

УПРАВЛЕНИЕ ЭНЕРГИЕЙ $T_1 \rightarrow S_0$ -ПЕРЕХОДА В ЗАМЕЩЕННЫХ NH_2 -ГРУППАМИ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИНА

Л. Л. Гладков¹, Н. Н. Крук^{2*}

УДК 535.37+539.19

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

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

(Поступила 23 февраля 2024)

Изучено влияние архитектуры NH_2 -периферического замещения производных порфина на энергию интеркомбинационного $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода. С использованием методов квантовой химии оптимизирована молекулярная конформация 15 производных порфина и 8 производных Zn-порфина в основном синглетном (S_0) и нижнем триплетном (T_1) состояниях, определены энергии молекулярных орбиталей, рассчитаны энергии $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода. Установлено, что энергия $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода уменьшается от 11700 до 6200 cm^{-1} при увеличении количества NH_2 -групп в C_m -положениях макроцикла, причем энергия $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода является линейной функцией взвешенной суммы индуктивной и резонансной констант Гаммета $0.2\sigma_I + 0.8\sigma_R$ заместителей. Соотношение индуктивного и резонансного вкладов NH_2 -группы зависит от способа присоединения к макроциклу: с увеличением длины спейсера вклад резонансных взаимодействий уменьшается. Показано, что основной причиной bathochromного сдвига $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода является значительное возрастание энергии b_1 -орбитали, которая имеет пучности на C_m -атомах макроцикла. Зависимость сохраняется также для Zn-порфиринов с той же архитектурой периферического замещения. Отмечено, что энергия $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода отличается как для NH -таутомеров, так и для конформеров, различающихся расположением NH_2 -групп относительно средней плоскости макроцикла. Результаты расчетов показывают перспективность экспериментальных исследований аминпорфиринов для получения новых люминофоров в ИК-области спектра. На основании полученных результатов предложен способ прогнозирования энергии $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода для синтеза соединений с требуемыми спектрально-люминесцентными характеристиками.

Ключевые слова: порфирин, периферическое замещение, интеркомбинационный $T_1 \rightarrow S_0$ -переход, молекулярная орбиталь.

The influence of the architecture of NH_2 -peripheral substitution of porphyrin derivatives on the energy of the intersystem $T_1 \rightarrow S_0$ transition was studied theoretically. Using quantum chemistry methods, the molecular conformation of 15 porphine and 8 Zn-porphyrin derivatives in the ground singlet S_0 and lowest triplet T_1 states was optimized, the energies of molecular orbitals were determined, and the energies of the $T_1 \rightarrow S_0$ transition were calculated. It has been established that the energy of $T_1 \rightarrow S_0$ transition decreases from 11700 down to 6200 cm^{-1} with an increase in the number of NH_2 -groups in C_m -positions of the macrocycle, with the energy of the $T_1 \rightarrow S_0$ transition being a linear function of the weighted sum of the inductive and resonant Hammett constants $0.2\sigma_I + 0.8\sigma_R$ of substituents. The ratio of the inductive and resonant contributions of the NH_2 -group depends on the attachment to the macrocycle, with the contribution of resonant interactions decreasing with increasing the spacer length. It has been shown that the main reason for the bathochromic shift of $T_1 \rightarrow S_0$ transition is a significant increase in the energy of b_1 -orbital, which has antinodes on C_m

CONTROL OF THE $T_1 \rightarrow S_0$ TRANSITION ENERGY IN PORPHINE DERIVATIVES SUBSTITUTED BY NH_2 -GROUPS

L. L. Gladkov¹, 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)

atoms of the macrocycle. The dependence is kept also for Zn-porphyrins with the same architecture of peripheral substitution. It has been noticed that the energy of $T_1 \rightarrow S_0$ transition differs both for NH-tautomers and for conformers that differ in the position of NH_2 -groups relative to the macrocycle mean plane. The calculation results show the promise of experimental studies of aminoporphyrins for obtaining new phosphors in the IR spectral region. Based on the results obtained, the method has been proposed to predict the energy of $T_1 \rightarrow S_0$ transition for the synthesis of compounds with the required spectral-luminescent characteristics.

Keywords: porphyrin, peripheral substitution, intersystem $T_1 \rightarrow S_0$ transition, molecular orbital.

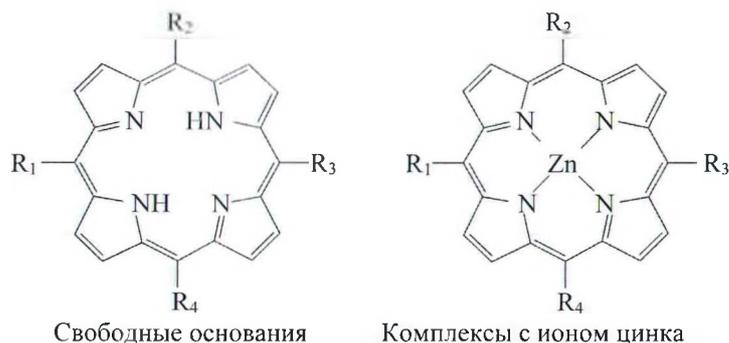
Введение. Проблема направленного синтеза молекулярных систем с заданными физико-химическими и спектрально-люминесцентными свойствами — одна из ключевых в органической химии. Основным способом получения соединений с определенными характеристиками является структурная модификация посредством изменения архитектуры периферических заместителей, присоединяемых к молекуле-хромофору. Предметом многочисленных исследований являются корреляционные зависимости “структура-свойство” для различных классов соединений [1], однако большинство таких зависимостей имеют ограниченную применимость, обусловленную использованием феноменологического подхода, в котором не анализируются механизмы внутримолекулярных процессов при периферическом замещении, в результате которых формируются те или иные свойства исследуемых соединений. Поэтому установление механизмов влияния периферических заместителей на электронную структуру и молекулярную конформацию молекулы-хромофора является важнейшей задачей.

Аминогруппа (NH_2) часто используется при периферическом замещении макрогетероциклических соединений (см., например, [2—7] и ссылки там), что обусловлено выраженными электронодонорными свойствами (индуктивная и резонансная константы Гаммета $\sigma_I = -0.16$ и $\sigma_R = -0.50$ [8]), возможностью ее использования в качестве якорной группы для дальнейшей структурной модификации [4, 7] (алкилирование, формирование пептидных связей), а также способности к образованию межмолекулярных водородных связей. В макрогетероциклических соединениях, замещенных аминогруппами, может стабилизироваться низколежащее состояние с переносом заряда, которое вовлекается в формирование полос оптических переходов, в результате чего в видимой области спектра наблюдаются так называемые “гиперспектральные” полосы поглощения [3, 5, 6].

Соединения, обладающие полосами испускания в ИК-области спектра, востребованы в современных телекоммуникационных технологиях, при этом желательно, чтобы люминесценция имела большую длительность. Как правило, большая длительность люминесценции характерна для $T_1 \rightarrow S_0$ интеркомбинационных излучательных переходов с нижнего триплетного (T_1) состояния в основное синглетное (S_0) состояние. После фотовозбуждения нижнее триплетное T_1 -состояние в тетрапиррольных макроциклических соединениях заселяется с большой эффективностью и для металлокомплексов либо соединений, замещенных тяжелыми атомами, интеркомбинационная конверсия в T_1 -состояние является основным каналом дезактивации энергии фотовозбуждения [9, 10]. Отметим, что даже в додеказамещенных порфиринах, для которых характерны значительные батохромные сдвиги полос поглощения и люминесценции [11], длина волны максимума $T_1 \rightarrow S_0$ -полосы в спектре фосфоресценции ≤ 1000 нм, в то время как для практического использования требуются существенно большие длины волн испускания (органических) люминофоров.

В настоящей работе с использованием квантово-химических методов выполнено теоретическое исследование с целью молекулярного дизайна архитектуры периферического замещения порфирина, обладающего полосой $T_1 \rightarrow S_0$ фосфоресценции в ИК-области, в качестве заместителей использованы аминогруппы. Исследованы закономерности влияния архитектуры периферического замещения на энергию интеркомбинационного $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода в 15 свободных основаниях порфиринов с последовательным изменением структуры периферического замещения и в 8 металлопорфиринах с хелатированным ионом цинка, установлены механизмы внутримолекулярных процессов, приводящих к уменьшению энергии нижнего триплетного T_1 -состояния.

Материалы и методы. В качестве объектов выбраны свободное основание порфина H_2P **1** и его производные с заместителями в C_m -положениях тетрапиррольного макроцикла — свободные основания порфиринов **2—15**, а также комплексы с ионом цинка — металлопорфирины **Zn1—Zn5**, **Zn7—Zn9** (табл. 1).



Т а б л и ц а 1. Архитектура периферического замещения макроцикла исследуемых соединений и энергетические характеристики $T_1 \rightarrow S_0$ интеркомбинационного излучательного перехода

Соединение	Заместители				$\Delta E(T_1 - S_0)$, см ⁻¹	$\lambda_{\text{фосф}}$, нм
	R_1	R_2	R_3	R_4		
1	H	H	H	H	12107	826
Zn1					13245	755
2	NH ₂	H	H	H	10111	989
Zn2					10695	935
3	CH ₂ NH ₂	H	H	H	11547	866
Zn3					12802	781
4	CH ₂ CH ₂ NH ₂	H	H	H	11696	855
Zn4					12928	774
5	NH ₂	NH ₂	H	H	9276	1078
Zn5					9958	1004
6	NH ₂	H	H	NH ₂	9377	1066
Zn7					7867	1271
7	NH ₂	H	NH ₂	H	8503	1176
Zn8					7128	1403
8	NH ₂	NH ₂	NH ₂	H	7962	1254
Zn9					6207	1611
9	NH ₂	NH ₂	NH ₂	NH ₂	7054	1418
Zn10					10504	952
10	NH ₂	H	COOH	H	10341	967
11	H	NH ₂	H	COOH	9766	1024
12	NH ₂	H	CH ₂ CH ₂ COOH	H	11363	880
13	CH ₂ CH ₂ NH ₂	H	CH ₂ CH ₂ COOH	H	9488	1054
14	NH ₂	NH ₂	COOH	COOH	9842	1016
15	NH ₂	COOH	COOH	NH ₂		

Порфирины **2**–**4** содержат одну NH₂-группу и различаются способом ее присоединения к макроциклу: в порфирине **2** аминогруппа непосредственно присоединена к C_m-атому углерода, а в порфинах **3** и **4** — через алкильные спейсеры различной длины. Порфирины **5**–**9** различаются числом аминогрупп и их взаимным расположением. Структура порфиринов **10**–**15** содержит мотив “тяги-толкая” (“push-pull”), реализованный путем дополнительного присоединения одной либо двух карбоксильных (COOH) групп с целью создания асимметрии распределения электронной плотности в макроцикле и выяснения ее роли в формировании спектральных сдвигов. Следует отметить, что среди рассмотренных соединений есть три пары NH-таутомеров: порфирины **5** и **6**, **10** и **11**, **14** и **15**. Сопоставление характеристик NH-таутомеров позволяет идентифицировать роль отдельных молекулярных орбиталей, различающихся распределением электронной плотности. Цель исследования металлокомплексов — установление совместного влияния периферических заместителей и хелатирующего иона металла на энергию $T_1 \rightarrow S_0$ интеркомбинационных электронных переходов.

Оптимизацию молекулярной конформации исследуемых соединений в основном синглетном S_0 -состоянии, а также расчет спектра нормальных колебаний проводили методом функционала плот-

ности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом PBE и трехэкспоненциальным базисом 3z с помощью программного пакета для квантово-химических расчетов "Природа" [12, 13]. 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 длины связей, которые согласуются со значениями, полученными методами рентгеноструктурного анализа [14], а расчет энергий электронных переходов показывает хорошее соответствие с экспериментом [15, 16]. Молекулярная структура оптимизирована для молекул в основном (S_0) и нижнем возбужденном триплетном (T_1) состояниях, рассчитана энергия состояний (с учетом энергии нулевых колебаний), энергия молекулярных орбиталей, определены длины связей, валентные и торсионные углы между связями макроцикла.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 представлены архитектура периферического замещения исследуемых соединений, рассчитанная энергия $T_1 \rightarrow S_0$ интеркомбинационного перехода и длина волны максимума в спектре фосфоресценции. Анализ представленных данных позволяет заключить, что увеличение количества аминогрупп, присоединенных в C_m -положениях тетрапиррольного макроцикла, приводит к прогрессивному уменьшению энергетического $\Delta E(T_1 - S_0)$ зазора. У тетра- NH_2 -замещенных производных значение $\Delta E(T_1 - S_0)$ уменьшается практически вдвое по сравнению с незамещенной молекулой: у свободных оснований от 12107 до 6207 cm^{-1} , у Zn-комплексов от 13245 до 7054 cm^{-1} . Данные изменения обусловлены чисто электронными эффектами замещения, поскольку размеры аминогруппы недостаточны для того, чтобы вызвать стерические эффекты при замещении протона в C_m -положениях макроцикла и индуцировать его существенные конформационные перестройки. Анализ длин связей и валентных углов для оптимизированных молекулярных структур указывает на существование заметных различий при изменении архитектуры периферического замещения. Однако их источником является перераспределение электронной плотности между заместителями и макроциклом, а не стерические возмущения, обусловленные присоединением заместителей. При этом следует отметить, что особенности молекулярной конформации оказывают гораздо меньшее влияние на энергию $T_1 \rightarrow S_0$ интеркомбинационного перехода, чем электронные факторы. Единственное существенное проявление структурных отличий обнаружено нами для дважды замещенных производных **5** и **7**, различающихся расположением NH_2 -групп. При замещении соседних C_m -положений сохраняется квадратная геометрия ядра макроцикла — расстояния между соседними атомами азотов равны 2.947 и 2.939 Å, в то время как при замещении диаметрально противоположных C_m -положений происходит существенное вытягивание макроцикла в направлении оси, проходящей через замещенные C_m -атомы, а расстояния между соседними атомами азота в ядре макроцикла становятся 2.767 и 3.118 Å. Из приведенных в табл. 1 данных следует, что для производных **5** и **7** разница в энергиях $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода приближается к среднему декременту энергии при присоединении одной NH_2 -группы. Отметим, что перераспределения электронной плотности в производных, имеющих две и более NH_2 -группы, различаются в зависимости от взаимного расположения заместителей относительно макроцикла, однако различие в энергии $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода у стереоизомеров (атропизомеров) относительно невелико и в табл. 1 приведены результаты для структур с наименьшей энергией основного S_0 -состояния. Обнаруженные эффекты стереоизомерии при замещении NH_2 -группами представляют интерес с точки зрения процессов анизотропии реакционной способности (молекулярного распознавания) и будут рассмотрены в отдельной работе.

Закономерности электронных эффектов замещения следует рассматривать с учетом возможности перераспределения электронной плотности как по σ -связям (индуктивный эффект), так и по π -связям (мезомерный или резонансный эффект). Как отмечено выше, аминогруппа является донором электронной плотности, причем электронная коммуникация с макроциклом может осуществляться по обоим каналам: индуктивная σ_I и резонансная σ_R константы Гаммета NH_2 -группы равны -0.16 и -0.50 . Замещение в C_m -положениях макроцикла создает благоприятные условия для индуктивных и резонансных взаимодействий, при этом значительные орбитальные коэффициенты на C_m -атомах двух нижних вакантных молекулярных орбиталей НВМО и НВМО+1 и одной из верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО либо ВЗМО-1 в зависимости от архитектуры замещения), которые участвуют в формировании оптических переходов, должны обеспечить значительное влияние периферического замещения на их энергию и интенсивность. Для выяснения характера взаимосвязи между величиной спектрального сдвига и электронными эффектами заместителей проанализированы зависимости энергии $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода от взвешенной суммы индуктивной и резонансной констант Гам-

мета периферических заместителей, согласно подходу, предложенному Меот-Нером и Адлером [17], подразумевающему поиск соотношения вкладов индуктивной и резонансной составляющих электронного эффекта для линейаризации зависимости. Результаты анализа зависимостей, построенных для взвешенной суммы $a_1\sigma_I + a_R\sigma_R$ с различными весовыми коэффициентами, указывают на доминирующий вклад резонансной составляющей в наблюдаемые спектральные сдвиги. Зависимость линейаризуется наилучшим образом при $a_1 = 0.2$ и $a_R = 0.8$ с коэффициентом парной корреляции $R^2 = 0.94$ (рис. 1).

Очевидно, что прогрессивный батохромный сдвиг $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода является результатом сдвига(ов) молекулярных орбиталей в результате переноса электронной плотности с аминогрупп на макроцикл. На рис. 2 приведены рассчитанные энергии орбиталей Гюутермана как функция количества присоединенных NH_2 -групп. Энергия всех молекулярных орбиталей растет с увеличением количества аминогрупп, однако для каждой из орбиталей увеличение энергии различно. Наибольшая дестабилизация наблюдается для ВЗМО, энергия которой возрастает практически линейно при переходе от молекулы порфина **1** к тетразамещенному порфиру **9**, в то время как энергия ВЗМО-1 увеличивается слабо. Энергия молекулярных орбиталей НВМО и НВМО+1 возрастает одинаково, поэтому их квазивырождение сохраняется во всех исследуемых производных. Порядок следования молекулярных орбиталей НВМО и НВМО+1 не изменяется при переходе от молекулы порфина **1** к тетразамещенному порфиру **9**, что обусловлено одинаковыми орбитальными коэффициентами на C_m -атомах

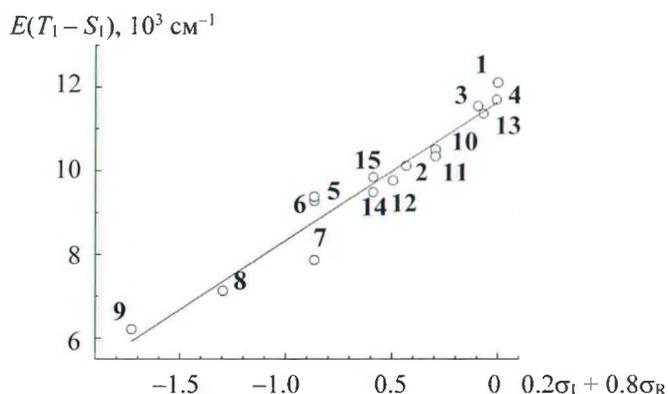


Рис. 1. Энергия $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода порфиринов **1**—**15** как функция взвешенной суммы индуктивной σ_I и резонансной σ_R констант Гаммета периферических заместителей; линейная зависимость рассчитана методом наименьших квадратов, коэффициент наклона $3310 \pm 300 \text{ см}^{-1}$

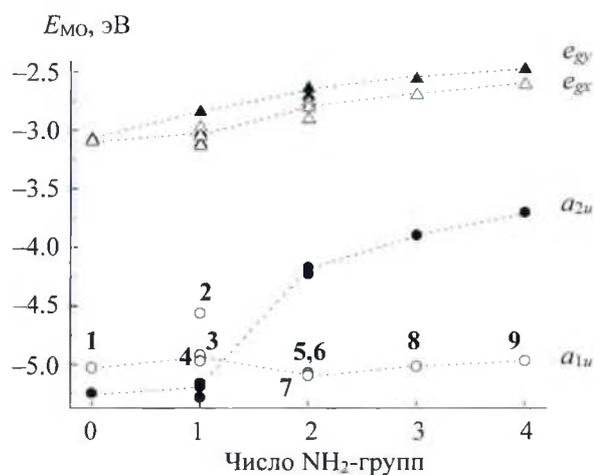


Рис. 2. Зависимость энергии четырех молекулярных орбиталей Гюутермана порфиринов **1**—**9** от числа присоединенных NH_2 -групп; обозначения орбиталей даны для точечной группы симметрии D_{4h}

для орбиталей c_1 и c_2 (в обозначениях для точечной группы симметрии D_{4h} орбитали e_{gx} и e_{gy}). Пренебрежимо малые орбитальные коэффициенты на C_m -атомах орбитали b_2 (в обозначениях для точечной группы симметрии D_{4h} орбиталь a_{1u}) обуславливают очень слабое влияние NH_2 -замещения на ее энергию. Исключением является порфирина **2**, у которого энергия орбитали b_2 заметно возрастает. Данная молекулярная орбиталь, сохраняя в целом картину распределения узловых точек и пучностей электронной плотности на атомах макроцикла, обладает также заметной электронной плотностью на атоме азота аминогруппы и атомах азота пирролениновых колец и, по нашему мнению, имеет гибридный характер. При ослаблении электронной коммуникации в производных **3** и **4** из-за увеличения расстояния между аминогруппой и C_m -атомом формируется слабо возмущенная орбиталь b_2 , энергия которой практически такая же, как у орбитали b_2 порфирина **1**. Молекулярная орбиталь b_1 (в обозначениях для точечной группы симметрии D_{4h} орбиталь a_{2u}) характеризуется наибольшими орбитальными коэффициентами на C_m -атомах макроцикла и испытывает значительную дестабилизацию в результате переноса электронной плотности на макроцикл в порфинах **5—9**. Это приводит к тому, что уже у дважды замещенных производных **5—7** энергия этой орбитали больше, чем энергия орбитали b_2 . Таким образом, наблюдается инверсия — изменение порядка следования молекулярных орбиталей (рис. 2).

Следует предположить, что конфигурационный состав электронных переходов изменяется при замещении, причем по-разному для синглет-синглетных ($S_1 \rightarrow S_0$) и триплет-синглетных ($T_1 \rightarrow S_0$) переходов. Действительно, энергия $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода уменьшается на 5900 см^{-1} при переходе от порфина **1** к порфиру **9**, в то время как рассчитанная методом ZINDO/S энергия $S_1 \rightarrow S_0$ -перехода уменьшается лишь на 1750 см^{-1} . Согласно четырехорбитальной модели Гоутермана, интеркомбинационные $T_1 \rightarrow S_0$ -переходы представляют собой $e_{gx} \rightarrow a_{2u}$ - либо $e_{gy} \rightarrow a_{1u}$ -переходы в зависимости от того, энергия какого из них меньше, в то время как $S_1 \rightarrow S_0$ -переходы формируются в результате смешивания двух синглетных одноэлектронных конфигураций $^1(e_{gx}a_{2u})$ и $^1(e_{gy}a_{1u})$ [18]. Отсутствие смешивания триплетных одноэлектронных конфигураций $^3(e_{gx}a_{2u})$ и $^3(e_{gy}a_{1u})$ в четырехорбитальной модели Гоутермана является приближением, которое обусловлено рассмотрением ограниченного набора состояний. Однако для определенных типов периферического замещения вклад одной из конфигураций пренебрежимо мал: для Mg-комплексов тетрафенилпорфирина (C_m -замещение) и октаэтилпорфирина (C_b -замещение) экспериментально установлено, что $T_1 \rightarrow S_0$ -переходы представляют собой $e_{gx} \rightarrow a_{2u}$ - и $e_{gy} \rightarrow a_{1u}$ -переходы [19]. Поэтому следует считать, что $T_1 \rightarrow S_0$ -переход в порфинах **1**, **3** и **4** является $e_{gy} \rightarrow a_{1u}$ -переходом, в порфирине **2** возможно смешивание двух одноэлектронных конфигураций, а в порфинах **5—9** наблюдается $e_{gx} \rightarrow a_{2u}$ -переход. По-видимому, слабое конфигурационное взаимодействие при формировании $T_1 \rightarrow S_0$ -переходов лежит в основе значительных батохромных сдвигов спектров фосфоресценции при замещении. Энергия $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода, по существу, равна разности энергий НВМО и ВЗМО (рис. 2). Напротив, смешивание двух одноэлектронных конфигураций при формировании $S_1 \rightarrow S_0$ -переходов в случае, когда энергия $^1(e_{gy}a_{1u})$ -конфигурации практически неизменна, приводит к значительно меньшему спектральному сдвигу.

В порфинах **10—15**, которые содержат одновременно заместители, являющиеся донорами и акцепторами электронной плотности, происходит значительная поляризация электронного облака макроцикла. В случае исследуемых соединений периферическое замещение формировалось путем присоединения аминогрупп(ы) и одной либо двух электронодонорных карбоксильных (COOH) групп: для COOH-группы резонансная константа Гаммета $\sigma_R = 0.08$, а индуктивная константа $\sigma_I = 0.37$. Совместный анализ рассчитанных батохромных сдвигов $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода в семействах порфиринов **1—9** и **10—15** показывает (рис. 1), что асимметричное распределение электронной плотности по макроциклу не оказывает заметного влияния на их формирование. Определяющим фактором является перераспределение электронной плотности между заместителями и макроциклом, которое определяется суммарной взвешенной суммой констант Гаммета периферических заместителей. Очевидно, что усложнение архитектуры периферического замещения не приносит дополнительных преимуществ по сравнению с замещением только аминогруппами.

Отметим, что вероятность излучательного $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода у свободных оснований невелика и для практических применений необходимо использовать металлокомплексы порфиринов, у которых эта вероятность существенно возрастает в результате спин-орбитального возмущения хелатированным ионом металла (эффект внутреннего тяжелого атома) [20]. Хелатированный ион металла в ядре тетрапиррольного макроцикла оказывает существенное влияние на молекулярные орбитали e_{gx} , e_{gy} и

a_{2u} , которые имеют пучности на атомах азота пиррольных и пирролининовых колец, в результате чего наблюдается выраженная зависимость энергии электронных переходов от электроотрицательности хелатированного иона металла [18, 21]. Представляет значительный интерес установить, какими будут спектральные сдвиги максимума полосы интеркомбинационного $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода в результате совместных электронных эффектов аминогрупп и хелатированного иона металла. Исследованы восемь металлопорфиринов с хелатированным ионом цинка **Zn1—Zn5** и **Zn7—Zn9**, содержащих различное число аминогрупп. Расчеты энергии $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода показывают, что переход к металлокомплексу сопровождается незначительным уменьшением батохромного сдвига при замещении аминогруппами, причем это различие примерно одинаково для всех исследуемых производных. Очевидно, что данный гипсохромный сдвиг зависит от электроотрицательности иона металла.

На рис. 3 представлена зависимость энергии $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода порфиринов **Zn1—Zn9** от взвешенной суммы индуктивной σ_I и резонансной σ_R констант Гаммета периферических заместителей. В результате варьирования весовых коэффициентов можно сделать вывод о том, что оптимальная линейная корреляция наблюдается для тех же весовых коэффициентов $a_I = 0.2$ и $a_R = 0.8$, как и для свободных оснований (коэффициент парной корреляции $R^2 = 0.94$). Можно предположить, что в металлокомплексах порфиринов, замещенных аминогруппами в S_m -положениях макроцикла, электронные эффекты периферических заместителей и хелатированного иона металла являются аддитивными и при хелатировании ионов других металлов изменяется лишь вклад индуцированного ионом металла гипсохромного сдвига [21].

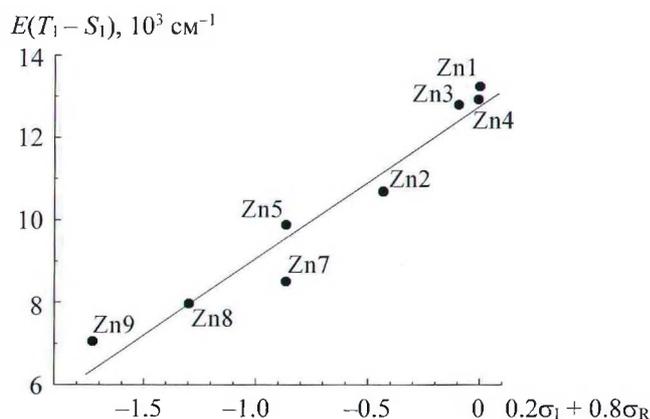


Рис. 3. Энергия $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода порфиринов **Zn1—Zn9** как функция взвешенной суммы индуктивной σ_I и резонансной σ_R констант Гаммета периферических заместителей; линейная зависимость рассчитана методом наименьших квадратов, коэффициент наклона $3690 \pm 300 \text{ см}^{-1}$

Заключение. Исследованы взаимосвязи “структура-свойство” в семействе тетрапиррольных соединений, замещенных NH_2 -группами в S_m -положениях макроцикла. С использованием метода функционала плотности оптимизирована молекулярная конформация 15 производных порфина и 8 производных Zn-порфина в основном синглетном (S_0) и нижнем триплетном (T_1) состояниях, рассчитаны энергии $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода, определены энергии молекулярных орбиталей. Установлено, что при увеличении количества NH_2 -групп в S_m -положениях макроцикла энергия $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода уменьшается как для свободных оснований, так и для Zn-комплексов, при этом энергия $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода может быть представлена как линейная функция взвешенной суммы индуктивной σ_I и резонансной σ_R констант Гаммета периферических заместителей. Показано, что соотношение индуктивного и резонансного вкладов определенной NH_2 -группы зависит от способа ее присоединения к макроциклу, с увеличением длины алкильного спейсера вклад резонансных взаимодействий уменьшается. Переход к металлокомплексу не изменяет обнаруженной зависимости, однако приводит к уменьшению батохромного сдвига за счет влияния электроотрицательности хелатированного иона металла. Показано, что батохромный сдвиг $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода обусловлен значительным возрастанием энергии орбитали b_1 (a_{2u}), которая имеет пучности на S_m -атомах макроцикла. Значительный батохромный сдвиг $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода объясняется тем, что триплетные одноэлектронные конфигурации $^3(e_{gx}a_{2u})$ и $^3(e_{gx}a_{1u})$ у S_m -замещенных не смешиваются и $T_1 \rightarrow S_0$ -переход имеет одноэлектронную $e_{gx} \rightarrow a_{2u}$ -конфигурацию,

энергия которой существенно зависит от количества присоединенных аминогрупп. Конформеры с разным расположением NH_2 -группы относительно средней плоскости макроцикла различаются энергией $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода. Полученные результаты имеют большое значение для прогнозирования энергии $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода с целью молекулярного дизайна соединений с требуемыми спектрально-люминесцентными характеристиками.

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)).

- [1] С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, Н. Н. Крук, О. А. Голубчиков, О. И. Койфман. В кн. “Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений”, под ред. О. И. Койфмана, Москва, ЛЕНАНД (2019) 63—101
- [2] L. A. Yakubov, N. E. Galanin, G. P. Shaposhnikov. *Macroheterocycles*, **4** (2011) 111—115
- [3] C. Wang, C. C. Wamser. *J. Phys. Chem. A*, **118** (2014) 3605—3615
- [4] A. Liubimtsev, A. Semeikon, N. Zhegljova, V. Sheinin, O. Kulikova, S. Syrбу. *Macroheterocycles*, **11** (2018) 103—110
- [5] J. Conradie, C. C. Wamser, A. Ghosh. *J. Phys. Chem. A*, **125** (2021) 9953—9961
- [6] C. C. Wamser, A. Ghosh. *J. Am. Chem. Soc.*, **2** (2022) 1543—1560
- [7] В. В. Синявский, Ю. Б. Иванова, С. Г. Пуховская, Е. Н. Угарова, Н. Н. Крук. *Тр. БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информ.*, **218** (2019) 27—33
- [8] K. Hansch, A. Leo, R. W. Taft. *Chem. Rev.*, **91** (1991) 165—195
- [9] Б. М. Джагаров, Е. И. Сагун. *Журн. прикл. спектр.*, **37** (1974) 254—258
- [10] Н. Н. Крук. *Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений*, Минск, БГТУ (2019)
- [11] Е. И. Сагун, Э. И. Зенькевич, В. Н. Кнюкшто, А. Ю. Панарин, А. С. Семейкин, Т. В. Любимова. *Опт. и спектр.*, **115** (2012) 1—14
- [12] D. N. Laikov. *Chem. Phys. Lett.*, **281** (1997) 151—156
- [13] D. N. Laikov, Yu. A. Ustynyuk. *Russ. Chem. Bull.*, **54** (2005) 820—826
- [14] M. O. Senge, S. A. MacGowan, J. O'Brien. *Chem. Comm (Camb.)*, **51** (2015) 17031—17063
- [15] В. А. Кузьмицкий, Л. Л. Гладков, Д. И. Волкович, К. Н. Соловьев. *Журн. прикл. спектр.*, **88** (2021) 345—350 [V. A. Kuzmitky, L. L. Gladkov, D. I. Volkovich, K. N. Solovyov. *J. Appl. Spectr.*, **88** (2021) 469—473]
- [16] S. M. Arabei, P. P. Pershukevich, M. V. Belkov, L. L. Gladkov, A. A. Tabolich, K. N. Solovyov, I. A. Skvortsov, P. A. Stuzhin. *Spectrochim. Acta A: Mol. and Biomol. Spectr.*, **302** (2023) 123052
- [17] M. Meot-Ner, A. D. Adler. *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 5107—5111
- [18] M. Gouterman. In: *The Porphyrins*, **3**, Ed. D. Dolphin, New York (1978) 1—165
- [19] S. Yamauchi, Y. Masukawa, Y. Ohba, M. Iwaizumi. *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 2910—2914
- [20] К. Н. Соловьев, Е. А. Борисевич. *Успехи физ. наук*, **175** (2005) 247—270
- [21] Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спектр.*, **73** (2006) 613—619 [N. N. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **73** (2006) 686—693]