

УДК 544.25+544.18

A. I. Смирнова¹, К. М. Солдатова¹, А. В. Ежов², Н. А. Брагина², Н. И. Гиричева¹, Н. В. Усольцева¹

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНА A₃B-ТИПА

¹Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: antonia_smirnova@mail.ru

²МИРЭА – Российский технологический университет,
пр. Вернадского, д. 86, 119571 Москва, Россия

С целью интерпретации экспериментальных спектров поглощения мезо-замещенных производных порфирина A₃B-типа ($A = PhOC_nH_{2n+1}$, $n = 8, 16$; $B = Ph-NH_2$, $Ph-OH$, Py) выполнено квантово-химическое моделирование строения этих соединений и их электронных спектров поглощения (ЭСП). Оптимизация геометрического строения, соответствующего основному электронному состоянию, выполнена методом DFT/B3LYP/6-311++G**. Для рассмотрения влияния длины алкоксильных заместителей ($-OC_nH_{2n+1}$) на электронные свойства указанных соединений проведены расчеты для молекул с $n = 1–4$. Рассчитанные спектры поглощения (TD-DFT) включали шесть самых низких синглет-синглетных возбуждений основного электронного состояния молекул. Эта вычислительная процедура позволила смоделировать ЭСП в диапазоне 300–800 нм, совпадающим с диапазоном экспериментальных ЭСП. Данна интерпретация ЭСП, отмечено, что полоса Соре в исследуемых соединениях включает два электронных перехода: 3¹A и 4¹A с HOMO-1 на LUMO и LUMO+1. Коротковолновое плечо полосы Соре отвечает π–π* переходу с переносом заряда от мезо-заместителя на порфириновый остов. Установлено, что вариация заместителей во фрагменте B у мезо-замещенных порфиринов A₃B-типа, оказывающая значительное влияние на физико-химические свойства этих соединений (температуры фазовых переходов, дипольный момент и упаковку молекул в конденсированных фазах), приводит лишь к незначительному изменению положения полос в видимой области электронных спектров поглощения, что подтверждается проведенными квантово-химическими расчетами.

Ключевые слова: порфирины, push-pull, электронные спектры поглощения, квантово-химические расчеты, DFT, TD-DFT, PCM, геометрическое строение, влияние заместителей, граничные орбитали.

DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.25

A. I. Smirnova¹, K. M. Soldatova¹, A. V. Ezhov², N. A. Bragina², N. I. Giricheva¹, N. V. Usoltseva¹

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL ABSORPTION SPECTRA OF A₃B-TYPE PORPHYRINE DERIVATIVES

¹Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: antonia_smirnova@mail.ru
²MIREA – Russian Technological University, 86 Vernadsky Av., Moscow, 119571, Russia

In order to interpret the experimental absorption spectra of meso-substituted porphyrin derivatives of A₃B-type ($A = PhOC_nH_{2n+1}$, $n = 8, 16$; $B = Ph-NH_2$, $Ph-OH$, Py), a quantum-chemical simulation of the structure and electronic absorption spectra (EAS) of these compounds were performed. The optimization of the geometric structure corresponding to the ground electronic state was performed by the DFT/B3LYP/6-311++G** method. To analyze the effect of the alkylxy-substituent length ($-OC_nH_{2n+1}$) on the electronic properties of these compounds, the calculations were performed for the molecules with $n = 1–4$. The calculated absorption spectra (obtained by

TD-DFT method) included six the lowest singlet-singlet excitations of the ground electronic state of the molecules. This computational procedure allowed to simulate absorption spectra in the wave length range of 300–800 nm, which corresponds to the range of the experimental spectra. An interpretation of the spectra is given and it is noted that the Soret band of the studied compounds includes two electronic transitions: 3^1A and 4^1A from HOMO-1 to LUMO and LUMO+1. The short-wavelength shoulder of the Soret band corresponds to the $\pi-\pi^$ transition with charge transfer from the meso-substituent to the porphyrin macrocycle. It was established that the variation of substituents in the fragment B, which significantly effects the physicochemical properties of these compounds (phase transition temperatures, dipole moment, and molecular packing in condensed phases), leads only to a slight change in the position of the bands in visible region of electronic absorption spectra, which was confirmed by quantum chemical calculations.*

Key words: *porphyrins, push-pull, electronic absorption spectra, quantum chemical calculations, DFT, TD-DFT, PCM, geometric structure, influence of substituents, boundary orbitals.*

Введение

Исследование порфиринов, их металлокомплексов и порфириноподобных структур в связи с их уникальными химическими и биологическими свойствами привлекает внимание ученых различных профилей. Поэтому порфирины и его производные интенсивно изучаются как с точки зрения особенностей электронной структуры, так и различных применений: в солнечных батареях, для фотодинамической терапии, при создании новых жидкокристаллических материалов, материалов для нелинейной оптики и пр.

В названных практических использованиях порфиринов спектры их оптического поглощения особенно важны для конечного положительного результата [1]. Серьезную обеспокоенность в мире вызывает то, что ограниченные невозобновляемые энергетические ресурсы будут исчерпаны в ближайшем будущем, поскольку наблюдается постоянный рост населения и промышленности в развивающихся странах. С этой точки зрения возобновляемые источники энергии, в частности фотovoltaika, являются весьма важными технологиями, поскольку запасы солнечной энергии неисчерпаемы [2]. Органические фотовольтаические элементы (ОФЭ) как замена дорогим кремневым элементам уже превышают значения 8 %-ой эффективности преобразования энергии, и их применение становится коммерчески обоснованным [3]. Поиск соединений с оптимальными свойствами для указанных выше применений привел к синтезу широкого круга порфиринов и их металлокомплексов. Многообразие молекулярных структур достигается изменением протяженности заместителей, включением в алифатическую цепь гетероатомов и различных мостиковых групп, изменением их пози-

ций и числа, вариации металла комплексообразователя [4], жесткого фрагмента молекулы [1], а также за счет синтеза несимметричных *push-pull* порфиринов [5, 6]. За счет этих вариаций структуры спектральные профили Q-полосы (низкоэнергетической) и В-полосы (полосы Соре, высокоэнергетической) могут значительно варьировать по интенсивности и по сдвигам своих основных пиков. Это создает возможные пути для направленного синтеза порфиринов с заданными свойствами [1, 6].

Исследования, проведенные на асимметричных *push-pull* β -октазамещенных порфиринах, показали, что спектральные характеристики существенно зависят от формы, размера и электронной природы β -заместителя. В целом эти порфирины проявляют батохромный сдвиг полосы Соре по сравнению с незамещенным аналогом на 53–61 нм [5].

Симметрично гетерозамещенные лиганды тетрафенилпорфина: $H_2(TPP(Ph)_4X_4)$, где $X = CH_3$, H, Br, Cl, CN и $H_2(TPP(CH_3)_4X_4)$, где X = H, Ph, Br, CN и их металлокомплексы ($M = Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$) проявили значительный батохромный сдвиг при вариации X. Был индуцирован сдвиг как В-полосы, так и сдвиг на 25–100 нм полосы Q по отношению к структурным аналогам [6].

Ранее было показано, что асимметричные фталоцианины – синтетические аналоги порфиринов, при наличии *push-pull* структуры обладают рядом интересных физико-химических и физических свойств: батохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения, поляризованной плоскостью макроцикла, стеклованием с сохранением предшествующей мезофазы и пр. В каскадной структуре, моделирующей фотовольтаическую ячейку, они проявили хороший эффект трансформации световой энергии в электрическую [7, 8].

Опираясь на этот опыт, мы поставили задачу изучения влияния вариации заместителей, введенных в мезо-положение порфирина, на энергию граничных орбиталей и электронные спектры поглощения сформированных *push-pull* структур. В этом исследовании мы применили *feedback*-метод [9] использующий сравнение между теоретическими расчетами, зависящими от их конфигурации,

и экспериментальными данными по спектрам производных порфирина. Было выполнено экспериментальное и теоретическое исследование оптических свойств трех представителей смешанно-замещенных порфиринов **A₃B**-типа с разной природой заместителя **B**, а также симметрично замещенного аналога **A₄** (рис. 1).

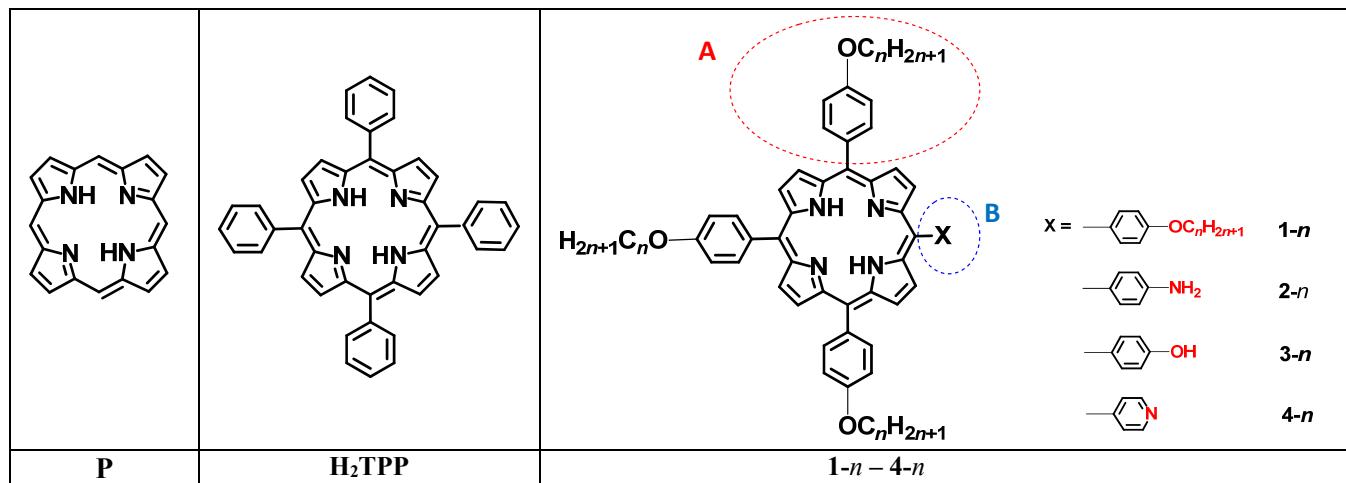


Рис. 1. Структурные формулы порфина **P**, тетрафенилпорфина **H₂TPP** и исследуемых порфиринов **1–4** ($n = 1–16$)

Fig. 1. Structural formulas of porphin **P**, tetraphenylporfin **H₂TPP** and studied porphyrins **1–4** ($n = 1–16$)

Экспериментальная часть

Производные порфирина **2–4** ($n = 8, 16$) синтезированы по методике, описанной ранее [10], а симметричный аналог **1** ($n = 8, 16$) выделяли как один из продуктов, образующийся в каждом из этих синтезов с выходом около 8–10 %.

Электронные спектры поглощения растворов исследуемых соединений в хлороформе ($C = 5 \times 10^{-5}$ mol/l) регистрировали на *UV-VIS* спектрофотометре *Shimadzu UV-1800*. Спектры были получены для производных порфирина **1–4** с длиной алкильных заместителей $n = 8$ и 16 .

Квантово-химические расчеты

Для четырех соединений **1-n – 4-n** методом DFT с использованием обменного корреляционного потенциала B3LYP [11, 12] с базисом 6-311++G** [13–15] выполнена оптимизация геометрического строения, соответствующего основ-

ному электронному состоянию (программный пакет *Gaussian 09* [16]). При этом для рассмотрения влияния длины заместителей $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ на электронные свойства соединений расчеты проведены для молекул с $n = 1–4$.

По энергии граничных MO основного электронного состояния можно судить о ширине энергетической щели, однако этой информации недостаточно для предсказания спектров поглощения.

Чтобы получить представление о факторах, влияющих на электронные спектры поглощения и эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую, нами выполнены расчеты этих спектров методом TD-DFT [17]. Рассчитанные спектры поглощения включали шесть самых низких синглет-синглетных возбуждений основного электронного состояния молекул. Эта вычислительная процедура позволила смоделировать ЭСП в диапазоне 300–800 нм, совпадающем с диапазоном экспериментальных ЭСП (рис. 2).

Расчеты TD-DFT с уровнем теории B3LYP/6-311G** проводились для оптимизированных структур всех рассматриваемых молекул (газовая фаза), кроме того для молекул **3-1**, **4-1** и **4-4** выполнены расчеты ЭСП с учетом сольватации в среде хлороформа с помощью алгоритма PCM [18, 19], реализованного в программном пакете *Gaussian09*. Визуализация спектров поглощения выполнялась с использованием программы *ChemCraft* [20].

Результаты и обсуждение

Спектры поглощения

Экспериментальные спектры поглощения соединений **1–4** ($n = 8, 16$) идентичны как по числу полос поглощения, так и по их положению, и имеют все особенности, характерные для ЭСП H_2TPP [21]. В качестве примера на рис. 2 представлен ЭСП соединения **1-16** в растворе хлороформа. Так, 4 полосы небольшой интенсивности в интервале

500–660 нм относятся к Q-полосам электронных (λ_1 и λ_3) и электронно-колебательных (λ_2 и λ_4) переходов. Интенсивная полоса при 420 нм (λ_5) и ее плечо при 400 нм (λ_6) являются полосой Соре.

Геометрическое строение и граничные орбитали смешанно-замещенных порфиринов A_3B -типа

Для определения взаимосвязи между спектрами поглощения и электронным строением указанных соединений был выполнен ряд квантовохимических расчетов.

На рисунке 3 показано строение молекулы **1-1**, полученное в результате геометрической оптимизации. Фенильные фрагменты заместителей А развернуты относительно плоскости макроцикла на $\approx 70^\circ$ вокруг связи $\text{C}_m-\text{C}_{\text{Ph}}$. Причина неортогонального положения фенильных фрагментов к плоскости макроцикла подробно анализируется авторами работы [22], в которой описаны результаты электронографического исследования свободных молекул PdTPP и ZnTPP.

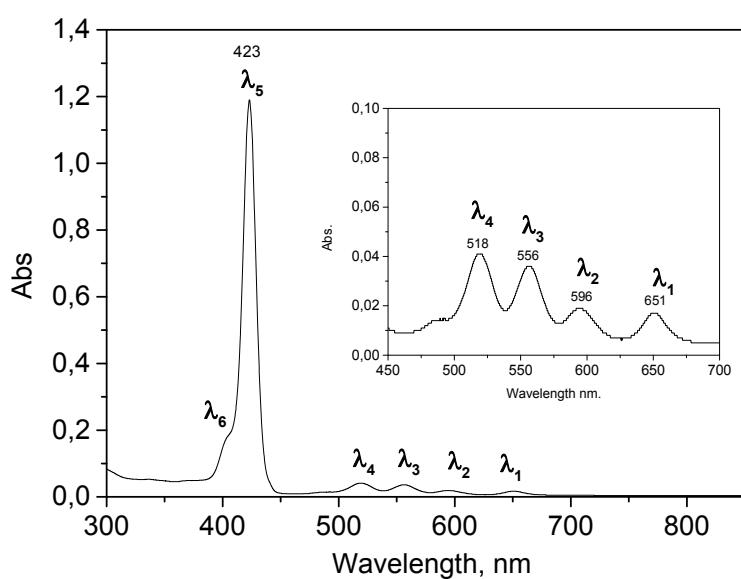


Рис. 2. Экспериментальный спектр поглощения соединения **1-16** в растворе хлороформа ($C = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$)

Fig. 2. Experimental absorbance spectrum of compound **1-16** in chloroform solution ($C = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$)

Несмотря на наличие объемных мезо-заместителей, макроцикл практически сохраняет плоское строение. Рассчитанные геометрические параметры макроцикла молекулы **1-1** оказались очень близки к экспериментальным параметрам молекулы тетрафенилпорфина H_2TPP , определен-

ным с помощью PCA [23] (см. табл. 1), что свидетельствует об адекватности выбранного метода расчета, а также о слабом влиянии алкоокси-заместителя в фенильных фрагментах, находящихся в мезо-положении макрогетероцикла.

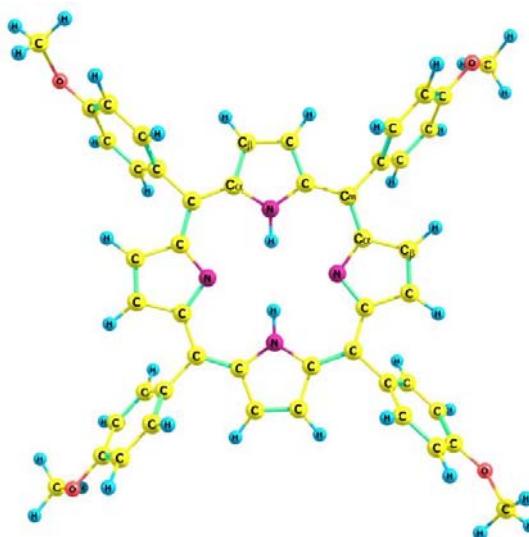


Рис. 3. Геометрическое строение молекулы 1-1 (оптимизация проведена методом B3LYP/6-311++G**)

Fig. 3. The geometric structure of the molecule 1-1 (optimization was carried out using the B3LYP/6-311++ G ** method)

Таблица 1. Геометрические параметры молекул 1-1 и H₂TPP

Table 1. The geometrical parameters of molecules 1-1 and H₂TPP

Соединение	Длина связи, Å			Угол, град		N↔N, Å
	N–C _α	C _α –C _β	C _β –C _β	C _α –C _m –C _α	C _α –N–C _α	
1-1 (расчет)	1,375*	1,433	1,368	125,2	110,7	4,211
	1,365**	1,459	1,353		105,8	4,084
H ₂ TPP (PCA)	1,373*	1,428	1,353	125,6	109,1	4,198
	1,364**	1,453	1,347		106,2	4,051

* параметры для пиррольного фрагмента с N–H, ** параметры пиррольного фрагмента без атома водорода

Расстояния N–C_α внутренней полости макроцикла находятся в диапазоне 1,365–1,375 Å. Все расстояния N–C_α меньше, чем длина обычной одинарной связи N–C, но длиннее обычной двойной связи N=C (1,27 Å), что свидетельствует о делокализации π-электронной системы внутреннего контура макроцикла, которая способствует устойчивости его плоского строения. Более того, сравнение оптимизированных геометрических параметров молекулы 1-1 и молекул 2-1, 3-1, 4-1 показало,

что при введении различных по природе заместителей во фрагмент **B** (рис. 1) величины межъядерных расстояний N–C_α, C_α–C_β и C_β–C_β в макроциклическом фрагменте изменяются не более, чем на 0,002 Å, а валентные углы C_α–C_m–C_α и C_α–N–C_α – не более чем на 0,5°.

В таблице 2 приведены энергии граничных орбиталей и ширина запрещенной зоны ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) рассматриваемых молекул и молекулы незамещенного порфина **P**.

Таблица 2. Энергии граничных орбиталей, ширина запрещенной зоны и дипольные моменты для соединений 1-1, 2-1, 3-1, 4-1 и P (B3LYP/6-311++G**)

Table 2. Energies of frontier orbitals (E_{HOMO} / E_{LUMO}), band gap (ΔE) and dipole moments (μ) of compounds 1-1, 2-1, 3-1, 4-1 and P (obtained by B3LYP/6-311++G**)

Соединение	E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV	ΔE , eV	μ , D
1-1	-5,10	-2,42	2,68	0
2-1	-5,06	-2,39	2,67	1,57
3-1	-5,14	-2,45	2,69	5,01
4-1	-5,31	-2,59	2,72	4,40
P	-5,42	-2,50	2,92	0

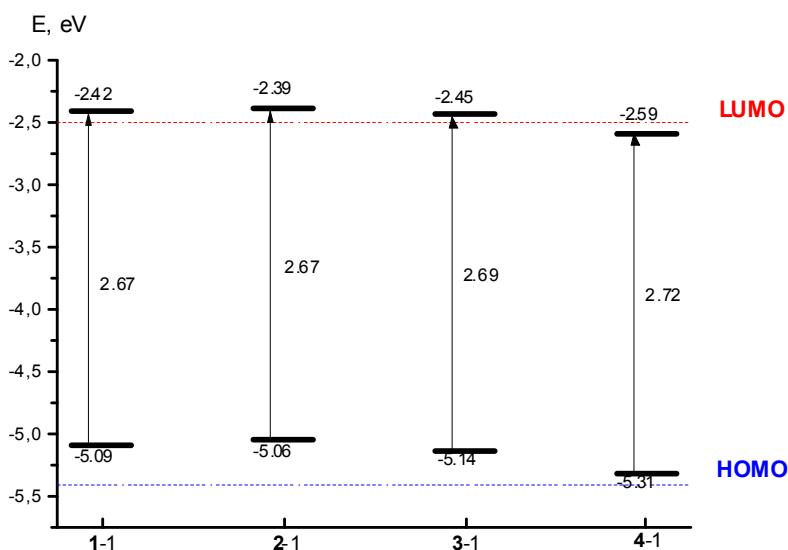


Рис. 4. Энергии граничных орбиталей исследованных молекул 1–4 с $n = 1$ (метод B3LYP/6-311++G**). Пунктиром показаны энергии граничных орбиталей незамещенного порфина P

Fig. 4. The energies of the frontier orbitals of the molecules 1–4 ($n = 1$) (B3LYP/6-311++G** method). The dotted lines show the energies of the frontier orbitals of the unsubstituted porphine P

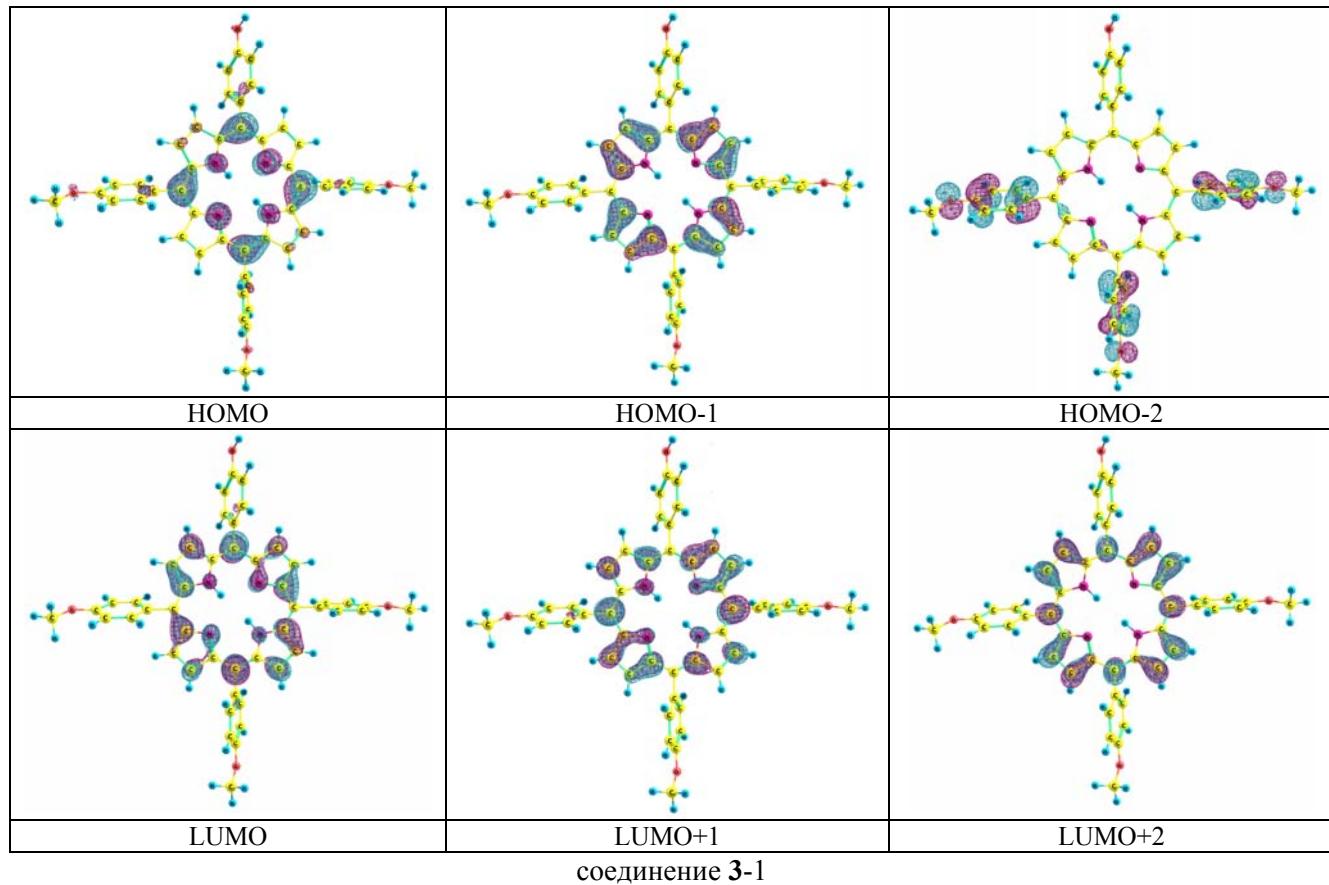
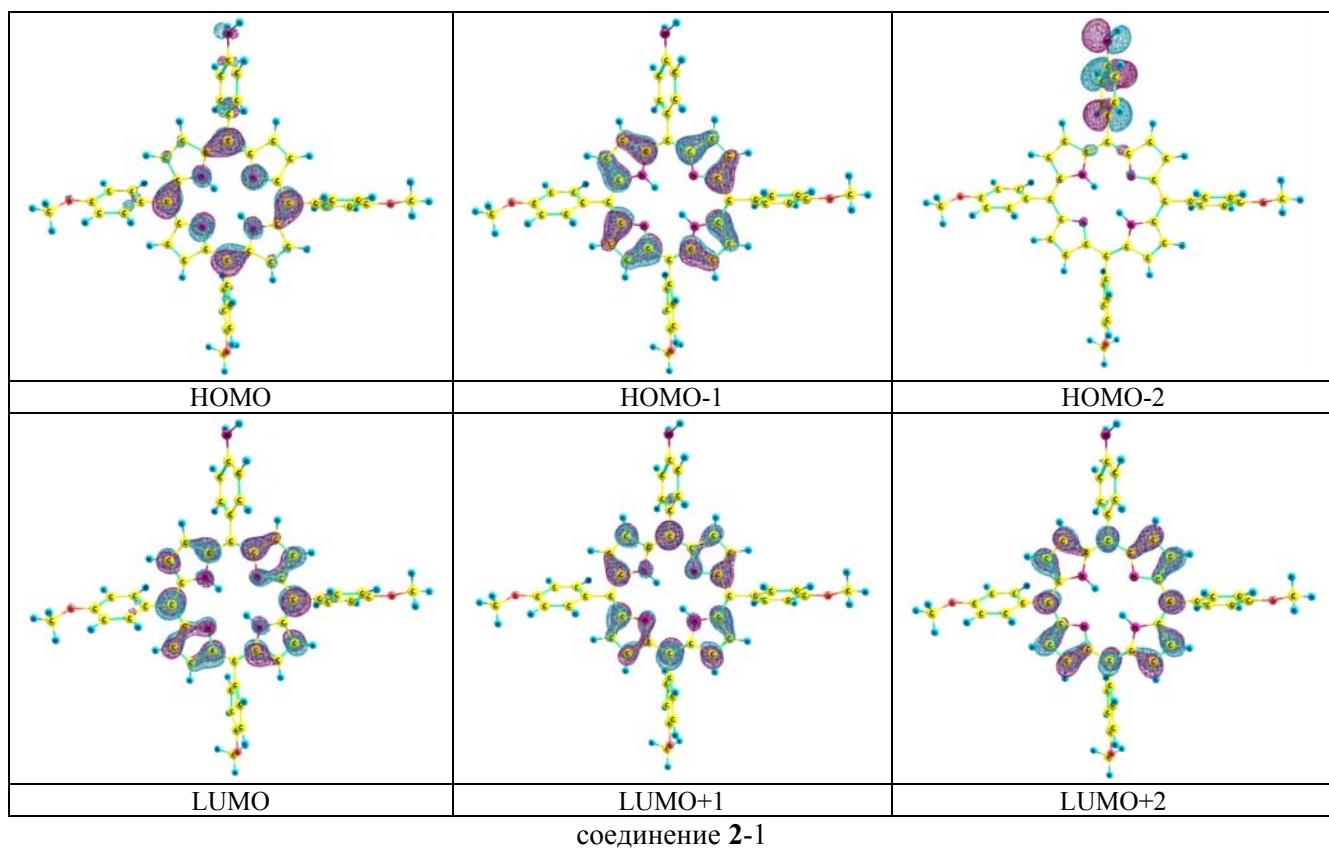
Энергия HOMO молекулы **P** ниже, чем энергии HOMO молекул исследуемых соединений, что свидетельствует об электронодонорном характере рассматриваемых заместителей в *мезо*-положениях. Введение этих заместителей способствует уменьшению величины ΔE (табл. 2, рис. 4). Молекулы соединения 1-1, как и **P**, являются симметричными и имеют дипольный момент, равный нулю. Дипольные моменты молекул 2–4 существенно зависят от природы фрагмента **B** (табл. 2).

Вид граничных орбиталей HOMO и LUMO, а также орбиталей HOMO-1, HOMO-2, LUMO+1, LUMO+2 молекул 2-1, 3-1 и 4-1 показан на рис. 5.

Граничные орбитали HOMO и LUMO представляют собой π -МО, относящиеся к макроциклической части молекул, и не затрагивают фрагмент **B**, в котором содержатся разные заместители.

Электронная плотность орбитали HOMO-2 молекул 3-1 и 4-1 в основном сосредоточена на фрагментах **A**, а в молекуле 2-1 – на фрагменте **B**.

Отличия наблюдаются также в составе виртуальных орбиталей LUMO-2. Если в молекулах 2-1 и 3-1 эта орбиталь представляет линейные комбинации АО макроцикла, то в молекуле 4-1 – комбинацию АО пиридинового фрагмента **B**.



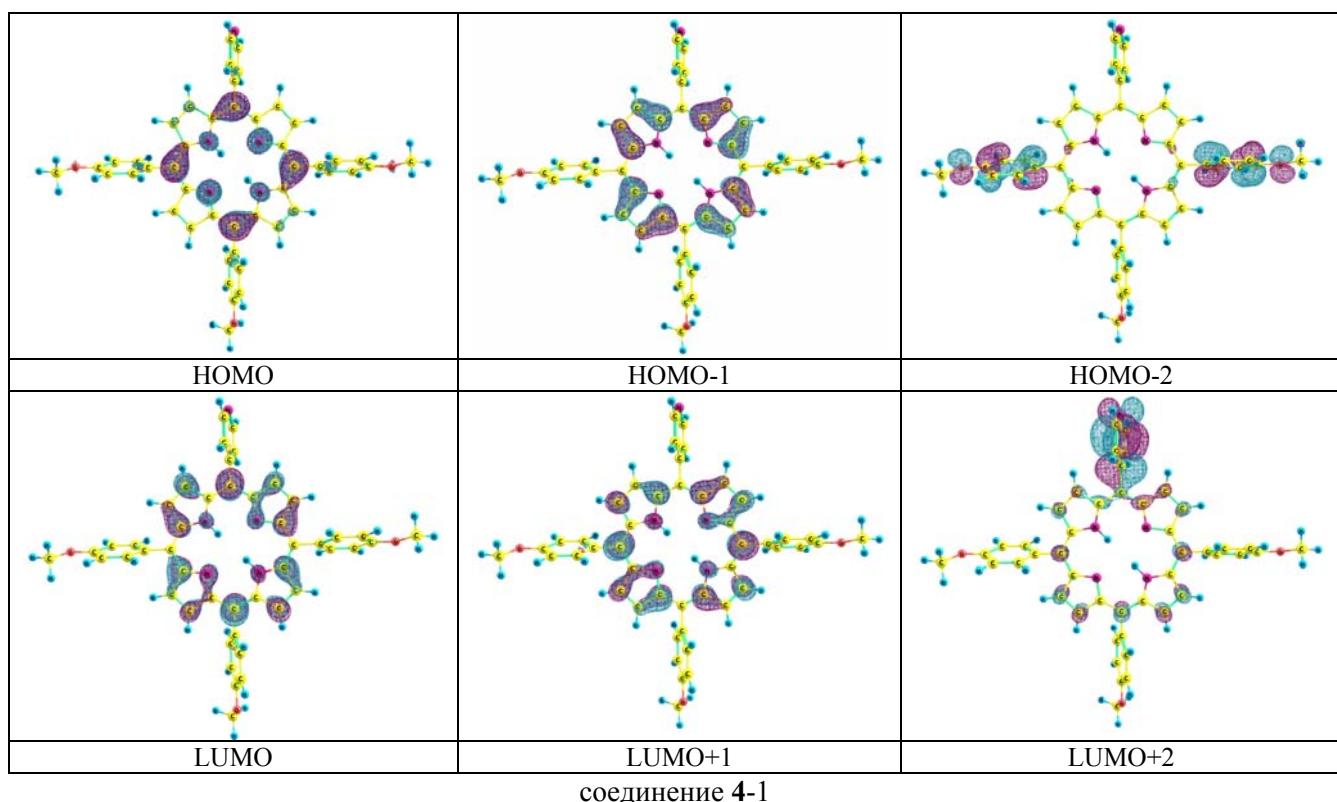


Рис. 5. Вид шести граничных MO соединений 2-1, 3-1 и 4-1 (заместитель В расположен сверху)

Fig. 5. The six boundary molecular orbitals (MO) of compounds 2-1, 3-1, and 4-1 (fragment B is located at the top)

Анализ экспериментальных и рассчитанных электронных спектров поглощения

Экспериментальные ЭСП были описаны выше. Все они имеют интенсивную полосу (полоса Соре) при 420 нм (λ_5) с плечом при 400 нм (λ_6), а также четыре полосы небольшой интенсивности в интервале 500–660 нм, которые относятся к Q-полосам электронных (λ_1 и λ_3) и электронно-колебательных (λ_2 и λ_4) переходов (рис. 2).

Для моделирования ЭСП четырех соединений 1-*n* – 4-*n* (*n* = 1) были рассчитаны характеристики шести электронных переходов в диапазоне от 400 до 660 нм, который совпадает с диапазоном экспериментальных ЭСП. Для соединений 3-1 и 4-1 в газообразном состоянии и в растворителе хлороформе эти характеристики представлены в табл. 3.

Диаграммы MO для молекул 4-1 и 4-4 и переходы, соответствующие длинам волн λ_1 , λ_3 , λ_5 и λ_6 в ЭСП, представлены на рис. 6. Первые два перехода 1^1A и 2^1A (табл. 3) затрагивают в основном орбитали HOMO, LUMO и LUMO+1.

Учет взаимодействия молекулы 4-*n* с растворителем приводит к понижению энергии MO по сравнению с газовой фазой, а также к уменьшению энергии и увеличению длин волн переходов в ЭСП (табл. 3, 4 и рис. 6). Следует отметить, что разница в энергиях LUMO и LUMO+1 невелика. Переходы, соответствующие λ_1 и λ_3 , характеризуются низкой силой осциллятора и должны иметь малую интенсивность в ЭСП (табл. 3), что соответствует экспериментальным данным (рис. 7).

Таблица 3. Рассчитанные (методом TD-DFT) значения энергий и сил осцилляторов, соответствующие переходам из основного в ближайшие возбужденные синглетные электронные состояния (n^1A), а также конфигурации, вносящие основные вклады в волновую функцию рассматриваемого электронного состояния, для молекул 3-1 и 4-1

Table 3. The calculated values (by TD-DFT method) of the energies and oscillator forces of the corresponding transitions from the ground to the nearest excited singlet electronic states (n^1A), as well as configurations that make the main contributions to the wave function of the electronic state under consideration, for molecules 3-1 and 4-1

Соединение	Возбужденное состояние	Энергия перехода, eV (сила осциллятора)		Основные вклады от переходов между MO	Полосы*
		в газ фазе	в растворителе		
3-1	1^1A	2,14(0,023)	2,08(0,085)	HOMO→LUMO+1 HOMO→LUMO	λ_1
	2^1A	2,28(0,040)	2,21(0,133)	HOMO→LUMO HOMO→LUMO+1 HOMO-1→LUMO+1	λ_3
	3^1A	3,12(0,988)	2,96(1,462)	HOMO-1→LUMO HOMO-1→LUMO+1	λ_5
	4^1A	3,19(1,199)	2,99(1,542)	HOMO-1→LUMO+1 HOMO→LUMO HOMO-1→LUMO	
	5^1A	3,29(0,011)	3,16(0,021)	HOMO-2→LUMO+1	λ_6
	6^1A	3,30(0,014)	3,18(0,003)	HOMO-2→LUMO	
4-1	1^1A	2,16(0,015)	2,15(0,032)	HOMO→LUMO+1 HOMO→LUMO HOMO-1→LUMO+1	λ_1
	2^1A	2,30(0,025)	2,29(0,041)	HOMO→LUMO HOMO→LUMO+1 HOMO-1→LUMO	λ_3
	3^1A	3,13(0,882)	2,99(1,185)	HOMO-1→LUMO HOMO→LUMO+1 HOMO-1→LUMO+1	λ_5
	4^1A	3,17(0,741)	3,02(1,006)	HOMO-1→LUMO+1 HOMO-3→LUMO HOMO-4→LUMO+1 HOMO→LUMO	
	5^1A	3,24(0,000)	3,10(0,002)	HOMO-2→LUMO+1	λ_6
	6^1A	3,25(0,052)	3,12(0,124)	HOMO-3→LUMO	

* полосы показаны на рис. 7

Переходы 3^1A и 4^1A связаны главным образом с орбиталями HOMO-1, LUMO и LUMO+1. Длины волн этих переходов близки, и в экспериментальном спектре они сливаются в одну полосу λ_5 (полоса Соре) высокой интенсивности (табл. 3, рис. 7). Переходы 5^1A и 6^1A , связанные в основном с орбиталями HOMO-2, LUMO и LUMO+1, также имеют близкие длины волн и, поскольку обладают низкой интенсивностью, в экспериментальном спектре выглядят как плечо (λ_6 , табл. 3, рис. 7) высокointенсивной полосы Соре.

Таким образом, при моделировании теоретического спектра с использованием процедуры

широкения полос в ЭСП будут наблюдаться четыре полосы с длинами волн: λ_1 (переход 1^1A), λ_3 (переход 2^1A), λ_5 (переходы 3^1A и 4^1A) и λ_6 (переходы 5^1A и 6^1A). Полосы с λ_2 и λ_4 , зарегистрированные в экспериментальных ЭСП, относятся к электронноколебательным переходам и не моделируются в расчетах TD-DFT.

Переходы с длинами волн λ_1 , λ_3 и λ_5 в основном затрагивают орбитали HOMO-1, HOMO, LUMO и LUMO+1, относящиеся к макроциклической части соединений (рис. 5). Полоса поглощения с λ_6 соединений 3-1 и 4-1 соответствует переходу с переносом заряда от заместителей **A** на макроцикл

(HOMO-2 → LUMO/LUMO+1). Все приведенные в табл. 3 электронные переходы относятся к $\pi-\pi^*$ переходам (рис. 5).

Экспериментальные и рассчитанные значения длин волн λ_1 , λ_3 , λ_5 и λ_6 для исследованных соединений суммированы в табл. 4.

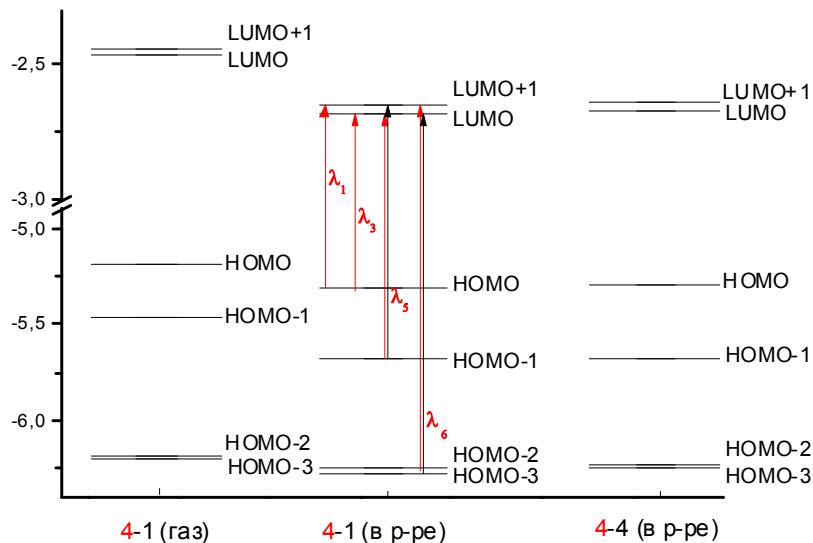


Рис. 6. Энергии шести молекулярных орбиталей для молекулы 4-1 (в газовой фазе и в растворе хлороформа) и молекулы 4-4 (в растворе хлороформа)

Fig. 6. The energies of six molecular orbitals of the molecule 4-1 (in the gas phase and in a chloroform solution) and the molecule 4-4 (in a chloroform solution)

Таблица 4. Экспериментальные и теоретические значения полос поглощения для исследуемых производных порфирина

Table 4. Experimental and theoretical values of absorption bands for the studied porphyrin derivatives

	$\lambda_{\text{max}6}$, нм	$\lambda_{\text{max}5}$, нм полоса Соре	$\lambda_{\text{max}3}$, нм	$\lambda_{\text{max}1}$, нм
Экспериментальные* данные (в хлороформе)				
1-8	402	421	556	650
1-16	403	422	556	650
2-16	401	423	558	652
3-8	401	422	557	650
3-16	401	421	556	650
4-8	400	421	555	650
4-16	400	421	555	650
Теоретические данные**				
3-1 (газ)	376	394	544	580
3-1 (в хлороформе)	391	416	560	595
4-1 (газ)	381	393	539	575
4-1 (в хлороформе)	397	412	542	577
4-4 (в хлороформе)	399	418	555	588

* длины волн $\lambda_{\text{max}2}$ и $\lambda_{\text{max}4}$, полос, относящихся к электронно-колебательным переходам в экспериментальных ЭСП, не включены в таблицу

** $\lambda_{\text{max}5}$ соответствует среднему значению длин волн переходов 3^1A и 4^1A

$\lambda_{\text{max}6}$ соответствует среднему значению длин волн переходов 5^1A и 6^1A

Положения полос поглощения в теоретических спектрах всех рассмотренных газообразных соединений сдвинуты на 15–20 нм в коротковолновую область по сравнению с соответствующими полосами спектра раствора (табл. 4, соединения 3-1 и 4-1). Как видно, учет растворителя приводит к лучшему согласию рассчитанных и экспериментальных длин волн $\lambda_{\max 5}$ и $\lambda_{\max 6}$. Более того, при использовании в расчетах молекул с большей длиной углеводородного радикала (4-4 по сравнению с 4-1) значения $\lambda_{\max 3}$, $\lambda_{\max 5}$ и $\lambda_{\max 6}$ практически полностью согласуются с экспериментальными величинами. Исключение составляет лишь слабо интенсивная полоса $\lambda_{\max 1}$, которая по расчетам лежит в более коротковолновой области спектра.

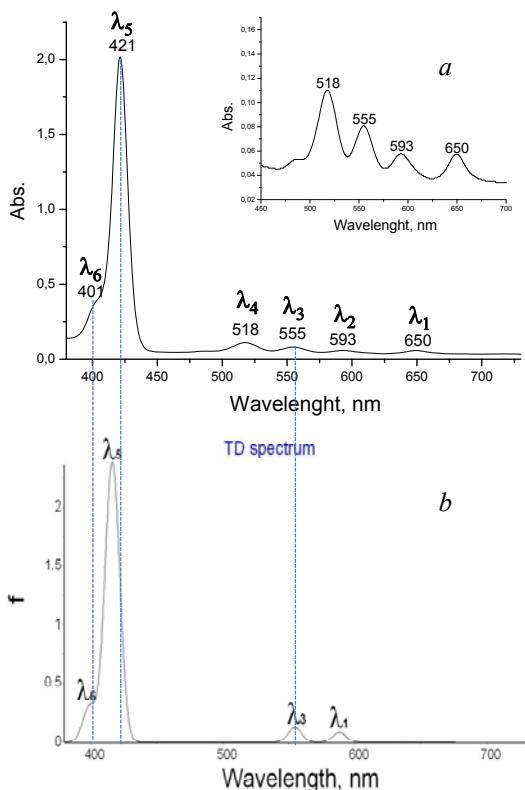


Рис. 7. Электронные спектры поглощения:
a – экспериментальный спектр соединения 4-16 в растворе хлороформа; b – рассчитанный спектр для 4-4 с учетом растворителя (хлороформа). Полосы с λ_2 и λ_4 в экспериментальных ЭСП относятся к электронно-колебательным переходам и не моделируются в расчетах TD-DFT

Fig. 7. Absorption spectra: a – experimental spectrum of compound 4-16 in a chloroform solution; b – calculated spectrum of compound 4-4, taking into account the solvent (chloroform). The bands with λ_2 and λ_4 in the experimental spectra belong to electronic-vibrational transitions and they are not modeled in TD-DFT calculations

На рисунке 7 в качестве примера показаны экспериментальный и рассчитанный спектры поглощения для соединений 4-16 и 4-4 (в хлороформе), соответственно.

Ранее в работе [24] нами показано, что энергии граничных MO заметно изменяются лишь при удлинении заместителей $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ от $n = 1$ до $n = 3$. Дальнейшее удлинение алcoxильных заместителей приводит к плавному и незначительному повышению этих энергий и уменьшению величины ΔE , что является причиной увеличения рассчитанных длин волн $\lambda_{\max 1}$, $\lambda_{\max 3}$, $\lambda_{\max 5}$ и $\lambda_{\max 6}$ соединения 4-4 по сравнению с 4-1 (в среде хлороформа, табл. 4) и неизменностью этих длин волн в экспериментальных ЭСП для соединений с $n = 8$ и 16 (рис. 2).

Таким образом, установлено, что вариация заместителей у мезо-замещенных порфиринов **A₃B**-типа (**A** = PhOC_nH_{2n+1}, **B** = Ph-NH₂, Ph-OH, Py), оказывающая значительное влияние на физико-химические свойства этих соединений (температуры фазовых переходов, дипольный момент и упаковку молекул в конденсированных фазах), приводит к незначительному изменению положения полос в диапазоне 300–800 нм электронных спектров поглощения, что было подтверждено проведенными квантово-химическими расчетами.

Заключение

В ходе проведенной работы были получены следующие результаты:

1. Зарегистрированы ЭСП соединений 1–4 типа с разной длиной алcoxильных заместителей – $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 8$ и $n = 16$). В диапазоне длин волн 300–800 нм спектры имеют все особенности, характерные для ЭСП **H₂TPP**. Ни изменение природы заместителя **B**, ни удлинение алcoxильного заместителя от $n = 8$ до $n = 16$ не приводят к изменению положения полос в ЭСП.
2. Квантово-химическое моделирование строения соединений 1–4 и их электронных спектров позволяет объяснить экспериментальные данные. Показано, что геометрическое строение порфиринового острова практически не изменяется при введении различных по природе заместителей **B**. Отмечено незначительное изменение энергий граничных орбиталей при вариации **B**. Показано, что орбитали HOMO, HOMO-1, LUMO и LUMO+1 всех молекул являются π -МО, относящимися к макроциклической полости. Электронная плотность орбиталей HOMO-2 сосредоточена на атомах мезо-заместителей.

3. Дано интерпретация ЭСП, отмечено, что полоса Соре ($\lambda_{\max 5}$) в соединениях 1–4 включает два электронных перехода: 3^1A и 4^1A с HOMO-1 на LUMO и LUMO+1, а коротковолновое плечо полосы Соре ($\lambda_{\max 6}$) отвечает $\pi-\pi^*$ переходу с переносом заряда от мезо-заместителя на порфириновый остов.
4. Показано влияние растворителя на положение полос в ЭСП. Положения полос поглощения в теоретических спектрах газообразных соединений сдвинуты на 15–20 нм в коротковолновую область по сравнению с соответствующими полосами спектра раствора. Учет растворителя приводит к лучшему согласию рассчитанных и экспериментальных длин волн $\lambda_{\max 5}$ и $\lambda_{\max 6}$. Более того, при использовании в расчетах молекул с большей длиной углеводородного радикала (4-4 по сравнению с 4-1) значения $\lambda_{\max 3}$, $\lambda_{\max 5}$ и $\lambda_{\max 6}$ практически полностью согласуются с экспериментальными величинами.
5. Дано объяснение изменению ЭСП при изменении длины радикала от $n = 1$ до $n = 3$ и неизменности длин волн в экспериментальных ЭСП для соединений с $n = 8$ и $n = 16$.
6. Вариация заместителя **B** оказывает влияние на силы осцилляторов электронных переходов, дипольный момент молекул, способность к образованию межмолекулярных водородных связей и энергии граничных орбиталей (с небольшим изменением разницы $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{ВЗМО}}$).

Работа поддержанна Минобрнауки РФ (грант № 16.1037.2017/4.6) и РФФИ (грант № 19-03-00763а).

Список литературы/References

- Pan Y., Li L., Qiu F., Wei Y., Hua W., Tian G. On the spectral profile change in the Q band absorption spectra of metalloporphyrins (Mg, Zn and Pd): A first-principles study. *Chem. Phys.*, 2019, **150**, 164308. DOI: 10.1063/1.5090964.
- Higashino T., Imahori H. Porphyrins as excellent dyes for dye-sensitized solar cells: recent developments and insights. *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 448–463.
- <http://www.solarmer.com>
- Усольцева Н. В. Жидкокристаллические свойства порфиринов и родственных соединений // Успехи химии порфиринов. СПб.: Изд-во НИИ химии СПбГУ, 1999. Т. 2, гл. 7. С. 142–166. [Usoltseva N.V. Liquid crystalline properties of porphyrins and related compounds. *Advances in the chemistry of porphyrins*. SPb: Publishing House of the Research Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, 1999, 2, Ch. 7, 142–166 (in Russ.)].
- Rathi P., Butcher R.J. Sankar Muniappan. Unsymmetrical nonplanar «push-pull» β -octasubstituted porphyrins: facile synthesis, structural, photophysical electrochemical redox properties. *Dalton Trans.*, 2019 10 p. DOI: 10.1039/C9DT02792K.
- Bhyrappa P., Sankar M., Varghese B. Mixed substituted porphyrins: structural and electrochemical redox properties. *Inorg. Chem.*, 2006, **45** (10), 4136–4149. DOI: 10.1021/ic052035b.
- Smirnova A.I., Usol'tseva N.V., Heinrich B., Donnio B. Mesomorphic structure peculiarities of two mix-substituted phthalocyanines of the A_3B type. *Liq. Cryst.*, 2018, **45** (4), 625–633. DOI: 10.1080/02678292.2017.1395484.
- Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Kazak A.V., Giricheva N.I., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P., Bodnarchuk V.V., Yablonskii S.V. Mix-substituted phthalocyanine derivatives and their metal complexes as prospective nanostructured materials. *Opto-Electronics Rev.*, 2017, **25** (2), 127–136. DOI: 10.1016/j.opelre.2017.03.003.
- Yamamura T., Mori T., Tsuda Y., Taguchi T., Josha N. Estimation of dye configuration from conventional chiroptical spectra of porphyrin integrants: combination of exciton theory with Monte Carlo molecular structural. *Phys. Chem. A*, 2007, **111** (11), 2128–2138. DOI: 10.1021/jp065111k.
- Zhdanova K.A., Ezhov A.V., Bragina N.A., Mironov A.F. Synthesis of new binary porphyrin–cyanine conjugates and their self-aggregation in organic-aqueous media. *Mendeleev Communications*, 2018, **28** (6), 626–628. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.11.021.
- Becke A.D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96** (3), 2155–2160. DOI: 10.1063/1.462066.
- Lee C., Yang W. Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 1988, **37** (2), 785–789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z=11$ –18. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 5639–5648. DOI: 10.1063/1.438980.
- Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72** (1), 650–654. DOI: 10.1063/1.438955.
- Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S. Self-consistent molecular orbital methods. 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 3265–3269. DOI: 10.1063/1.447079.

16. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Ragahavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazeyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Program package Gaussian 09*. Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
17. Casida M.E., Jamorski C., Casida K.C., Salahub D.R. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 4439–4449. DOI: 10.1063/1.475855.
18. Tomasi J., Persico M. Molecular interactions in solution: an overview of method based on continuous distributions of the solvent. *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2027–2094. DOI: 10.1021/cr00031a013.
19. Mennucci B., Cancès E., Tomasi J. Evaluation of solvent effects in isotropic and anisotropic dielectrics and in ionic solutions with a unified integral equation method: Theoretical bases, computational implementation, and numerical applications. *Phys. Chem. B*, 1997, **101** (49), 10506–10517. DOI: 10.1021/jp971959k.
20. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft Program. <http://www.chemcraftprog.com>.
21. Березин Б. Д. Макроциклический эффект и структурная химия порфирина: Монография. Москва : Красанд, 2010. 421 с. ISBN 978-5-396-00112-1. [Berzin B.D. Macroyclic effect and structural chemistry of porphyrins: Monograph. Moscow : Krasand, 2010, 421 p. ISBN 978-5-396-00112-1 (in Russ.)].
22. Girichev G.V., Tverdova N.V., Giricheva N.I., Savelyev D.S., Ol'shevskaya V.A., Ageeva T.A., Zaitsev A.V., Koifman O.I. Geometric and electronic structures of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato palladium(II) and zinc(II): phenomenon of Pd(II) complex. *Mol. Struct.*, 2019, **1183**, 137–148. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.01.055.
23. Silvers S.J., Tulinsky A. The crystal and molecular structure of triclinic tetraphenylporphyrin. *JACS*, 1967, **89** (13), 3331–3337. DOI: 10.1021/ja00989a036.
24. Smirnova A.I., Giricheva N.I., Soldatova K.M., Usoltseva N.V. DFT calculations for design of solid cascade type solar cells based on mix-substituted phthalocyanine derivatives. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16** (4), 42–51. DOI: 10.18083/LCAppl.2016.4.42.

Поступила в редакцию 29.10.2019 г.
Received 29 October 2019