



3-й Международный семинар по
спектроскопии и фотохимии
макрогетероциклических соединений
16–18 октября 2024 г.

Минск, БЕЛАРУСЬ

Влияние архитектуры NH₂-периферического замещения
производных порфина на энергию интеркомбинационного
T₁→S₀ перехода

Л.Л.Гладков^а, Н.Н.Крук^б, Г.А.Гладкова^в

^а УО "Белорусская государственная академия связи", 220114, ул.Ф.Скорины,8, к.2,
Минск, Республика Беларусь, e-mail: Gladkovlev0@gmail.com

^б УО "Белорусский государственный технологический университет", 220006,
ул. Свердлова, 13а, Минск, Республика Беларусь

^в УО «Военная академия Республики Беларусь», 220057, пр. Независимости,
220, Минск, Республика Беларусь

В докладе представлены результаты теоретического изучения влияния архитектуры NH₂-периферического замещения производных порфина на энергию интеркомбинационного T₁→S₀ перехода. С использованием методов квантовой химии оптимизирована молекулярная конформация 15 производных порфина и 8 производных Zn-порфина в основном синглетном S₀ и нижнем триплетном T₁ состояниях, определены энергии молекулярных орбиталей, рассчитаны энергии T₁→S₀ перехода.

Установлено, что энергия T₁→S₀ перехода уменьшается от 11700 до 6200 см⁻¹ при увеличении количества NH₂-групп в C_m-положениях макроцикла, причем энергия T₁→S₀ перехода является линейной функцией взвешенной суммы индуктивной и резонансной констант Гаммета 0,2σ_I + 0,8σ_R заместителей. Соотношение индуктивного и резонансного вкладов NH₂-группы зависит от способа присоединения к макроциклу, с увеличением длины спейсера вклад резонансных взаимодействий уменьшается. Показано, что основной причиной батохромного сдвига T₁→S₀ перехода является значительное возрастание энергии b₁-орбитали, которая имеет пучности на C_m-атомах макроцикла. Зависимость сохраняется также для Zn-порфиринов с той же архитектурой периферического замещения. Отмечено, что энергия T₁→S₀ перехода отличается как для NH-таутомеров, так и для конформеров, различающихся ориентацией NH₂-групп относительно средней плоскости макроцикла. На основании полученных результатов предложен способ прогнозирования энергии T₁→S₀ перехода для синтеза соединений с требуемыми спектрально-люминесцентными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ Республики Беларусь «Конвергенция 2025» (подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии», задание 3.03.10 (НИР 2)).