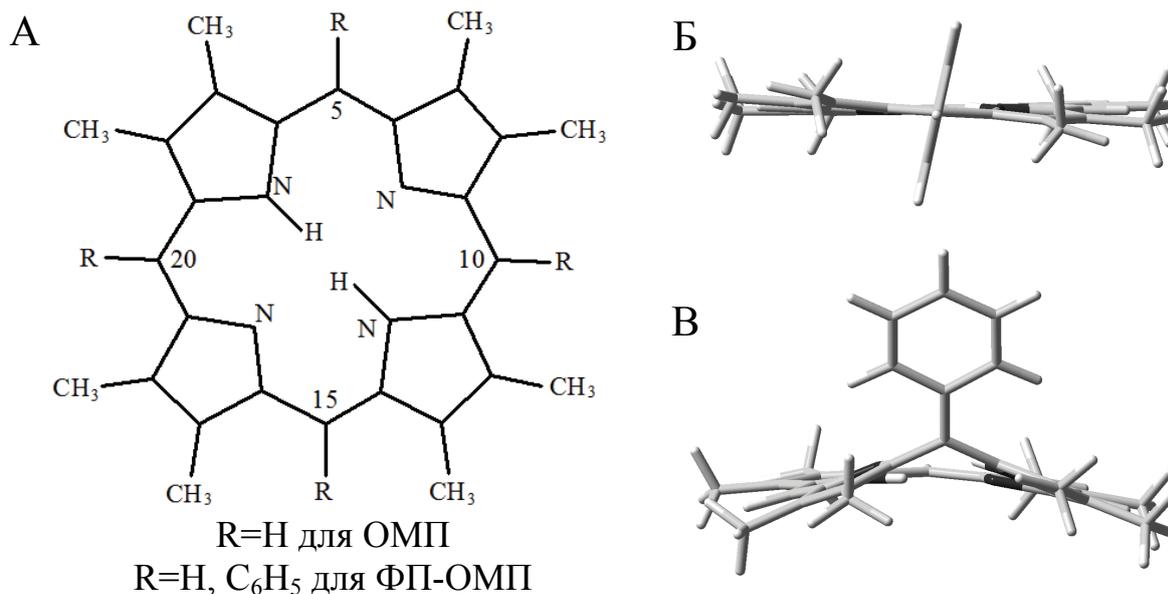


# КОНФОРМАЦИОННАЯ ДИНАМИКА И СПИН-ОРБИТАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЗО-ФЕНИЛПРОИЗВОДНЫХ ОКТАМЕТИЛПОРФИРИНА В НИЖНЕМ ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ

**Ивашин Н.В., Щупак Е.Е.**

*Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

Тетрапиррольные соединения являются перспективными компонентами разрабатываемых композитных материалов для эффективного преобразования солнечной энергии. В таких системах важно обеспечить эффективный сбор света и перенос энергии электронного возбуждения на активный центр. Создание на основе порфиринов сложных молекулярных комплексов зачастую сопровождается возникновением стерического напряжения между объемными заместителями, что приводит к искажению структуры порфиринового макроцикла, падению квантового выхода флуоресценции и сокращению времени жизни  $T_1$ -состояния [1,2].



R=H для ОМП

R=H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> для ФП-ОМП

Рисунок 1 – Структурные формулы исследованных порфиринов (А) и конформации порфиринового макроцикла с различным расположением мезо-фенильного заместителя (Б, В)

Целью данной работы является выяснение природы необычных фотофизических свойств у стерически затрудненных порфиринов в триплетном состоянии на примере ряда мезо-фенилпроизводных ОМП (ФП-ОМП, рис. 1А) с помощью квантово-химических расчетов параметров, определяющих вероятность дезактивации  $T_1$ -состояния.

Проведенный теоретический анализ включал расчет структуры, колебаний и электронных спектров поглощения ФП-ОМП, в основном и триплетном состояниях методами стационарной и нестационарной теорий функционала плотности (DFT, TDDFT) с использованием функционала B3LYP, а также базисных наборов 6-31g(d) и 6-311g++(2d,2p). Кроме того, методом DFT/MRCI рассчитывались матричные элементы спин-орбитального взаимодействия между  $S_0$ - и  $T_1$ -состояниями ФП-ОМП.

Расчетные данные свидетельствуют о том, что для всех ФП-ОМП в основном состоянии энергетически наиболее выгодной является либо плоская конформация (П-конформация), либо конформация с искажением порфиринового макроцикла по типу седла (С-конформация, рис. 1Б). При этом конформации с искажением макроцикла по типу рифления, волны и вытяжения неустойчивы. Для 5Ф-ОМП, 5,10Ф-ОМП, 5,20Ф-ОМП и 5,10,15Ф-ОМП в  $T_1$ -состоянии С-конформация также устойчива, но выше по энергии Р-конформации (таблица 1), в которой одно из фенильных колец выходит из плоскости макроцикла и занимает положение, способствующее перекрытию их  $\pi$ -электронных облаков (рис. 1В). Рассчитанная высота потенциального барьера для перехода из С- в Р-конформацию для 5Ф-ОМП составляет  $2100 \text{ см}^{-1}$ . О том, что такой барьер за время жизни  $T_1$ -состояния преодолевается и 5Ф-ОМП успевает перейти в Р-конформацию, свидетельствуют данные проведенных расчетов спектров триплет-триплетного поглощения. Добиться удовлетворительного соответствия с экспериментальными данными удалось только в предположении образования в  $T_1$ -состоянии не только С-, но и Р-конформации 5Ф-ОМП. Для 5,15Ф-ОМП и 5,10,15,20Ф-ОМП Р-конформация энергетически менее выгодна, но ее заселение при комнатной температуре за время жизни  $T_1$ -состояния также возможно.

В  $S_0$ -состоянии ФП-ОМП Р-конформации устойчивы, но энергетически крайне невыгодны (таблица 1). Это приводит к существенному уменьшению величины  $T_1$ - $S_0$  зазора ( $\Delta E$ , таблица 1) для тех молекул ФП-ОМП в  $T_1$ -состоянии, которые находятся в Р-конформации. Величина  $\Delta E$  последовательно уменьшается с увеличением числа фенильных заместителей за исключением перехода от три- к тетрафенилпроизводной ОМП. Для ОМП рассчитанные значения матричного элемента спин-орбитального взаимодействия между  $T_1$ - и  $S_0$ -состояниями (МЭ/СОВ, таблица 1) близки к нулю в равновесной конфигурации и спин-орбитальное взаимодействие обеспечивается преимущественно колебаниями, способствующими искажению плоской структуры макроцикла [3]. Для ФП-ОМП значения МЭ/СОВ лежат в диапазонах  $0.14$ - $0.67 \text{ см}^{-1}$  и  $1.29$ - $1.77 \text{ см}^{-1}$  для С- и Р-конформаций соответственно.

Таблица 1 – Тип и относительная энергия конформеров в  $S_0$ - и  $T_1$ -состояниях, величины вертикального перехода  $\Delta E(T_1 \rightarrow S_0)$  и энергетического зазора  $\Delta E(T_1-S_0)$ , а также значения матричного элемента спин-орбитального взаимодействия (МЭ/СОВ) между  $T_1$ - и  $S_0$ -состояниями для ряда ФП-ОМП по данным расчетов методами DFT и DFT/MRCI

	Тип и отн. энергия конформеров, $\text{см}^{-1}$		МЭ/СОВ, $\text{см}^{-1}$	$\Delta E(T_1 \rightarrow S_0)$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta E(T_1-S_0)$ , $\text{см}^{-1}$
	$S_0$	$T_1$			
ОМП	П*	П	0.00	11600	13050
5Ф-ОМП	P*/5560	C/250	0.14	10820	12660
	C*/0	P/0	1.77	3550	6850
5,15Ф-ОМП	P/5630	P/110	1.71	3840	7030
	C/0	C/0	0.29	10600	12550
5,10Ф-ОМП	P/3440	C/1760	0.62	9420	11490
	C/0	P/0	1.67	2830	6280
5,20Ф-ОМП	P/3840	C/1270	0.61	8910	11210
	C/0	P/0	1.29	2300	6100
5,10,15Ф-ОМП	P/3380	C/1530	0.67	8090	10420
	C/0	P/0	1.48	1630	5520
5,10,15,20Ф-ОМП	P/4330	P/650	1.63	2020	5340
	C/0	C/0	0.44	6690	9010

\*структурные особенности конформера: П - все атомы макроцикла лежат в одной плоскости; С- макроцикл искажен по типу седла; Р - макроцикл искажен по типу рифления с выходом одного фенильного кольца из плоскости макроцикла (рис. 1В)

Полученные данные позволяют связать уменьшение времени жизни  $T_1$ -состояния у стерически-затрудненных порфиринов с двумя факторами: (1) усилением спин-орбитального взаимодействия, которое способствует росту констант скорости излучательной и безызлучательной дезактивации  $T_1$ -состояния; (2) возможностью конформационных превращений в  $T_1$ -состоянии, которые сопровождаются существенным уменьшением величины  $T_1-S_0$  зазора и усилением электрон-колебательного взаимодействия.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Электроника и фотоника» (задание 2.3.03) и ГПНИ «Конвергенция» (задание 3.2.08).

### Литература

1. Gentemann S. et al. // J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol. 101, № 7. – P. 1247-1254.
2. Knyukshto V. et al. // Chem. Phys. Letters. – 1998. – Vol. 297. – P. 97-108.
3. Perun S., Tatchen J., Marian C.M. // ChemPhysChem. – 2008. – Vol. 9. – P. 282-292.