

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ЭНЕРГИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ В РАСТВОРЕ
10-ФЕНИЛ-5,15-ДИ-(4,6-ДИХЛОРИМИДИНИЛ)-КОРРОЛА ПРИ 77 К

В. Н. Кнюкшто¹, Л. Л. Гладков², В. Маес³, Н. Н. Крук^{4*}

УДК 535.37+539.19

¹ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

² Белорусская государственная академия связи, Минск, Беларусь;

e-mail: llglad@tut.by

³ Институт исследования материалов, Университет Хассельта, Диленбек, Бельгия;

e-mail: wouter.maes@uhasselt.be

⁴ Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь;

e-mail: m.kruk@belstu.by; krukmikalai@yahoo.com

(Поступила 23 января 2023)

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики раствора 10-фенил-5,15-ди-(4,6-дихлоропirimидинил)-коррола при 77 К. Установлено, что в нижнем триплетном T_1 -состоянии длинноволнового таутомера T_1 протекает эффективная NH-таутомеризация, в результате чего фосфоресценция наблюдается только для коротковолнового T_2 -таутомера. Обнаружено, что при 77 К происходит смещение кислотно-основного равновесия и некоторая доля молекул депротонируется. Идентифицированы спектры флуоресценции и фосфоресценции депротонированной формы и установлено, что энергетический зазор у депротонированной формы $\Delta E(S_1 - T_1) = 5570 \text{ см}^{-1}$ такой же большой, как и у свободных оснований. Методом функционала плотности оптимизирована молекулярная конформация NH-таутомеров серии корролов с различной архитектурой периферического замещения, рассчитаны их электронные спектры поглощения и величина энергетического зазора $\Delta E(S_1 - T_1)$. Установлено, что рост энергетического зазора $\Delta E(S_1 - T_1)$ обусловлен увеличением энергетической расстройки $\Delta E(\text{HBMO} - \text{HBMO} + 1)$, причем зависимость носит общий характер для всех типов исследуемых молекулярных систем: двух NH-таутомеров свободного основания и депротонированной формы. Предположено, что такая тенденция является неотъемлемым свойством сокращенного макроцикла коррола, обладающего избыточной электронной плотностью по сравнению с порфином.

Ключевые слова: свободное основание коррола, NH-таутомеры, депротонированная форма, люминесценция, молекулярные орбитали.

Spectral-luminescent characteristics of the solution of 10-phenyl-5,15-di-(4,6-dichloropyrimidinyl)-corrole at 77 K have been studied. It has been found that in the lowest T_1 triplet state of the long-wavelength T_1 -tautomer, the effective NH-tautomerization occurs, resulting in the phosphorescence being emitted from the short-wavelength T_2 -tautomer only. It has been found that at 77 K the acid-base equilibrium shifted and a certain fraction of the molecules has been deprotonated. The fluorescence and phosphorescence spectra of the deprotonated form have been identified, and it has been found that the energy gap for the deprotonated form $\Delta E(S_1 - T_1) = 5570 \text{ cm}^{-1}$ is as large as that one for the free bases. The molecular conformation of NH-tautomers for the series of corroles with different peripheral substitution architecture has been optimized by

PHOTOEXCITATION ENERGY DEACTIVATION IN THE SOLUTION OF THE 10-PHENYL-5,15-DI-(4,6-DICHLOROPYRIMIDINYL)-CORROLE AT 77 K

В. Н. Кнюкшто¹, Л. Л. Гладков², В. Маес³, М. М. Крук^{4*} (¹Б. И. Степанов Институт физики
of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; ²Belarusian State Academy of Communications,
Minsk, Belarus; e-mail: llglad@tut.by; ³Institute for Materials Research (IMO-IMOMEC), Hasselt
University, Diepenbeek, Belgium; e-mail: wouter.maes@uhasselt.be; ⁴Belarusian State Technological University,
Minsk, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukmikalai@yahoo.com)

the density functional theory method, their electronic absorption spectra and the energy gap $\Delta E(S_1-T_1)$ have been calculated. It has been established that an increase in the energy gap $\Delta E(S_1-T_1)$ is due to the increase in the energy mismatch $\Delta E(\text{LUMO-LUMO}+1)$, and the observed trend is common for all the types of studied molecular systems: both NH-tautomers of the free base and the deprotonated form. It has been proposed that such a trend is the inherent property of the contracted corrole macrocycle, which has an excess of electron density compared to the porphine.

Keywords: *corrole free base, NH-tautomers, deprotonated form, luminescence, molecular orbitals.*

Введение. Известно, что свободные основания корролов всегда находятся в растворах в виде конформеров, различающихся расположением трех протонов в ядре асимметричного сокращенного тетрапиррольного макроцикла — NH-таутомеров [1—7]. При этом как в основном, так и в возбужденных электронных состояниях свободных оснований корролов может происходить NH-таутомеризация [2, 4], приводящая к существенному перераспределению относительных концентраций NH-таутомеров. Константа скорости NH-таутомеризации существенно зависит от архитектуры периферического замещения макроцикла. Установлено, что высокая эффективность NH-таутомеризации в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии C_m -арилзамещенных корролов приводит к тому, что при комнатных температурах в спектре флуоресценции доминирует вклад длинноволнового таутомера T_1 [2, 8]. Для производных, замещенных по C_b -положениям пиррольных колец, вклады двух NH-таутомеров в суммарный спектр флуоресценции либо сопоставимы (асимметричное алкильное замещение C_7 , C_8 , C_{12} и C_{13} -положений в дипиррометеновом фрагменте макроцикла), либо доминирует вклад коротковолнового таутомера T_2 (симметричное алкилирование всех C_b -положений) [4].

Поскольку NH-таутомеризация имеет активационный характер [3, 4], уменьшение температуры создает условия для стабилизации коротковолнового таутомера T_2 [2, 8]. В результате преимущественной стабилизации коротковолнового таутомера T_2 при снижении температуры до 77 К суммарный спектр флуоресценции свободных оснований корролов за счет отсутствия вклада длинноволнового таутомера T_1 упрощается и испытывает коротковолновый сдвиг [2, 9]. Данная зависимость использована с целью измерения спектрально-люминесцентных характеристик коротковолнового NH-таутомера для семейства C_m -замещенных производных корролов, различающихся природой арильных групп [8]. В данной работе впервые измерены спектры и квантовые выходы фосфоресценции свободных оснований корролов, обусловленные излучательными $T_1 \rightarrow S_0$ -переходами таутомера T_2 . Обнаружено, что энергетический зазор между S_1 - и T_1 -состояниями таутомера T_2 всех исследуемых свободных оснований корролов находится в интервале 5300—5520 cm^{-1} , что существенно больше величин, известных для порфиринов. Для порфиринов максимальные значения $\Delta E(S_1-T_1) = 4410$ и 4750 cm^{-1} измерены для свободного основания 5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирина и дважды протонированной формы 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, которые обладают значительными неплоскостными искажениями макроцикла [10, 11].

Поскольку неплоскостные искажения макроцикла в свободных основаниях корролов значительны [6, 12], важно установить, существует ли взаимосвязь между величиной зазора $\Delta E(S_1-T_1)$ и степенью неплоскостных искажений макроцикла в молекулах корролов. Однако, как указано выше, изменение $\Delta E(S_1-T_1)$ для таутомеров T_2 исследуемых соединений невелико, что не позволяет получить достоверную корреляционную зависимость. В то же время известно, что параметры среднеквадратичного отклонения атомов от средней плоскости макроцикла ΔZ для двух NH-таутомеров различаются [6]. Поэтому, изучив фосфоресценцию таутомеров T_1 , можно получить необходимые данные для анализа. В качестве объекта исследования выбран 10-фенил-5,15-ди-(4,6-дихлоропirimидинил)-коррол ($\text{H}_3\Phi\text{P}_2\text{K}$), поскольку установлено [8], что при температуре 77 К для данного соединения NH-таутомерное равновесие сдвигается в сторону стабилизации таутомера T_2 слабее, чем у других 5,10,15-арилзамещенных производных корролов, а также возможен сдвиг кислотно-основного равновесия в возбужденном состоянии в сторону образования депротонированной формы.

В настоящей работе исследованы спектрально-люминесцентные характеристики $\text{H}_3\Phi\text{P}_2\text{K}$ в замороженных растворах при 77 К. С использованием методов квантовой химии рассчитана молекулярная геометрия NH-таутомеров свободного основания и депротонированной формы в основном синглетном S_0 -состоянии, энергии верхних заполненных (ВЗМО) и нижних вакантных (НВМО) молекулярных орбиталей и электронные спектры поглощения. Проанализирована взаимосвязь энергетического зазора $\Delta E(S_1-T_1)$ и параметров, характеризующих молекулярную конформацию и электронную структуру макроцикла корролов.

Материалы и методы. На рис. 1 приведена схема возможных NH-таутомерных и кислотно-основных равновесий $\text{H}_3\text{ФП}_2\text{K}$. Образцы для измерений при 77 К помещали в оптический кварцевый сосуд Дьюара. Спектры флуоресценции и фосфоресценции измеряли на высокочувствительном спектрометре, описанном в [13], в котором для выделения слабой фосфоресценции использован двухдисковый фосфороскоп. Растворителем служила смесь толуол- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ в соотношении 10:1, которая хорошо стеклуется при 77 К. Концентрацию коррола ($\leq 1 \cdot 10^{-5}$ М) определяли спектрофотометрически с помощью известных коэффициентов экстинкции [9]. Электронные спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре CARY 500 Scan (Varian).

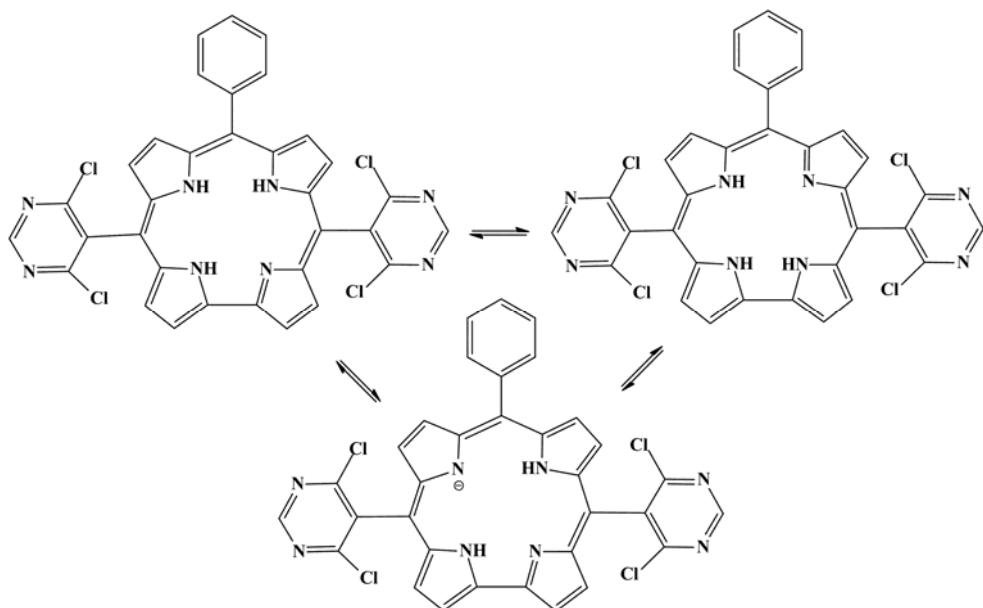


Рис. 1. Схема NH-таутомерных и кислотно-основных равновесий между таутомерами свободного основания 10-фенил-5,15-ди-(4,6-дихлоропиримидинил)-коррола и его депротонированной формой

Оптимизацию молекулярной конформации исследуемых соединений в основном синглетном S_0 и нижнем триплетном T_1 состояниях каждого из двух NH-таутомеров, 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” [14, 15]. 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 с полученными в результате рентгеноструктурного анализа [16].

Для оптимизированной структуры рассчитана энергия основного состояния, энергии молекулярных орбиталей, определены длины связей и валентные углы между скелетными атомами макроцикла. С использованием полуэмпирического метода ZINDO/S рассчитаны электронные спектры поглощения, на основании которых определен энергетический зазор $\Delta E(S_1-T_1)$. Расчеты выполнены для двух NH-таутомеров свободных оснований корролов с различной архитектурой периферического замещения: незамещенного коррола (H_3K), 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола (H_3TAlkK) и 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола (H_3OAlkK), 10-(4,6-дихлоропиримидинил)-5,15-димезитилкоррола ($\text{H}_3\text{PMez}_2\text{K}$). Молекулярная конформация макроцикла определена по диаграммам Эшемозера [17], которые строили на основании координат атомов оптимизированных молекулярных структур.

Результаты и их обсуждение. Спектры флуоресценции замороженного раствора $\text{H}_3\text{ФП}_2\text{K}$ при температуре 77 К обнаруживают сильную зависимость от длины волны фотовозбуждения (рис. 2). Очевидно, что измеренные спектры флуоресценция представляют собой суперпозицию нескольких индивидуальных спектров, вклады которых изменяются в зависимости от доли поглощенного света молекулами каждого типа при изменении длины волны возбуждения. В области полосы Соре спек-

тры поглощения двух NH-таутомеров свободного основания, протонированной и депротонированной форм сильно перекрываются [18]. Наиболее коротковолновый спектр поглощения принадлежит таутомеру T2, поэтому, как показано в [8], при возбуждении на длине волны 416 нм можно зарегистрировать спектр флуоресценции таутомера T2 (рис. 2, спектр 1) в котором доминирует $Q_x(0,0)$ -полоса чисто электронного перехода с максимумом при 623 нм. Данный спектр флуоресценции содержит минорный вклад свечения, обусловленного наличием других излучающих центров. При фотовозбуждении на $\lambda = 423$ нм возрастает интенсивность полосы с максимумом при 659 нм, которая обусловлена перекрытием вибронной $Q_x(1,0)$ -полосы флуоресценции таутомера T2 и $Q_x(0,0)$ -полосы чисто электронного перехода таутомера T1. Одновременно интенсивность полосы с максимумом при 623 нм резко уменьшается и на ее длинноволновом склоне появляется плечо с максимумом при 634 нм и увеличивается интенсивность полосы при 727 нм, которую следует интерпретировать как вибронную $Q_x(1,0)$ -полосу флуоресценции таутомера T1 (спектр 2). Колебательный квант для двух таутомеров примерно одинаков: $\Delta\nu_{\text{кол}} = 1410 \pm 50 \text{ см}^{-1}$. При фотовозбуждении на $\lambda = 430$ нм интенсивность полосы с максимумом при 634 нм заметно возрастает и $Q_x(0,0)$ -полоса таутомера T2 с максимумом при 623 нм проявляется в виде слабого плеча (не показано). При этом интенсивность полосы с максимумом при 634 нм заметно увеличивается по отношению к интенсивности $Q_x(0,0)$ -полосы чисто электронного перехода таутомера T1 при 659 нм. Такая спектральная эволюция однозначно указывает на то, что полоса с максимумом при 634 нм в спектре флуоресценции принадлежит к третьему типу излучающих молекул. При фотовозбуждении на длинноволновом склоне полосы Соре (450 нм) в спектре отсутствуют полосы, обусловленные свечением коротковолнового таутомера T2 (спектр 1). Расположение полосы с максимумом при 634 нм относительно $Q_x(0,0)$ -полос двух NH-таутомеров свободного основания согласуется с расположением полосы $Q_x(0,0)$ чисто электронного перехода депротонированной формы 5,10,15-арилзамещенных производных корролов [18]. Поэтому можно предположить, что полоса в спектре флуоресценции с максимумом при 634 нм представляет собой $Q_x(0,0)$ -полосу депротонированной формы корроля $\text{H}_2\Phi\text{P}_2\text{K}^-$. Депротонированная форма формируется в результате диссоциации протона одного из трех пиррольных колец при снижении температуры раствора. Сдвиг кислотно-основных равновесий в ядре тетрапиррольного макроцикла при изменении температуры известен [19—21], причем он зависит от основности пиррольных атомов азота, которая определяется архитектурой периферического замещения и молекулярной конформацией макроцикла.

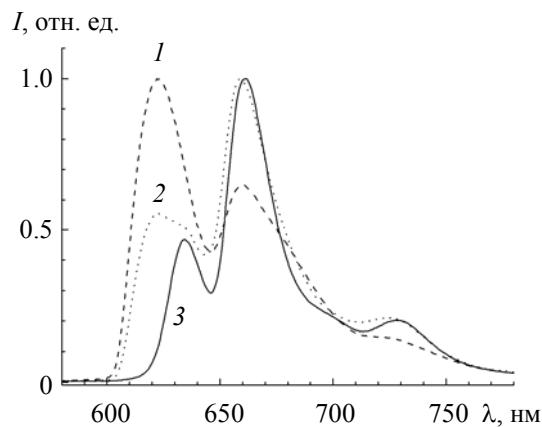


Рис. 2. Спектры флуоресценции раствора 10-фенил-5,15-ди-(4,6-дихлоропirimидинил)-коррола при 77 К; $\lambda_{\text{возб}} = 416$ (1), 423 (2) и 450 нм (3); спектры нормированы на максимум наиболее интенсивной полосы

Для проверки данной интерпретации измерены спектры возбуждения флуоресценции при регистрации на $\lambda_{\text{пер}} = 623$ и 634 нм (рис. 3). При $\lambda_{\text{пер}} = 623$ нм в спектре возбуждения доминируют перекрывающиеся полосы с максимумами при 421 и 441 нм (спектр 1), которые обусловлены поглощением полос Соре свободного основания [18]. Доминирующая полоса с максимумом при 421 нм относится к таутомеру T2, более слабая полоса с максимумом 441 нм — к таутомеру T1. При $\lambda_{\text{пер}} = 634$ нм спектр возбуждения принципиально отличается — в нем доминирует полоса Соре депротонирован-

ной формы с максимумом 450 нм, которая в области 415—445 нм перекрывается с полосой Соре длинноволнового таутомера T1. Таким образом, спектры флуоресценции при фотовозбуждении на $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм (рис. 2, спектр 3) и спектр возбуждения флуоресценции с регистрацией на $\lambda_{\text{пер}} = 423$ нм (рис. 3, спектр 2) согласуются. Доля таутомера T1 в растворе большая, но экстинкция свободного основания на длине волны 450 нм существенно меньше, чем экстинкция депротонированной формы. В результате в спектре флуоресценции наблюдаются сопоставимые вклады таутомера T1 свободного основания (максимум при 659 нм) и депротонированной формы (максимум при 634 нм), которые указывают на один и тот же порядок квантовых выходов флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$. Определение квантовых выходов флуоресценции не представляется возможным, так как точно неизвестны доли поглощенног света каждой из двух форм.

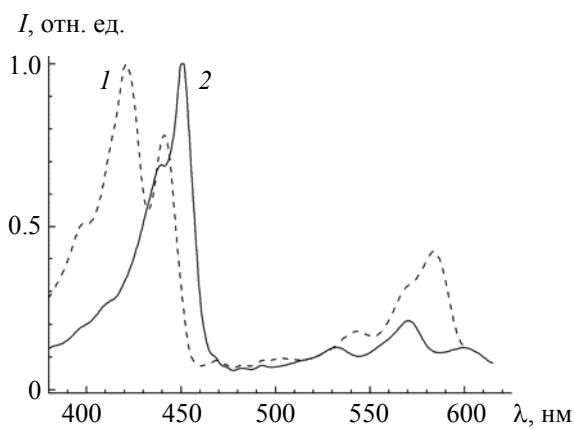


Рис. 3. Спектры возбуждения флуоресценции раствора 10-фенил-5,15-ди-(4,6-дихлоропиrimидинил)-коррола при 77 К; $\lambda_{\text{пер}} = 623$ (1) и 634 нм (2)

Напомним, что основной причиной формирования неплоской волнообразной формы макроцикла свободных оснований корролов является наличие трех протонов в ядре тетрапиррольного макроцикла [22]. Протоны не могут разместиться в плоскости ядра, и стерические взаимодействия приводят к нарушению планарного строения макроцикла даже в отсутствие любых других возмущающих факторов. Депротонирование коррола (образование монодепротонированной формы) создает предпосылки для планаризации макроцикла. Результаты оптимизации геометрии депротонированной формы исследуемого коррола $\text{H}_2\Phi\text{P}_2\text{K}^-$ показали, что макроцикл молекулы имеет практически плоскую конформацию. Поэтому привлечение данных по спектрально-люминесцентным характеристикам депротонированной формы при изучении возможной взаимосвязи между наличием неплоскостных искажений макроцикла корролов и энергетическим зазором $\Delta E(S_1-T_1)$ может быть весьма полезным.

Поиск фосфоресценции длинноволнового таутомера T1 оказался безрезультатным. Спектры фосфоресценции, измеренные при различных длинах волн возбуждения в области полосы Соре свободного основания, практически совпадают по форме со спектром фосфоресценции коротковолнового таутомера T2, измеренным при фотовозбуждении на $\lambda_{\text{возб}} = 416$ нм (рис. 4, спектр 1). Это можно объяснить двумя факторами: имеет место случайное совпадение энергии излучательных $T_1 \rightarrow S_0$ -переходов двух NH-таутомеров и, следовательно, их спектры фосфоресценции неразличимы; в нижнем триплетном T_1 -состоянии свободного основания протекает NH-таутомеризация при условии, что T_1 -состояния двух таутомеров близки либо T_1 -состояние длинноволнового таутомера T1 расположено выше, чем для таутомера T2.

Рассчитаны длины волн для вертикальных $T_1 \rightarrow S_0$ -переходов каждого из двух NH-таутомеров коррола $\text{H}_3\Phi\text{P}_2\text{K}^-$ — 1019 и 1056 нм для таутомеров T1 и T2. Данное различие невелико, но достаточно для идентификации индивидуальных спектров фосфоресценции двух таутомеров. Поэтому первое из вышеуказанных объяснений следует исключить. Напротив, в пользу второго указывает то, что, согласно результатам квантово-химических расчетов, энергия $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода таутомера T2 меньше на 340 см^{-1} , однако при этом энергия основного S_0 -состояния таутомера T2 на 45 см^{-1} больше, чем у T1. В результате энергия T_1 -состояния таутомера T2 на 295 см^{-1} меньше, чем у T1. С учё-

том того что при 77 K $kT = 54 \text{ см}^{-1}$, такая разница в энергии нижних триплетных состояний двух NH-таутомеров достаточна для заметного смещения NH-таутомерного равновесия в сторону стабилизации таутомера T2. Однако, если предположить, что высота барьера для переноса протона в T_1 -состоянии невелика (сравнима с kT), то NH-таутомеризация возможна в обоих направлениях. Поэтому при заселении нижнего триплетного T_1 -состояния любого из двух таутомеров из-за его намного меньшей константы скорости дезактивации ($1/\tau_T$) по сравнению с константой скорости NH-таутомеризации, тепловое равновесие между T_1 -состояниями двух NH-таутомеров устанавливается до испускания фосфоресценции. Следовательно, спектр фосфоресценции свободного основания коррола $\text{H}_3\Phi\Pi_2\text{K}$ не зависит от длины волны возбуждения, что и наблюдается в эксперименте.

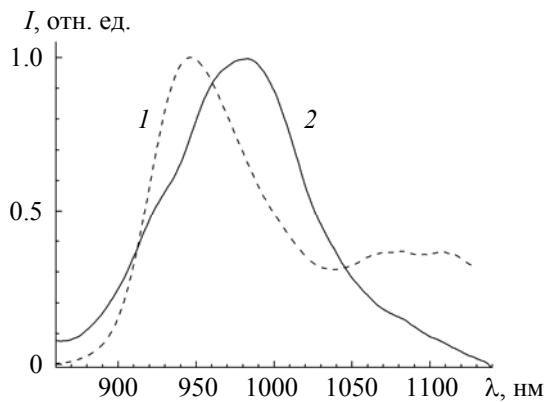


Рис. 4. Спектры фосфоресценции раствора 10-фенил-5,15-ди-(4,6-дихлоропиридинил)-коррола при 77 K ; $\lambda_{\text{возб}} = 416$ (1) и 450 nm (2); спектры нормированы на максимум наиболее интенсивной полосы

Спектр фосфоресценции, измеренный при фотовозбуждении раствора на $\lambda_{\text{возб}} = 450 \text{ nm}$, т. е. в полосу поглощения депротонированной формы коррола $\text{H}_2\Phi\Pi_2\text{K}^-$, обнаруживает заметный батохромный сдвиг (рис. 4, спектр 2): максимум полосы в спектре фосфоресценции депротонированной формы $\text{H}_2\Phi\Pi_2\text{K}^-$ находится при 980 nm . Сопоставление спектров фосфоресценции свободного основания и депротонированной формы показывает, что полоса фосфоресценции депротонированной формы несколько уширена, однако ее контур практически симметричен. Следует предложить, что возможный вклад фосфоресценции свободного основания пренебрежимо мал и измеренный спектр фосфоресценции обусловлен свечением только депротонированной формы $\text{H}_2\Phi\Pi_2\text{K}^-$ коррола. Батохромный сдвиг спектра фосфоресценции депротонированной формы согласуется с результатами теоретического расчета длины волны вертикального $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода, которая у депротонированной формы $\text{H}_2\Phi\Pi_2\text{K}^-$ равна 1073 nm , в то время как для таутомеров T1 и T2 — 1019 и 1056 nm .

Как показано выше (рис. 2, спектр 3), при фотовозбуждении на $\lambda_{\text{возб}} = 450 \text{ nm}$ заселяются возбужденные синглетные состояния как таутомера T1 свободного основания, так и депротонированной формы. Отсутствие вклада молекул свободного основания в суммарный спектр фосфоресценции указывает на то, что квантовый выход фосфоресценции $\Phi_{\text{фос}}$ депротонированной формы намного превышает (не менее чем на порядок) квантовый выход фосфоресценции свободного основания. Такое соотношение представляется логичным по ряду причин. Во-первых, хорошо известно, что у тетрапиррольных соединений константа скорости безызлучательного $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода k_{TS} существенно больше, чем константа скорости фосфоресценции $k_{\text{фос}}$ [23]. Кроме того, константы скорости безызлучательных переходов значительно возрастают в молекулах с неплоскостными искажениями макроцикла [16, 24, 25]. Поэтому в свободных основаниях 5,10,15-триарилкорролов, которые характеризуются достаточно большим среднеквадратичным отклонением атомов от средней плоскости макроцикла $\Delta Z \sim 0.2 \text{ \AA}$ [22], заведомо выполняется соотношение $k_{TS} \gg k_{\text{фос}}$ [8]. Депротонирование ядра макроцикла, сопровождающееся планаризацией молекулы, приводит к уменьшению k_{TS} . Поскольку $k_{\text{фос}}$ определяется спин-орбитальными взаимодействиями в макроцикле и не зависит от его молекулярной конформации, то квантовый выход $\Phi_{\text{фос}} = k_{\text{фос}} / (k_{\text{фос}} + k_{TS})$ должен увеличиться.

Энергетический зазор $\Delta E(S_1-T_1)$ в депротонированной форме $H_2\Phi\Pi_2K^-$, рассчитанный как разность энергий максимумов в спектрах флуоресценции и фосфоресценции, равен 5570 см^{-1} . Оказалось, что $\Delta E(S_1-T_1)$ в депротонированной форме с планарным строением макроцикла даже несколько больше величины $\Delta E(S_1-T_1) = 5491 \text{ см}^{-1}$ для таутомера T2 свободного основания с существенным неплоскостным искажением макроцикла волнообразного типа. Очевидно, что данный экспериментальный факт исключает объяснение аномально большого энергетического зазора $\Delta E(S_1-T_1)$ в молекулах корролов значительными неплоскостными искажениями макроцикла.

Анализ результатов первых квантово-химических расчетов свободных оснований корролов, выполненных методом функционала плотности [26, 27], показал, что четырехорбитальная модель Гоутермана способна адекватно описать их электронные спектры поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой областях. При этом в отличие от свободных оснований порфиринов, у которых две нижние вакантные молекулярные орбиты (НВМО и НВМО+1) являются вырожденными, энергетическая расстройка этих молекулярных орбиталей в свободных основаниях корролов значительна и превышает энергетическую расстройку двух верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО и ВЗМО-1). Отмечено [8], что такое взаимное расположение молекулярных орбиталей может привести к существенно иному характеру конфигурационного взаимодействия в молекулах корролов, результатом которого будут значительные сдвиги энергетических уровней.

Энергетический зазор $\Delta E(S_1-T_1)$ известен для ограниченного набора свободных оснований 5,10,15-триарилкорролов [8], причем для всех исследуемых соединений $\Delta E(S_1-T_1)$ лежит в небольшом интервале $5300—5520 \text{ см}^{-1}$. Это не позволяет достоверно установить взаимосвязь величины зазора и взаимного расположения молекулярных орбиталей в модели Гоутермана. Расширение диапазона изменения зазора $\Delta E(S_1-T_1)$ в молекулах корролов требует синтеза новых производных и изучения их фосфоресцентных характеристик. Следует отметить, что слабая фосфоресценция с квантовыми выходами $\Phi_{\text{фос}} = 0.4—1.7 \cdot 10^{-4}$ измерена для соединений с большими внутримолекулярными спин-орбитальными возмущениями, обусловленными присоединением к макроциклу заместителей с атомами галогенов [8], что накладывает дополнительные требования к молекулярной структуре новых производных для такого исследования. Поэтому вместо экспериментального исследования предпринята попытка теоретического анализа возможной взаимосвязи зазора $\Delta E(S_1-T_1)$ и энергетической расстройки между НВМО и НВМО+1 с использованием группы свободных оснований корролов с различной архитектурой периферического замещения, конформация которых рассчитана методом DFT [4—6]. Энергетический зазор $\Delta E(S_1-T_1)$ для каждого из двух NH-таутомеров определяли на основании расчета электронных спектров поглощения методом ZINDO/S, который позволяет получить хорошее согласие с экспериментом [16].

Анализ полученных результатов (рис. 5) показывает, что увеличение расстройки между НВМО и НВМО+1 приводит к росту энергетического зазора $\Delta E(S_1-T_1)$, причем это относится как к обоим таутомерам свободного основания, так и к депротонированной форме, т. е. полученная зависимость имеет общий характер для всех корролов независимо от состояния ядра макроцикла. Рассчитанная

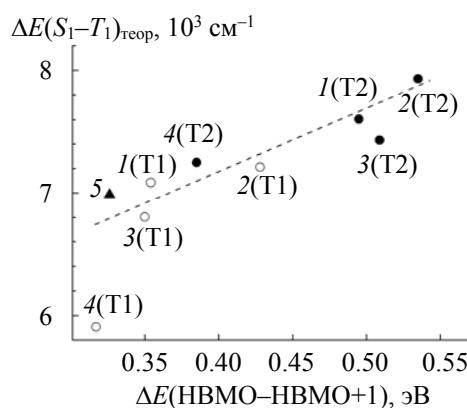


Рис. 5. Зависимость энергетического зазора $\Delta E(S_1-T_1)$, рассчитанного методом ZINDO/S, от энергетической расстройки $\Delta E(\text{HBMO}-\text{HBMO}+1)$: 1 — H_3K ; 2 — $H_3\text{TAlkK}$; 3 — $H_3\text{ОАлкK}$; 4 — $H_3\text{ПМез}_2K$; 5 — $H_2\Phi\Pi_2K^-$; в скобках указан таутомер

методом ZINDO/S величина $\Delta E(S_1-T_1)$ систематически завышена на 1500—1600 см⁻¹ по сравнению с экспериментом. Однако экстраполяция зависимости к нулевой расстройке между НВМО и НВМО+1, соответствующая переходу к свободному основанию порфина, приводит к разумной (с учетом указанного завышения) оценке зазора $\Delta E(S_1-T_1)$. Теоретические оценки показывают, что $\Delta E(S_1-T_1)$ у таутомеров T1 достоверно меньше, чем у T2, при этом разница существенно зависит от архитектуры периферического замещения. Наименьшая разница в величине $\Delta E(S_1-T_1)$ для двух таутомеров наблюдается для незамещенного коррола, у алкилированных по C_b-положениям пиррольных колец производных она увеличивается на 100—200 см⁻¹, а у C_m-арилзамещенных корролов удваивается по сравнению с незамещенным корролом. Данное наблюдение согласуется с выводом о том, что электронные структуры таутомеров C_b-алкилированных производных различаются намного меньше, чем электронные структуры таутомеров C_m-арилзамещенных корролов [4]. Особенности взаимосвязи величины зазора $\Delta E(S_1-T_1)$ и энергетической расстройки между орбиталями НВМО и НВМО+1 в NH-таутомерах свободных оснований корролов с различной архитектурой периферического замещения, а также их депротонированной и протонированной форм требуют дальнейшего изучения, хотя факт такой взаимосвязи представляется достаточно обоснованным. Сокращенный макроцикл коррола, обладающий избыточной электронной плотностью по сравнению с порфином, характеризуется значительной расстройкой НВМО, одно из следствий которой — увеличение энергетического зазора между нижним возбужденным синглетным S₁ и триплетным T₁ состояниями.

Заключение. Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики свободного основания 10-фенил-5,15-ди-(4,6-дихлоропirimидинил)-коррола в замороженных растворах при 77 К. 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 T₁-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.

Обнаружено, что при понижении температуры происходит смещение кислотно-основного равновесия и некоторая доля молекул депротонируется. Идентифицированы спектры флуоресценции и фосфоресценции депротонированной формы коррола H₂ФП₂К⁻. Установлено, что величина энергетического зазора $\Delta E(S_1-T_1)$ у депротонированной формы такая же, как у свободных оснований корролов. Это исключает возможность объяснения аномально большого зазора $\Delta E(S_1-T_1)$ неплоскостнымиискажениями макроцикла свободных оснований корролов, 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 коррола H₂ФП₂К⁻, рассчитаны их электронные спектры поглощения. Определен энергетический зазор $\Delta E(S_1-T_1)$ и проанализирована его взаимосвязь с энергетической расстройкой орбиталей НВМО и НВМО+1. Показано, что увеличение $\Delta E(\text{НВМО}-\text{НВМО}+1)$ приводит к росту энергетического зазора $\Delta E(S_1-T_1)$, причем зависимость носит общий характер для исследуемых молекулярных систем — двух NH-таутомеров свободного основания и депротонированной формы.

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] Yu. B. Ivanova, V. A. Savva, N. Zh. Mamardashvili, A. S. Starukhin, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk. J. Phys. Chem. A, **116** (2012) 10683—10694
- [2] M. M. Kruk, T. H. Ngo, P. Verstappen, A. S. Starukhin, J. Hofkens, W. Dehaen, W. Maes. J. Phys. Chem. A, **116** (2012) 10695—10703
- [3] Ю. Х. Ажиб, Т. Б. Карлович, Л. Л. Гладков, В. Маес, Н. Н. Крук. Журн. прикл. спектр., **86** (2019) 353—359 [Y. H. Ajeeb, T. B. Karlovich, L. L. Gladkov, W. Maes, M. M. Kruk. J. Appl. Spectr., **86** (2019) 389—395]
- [4] Ю. Х. Ажиб, Д. В. Кленицкий, И. В. Вершиловская, Д. В. Петрова, А. С. Семейкин, В. Маес, Л. Л. Гладков, Н. Н. Крук. Журн. прикл. спектр., **87** (2020) 378—386 [Y. H. Ajeeb, D. V. Klenitsky,

- I. V. Vershilovskaya, D. V. Petrova, A. S. Semeikin, W. Maes, L. L. Gladkov, M. M. Kruk.** *J. Appl. Spectr.*, **87** (2020) 421—427]
- [5] **Д. В. Кленицкий, Л. Л. Гладков, И. В. Вершиловская, Д. В. Петрова, А. С. Семейкин, В. Маес, Н. Н. Крук.** *Журн. прикл. спектр.*, **88** (2021) 836—844 [D. V. Klenitsky, L. L. Gladkov, I. V. Vershilovskaya, D. V. Petrova, A. S. Semeikin, W. Maes, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **88** (2022) 1111—1118]
- [6] **Л. Л. Гладков, Д. В. Кленицкий, И. В. Вершиловская, В. Маес, Н. Н. Крук.** *Журн. прикл. спектр.* **89** (2022) 323—329 [L. L. Gladkov, D. V. Klenitsky, I. V. Vershilovskaya, W. Maes, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **89** (2022) 426—432]
- [7] **Н. Н. Крук.** *Журн. прикл. спектр.*, **89** (2022) 455—462 [M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **89** (2022) 624—630]
- [8] **V. N. Knyukshto, H. T. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk.** *RCS Adv.*, **6** (2016) 43911—43915
- [9] **T. H. Ngo, F. Puntoniero, F. Nastasi, K. Robeyns, L. Van Meervelt, S. Campagna, W. Dehaen, W. Maes.** *Chem. Eur. J.*, **16** (2010) 5691—5701
- [10] **V. N. Knyukshto, K. N. Solovyov, G. D. Egorova.** *Biospectrosc.*, **4** (1998) 121—133
- [11] **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
- [12] **J. Capar, J. Conradi, C. Beavers, A. Ghosh.** *J. Phys. Chem. A*, **119** (2015) 3452—3457
- [13] **Э. И. Зенькевич, Е. И. Сагун, В. Н. Кнюкшто, А. М. Шульга, А. Ф. Миронов, О. А. Ефремова, Р. Боннет, М. Кассем.** *Журн. прикл. спектр.*, **63** (1996) 599—612 [E. I. Zen'kevich, E. I. Sagun, V. N. Knyukshto, A. M. Shul'ga, A. F. Mironov, O. A. Efremova, R. Bonnett, M. Kaddem. *J. Appl. Spectr.*, **63** (1996) 502—513]
- [14] **D. N. Laikov.** *Chem. Phys. Lett.*, **281** (1997) 151—156
- [15] **D. N. Laikov, Yu. A. Ustyynyuk.** *Russ. Chem. Bull.*, **54** (2005) 820—826
- [16] **M.O. Senge, S.A. MacGowan, J. O'Brien.** *Chem. Comm (Camb.)*, **51** (2015) 17031—17063
- [17] **A. Eschenmoser.** *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **471** (1986) 108—118
- [18] **M. M. Kruk, T. H. Ngo, V. A. Savva, A. S. Starukhin, W. Dehaen, W. Maes.** *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 10704—10711
- [19] **Ю. Х. Ажиб, А. А. Минченя, П. Г. Климович, В. Маес, Н. Н. Крук.** *Журн. прикл. спектр.*, **86** (2019) 697—704 [Y. H. Ajeeb, A. A. Minchenya, P. G. Klimovich, W. Maes, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **86** (2019) 788—794]
- [20] **K. Tsukahara, M. Tsunumori, Y. Yamamoto.** *Inorg. Chim. Acta*, **118** (1986) L21—L22
- [21] **Y. Mori, M. Sasaki, C. Daian, Y. Sachiko, M. Koko.** *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65** (1992) 3358—3361
- [22] **M. M. Kruk, D. V. Klenitsky, W. Maes.** *Macroheterocycles*, **12** (2019) 58—67
- [23] **К. Н. Соловьев, Е. А. Борисевич.** *Успехи физ. наук*, **175** (2005) 247—270
- [24] **J. A. Shelnutt, X.-Z. Song, J.-G. Ma, S.-L. Jia, W. Jentzen, C. J. Medforth.** *Chem. Soc. Rev.*, **27** (1998) 31—41
- [25] **B. Röder, M. Büchner, I. Rückmann, M. O. Senge.** *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9** (2010) 1152—1158
- [26] **C. J. Ziegler, J. R. Sabin, G. Richard Geier III, V. N. Nemykin.** *Chem. Comm.*, **48** (2012) 4743—4745
- [27] **W. J. D. Beenken, M. Presselt, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk.** *J. Phys. Chem. A*, **118** (2014) 862—871