org. Chem.*, **28** (2015) 147—162
- [21] Н. Н. Крук. *Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений*, Минск, БГТУ (2019)
- [22] О. В. Свердлова. *Электронные спектры в органической химии*, Ленинград, Химия (1973)
- [23] S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug. *Handbook of Photochemistry*, 2-nd ed., New York (1993)
- [24] K. Hansch, A. Leo, R. W. Taft. *Chem. Rev.*, **91** (1991) 165—195
- [25] А. И. Волков. *Строение атомов и периодический закон*, Москва, ООО “Новое знание” (2006)
- [26] M. Gouterman. In: *The Porphyrins*, Ed. D. Dolphin, **3**, New York (1978)
- [27] M. Roucan, M. Keilmann, S. J. Connon, S. S. R. Bernhard, M. O. Senge. *Chem. Commun.*, **54** (2018) 26—29