

УДК 535.37+539.19

Зав. кафедрой Н.Н. Крук (БГТУ, г. Минск);

проф. Л.Л. Гладков (БГАС, г. Минск);

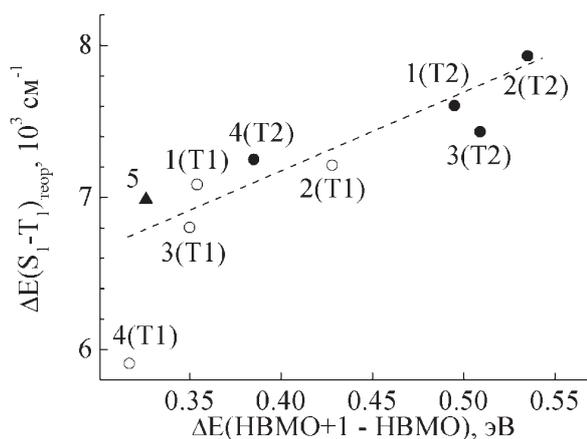
гл. научн. сотр. В.Н. Кнюкшто (ИФ НАН Беларуси, г. Минск);

проф. В. Маес (Университет Хассельта, г. Дипенбек, Бельгия)

## **ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ NH-ТАУТОМЕРНЫХ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ 10-ФЕНИЛ-5,15-ДИ-(4,6-ДИХЛОРОПИРИМИДИНИЛ)- КОРРОЛА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 77 К**

Известно, что свободные основания коррола существуют в виде NH-таутомеров, которые отличаются расположением трех протонов в сокращенном макроцикле, причем таутомеры могут претерпевать взаимные превращения как в основном, так и в возбужденных электронных состояниях. Хотя NH-таутомеры являются изоэлектронными, распределение электронной плотности у них различается, что приводит к формированию существенно отличающихся спектров поглощения и люминесценции NH-таутомеров [1-3]. Особенности молекулярной структуры приводят к тому, что некоторые характеристики свободных оснований корролов существенно отличаются от таковых, измеренных для свободных оснований порфиринов. Одной из таких характеристик является величина энергетического зазора  $\Delta E(S_1-T_1)$  между  $S_1$  и  $T_1$  состояниями, которая для таутомера T2 семейства 5,10,15-арилзамещенных производных свободных оснований корролов находится в интервале от 5300 до 5520  $\text{см}^{-1}$  [4]. Это существенно больше величин, известных для порфиринов, у которых максимальные значения  $\Delta E(S_1-T_1)$ , равные 4410 и 4750  $\text{см}^{-1}$ , измерены соответственно для свободного основания 5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметил-порфирина и дважды протонированной формы 5,10,15,20-тетрафенил-порфирина, которые обладают значительными неплоскостными искажениями макроцикла. Поэтому представляется важным установить, существует ли взаимосвязь между величиной зазора  $\Delta E(S_1-T_1)$  и степенью неплоскостных искажений макроцикла в молекулах корролов, так как величина неплоскостных искажений макроцикла в свободных основаниях корролов значительна. Таким образом, целью настоящей работы было исследование взаимосвязи величины энергетического  $\Delta E(S_1-T_1)$  зазора и параметров, характеризующих молекулярную конформацию и электронную структуру макроцикла корролов с использованием методов молекулярной люминесценции при температуре 77 К и квантово-химических расчетов молекулярной конформации и электронных спектров поглощения.

С использованием селективного фотовозбуждения идентифицированы индивидуальные спектры флуоресценции двух NH-таутомеров, в то время как спектр фосфоресценции не зависит от длины волны фотовозбуждения. Обосновано, что в нижнем триплетном  $T_1$  состоянии длинноволнового таутомера T1 протекает эффективная NH-таутомеризация, приводящая к его быстрой безызлучательной дезактивации. В результате фосфоресценция не зависит от длины волны возбуждения и наблюдается только для коротковолнового T2 таутомера.



**Рисунок 1 – Зависимость величины энергетического зазора  $\Delta E(S_1-T_1)$ , рассчитанной методом ZINDO/S, от энергетической расстройки  $\Delta E(\text{NBMO}-\text{NBMO}+1)$ : 1 –  $\text{H}_3\text{K}$ ; 2 –  $\text{H}_3\text{TAlkK}$ ; 3 –  $\text{H}_3\text{OAlkK}$ ; 4 –  $\text{H}_3\text{PMe}_3\text{K}$ ; 5 –  $\text{H}_2\text{FP}_2\text{K}^-$ . В круглых скобках указан таутомер**

Обнаружено, что при понижении температуры до 77 К происходит смещение кислотно-основного равновесия и некоторая доля молекул депротонируется. Идентифицированы спектры флуоресценции и фосфоресценции депротонированной формы  $\text{H}_2\text{FP}_2\text{K}^-$  коррола. Установлено, что величина энергетического зазора  $\Delta E(S_1-T_1)$  у депротонированной формы такая же, как и у свободных оснований корролов. Анализ спектров показал, что возможность объяснения anomalously большой величины зазора  $\Delta E(S_1-T_1)$  неплоскостными искажениями макроцикла свободных оснований корролов исключается, поскольку депротонированная форма обладает планарным строением макроцикла.

Методом функционала плотности оптимизирована молекулярная конформация NH-таутомеров серии корролов с различной архитектурой периферического замещения и депротонированной формы  $\text{H}_2\text{FP}_2\text{K}^-$  коррола и рассчитаны их электронные спектры поглощения. Определена величина энергетического зазора  $\Delta E(S_1-T_1)$  и проанализирована ее взаимосвязь с энергетической расстройкой NBMO и

НВМО+1 орбиталей. Показано, что увеличение  $\Delta E(\text{НВМО} - \text{НВМО} + 1)$  приводит к росту энергетического зазора  $\Delta E(S_1 - T_1)$ , причем обнаруженная зависимость носит общий характер для исследованных молекулярных систем: двух NH-таутомеров свободного основания и депротонированной формы (рис. 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.).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Крук Н.Н. Структура и оптические свойства тетрапиррольных соединений / Н. Н. Крук // Минск, БГТУ. – 2019. – С. 216.
2. Beenken W. J. D. Molecular Structures and Absorption Spectra Assignment of Corrole NH Tautomers / W. J. D. Beenken [et al.] // J. Phys. Chem., A. – 2014. - Vol. 118, № 5. - P. 862 - 871.
3. Beenken W. J. D. Origin of the Individual Basicity of Corrole NH-Tautomers: A Quantum Chemical Study on Molecular Structure and Dynamics, Kinetics, and Thermodynamics / W. J. D. Beenken [et al.] // J. Phys. Chem., A. – 2015. – Vol. 119, № 26. – P. 6875–6883.
4. Knuykshto V. N. Phosphorescence of Free Base Corroles / V.N. Knuykshto [et al.] // RCS Advances. – 2016. – Vol. 6. – P. 43911–43915.

УДК 519.86

Доц. Н.Н. Буснюк  
(БГТУ, г. Минск)

#### **ЗАДАЧА О «НЕСКОЛЬКИХ КОММИВОЯЖЕРАХ» ПРИ ОПТИМИЗАЦИИ МАРШРУТОВ ДОСТАВКИ НЕФТЕТОПЛИВА**

Рассмотрен частный случай задачи перевозки нефтетоплива автотранспортом от нефтебаз на автозаправочные станции. Сформулированы постановка такой задачи и алгоритм ее решения на ЭВМ.

Задача о коммивояжере широко известна и имеет большое теоретическое значение. Задача о нескольких коммивояжерах возникает в практических задачах логистической направленности. В данной работе рассматривается подобная задача при оптимизации маршрутов транспортировки нефтетоплива автомобилями от нефтебаз на автозаправочные станции (АЗС).