

## РОЛЬ МНОГОЦЕНТРОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФОРМИРОВАНИИ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОИЗВОДНЫХ 5,15-ДИФЕНИЛПОРФИРИНА

Л. Л. Гладков<sup>1</sup>, Д. В. Кленецкий<sup>2</sup>, С. А. Сырбу<sup>3</sup>, Н. Н. Крук<sup>2\*</sup>

УДК 535.37+539.19

<sup>1</sup> УО “Белорусская государственная академия связи”,

Минск, Беларусь; e-mail: gladkovlev0@gmail.com

<sup>2</sup> УО “Белорусский государственный технологический университет”,

Минск, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukikalai@yahoo.com

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО “Ивановский государственный химико-технологический университет”,

Иваново, Россия, e-mail: syrbu@isuct.ru

(Поступила 25 сентября 2025, принята к печати 4 ноября 2025)

Изучены закономерности формирования спектрально-люминесцентных характеристик производных 5,15-дифенилпорфирина с различной архитектурой периферического замещения. Молекулярная конформация семейства производных с различными периферическими заместителями в  $C_b$ - и  $C_m$ -положениях тетрапиррольного макроцикла оптимизирована с использованием метода функционала плотности. Показано, что замещение двух диаметрально противоположных  $C_m$ -атомов приводит к удлинению макроцикла в направлении замещения независимо от характера  $C_b$ -замещения, а додеказамещенные производные обнаруживают седлообразный характер искажения макроцикла. Квантовый выход флуоресценции 5,15-дифенилпорфирина и его  $C_b$ -алкилированных производных уменьшается по сравнению с 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином, а введение нитрогрупп или атомов брома в пара-положение фенильных фрагментов приводит, соответственно, к разгоранию и тушению флуоресценции порфирина. Установлено, что присоединение двух нитрогрупп в  $C_m$ -положениях макроцикла 5,15-дифенилпорфирина приводит к значительным bathochromным сдвигам спектров поглощения и флуоресценции и сопровождается 100-кратным тушением флуоресценции, которое обусловлено значительным усилением безызлучательной дезактивации  $S_1$ -состояния при формировании седлообразного конформера.

**Ключевые слова:** порфирины, периферическое замещение, конформеры, спектр поглощения, флуоресценция.

*The peculiarities of formation of spectral-luminescent characteristics of 5,15-diphenylporphyrin derivatives with various architecture of peripheral substitution have been studied. Molecular conformation of the derivatives with various peripheral substituents in  $C_b$ - and  $C_m$ -positions of the tetrapyrrole macrocycle was optimized with a density functional method. It has been shown that substitution of two diametrically opposite  $C_m$ -atoms leads to the macrocycle elongation in the direction of substitution which does not depend on  $C_b$ -substitution character; and dodecasubstituted derivatives are of a saddle-shaped character of macrocycle distortion. The quantum yield of 5,15-diphenylporphyrin fluorescence and its  $C_b$ -alkylated derivatives reduces in comparison with that of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin, and the attachment of nitrogroups and bromine atoms in para-position of the phenyl fragments leads to rising and quenching of the fluorescence respectively.*

## ROLE OF MULTICENTER INTERACTIONS IN THE FORMATION OF SPECTRAL-LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF 5,15-DIPHENYLPORPHYRIN DERIVATIVES

L. L. Gladkov<sup>1</sup>, D. V. Klenitsky<sup>2</sup>, S. A. Syrbu<sup>3</sup>, M. M. Kruk<sup>2\*</sup> (<sup>1</sup> Belarusian State Academy of Communications, Minsk, Belarus; e-mail: gladkovlev0@gmail.com; <sup>2</sup> Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukikalai@yahoo.com; <sup>3</sup> Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia; e-mail: syrbu@isuct.ru)

\* Автор, с которым следует вести переписку.

*It has been established that the attachment of two nitrogroups in C<sub>m</sub>-positions of 5,15-diphenylporphyrin macrocycle leads to substantial bathochromic shifts of the absorption and fluorescence spectra with 100-fold fluorescence quenching due to significant gain of nonradiative deactivation of S<sub>1</sub>-state upon the saddle-shaped conformer formation.*

**Keywords:** porphyrin, peripheral substitution, conformer, absorption spectrum, fluorescence.

**Введение.** Бурно развивающиеся оптические и оптоэлектронные технологии требуют создания новых молекулярных систем и материалов с заданными спектрально-люминесцентными характеристиками. Подход, основанный на модификации базового соединения путем введения одного или нескольких периферических заместителей с формированием определенной пространственной архитектуры новой молекулы, представляется одним из наиболее перспективных, поскольку позволяет относительно легко изменять оптические характеристики молекулы. Среди всех органических хромофоров макрогетероциклические соединения являются весьма привлекательными, поскольку макрогетероциклы имеют огромный потенциал для периферического замещения. Так, в производных порфина возможно присоединение молекулярных групп (заместителей) вместо протонов: четырех атомов углерода C<sub>m</sub> метиновых мостиков; восьми атомов углерода C<sub>b</sub> пиррольных колец на периферии макроцикла; атомов азота пиррольных колец в макроциклическом ядре. Кроме того, с использованием различных гетероциклов (пиррола, фурана, тиофена и др.) возможны формирование семейств гетеропорфиринов, а также модификация характера циклизации (состава, длины, порядка следования мостиков). В настоящее время принято считать, что влияние заместителей в тетрапиррольных макрогетероциклических соединениях обусловлено как структурными, так и электронными факторами [1, 2], причем присоединение структурно лабильных заместителей может приводить к формированию семейства конформеров, различающихся структурой и спектрально-люминесцентными свойствами [3].

Значительная часть существующих производных порфина содержит заместители, присоединенные в различных положениях макрогетероцикла, либо различные заместители в одинаковых положениях, следовательно, спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики этих производных будут определяться сочетанным влиянием всех заместителей [1]. Отметим, что влияние заместителей в различных положениях макроцикла различается из-за характера распределения электронной плотности на скелетных атомах макроцикла, который зависит от типа молекулярной орбитали, поскольку положение пучностей и узловых плоскостей в них различается. Таким образом, физико-химические и спектрально-люминесцентные характеристики молекулы не описываются простыми аддитивными функциями параметров заместителей и в общем случае представляют собой немонотонные зависимости.

Ранее [4, 5] сообщалось о значительных сдвигах спектров поглощения и флуоресценции производных 5,15-дифенилпорфирина при замещении протонов в C<sub>m</sub>-положениях макроцикла нитрогруппой и была установлена модуляция энергии молекулярных орбиталей макроцикла при ее вращении. Характер взаимодействий заместителей, присоединенных в различных центрах, между собой и с макроциклом является ключевой характеристикой, определяющей спектрально-люминесцентные свойства молекулы [1, 2]. В настоящей работе изучено влияние архитектуры периферического замещения на спектрально-люминесцентные характеристики семейства производных 5,15-дифенилпорфирина, которые различаются количеством, типом и местом присоединения периферических заместителей. Проанализирована молекулярная конформация тетрапиррольного макроцикла, спектрально-люминесцентные характеристики замещенных производных, роль донорно-акцепторных и спин-орбитальных взаимодействий в формировании каналов дезактивации энергии электронного возбуждения нижнего возбужденного синглетного S<sub>1</sub>-состояния.

**Материалы и методы.** В качестве объектов исследования выбраны 5,15-дифенилпорфин (1), 5,15-ди-4-NO<sub>2</sub>-фенилпорфин (2), 5,15-дифенил-3,7,13,17-метил-2,8,12,18-этилпорфин (3), 5,15-ди-4-NO<sub>2</sub>-фенил-3,7,13,17-метил-2,8,12,18-этилпорфин (4), 5,15-дифенил-10,20-динитро-3,7,13,17-метил-2,8,12,18-этилпорфин (5) и 5,15-ди-4-NO<sub>2</sub>-фенил-10,20-динитро-3,7,13,17-метил-2,8,12,18-этилпорфин (6), 5,15-ди-4-Br-фенилпорфин (7), 5,15-динитропорфин (8) (рис. 1). Соединения 1—7 получены и очищены по известным методикам на кафедре органической химии Ивановского государственного химико-технологического университета под руководством профессора С. А. Сырбу. Порфирин 8 исследован только квантово-химическими методами.

В качестве реперного соединения для оценки влияния периферического замещения использован 5,15-дифенилпорфин (1). Для всех соединений измерены электронные спектры поглощения и спектры



люминесценции, определен квантовый выход флуоресценции. Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции зарегистрированы на спектрофлуориметре СМ-2203 (ЗАО “Солар”, Беларусь). Концентрация порфиринов ( $\leq 1 \cdot 10^{-5}$  М) определена спектрофотометрически с использованием известных коэффициентов экстинкции. В качестве эталонного соединения для измерения квантового выхода флуоресценции использовано свободное основание 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (H<sub>2</sub>ТФП) с квантовым выходом  $\Phi_{\text{фл}} = 0.09$  в толуоле [6].

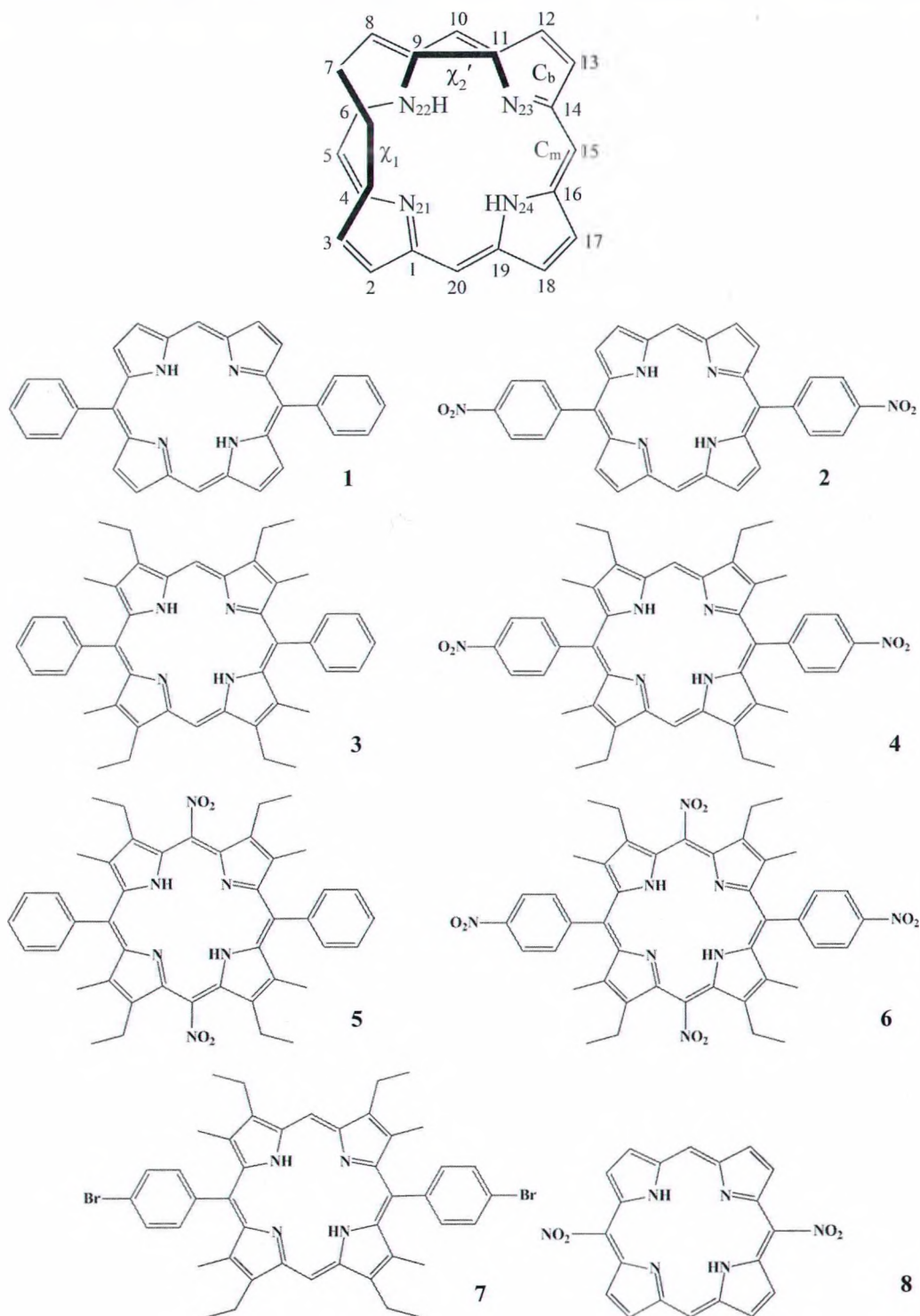


Рис. 1. Нумерация атомов в макроцикле порфирина согласно номенклатуре IUPAC и структурные формулы исследуемых соединений 1—8

Оптимизацию молекулярной конформации соединений **1**, **5** и **8** 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” [7, 8]. После оптимизации геометрии рассчитывали спектр нормальных колебаний. Критерием достижения стационарной точки являлось отсутствие мнимых частот колебательных мод. Оптимизация конформации тетрапиррольных молекул методом функционала плотности с учетом электронной корреляции позволяет получить адекватные значения длин связей, которые согласуются с полученными методами рентгеноструктурного анализа, причем использование оптимизированных таким образом структур для расчетов электронных спектров поглощения полуэмпирическим методом ZINDO/S дает очень хорошее согласие с экспериментом [9]. Для оптимизированной структуры рассчитывали энергию основного состояния, энергии молекулярных орбиталей, определяли длины связей и валентные углы между скелетными атомами макроцикла, расстояния между атомами и торсионные углы между молекулярными фрагментами.

**Результаты и их обсуждение.** Каждый из периферических заместителей макроцикла порфиринов, использованный в настоящей работе для исследования многоцентровых взаимодействий, не является достаточно объемным, чтобы индуцировать при замещении стерические напряжения тетрапиррольного макроцикла. Только в случае фенильных групп при формировании близких к копланарным конформеров может быть слабое стерическое взаимодействие между протонами в *орто*-положениях фенильных колец и ближайшими протонами в  $S_6$ -положении пиррольных колец, которое, однако, не приводит к деформации макроцикла при симметричном замещении всех  $S_m$ -положений макроцикла в 5,10,15,20-тетрафенилпорфирине, так как равновесное значение двугранного угла между плоскостями макроцикла и фенильных группы составляет 60–70° [2, 5]. Вместе с тем известно, что в **1** происходит плоскостная деформация макроцикла, проявляющаяся в его удлинении в направлении  $C_5$ – $C_{15}$ , обусловленная асимметрией электронной плотности в макроцикле [10]. Соответственно, особенности формирования его спектра поглощения объясняются влиянием заместителей на энергию молекулярных орбиталей, формирующих электронные переходы [11]. Рассчитанные (табл. 1) межатомные расстояния между атомами азота в ядре макроцикла  $N_{21}...N_{24}$  и  $N_{22}...N_{23}$  оказались одинаковыми и равными 3.306 Å, в то время как расстояния  $N_{21}...N_{22}$  и  $N_{23}...N_{24}$  также одинаковые, но существенно меньшие — 2.649 Å. Расстояния между диагонально расположенными атомами азота  $N_{21}...N_{23}$  и  $N_{22}...N_{24}$  равны 4.173 и 4.230 Å. Углы  $C_4C_5C_6$  для замещенных положений более чем на 10° меньше, чем для незамещенных положений.

**Т а б л и ц а 1.** Ключевые структурные параметры оптимизированного методом функционала плотности молекулярной конформации макроцикла 5,15-дифенилпорфина (**1**), 5,15-дифенил-10,20-динитро-3,7,13,17-метил-2,8,12,18-этилпорфина (**5**) и 5,15-динитропорфина (**8**)

Структурный параметр		<b>1</b>	<b>8</b>	<b>5</b>
Межатомные расстояния, Å	$N_{21}$ - $N_{22}$	2.649	2.777	2.861
	$N_{22}$ - $N_{23}$	3.306	3.109	2.988
	$N_{23}$ - $N_{24}$	2.649	2.777	2.861
	$N_{24}$ - $N_{21}$	3.306	3.109	2.988
	$N_{22}$ - $N_{24}$	4.230	4.247	4.216
	$N_{21}$ - $N_{23}$	4.173	4.088	4.046
Углы метиновых мостиков, °	$C_4C_5C_6$	122.8	126.2	123.2
	$C_9C_{10}C_{11}$	133.7	129.8	128.7
	$C_{14}C_{15}C_{16}$	122.8	126.2	123.1
	$C_{19}C_{20}C_1$	133.7	129.8	128.7
Внешние/внутренние двугранные углы, °	$\chi_1/\chi_1'$	—	—	55.6/35.1
	$\chi_2/\chi_2'$	—	—	58.6/34.4
	$\chi_3/\chi_3'$	—	—	57.3/35.9
	$\chi_4/\chi_4'$	—	—	59.7/34.6

Способность нитрогрупп к смещению электронной плотности в макроцикле по модулю величины значительно превышает таковую у фенильных групп (у  $NO_2$  группы  $\sigma_1 = 0.76$ ,  $\sigma_R \sim 0$ ; у фенила  $\sigma_1 = 0.10$ ,  $\sigma_R = -0.11$ ). Следовательно, можно ожидать значительно большего удлинения макроцикла



для соединения **8**, однако оказалось, что размеры ядра макроцикла в направлениях  $C_5-C_{15}$  и  $C_{10}-C_{20}$  различаются меньше (табл. 1): расстояния между атомами азота в ядре макроцикла попарно одинаковые и равны 3.109 Å ( $N_{21}...N_{24}$  и  $N_{22}...N_{23}$ ) и 2.777 Å ( $N_{21}...N_{22}$  и  $N_{23}...N_{24}$ ). В то же время расстояния между диагонально расположенными атомами азота различаются больше:  $N_{21}...N_{23}$  и  $N_{22}...N_{24}$  равны 4.088 и 4.247 Å. Отсюда можно заключить, что макроцикл **8**, как и **1**, имеет форму скошенного параллелограмма, но асимметрия макроцикла увеличивается.

Многоцентровые взаимодействия при одновременном замещении всех  $C_m$ -положений макроцикла в **5** приводят к принципиально другому влиянию на конформацию макроцикла (табл. 1). Ядро макроцикла, как и в рассмотренных выше производных, имеет форму скошенного параллелограмма, хотя различие межатомных расстояний существенно меньше: 2.988 и 2.861 Å для пар  $N_{21}...N_{24}$ ,  $N_{22}...N_{23}$  и  $N_{21}...N_{22}$ ,  $N_{23}...N_{24}$ . При этом макроцикл приобретает выраженные неплоскостные искажения седлообразного типа. Внешние  $\chi_i$  и внутренние  $\chi'_i$  двугранные углы (см. табл. 1) сопоставимы с соответствующими углами у 5,15,10,20-тетраарил-2,3,7,8,12,13,17,18-окатакилпорфиринов [10]. Очевидно, что формирование седлообразного конформера является результатом многоцентровых взаимодействий периферических заместителей при додеказамещении.

Особенности молекулярной конформации макроцикла изученных производных проявляются в их спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристиках. У порфиринов **1**, **2** с двумя арильными заместителями в макроцикле максимумы полосы длинноволнового электронного перехода в спектре поглощения (633, 637 нм) наиболее близки к таковым для тетрафенилпорфирина (646 нм) благодаря дестабилизации орбитали  $a_{2u}$  при  $C_m$ -арилзамещении, которая приводит к длинноволновому сдвигу полос поглощения [5]. Максимум полосы длинноволнового электронного перехода в спектре поглощения порфиринов **3**, **4** и **7**, макроциклы которых дополнительно замещены алкильными группами по  $C_b$ -положениям, сдвинут гипсохромно относительно его положения в 5,15-замещенных производных, что обусловлено дестабилизацией орбитали  $a_{1u}$  и возрастанием конфигурационного взаимодействия.

Формирование седлообразного конформера у порфиринов **5** и **6** приводит к значительному батохромному сдвигу полос в спектрах поглощения и их уширению. Максимум длинноволновой полосы поглощения у порфиринов **5** и **6** находится при 687 нм. Близкие положения максимума длинноволновой полосы поглощения (692 и 706 нм) и значительное уширение полос поглощения обнаружены для седлообразно искаженных 2,3,7,8,12,13,17,18-октаметил-5,10,15,20-тетра-(3,5-третбутилфенил)-порфирина и 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина [12–14]. Очевидная корреляция молекулярной конформации тетрапиррольного макроцикла и формы спектров поглощения позволяет сделать заключение о ее доминирующей роли в формировании спектров, а особенности электронной коммуникации, обусловленные природой заместителей, играют несущественную роль. Следует отметить, что положения максимума полосы *Soret* для порфиринов **5** и **6** различаются: 441 и 452 нм. Введение нитрогрупп в *пара*-положения фенильных колец порфирина **6** вызывает дополнительный батохромный сдвиг до 550 см<sup>-1</sup>. Близкие положения максимума полосы *Soret* измерены для вышеупомянутых тетра-арил-окта-алкилзамещенных производных [12–14].

Спектры флуоресценции порфиринов **1**–**7** приведены на рис. 2. Спектры флуоресценции порфиринов **1** и **2** представляют собой типичные двухполосные спектры флуоресценции планарных порфириновых производных. Наблюдаемые тенденции зависимости положений максимумов  $Q_x(0,0)$ - и  $Q_x(0,1)$ -полос в целом соответствуют тенденциям, рассмотренным выше для спектров поглощения. Небольшое увеличение сдвига Стокса у порфирина **2** по сравнению с **1** обусловлено стабилизацией верхних вакантных молекулярных орбиталей благодаря индуктивному эффекту нитрогрупп в *пара*-положениях фенильных колец. Относительные изменения интенсивности  $Q_x(0,0)$ -полосы отражают изменение конфигурационного взаимодействия, обусловленное различиями в величине энергетического зазора между нижними заполненными молекулярными орбиталями  $a_{2u}$  и  $a_{1u}$ . Алкилирование  $C_b$ -положений в производных **3**, **4** и **7** приводит к гипсохромному сдвигу полос относительно их положения в 5,15-замещенных аналогах. Следует отметить небольшое уменьшение сдвига Стокса по сравнению с 5,15-замещенными производными, что, по-видимому, обусловлено некоторым ограничением вращательной свободы фенильного фрагмента.

Спектры флуоресценции порфиринов **5** и **6** существенно отличаются от спектров флуоресценции остальных исследуемых производных и представляют собой широкую бесструктурную полосу с максимумом при 750 нм. Сопоставление положения максимума с длиной волны максимума  $Q_x(0,0)$ -полосы в спектре поглощения указывает на значительный рост сдвига Стокса: 1220 см<sup>-1</sup> (196 и 176 см<sup>-1</sup> у порфиринов **2** и **4**). Такая картина обусловлена сдвигом потенциальной кривой нижнего

возбужденного синглетного  $S_1$ -состояния относительно потенциальной кривой основного  $S_0$ -состояния (конформационной перестройкой макроцикла), которая характерна для порфиринов со значительными неплоскостными искажениями макроцикла [13—15]. Действительно, спектры флуоресценции седлообразно искаженных 2,3,7,8,12,13,17,18-окта-метил-5,10,15,20-тетра-(3,5-третбутил-фенил)-порфирина и 2,3,7,8,12,13,17,18-окта-этил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина имеют такую же бесструктурную форму и характеризуются значительным стоксовым сдвигом 882 и 1343  $\text{см}^{-1}$  [12, 14], где меньший сдвиг Стокса у первого обусловлен меньшей конформационной подвижностью макроцикла из-за наличия в *орто*-положениях арильных фрагментов объемных 3,5-третбутильных групп.

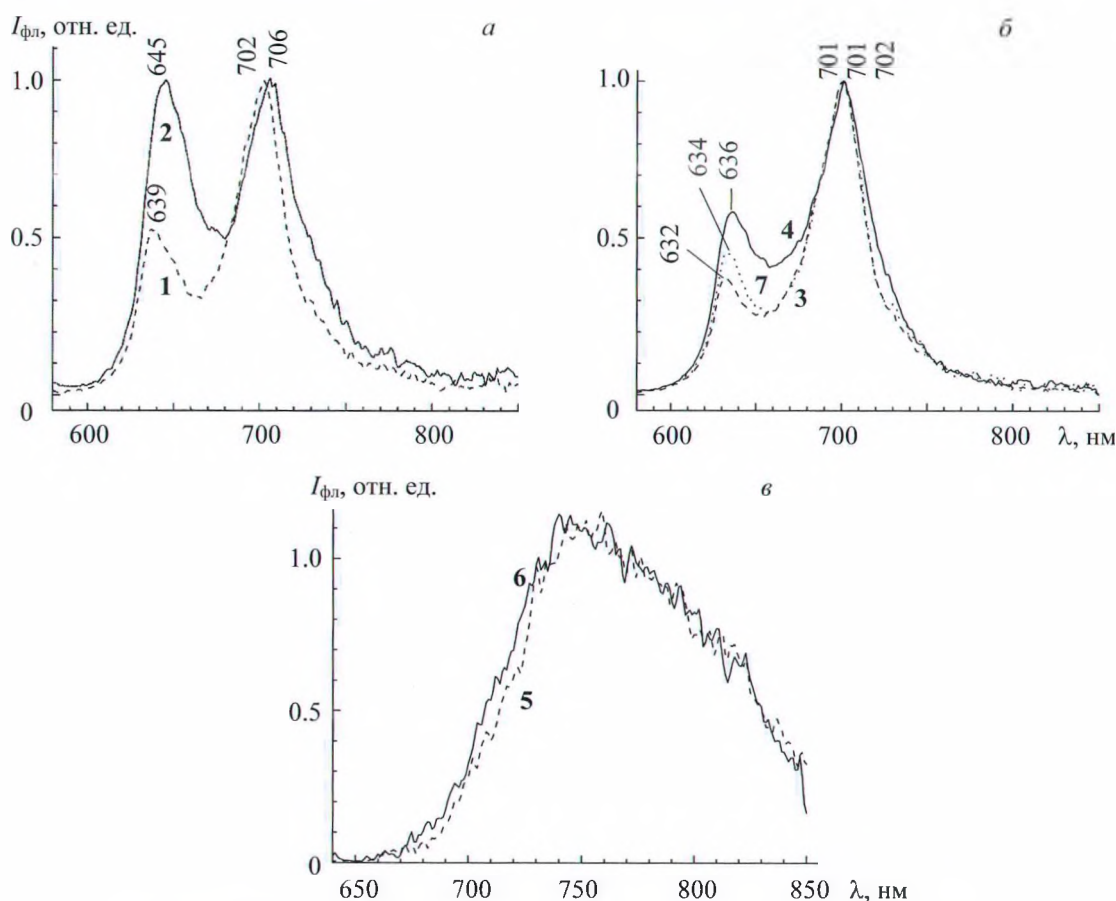


Рис. 2. Спектры флуоресценции растворов порфиринов 1—7 в толуоле: длина волны возбуждения 537 (а, б) и 550 нм (в)

Квантовый выход флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  изучаемых производных изменяется в широких пределах (табл. 2), который отражает совокупность электронных и структурных эффектов заместителей. Прежде всего следует остановиться на роли плоскостной деформации макроцикла — удлинении в направлении  $\text{C}_5\text{—C}_{15}$  — в излучательной дезактивации нижнего синглетного  $S_1$ -состояния. Для производных 1 и 3 квантовые выходы  $\Phi_{\text{фл}} = 0.072$  и  $0.076$  имеют промежуточное значение между величинами 0.055 для незамещенной молекулы порфина ( $\text{H}_2\text{P}$ ) и 0.09 для 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина ( $\text{H}_2\text{TFP}$ ) [6, 16]. Поэтому в первом приближении можно говорить об аддитивном влиянии фенильных заместителей в  $\text{C}_m$ -положениях макроцикла и слабом влиянии удлинения макроцикла на излучательную дезактивацию  $S_1$ -состояния. Несколько большее значение  $\Phi_{\text{фл}}$  у порфирина 3 может быть вызвано влиянием  $\text{C}_b$ -алкилирования, которое, как известно, приводит к росту квантового выхода флуоресценции [2]. Введение нитрогрупп в *пара*-положения фенильных колец порфиринов 2 и 4 вызывает разгорание флуоресценции, квантовый выход  $\Phi_{\text{фл}}$  составляет 0.12 и 0.098. Такая тенденция наблюдалась ранее для *тетра*-арилзамещенных производных [17]. Следует отметить, что для данных производных наблюдается слабая деструктивная интерференция с влиянием  $\text{C}_b$ -алкилирования, поэтому у порфирина 4 квантовый



выход увеличился меньше, чем у **3**. Бромирование *para*-положения фенильных колец в порфирине **7** приводит к значительному тушению флуоресценции:  $\Phi_{\text{фл}} = 0.059$ . Однозначная корреляция квантовых выходов флуоресценции порфиринов **3**, **4**, **7** с константами Гамметта периферических заместителей не наблюдается. Полагаем, что тушение флуоресценции порфирина **7** обусловлено ростом константы ин-теркомбинационного  $S_1 \rightarrow T_1$ -перехода, которая пропорциональна квадрату константы спин-орбитальной связи  $\zeta$  заместителя в *para*-положении фенильных колец, так как константа спин-орбитальной связи атома брома  $\zeta = 2460 \text{ см}^{-1}$  существенно больше по сравнению с константами спин-орбитальной связи атомов азота и кислорода ( $78$  и  $154 \text{ см}^{-1}$ ) [18].

**Т а б л и ц а 2.** Максимумы полос в спектре флуоресценции и квантовые выходы флуоресценции  $\Phi_{\text{фл}}$  порфиринов **1—7**

Соединение	$\Phi_{\text{фл}}$	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ , нм
<b>1</b>	0.072	639, 702
<b>2</b>	0.12	645, 706
<b>3</b>	0.076	632, 701
<b>4</b>	0.098	636, 702
<b>5</b>	0.0015	750
<b>6</b>	0.0014	750
<b>7</b>	0.059	634, 701

Квантовый выход флуоресценции порфиринов **5** и **6**  $\Phi_{\text{фл}} = 0.0015$  и  $0.0014$ . Низкий квантовый выход флуоресценции, обусловленный ростом вероятности безызлучательной внутренней  $S_1 \rightarrow S_0$ -конверсии, является особенностью фотофизических характеристик порфиринов с седлообразно деформированным макроциклом [15]. Полученные значения  $\Phi_{\text{фл}}$  по порядку величины согласуются с ранее измеренными для 2,3,7,8,12,13,17,18-окта-метил-5,10,15,20-тетра-(3,5-третбутил-фенил)-порфирина  $\Phi_{\text{фл}} = 0.005$  и 2,3,7,8,12,13,17,18-окта-этил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина  $\Phi_{\text{фл}} = 0.001$  [12, 14]. Действительно, энергетический зазор между нижним возбужденным ( $S_1$ ) и основным ( $S_0$ ) состояниями уменьшается на  $\sim 2500 \text{ см}^{-1}$  при переходе от порфирина **1** к **6**, что приводит к существенному возрастанию вероятности безызлучательной внутренней  $S_1 \rightarrow S_0$ -конверсии, которая успешно конкурирует с излучательной дезактивацией  $S_1$ -состояния.

**Закключение.** Изучены молекулярная конформация и спектрально-люминесцентные характеристики семейства полизамещенных производных 5,15-дифенилпорфирина. С использованием квантово-химических расчетов методом функционала плотности оптимизирована молекулярная конформация молекул и обнаружено, что макроцикл всех исследованных молекул, за исключением додеказамещенных, имеет планарную конформацию с удлинением по направлению  $C_5-C_{15}$ . Спектрально-люминесцентные характеристики исследованных производных объясняются многоцентровыми электронными эффектами периферических заместителей и спин-орбитальными взаимодействиями. Усиление многоцентровых взаимодействий при замещении нитрогруппами макроциклических атомов  $C_{10}$  и  $C_{20}$  приводит к формированию седлообразно деформированного макроцикла, и спектрально-люминесцентные характеристики додеказамещенных молекул определяются главным образом структурно-индуцированными изменениями в макроцикле, которые также обусловлены межцентровыми взаимодействиями.

**Конфликт интересов (Conflict of Interest).** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Л. Г. Гладков — член редколлегии. (The authors declare no conflict of interest. L.G. is a member of editorial board.)

**Финансирование (Funding).** 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)). (This research was funded by the Republic of Belarus State Fundamental Research Program “Convergence-2025”, Subprogram “Interdisciplinary Research and New Emerging Technologies”, Grant 3.03.10.2.)

**Вклад авторов (Author Contributions).** Л. Л. Г. — разработка концепции, программное обеспечение, валидация, формальный анализ, ресурсы, курирование данных, подготовка первоначального черновика; Д. В. К. — валидация, формальный анализ, визуализация; Н. Н. К. — разработка концепции, методология, валидация, исследование, подготовка черновика, рецензирование, редактирование,

визуализация, руководство, администрирование проекта, получение финансирования, С. А. С. — синтез, валидация, ресурсы. (Conceptualization, M. K. and L. G.; methodology, M. K.; software, L. G.; validation, L. G., D. K. and M. K.; formal analysis, L. G. and D. K.; investigation, M. K.; resources, L. G.; data curation, L. G.; writing – original draft preparation, M. K. and L. G.; writing – review and editing, M. K.; visualization, M. K. and D. K.; supervision, M. K.; project administration, M. K.; funding acquisition, M. K. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.)

- [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] Н. Н. Крук. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений, Минск, БГТУ (2019)
- [3] Л. Л. Гладков, Н. Н. Крук. Журн. прикл. спектр., **91** (2024) 623—629 [L. L. Gladkov, M. M. Kruk. J. Appl. Spectr., **91** (2024) 963—968]
- [4] О. И. Лазовская, И. В. Вершиловская, В. Н. Леонтьев, О. С. Игнатовец, Н. Н. Крук. Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика, **290**, № 1 (2025) 20—25
- [5] M. Meot-Ner, A. D. Adler. J. Am. Chem. Soc., **97** (1975) 5107—5111
- [6] I. V. Vershilovskaya, S. Stefani, P. Verstappen, T. H. Ngo, I. G. Scheblykin, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk. Macroheterocycles, **10** (2017) 257—267
- [7] D. N. Laikov. Chem. Phys. Lett., **281** (1997) 151—156
- [8] D. N. Laikov, Yu. A. Ustynyuk. Russ. Chem. Bull., **54** (2005) 820—826
- [9] M. O. Senge, S. A. MacGowan, J. O'Brien. Chem. Comm. (Camb.), **51** (2015) 17031—17063
- [10] M. O. Senge. In: The Porphyrin Handbook, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, **1**, New York, (2000) 239—347
- [11] U. Hofstra, M. Van der Graaf, T. J. Schaafsma. Chem. Phys. Lett., **144** (1988) 125—130
- [12] Е. И. Сагун, Э. И. Зенькевич, В. Н. Кнюкшто, А. Ю. Панарин, А. С. Семейкин, Т. В. Любимова. Опт. и спектр., **113** (2012) 1—14
- [13] M. O. Senge, W. W. Kalisch. Inorg. Chem., **36** (1997) 6103—6116
- [14] B. Roeder, M. Buechner, I. Rueckmann, M. O. Senge. Photochem. Photobiol. Sci., **9** (2010) 1152—1158
- [15] J. A. Shelnutt, X.-Z. Song, J.-G. Ma, S.-L. Jia, W. Jentzen, C. J. Medforth. Chem. Soc. Rev., **27** (1997) 31—41
- [16] M. M. Kruk, A. S. Starukhin, W. Maes. Macroheterocycles, **4** (2011) 69—79
- [17] V. Knyukshto, E. Zenkevich, E. Sagun, A. Shulga, S. Bachilo. Chem. Phys. Lett., **304** (1999) 155—166
- [18] S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug. Handbook of Photochemistry, 2nd ed., New York (1993)