

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ (ЧЕРНОГОЛОВКА)

544.182.2 : 544.182.3

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ
СВОЙСТВ КРАСИТЕЛЯ VODIPY С РАЗНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

© 2020 г. А. В. Невидимов^{a,b,*}

^a Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, Черноголовка, Россия

^b Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный, Россия

*e-mail: nevidimovsasha@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.07.2019 г.

После доработки 18.07.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

В данной работе методом TD-DFT изучали влияние сильных электронодонорных заместителей (3- и 4-аминофенильных групп) в положениях 3 и 5 красителя 4,4-дифтор-4-бора-3а,4а-диаза-*s*-индацена (VODIPY) на его спектральные свойства. Показано, что наличие аминогрупп в положении 4 фенильного кольца существенно больше, чем в положении 3 изменяет энергетические уровни вблизи высшей заполненной молекулярной орбитали, уменьшая зазор между ней и низшей свободной молекулярной орбиталью.

Ключевые слова: квантовая химия, краситель, VODIPY, люминесценция, молекулярные орбитали

DOI: 10.31857/S0044453720050179

Молекулярные люминофоры (красители) представляют собой перспективные объекты как для фундаментальных исследований, так и для многочисленных практических применений [1–4]. Наиболее ценное преимущество молекулярных люминофоров состоит в том, что благодаря высоким коэффициентам поглощения света и большим квантовым выходам люминесценции они обладают чрезвычайно малыми пределами обнаружения в растворах. Здесь речь идет о предельных концентрациях, которые можно обнаружить методами оптической спектроскопии, порядка 10^{-10} М и ниже. Однако сама по себе возможность обнаруживать присутствие сверхмалых количеств молекул красителя в растворах была бы не так интересна с практической стороны, если бы оптические свойства красителей не менялись под воздействием различных соединений, которые уже представляют значительно больший интерес для обнаружения. Это могут быть и токсичные вещества, и ядовитые, наркотические, взрывчатые. В присутствии таких веществ спектральные свойства люминофора могут изменяться, что в сочетании с их высокими оптическими показателями делает возможным обнаруживать интересующие опасные вещества также в сверхмалых дозах. При этом важной задачей перед современной химической наукой стоит задача в подборе таких красителей, которые бы могли селективно менять свои свойства в присутствии определенных опасных веществ.

Данная работа посвящена изучению спектральных свойств аминопроизводных органического красителя VODIPY (рис. 1), про который известно, что его спектральные свойства чувствительны к присутствию различных полярных молекул [1]. Авторы [1] помещали производное рассматриваемого красителя с одной аминогруппой (соединения 2 и 3 на рис. 1) в полярную апротонную среду (1,4-диоксан, диметилсульфоксид и другие), и его люминесцентные свойства резко ухудшались. Протонирование (подкисление) полярного раствора приводило к восстановлению оптических свойств красителя. При этом краситель, не содержащий аминогрупп (соединение 1), не испытывал изменений при смене среды. Приведенные в работе [1] тяжеловесные квантово-химические расчеты методом RI-CC2 соединений 1–3 продемонстрировали принципиальную возможность изучения спектральных характеристик такого класса молекул квантово-химическими методами, а также показали, что величина энергетического зазора между высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО) молекулярными орбиталями практически не зависит от наличия аминогруппы и ее расположения и составляет 6.5–7 эВ. Также в той работе было показано, что структура самих НСМО и ВЗМО не зависит от присутствия аминогрупп, а более низкой по энергии ВЗМО–1 зависит весьма существенно. В данной работе проведены квантово-химические расчеты, пусть и более скромные по вы-

Таблица 1. Атомные заряды (по Малликену) для соединений **1–3** в основном и возбужденном (*) состояниях. Жирным цветом выделены атомы, заряды которых наиболее сильно изменяются при внедрении аминогруппы. Нумерацию атомов С см. на рис. 1, атомы N1 связан с C1, атом N2 – с C9, N3 – в аминогруппе

Атом	1	2	3	1*	2*	3*
B	+0.65	+0.67	+0.67	+0.64	+0.67	+0.67
N1	-0.47	-0.48	-0.48	-0.50	-0.50	-0.51
N2	-0.49	-0.49	-0.48	-0.53	-0.52	-0.52
C1	+0.26	+0.23	+0.23	+0.22	+0.23	+0.23
C2		-0.15		-0.08	-0.11	-0.17
C3	-0.05	-0.07	-0.06	-0.13	-0.14	-0.16
C4	+0.24	+0.23	+0.23	+0.36	+0.31	+0.21
C5	-0.34	-0.33	-0.33	-0.56	-0.54	-0.55
C6	+0.23	+0.23	+0.22	+0.34	+0.29	+0.21
C7		-0.07		-0.16	-0.17	-0.18
C8		-0.15		-0.09	-0.12	-0.17
C9	+0.25	+0.24	+0.24	+0.20	+0.14	+0.11
C10	-0.08	-0.08	-0.09	-0.04	+0.03	-0.08
C11	-0.02	-0.02	-0.01	-0.01	-0.02	+0.11
C12	-0.10	-0.09	+0.09	-0.10	-0.05	+0.21
C13	-0.07	+0.15	-0.05	-0.03	+0.20	+0.05
C14	-0.10	-0.08	-0.10	-0.09	-0.03	-0.07
C15	-0.04	-0.05	-0.05	-0.03	-0.05	+0.16
N3		-0.47	-0.48		-0.37	-0.17

числительной сложности, но нацеленные на более детальное изучение спектральных свойств молекул из работы [1], а также двух дополнительных производных, содержащих по две аминогруппы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения квантово-химических расчетов была использована свободно распространяе-

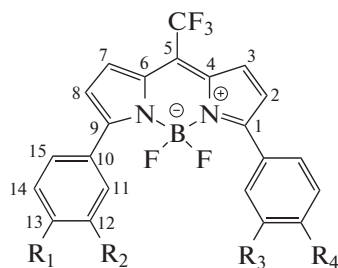


Рис. 1. Структурные формулы пяти соединений BODIPY: **1** – все R=H, **2** – R₁=NH₂, **3** – R₂=NH₂, **4** – R₁=R₄=NH₂, **5** – R₂=R₃=NH₂. Не указанные R отвечают атомам Н. Нумерация атомов С, используемая в табл. 1.

мая программа FireFly 8.2 [5], частично основанная на GAMESS US [6]. Расчеты проводили с привлечением оборудования центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова [7]. Сначала проводили оптимизацию геометрии молекулы **1** в небольшом базисе STO-3G в рамках ограниченного метода Хартри–Фока, поскольку стартовая молекула обладала структурой, далекой от равновесной. После этого базис был изменен на 6-31G**, и проведена дальнейшая оптимизация геометрии молекулы **1** в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с функционалом B3LYP5. Затем к молекуле **1** были добавлены аминогруппы в нужных местах для получения молекул **2–5** и проведена их оптимизация в том же базисе. После этого для **1–5** рассчитали матрицу вторых производных, чтобы удостовериться, что найденная точка экстремума отвечает локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии. После подтверждения истинности минимума для всех соединений были выполнены расчеты энергии возбужденного состояния в рамках теории TD-DFT с функционалом B3LYP5. Визуализацию и анализ найденных структур и молекулярных орбиталей выполняли с помощью свободно распространяемой программы VMD [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поиск оптимальной геометрии

Для всех исследуемых молекул были найдены оптимальные геометрии и доказано, что они соответствуют истинным минимумам на поверхности потенциальной энергии путем расчета матрицы вторых производных. Все найденные структуры характеризуются практически плоским ядром молекулы BODIPY. Атомы фтора в группе дифторборана развернуты перпендикулярно основной плоскости ядра BODIPY. Фенильные кольца тоже развернуты по отношению к плоскости ядра, но угол существенно меньший. Поворот фенильных колец происходит из-за стерических затруднений, как это происходит в молекуле бифенила. При этом электростатическое притяжение атома Н бензольного кольца к атому F группы дифторборана делает величину этого угла близкой к 40°. Оптимальное расстояние между указанными атомами Н и F составляет 0.21–0.22 нм, что соответствует длине обычной водородной связи. Поскольку атомы Н бензольного кольца не способны к формированию водородных связей, здесь речь идет об обычном электростатическом притяжении двух противоположно заряженных атомов. Также небольшой вклад вносит стремление системы к π-π-сопряжению 4-аминофенильной группы в молекулах **2** и **4** с общей плоскостью яд-

Таблица 3. Энергии электронного возбуждения (E_v), силы осцилляторов (f) и вклады МО в возбужденные состояния молекул **1–5**. В скобках показаны значения из [1]

№	Переход	E_v , эВ	f	МО	%
1	$S_1 \rightarrow S_0$	2.48 (2.54)	0.634 (0.590)	$V3 \rightarrow HC$	100 (92.1)
	$S_2 \rightarrow S_0$	3.22 (3.53)	0.014 (0.054)	$V3-2 \rightarrow HC$	58.0
				$V3-1 \rightarrow HC$	30.7
				$V3-3 \rightarrow HC$	56.2
	$S_3 \rightarrow S_0$	3.24 (3.72)	0.012 (0.005)	$V3-2 \rightarrow HC$	30.8
				$V3-1 \rightarrow HC$	11.9 (11.4)
2	$S_1 \rightarrow S_0$	2.23 (2.36)	0.613 (0.620)	$V3 \rightarrow HC$	100 (93.2)
	$S_2 \rightarrow S_0$	2.95 (3.25)	0.189 (0.163)	$V3-1 \rightarrow HC$	93.1 (74.5)
	$S_3 \rightarrow S_0$	3.31 (3.57)	0.002 (0.062)	$V3-2 \rightarrow HC$	91.8
3	$S_1 \rightarrow S_0$	2.00 (2.50)	0.055 (0.56)	$V3 \rightarrow HC$	64.5 (91.9)
				$V3-1 \rightarrow HC$	35.3
	$S_2 \rightarrow S_0$	2.44 (2.83)	0.540 (0.025)	$V3-1 \rightarrow HC$	63.5 (94.1)
				$V3 \rightarrow HC$	35.7
	$S_3 \rightarrow S_0$	3.24 (3.53)	0.021 (0.054)	$V3-3 \rightarrow HC$	75.0
				$V3-2 \rightarrow HC$	23.5
4	$S_1 \rightarrow S_0$	2.10	0.590	$V3 \rightarrow HC$	100
	$S_2 \rightarrow S_0$	2.70	0.239	$V3-1 \rightarrow HC$	97.1
	$S_3 \rightarrow S_0$	3.20	0.033	$V3-2 \rightarrow HC$	73.7
$V3-5 \rightarrow HC$				23.7	
5	$S_1 \rightarrow S_0$	2.00	0.091	$V3 \rightarrow HC$	68.5
				$V3-2 \rightarrow HC$	27.3
	$S_2 \rightarrow S_0$	2.05	0.019	$V3-1 \rightarrow HC$	94.7
				$V3-2 \rightarrow HC$	68.8
$S_3 \rightarrow S_0$	2.46	0.481	$V3 \rightarrow HC$	29.7	

ра BODIPY, в результате чего величина разворота этих колец уменьшается до 30–33°.

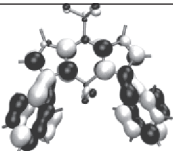
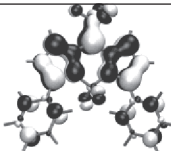
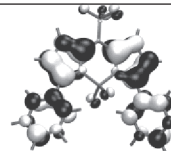
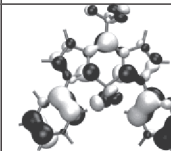
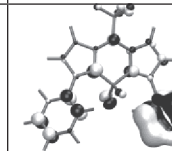
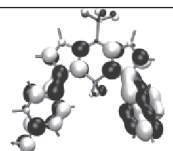
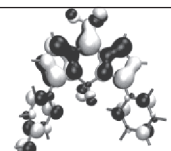
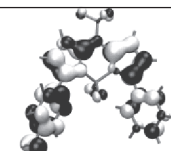
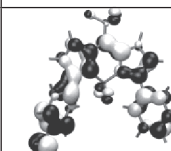
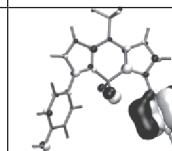
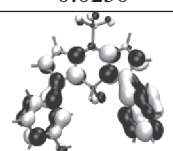
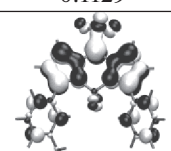
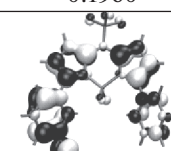
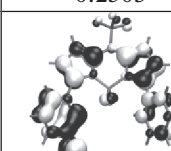
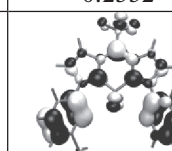
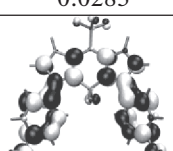
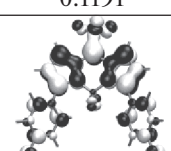
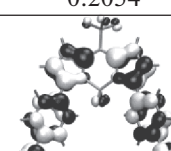
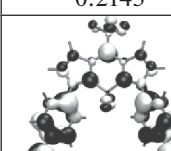
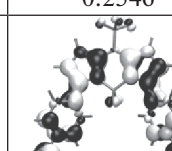
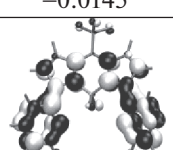
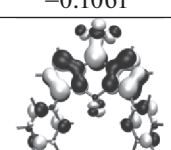
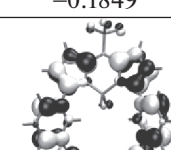
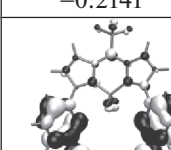
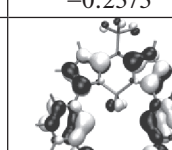
Расчет возбужденного состояния

Было также исследовано влияние аминогрупп на распределение электронной плотности в молекуле BODIPY. Для этого рассматривали заряды на атомах, вычисленные по методу Малликена для всех соединений в основном и возбужденном состояниях. В табл. 1 представлены заряды некоторых атомов C, отмеченных цифрами на рис. 1, и атомов N для соединений **1–3**. Из табл. 1 видно, что в основном состоянии точечные заряды указанных атомов приблизительно одинаковы – максимальное различие достигает всего 0.03 величины элементарного электрического заряда. Формальное исключение составляют атомы C в бензольном кольце, непосредственно связанные с NH_2 -группой. Однако уже соседние атомы C имеют практически одинаковые заряды. Это свидетельствует о том, что в основном состоянии аминогруппа оказывает небольшое влияние на распределение электронной плотности в молекуле BODIPY. При переходе в возбужденное состо-

яние картина кардинально меняется. Наличие аминогруппы способно изменить величину заряда атома C, к которому она прикреплена, на 0.31, а также других атомов C в самом бензольном кольце и даже в ядре BODIPY вплоть до 0.15 элементарного заряда. При этом стоит обратить внимание, что при переходе в возбужденное состояние происходит резкое увеличение заряда азота аминогруппы, а также, что в целом заряды атомов бензольного кольца, содержащего аминогруппу, становятся больше, а заряды атомов ядра BODIPY становятся меньше. Таким образом, аминогруппа существенно влияет на перераспределение зарядов в молекуле красителя, сдвигая электронную плотность от бензольного кольца к ядру.

Рассмотрим теперь, как изменяются при этом молекулярные орбитали (табл. 2). Анализ молекулярных орбиталей показывает то же самое, что и анализ точечных зарядов: при электронном возбуждении происходит перенос электронной плотности с бензольного кольца, к которому присоединена аминогруппа, на ядро BODIPY. Величина энергетического зазора между ВЗМО и НС-МО уменьшается при введении аминогруппы,

Таблица 2. Молекулярные орбитали соединений 1–5 (параметр орбиталей равен 0.2 а.е.) и их энергии (а.е.)

№	НСМО+1	НСМО	ВЗМО	ВЗМО-1	ВЗМО-2
1					
	-0.0322	-0.1215	-0.2128	-0.2572	-0.2595
2					
	-0.0230	-0.1129	-0.1960	-0.2305	-0.2532
3					
	-0.0283	-0.1191	-0.2054	-0.2143	-0.2546
4					
	-0.0145	-0.1061	-0.1849	-0.2141	-0.2373
5					
	-0.0240	-0.1163	-0.2013	-0.2082	-0.2141

причем для аминогруппы в *para*-положении эффект больше. Также характерной особенностью является близкое расположение орбиталей ВЗМО, ВЗМО–1 для *meta*-изомера с одной NH₂-группой и дополнительно ВЗМО–2 – с двумя группами. Для *para*-изомера эти орбитали также отстоят на одинаковые, но заметно большие расстояния. Также интересным является большая величина энергетического зазора между НСМО и НСМО+1, сравнимая с расстоянием между ВЗМО и НСМО.

Отмеченные особенности приводят к тому, что при поглощении света заселение НСМО+1 практически не происходит. Анализ первых 20 возбужденных состояний подтверждает это. Переход ВЗМО → НСМО+1 наблюдается только при возбужденном состоянии 8 с энергией около 4.5 эВ независимо от наличия аминогрупп.

Таблица 3 показывает количественные характеристики переходов на НСМО с первых нескольких занятых орбиталей. Видно, что для *me-*

ta-изомеров уже первое возбужденное состояние содержит смесь переходов с ВЗМО (вклад 65–70%) и ВЗМО–1 или ВЗМО–2 (вклад 30–35%) на НСМО. Для *para*-изомеров и молекулы без NH₂-группы первое возбужденное состояние на 100% состоит из перехода ВЗМО → НСМО.

Величины энергетических переходов, показанные в табл. 3 и на рис. 2, отличаются в меньшую сторону от значений, полученных в работе [1], однако качественно согласуются с ними. Как и в [1], добавление аминогрупп приводит к уменьшению энергии, требуемой для возбуждения. Существенное отличие результатов с использованием метода расчета TD–DFT и применяемом в работе [1] методе RI–CC2 наблюдается для вклада молекулярных орбиталей *meta*-изомера в возбужденное состояние. Для *para*-изомера и молекулы без NH₂-группы данные, полученные разными методами, согласуются лучше. Это указывает на границы применимости относительно простого TD–DFT–

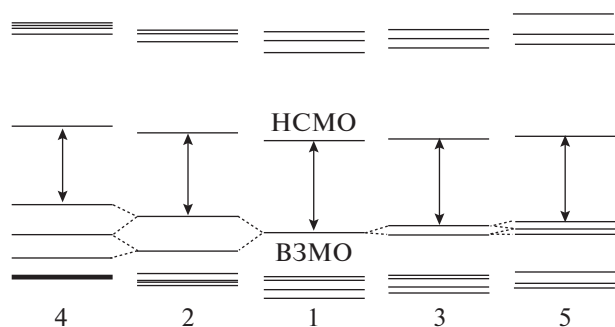


Рис. 2. Энергетическая схема молекулярных орбиталей соединений 1–5.

метода по сравнению с используемым в работе [1] методом RI–CC2.

Появление новых орбиталей, близких по энергии к ВЗМО, при введении аминогруппы в *мета*- или *пара*-положения фенильного кольца и существенное изменение энергетических характеристик переходов в возбужденное состояние свидетельствует о сильном влиянии аминогруппы на электронные свойства молекул. Исходя из анализа зарядов можно предположить, что главным фактором при этом выступает неподеленная пара электронов атома N, которая взаимодействует с π -системой молекулы BODIPY. Это может отражаться в усиленном влиянии различных веществ, которые способны взаимодействовать с неподеленной парой электронов аминогруппы, таких как протон, и может приводить к значительным сдвигам в энергетических уровнях молекулы BODIPY. Причем эффект для *пара*-изомеров должен значительно превосходить таковой для *мета*-изомеров. Дополнительное исследование электронных свойств молекулы BODIPY с протонированной аминогруппой представляется интересным, но не входит в рамки настоящей работы.

Таким образом, в результате проведенной работы продемонстрированы возможности примене-

ния недорогой процедуры квантово-химического расчета методом TD–DFT с небольшим базисом 6–311G** при моделировании спектральных характеристик молекулы BODIPY и аминопроизводных. Такие расчеты позволяют качественно описать перераспределение электронной плотности при введении аминогруппы в молекулу красителя BODIPY в основном и возбужденном состояниях, которые согласуются с экспериментальными результатами и частично с данными более ресурсоемких вычислений методом RI–CC2.

В результате проведенной работы показано, что краситель BODIPY с аминифенильными заместителями способен изменять свои электронные свойства по сравнению с молекулой без аминогрупп. При этом ожидаемый эффект сильнее выражен для аминогруппы в *пара*-положении по отношению к ядру молекулы BODIPY, чем для *мета*-изомера, а если аминогрупп две, то их влияние еще более выражено.

Работа выполнена по теме гос. задания (№ 0089–2019–0003) и при финансовой поддержке Российской Федерации (№ 074–02–2018–286).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrushenko K.B., Petrushenko I.K., Petrova O.V. et al. // Asian J. Org. Chem. 2017. V. 6. P. 852.
2. Tomilin D.N., Petrushenko K.B., Sobenina L.N. et al. // Ibid. 2016. V. 5. P. 1288.
3. Товстун С.А., Иванчихина А.В., Николенко Л.М. и др. // ХВЭ. 2015. Т. 49. № 2. С. 128.
4. Невидимов А.В., Разумов В.Ф. // Коллоидн. журн. 2018. Т. 80. № 5. С. 556.
5. Firefly project: <<http://classic.chem.msu.ru/gran/firefly>>
6. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
7. Воеводин В., Жуматий С., Соболев С. и др. // Открытые сист. 2012. № 7. С. 36.
8. Humprey W., Dalke A., Schulten K. // J. Molec. Graphics. 1996. V. 14. № 1. P. 33.