

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛОЖИТЕЛЬНО СОЛЬВАТОХРОМНЫХ МЕРОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ МАЛОНОНИТРИЛА С ИХ СТРОЕНИЕМ

© 2011 г. Э. Р. Кашапова*, О. К. Базыль*, В. А. Светличный*, А. А. Ищенко**, А. В. Кулинич**

*Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

**Институт органической химии НАН Украины, 02094 Киев, Украина

Поступила в редакцию 06.07.2010 г.

Полуэмпирическим методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (INDO) рассчитаны электронная структура, спектры и эффективность фотофизических процессов дезактивации энергии для трех положительно сольватируемых мероцианиновых красителей, отличающихся длиной полиметиновой цепи. Проведено сравнение результатов расчета их электронной структуры и спектров разными модификациями метода INDO при различной геометрии молекул, выбрана оптимальная геометрия изолированной молекулы. Интерпретированы спектры поглощения красителей, в том числе и коротковолновые полосы, связанные с переходами в высшие возбужденные состояния. Оценена возможность специфической электрофильной сольватации данных соединений в основном и флуоресцентном состояниях и вклад специфических межмолекулярных взаимодействий в полное взаимодействие со средой. Рассмотрена роль *транс-цис*-изомеризации в изолированных молекулах исследованных мероцианинов в дезактивации их электронно-возбужденных состояний.

ВВЕДЕНИЕ

Мероцианины, относящиеся к классу полиметиновых красителей, привлекают внимание исследователей благодаря набору уникальных спектрально-люминесцентных свойств — ярко выраженной сольватируемости, способности существенно изменять дипольный момент при электронном возбуждении и сенсibilизировать физико-химические процессы [1–3]. Важной особенностью мероцианинов, выделяющей их из прочих полиметинов, является одновременное присутствие в молекуле донорной и акцепторной концевых групп и нейтральная форма молекулы в целом. Эти характеристики открывают широкие возможности для использования данных красителей в различных областях, связанных с преобразованием световой энергии [2–7].

Для улучшения функциональных параметров красителей, нашедших практическое применение, и целенаправленного создания структур с заданными свойствами необходимо глубокое понимание связи химического строения отдельной молекулы с ее фотофизическими/фотохимическими свойствами, а также с ее поведением в конденсированных средах. В настоящее время большинство работ, посвященных установлению связи структура — свойство в молекулах мероцианинов, выполнены на основе анализа экспериментальных спектрально-люминесцентных характери-

стик различных рядов мероцианинов в растворителях различной природы [2, 3, 8, 9]. При изучении причин тех или иных изменений свойств вещества важную роль играют методы квантовой химии, позволяющие устанавливать связь электронной структуры и спектров со структурой отдельной молекулы, и происходящих в ней изменений под влиянием межмолекулярных взаимодействий и света. Известные нам квантово-химические расчеты молекул мероцианинов направлены преимущественно на расчет характеристик основного состояния их молекул и электронных переходов из этого состояния, [например, [10, 11]]. Поэтому целью нашей работы явилось теоретическое и экспериментальное исследование зависимости спектрально-люминесцентных свойств трех положительно сольватируемых мероцианинов с разной длиной полиметиновой цепи от их электронной структуры и специфических межмолекулярных взаимодействий с растворителями.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА И МЕТОДЫ РАСЧЕТА

В качестве объектов исследования взяты мероцианины М1–М3, структура которых приведена на рис. 1. В этих молекулах в роли донорного фрагмента (D) выступает гетероостаток 3Н-индо-

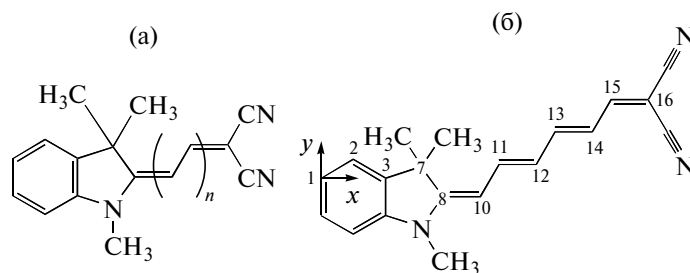


Рис. 1. Структурные формулы исследованных мероцианинов (а), молекулярные оси координат и нумерация атомов, использованные при расчетах МЗ (б). $n = 1$ (М1), 2 (М2), 2 (М3).

лилидена, функцию акцепторного фрагмента (А) выполняет остаток малонитрила. Молекулы М1–М3 хорошо изучены экспериментально [12–16], однако, в большинстве случаев рассматривались лишь длинноволновые полосы поглощения и флуоресценции. В свою очередь, высоковозбужденные энергетические состояния также представляют интерес. В связи с этим нами изучены спектры поглощения молекул в более широком спектральном диапазоне.

Электронные спектры поглощения и флуоресценции соединений М1–М3 (рис. 2) измерялись при комнатной температуре на спектрофлуориметре с функцией спектрофотометра СМ2203 в неполярном циклогексане (ЦГ) и полярном этаноле (ЭТ). Для идентификации электронных переходов в высшие электронные состояния получены поляризационные спектры возбуждения флуоресценции в глицерине при температуре 20°C (рис. 2) стандартным методом [17] на спектрофлуориметре SHIMADZU RF-5301PC с поляризационной приставкой. В дальнейшем для краткости будем называть эти спектры поляризационными. Преимущество поляризационных спектров перед спектрами поглощения состоит в том, что они не зависят от интенсивности полосы поглощения и позволяют находить полосы, связанные с электронными переходами слабой интенсивности.

Расчеты электронной структуры и спектров выполнены с использованием пакета программ [18] на основе полуэмпирического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (INDO) с параметризацией [19]. Метод INDO достаточно прост и экономичен, что позволяет проводить массовые расчеты спектральных характеристик многоатомных молекул с малыми временными затратами. Важным преимуществом данного пакета программ перед существующими вариантами полуэмпирических методов и расчетами *ab initio* является возможность расчета констант скоростей внутримолекулярных фотофизических процессов. Комплекс программ [18] и параметризация [19] для метода INDO используются не часто, поэтому проведено сравнение результатов расчетов мето-

дом INDO с параметризацией [19] (далее по тексту просто INDO) и часто используемого в настоящее время варианта метода INDO–ZINDO/_S [20] на примере молекулы М3, которая наиболее полно исследована экспериментально.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ИХ АНАЛИЗ

Выбор геометрии изолированных молекул

Важной особенностью молекул мероцианинов является зависимость их спектрально-люминесцентных свойств от полярности среды и фазового состояния. Поэтому спектрально-люминесцентные свойства изолированной молекулы могут отличаться от экспериментальных данных, полученных для растворов или кристаллов. Для получения корректных результатов расчета изолированной молекулы особенно важен выбор ее геометрии, которая, очевидно, будет отличаться от таковой в конденсированной среде. Согласно сложившимся представлениям, электронная структура мероцианинов может быть описана с помощью суперпозиции трех предельных идеальных структур – нейтрального полиена, полиметина и биполярного полиена, отличающихся распределением π -электронной плотности и порядков связей в полиметиновой цепи (ПЦ) [21]. В зависимости от донорно-акцепторных свойств концевых групп, длины ПЦ и полярности растворителя электронная структура мероцианина может приближаться к той или иной предельной структуре либо быть промежуточной между ними. Критерием распределения π -электронной плотности в хромофоре мероцианина и отнесения ее к одной из названных выше структур может служить разность длин соседних связей ПЦ (альтернатива по длинам связей). Согласно рентгеноструктурным исследованиям [14], длины соседних связей С–С ПЦ в молекулах М1 и М3 заметно отличаются от длин аналогичных связей в полиенах. Для полиенов, в которых имеет место чередование “чистых” одинарной и двойной связей, усредненная разность длин соседних связей ПЦ равна 0.11 Å [21]. Среднее значение этой разности в кристаллах молекул

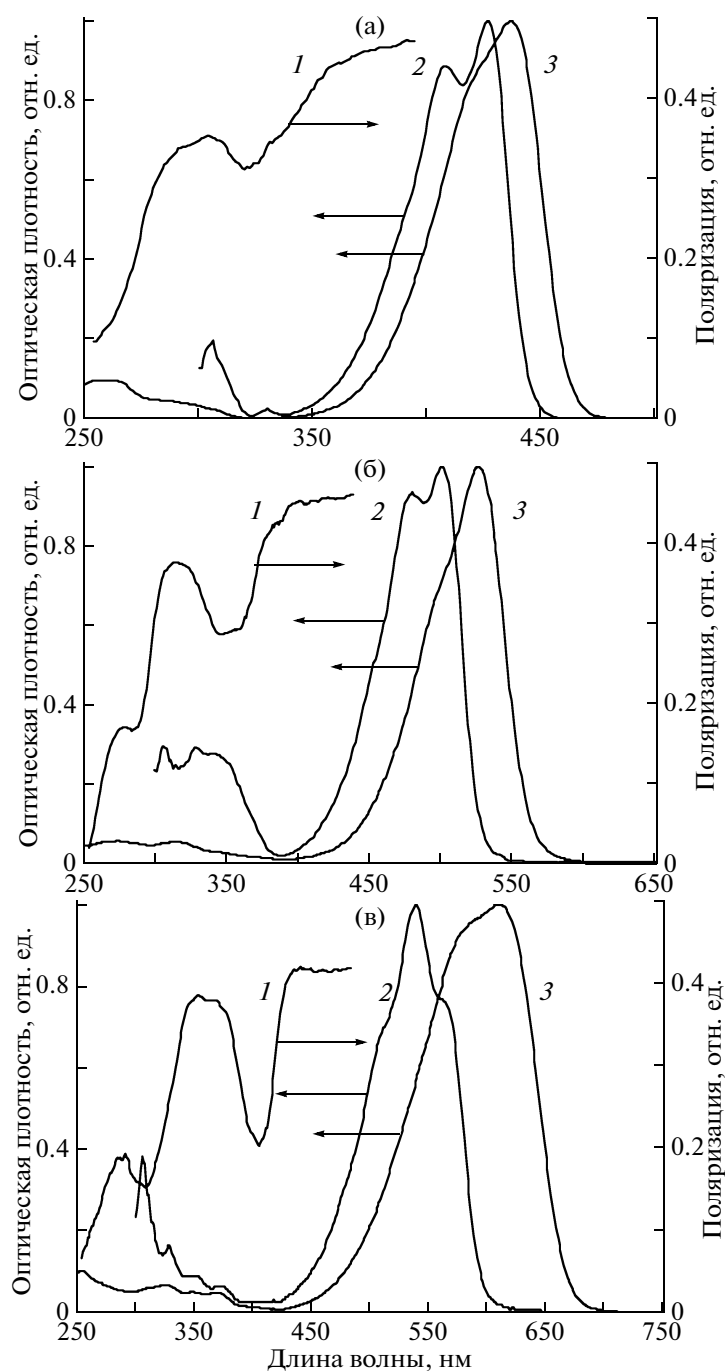


Рис. 2. Спектры поляризационные (1), поглощения (2, 3) мероцианинов М1 (а), М2 (б), М3 (в). Растворители: глицерин (1), циклогексан (2), этанол (3).

М1 и М3 значительно меньше и равно соответственно 0.025 и 0.038 Å [14].

В [21] предпринята попытка наблюдения изменений альтернции длины связи ПЦ при изменении фазового состояния вещества (кристалл — растворитель различной полярности) по изменениям частоты связей С—С ПЦ в спектрах комбинационного рассеяния. Сделан вывод, что в случае простых

мероцианинов (винилогов 3-(диалкиамино)акролеина и 2-(диалкиламино)алилиденмалононитрила) геометрические параметры ПЦ практически не зависят от упаковки молекул в кристалле, однако переход от кристалла к раствору в полярном растворителе и увеличение полярности растворителя приводят к выравниванию длин связей в ПЦ, т.е. к снижению альтернции длин связей. Если

результаты работы [21] интерполировать в сторону снижения полярности растворителя и межмолекулярных взаимодействий (неполярный растворитель — пары — изолированная молекула), следует заключить, что в изолированной молекуле мероцианина альтернация длин C—C-связей ПЦ должна быть выше, чем в полярном растворе или кристалле.

Выводы работы [21] подтверждены для молекулы МЗ исследованиями спектров ЯМР в растворителях различной полярности [15]. В частности, в [15] показано, что величина альтернации порядков (длин) связей в ПЦ снижается с ростом полярности растворителя, а в ряду однотипных молекул увеличивается с ростом числа звеньев ПЦ. Выводы исследований [15, 21] применительно к мероцианинам М1—М3 позволяют предположить, что, во-первых, альтернация длин связей в изолированных молекулах превосходит таковую в кристалле и во-вторых, она последовательно увеличивается в ряду М1 → М2 → М3. Именно поэтому при расчете изолированных молекул ряда М1—М3 нами использована модельная, а не реальная (рентгеноструктурная) геометрия с альтернацией длин связей в ПЦ 0.05 (МЗ), 0.04 (М2) и 0.03 Å (М1). В качестве критерия выбора геометрии молекулы использовано соответствие между рассчитанным и экспериментальным спектрами поглощения.

В рамках указанных выше методов мы рассмотрели три варианта геометрических параметров молекулы МЗ — модельную, геометрию из данных рентгеноструктурного анализа (РСА) и геометрию, оптимизированную методом АМ1. При выборе модельной геометрии использованы усредненные значения длин химических связей и валентных углов согласно [22]. В ПЦ длины двойной и одиночной связей мероцианина МЗ взяты равными 1.40 и 1.45 Å, т.е. выбранная для изолированной молекулы МЗ альтернация длин связей выше, чем в кристалле, но ниже, чем в оптимизированной методом АМ1 структуре (0.062 Å). Отметим, что структурные параметры концевых фрагментов в модельной геометрии практически совпадают с геометрией РСА. Анализ результатов показал, что более близки эксперименту результаты расчета, полученные методом INDO с модельной геометрией, наибольшие отличия имеют место при использовании оптимизированной методом АМ1 геометрии (табл. 1).

Сравнение результатов расчета методами INDO и ZINDO/S

Независимо от модификации полуэмпирического метода они оба завышают энергию электронных переходов в сравнении с экспериментом, хотя различие между результатами расчетов невелико (табл. 1). Анализ орбитальной природы

и локализации электронных переходов не обнаружил принципиальных различий в результатах расчетов методами INDO и ZINDO/S. Сравнение силы осцилляторов электронных переходов с интенсивностью полосы в максимуме показало, что сила осциллятора слабо разрешенных и запрещенных электронных переходов, рассчитанная методом INDO, ниже в сравнении с результатами ZINDO/S.

Известно, что значение дипольного момента молекулы связано с распределением электронной плотности в ней и может быть использовано для оценки последней. Рассчитанные методами INDO и ZINDO/S значения дипольных моментов в основном (S_0) состоянии молекул М1—М3 близки друг другу независимо от выбора модельной геометрии (табл. 1). При возбуждении во франк-кондоновское состояние (S_1^{FC}) они заметно увеличиваются, что согласуется с положительной сольватохромией этих красителей [1, 8]. В работе [16] сделана оценка дипольного момента МЗ в основном и S_1^{FC} состояниях. Дипольный момент в основном состоянии рассчитан методом АМ1, а в возбужденном определен экспериментально по методу Липперта—Матага, основанному на измерениях сдвигов полос спектра поглощения в зависимости от функции полярности растворителя. Полученные в [16] значения заметно отличаются от рассчитанных в данной работе, однако также отображают рост дипольного момента МЗ при возбуждении. По-видимому, это связано с тем, что значения дипольных моментов, приведенные в [16], соответствуют преимущественно сольватированной, а не изолированной молекуле, поскольку метод Липперта—Матага учитывает межмолекулярное взаимодействие (ММВ с растворителем).

Обобщая сказанное выше, можно заключить, что различия в выбранных методах расчета и их параметризации не вносят принципиальных различий в результаты расчетов и дают однотипное описание спектра поглощения МЗ в неполярном растворителе и распределения электронной плотности в основном и флуоресцентном состояниях.

Интерпретация спектров поглощения

Спектры поглощения М1—МЗ в инертном растворителе можно разделить на две области, сильно различающиеся по интенсивности — структурированная (особенно сильно в неполярном гексане) высокоинтенсивная ($\epsilon_{\max} \sim 10^5$ моль л⁻¹ см⁻¹) длинноволновая полоса поглощения и намного менее интенсивные коротковолновые полосы (рис. 2, табл. 2). По мере удлинения ПЦ оба типа полос сдвигаются bathochromно и их интенсивность несколько возрастает. Согласно выполненным нами расчетам длинноволновую полосу по-

Таблица 1. Спектры поглощения, рассчитанные методами INDO и ZINDO/S для трех вариантов геометрии молекулы M3 (f – сила осциллятора, P – поляризация перехода, μ – дипольный момент)

S_i	Расчет												Эксперимент					
	INDO						ZINDO/S						спектр поглощения		поляризацион- ный спектр			
	модельная $\mu_{S0} = 13.08$ Д $\mu_{SI} = 19.98$ Д		PCA $\mu_{S0} = 12.41$ Д $\mu_{SI} = 19.01$ Д		AM1 $\mu_{S0} = 11.31$ Д $\mu_{SI} = 18.97$ Д		модельная $\mu_{S0} = 12.23$ Д $\mu_{SI} = 21.97$ Д		PCA $\mu_{S0} = 12.23$ Д $\mu_{SI} = 21.40$ Д		AM1 $\mu_{S0} = 10.94$ Д $\mu_{SI} = 21.94$ Д							
	$E_{ij},$ см $^{-1}$	f	P	$E_{ij},$ см $^{-1}$	f	P	$E_{ij},$ см $^{-1}$	f	P	$E_{ij},$ см $^{-1}$	f	P	$E_{ij},$ см $^{-1}$	ε		P		
S_1	22090	1.959	X, Y	22230	1.933	X, Y	23990	1.912	X, Y	22440	1.944	22525	2.029	24280	1.821	8.6 $\times 10^4$	—	X
S_2	32090	10 $^{-4}$	Z	32190	2 $\times 10^{-5}$	Z	32258	2 $\times 10^{-4}$	Z	33381	0.019	33747	0.005	34124	0.017	25000	24700	У или Z
S_3	32785	0.027	X, Y	32910	0.010	Y	33748	0.018	Y	34650	0.007	34719	0.010	35120	0.006	31700	28000	X
S_4	34090	0.001	Z	34584	0.017	X	34611	0.026	Y	35916	0.392	36123	0.376	37840	0.451		32600	У или Z
S_5	34480	0.010	Y	34680	0.001	Z	35621	0.001	Z	38275	2 $\times 10^{-4}$	38343	2 $\times 10^{-4}$	38580	4 $\times 10^{-4}$			
S_6	35480	0.011	Z	35440	0.012	Z	36995	0.009	Z	38756	0.079	38946	0.073	39410	0.098			
S_7	37600	0.146	X, Y	37700	0.318	X, Y	38603	0.128	Y, X	40370	0.008	40879	0.020	41675	0.015	37500	35000	X
S_9	38180	0.239	X, Y	38705	0.029	X, Y	39886	0.323	X									
S_{11}	39920	0.020	Z	39600	0.013	Z	40110	0.013	Z								~40000	У или Z

Таблица 2. Рассчитанные и экспериментальные спектры поглощения мероцианинов М1–М3

Эксперимент					Расчет			
спектры поглощения			поляризационный спектр (глицерин)		модельная геометрия			
ЦГ	ЭТ [23]							
$E, \text{см}^{-1}$	$E, \text{см}^{-1}$	$\varepsilon_{\text{max}} \times 10^{-4}, \text{л/моль см}$	$E, \text{см}^{-1}$	P	S_i	$E, \text{см}^{-1}$	f	P
М1								
23600 32500	23000	7.37	—	X	$S_1(\pi\pi^*)$	26000	1.114	$\underline{X}, Y$
			31000	Y (или Z)	$S_2(\pi\sigma^*)$	32610	10^{-4}	Z
			33300 ~39500	X Y (или Z)	$S_3(\pi\sigma^*)$	34300	0.002	Z
					$S_4(\pi\pi^*)$	34392	0.002	X
					$S_6(\pi\pi^*)$	37549	0.082	Y
					$S_7(\pi\sigma^*)$	38546	0.008	Z
					$S_8(\pi\pi^*)$	40915	0.032	$X, \underline{Y}$
					$S_{10}(\pi\pi^*)$	42893	0.283	X
М2								
20100 28700 32500 38500	19100	8.88	—	X	$S_1(\pi\pi^*)$	23505	1.573	$\underline{X}, Y$
28400			Y (или Z)	$S_2(\pi\sigma^*)$	32260	0.001	Z	
32000			X	$S_3(\pi\pi^*)$	33870	0.008	X	
35500			Y (или Z)	$S_4(\pi\sigma^*)$	34070	0.005	Z	
~40000			Y (или Z)	$S_8(\pi\pi^*)$	38960	0.081	Y	
				$S_9(\pi\sigma^*)$	39230	0.015	Z	
				$S_{10}(\pi\pi^*)$	40680	0.236	X	
				М3				
18700 25000 31700 39500	16400	8.6	—	X	$S_1(\pi\pi^*)$	22090	1.959	$\underline{X}, Y$
24700			Y (или Z)	$S_2(\pi\sigma^*)$	32090	10^{-4}	Z	
28000			X	$S_3(\pi\pi^*)$	32785	0.027	X, Y	
32600			Y (или Z)	$S_4(\pi\sigma^*)$	34090	0.001	Z	
35000			X	$S_7(\pi\pi^*)$	37600	0.146	$\underline{X}, Y$	
				$S_9(\pi\pi^*)$	38180	0.239	$\underline{X}, Y$	
				$S_{11}(\pi\sigma^*)$	39920	0.020	Z	
~40000			Y (или Z)					

глошения определяет один электронный переход типа $\pi\pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_1$), а структура полосы является вибронной. Электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$ ($\pi\pi^*$) локализован на ПЦ и поляризован практически вдоль длинной оси молекулы (ось X , рис. 1).

В коротковолновой области спектра поглощения М1 выделяют два максимума, в спектре М2 и М3 в этой области спектра — три. Максимум на $\sim 25000\text{--}30000 \text{ см}^{-1}$, наиболее отчетливо проявляющийся в поляризационных спектрах М1–М3 (рис. 2), связан с переходом $S_0 \rightarrow S_2$ ($\pi\sigma^*$), σ^* -орбиталь которого локализована в основном на связях $C_3\text{--}C_7\text{--}C_8$ донорного концевой фрагмента. В спектрах поглощения из-за малой интенсивности выявить этот переход достаточно сложно. Макси-

мум поглощения в области $\sim 32000 \text{ см}^{-1}$ определяют электронные переходы $S_0 \rightarrow S_3(\pi\pi^*)$ и $S_0 \rightarrow S_4(\pi\sigma^*)$, при этом интенсивность полосы поглощения формирует переход $S_0 \rightarrow S_3$, который локализован на ПЦ с небольшим вкладом однократно возбужденной конфигурации с участием молекулярных орбиталей донорного концевой фрагмента. Максимум поглощения на $\sim 39000\text{--}40000 \text{ см}^{-1}$, проявляющийся как в спектре поглощения, так и в поляризационных спектрах (рис. 2), обусловлен переходами из основного в электронно-возбужденные состояния $S_7\text{--}S_{11}$ (табл. 2). Электронные переходы в состояния $S_7\text{--}S_9$ локализованы на ПЦ, а за переходы в состояния S_{10} и S_{11} отвечают цианогруппы.

Таблица 3. Заселенности связей С—С ПЦ молекул М1—М3 в основном и франк-кондоновском состояниях

Соединение	Состояние	Связь С—С ПЦ						
		8—10	10—11	11—12	12—13	13—14	14—15	15—16
М1	S_0	0.958	0.834	1.037				
	S_1	0.866	0.887	0.884				
М2	S_0	0.978	0.829	0.983	0.823	1.044		
	S_1	0.910	0.875	0.883	0.882	0.931		
М3	S_0	0.987	0.819	0.999	0.820	0.994	0.813	1.046
	S_1	0.928	0.862	0.920	0.870	0.911	0.864	0.953

*Фотофизические процессы
и флуоресценция изолированных молекул*

Квантовый выход флуоресценции красителей М1—М3 в малополярных растворителях крайне низок (0.04—0.1%) [13], однако повышается с ростом полярности растворителя и удлинением ПЦ. Одной из причин низкого квантового выхода флуоресценции может быть *транс-цис*-фотоизомеризация вокруг связей ПЦ, характерная для соединений данного типа. Ее возможность подтверждается расчетами заселенности связей С—С (приведены в табл. 3).

Выполнен расчет фотофизических процессов дезактивации состояния $S_1(\pi\pi^*)$ в ряду М1—М3 в случае изолированных и фотостабильных молекул (рис. 3). В частности из его результатов следует: а) эффективность радиационного распада состояния $S_1(\pi\pi^*)$ мало зависит от длины ПЦ, так как несмотря на понижение энергии флуоресцентного состояния, с ростом длины ПЦ сила осциллятора перехода $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ существенно увеличивается (табл. 2). б) эффективность процесса внутренней конверсии $S_1 \rightsquigarrow S_0$ возрастает почти на два порядка в ряду М1—М2—М3, однако остается ниже эффективности радиационного распада. в) интеркомбинационная конверсия в канале $S_1 \rightsquigarrow T_1$ слаба по причине малости матричного элемента спин-орбитального взаимодействия между состояниями (0.05—0.06 см⁻¹) и большого энергетического интервала между ними.

В молекуле М1 выше состояния $S_1(\pi\pi^*)$ ($\Delta E(S_1S_2) = 1670$ см⁻¹) находится состояние $T_2(\pi\sigma^*)$ (рис. 3), спин-орбитальная связь с которым заметно выше ($\langle S_1(\pi\pi) | H_{SO} | T_2(\pi\sigma) \rangle = 1.3$ см⁻¹) и которое может принимать участие в процессах дезактивации поглощенной молекулой энергии при заселении более высоких колебательных уровней состояния $S_1(\pi\pi^*)$. Но даже в этом случае рассчитанный квантовый выход флуоресценции (7.7%) значительно превышает экспериментальное значение [13]. По мере удлинения ПЦ из-за понижения энергии состояния $S_1(\pi\pi^*)$ и повышения энергии состояния $T_2(\pi\sigma^*)$ оно перестает

влиять на процессы дезактивации поглощенной энергии в молекулах М2 и М3 (рис. 3). Так как при удлинении ПЦ энергия состояний типа $\pi\pi^*$ понижается сильнее, чем для состояний типа $\pi\sigma^*$, в молекулах М2 и М3 в процессах дезактивации поглощенной энергии будут принимать участие состояния только типа $\pi\pi^*$, матричный элемент спин-орбитального взаимодействия между которыми для М1—М3 не превышает 0.1 см⁻¹. Так, в М2 эффективность синглет-триплетной конверсии в канале $S_1(\pi\pi^*) \rightsquigarrow T_2(\pi\pi^*)$ наибольшая в исследуемом ряду и конкурирует с радиационным распадом, но и в этом случае квантовый выход высок (рис. 3). В М3 основным каналом дезактивации должен быть радиационный распад, обеспечивающий высокий квантовый выход флуоресценции, поскольку

$$k_r = 6 \times 10^8 \text{ с}^{-1} > k_{ic} = 2 \times 10^7 \text{ с}^{-1} > k_{ST} = 3 \times 10^7 \text{ с}^{-1}.$$

Таким образом, согласно проведенным расчетам методом INDO, в изолированных и фотостабильных молекулах М2 и М3 внутримолекулярные безызлучательные процессы не являются причиной низких квантовых выходов флуоресценции. В молекуле М1 причиной этого может быть близость состояния $T_2(\pi\sigma^*)$.

Для выяснения влияния процесса фотоизомеризации на энергию состояния $S_1(\pi\pi^*)$, константы скорости фотофизических процессов и квантовый выход флуоресценции проведено моделирование процесса *транс-цис*-фотоизомеризации на примере молекулы М3. Рассчитаны энергия возбужденных состояний и константы скорости излучательного и безызлучательных процессов дезактивации состояния S_1 транс-формы молекулы М3 на каждом шаге изменения угла поворота фрагмента, содержащего цианогруппы, вокруг связи С₁₃—С₁₄ ПЦ (рис. 1) до перехода в *транс-транс-цис*-конфигурацию. Выбор связи С₁₃—С₁₄ ПЦ обусловлен ее наименьшей заселенностью во флуоресцентном состоянии по сравнению с другими связями ПЦ (табл. 3). Расчет заселенностей связей ПЦ в молекулах М1—М3 по Малликену [24] показал, что в основном состоянии по мере

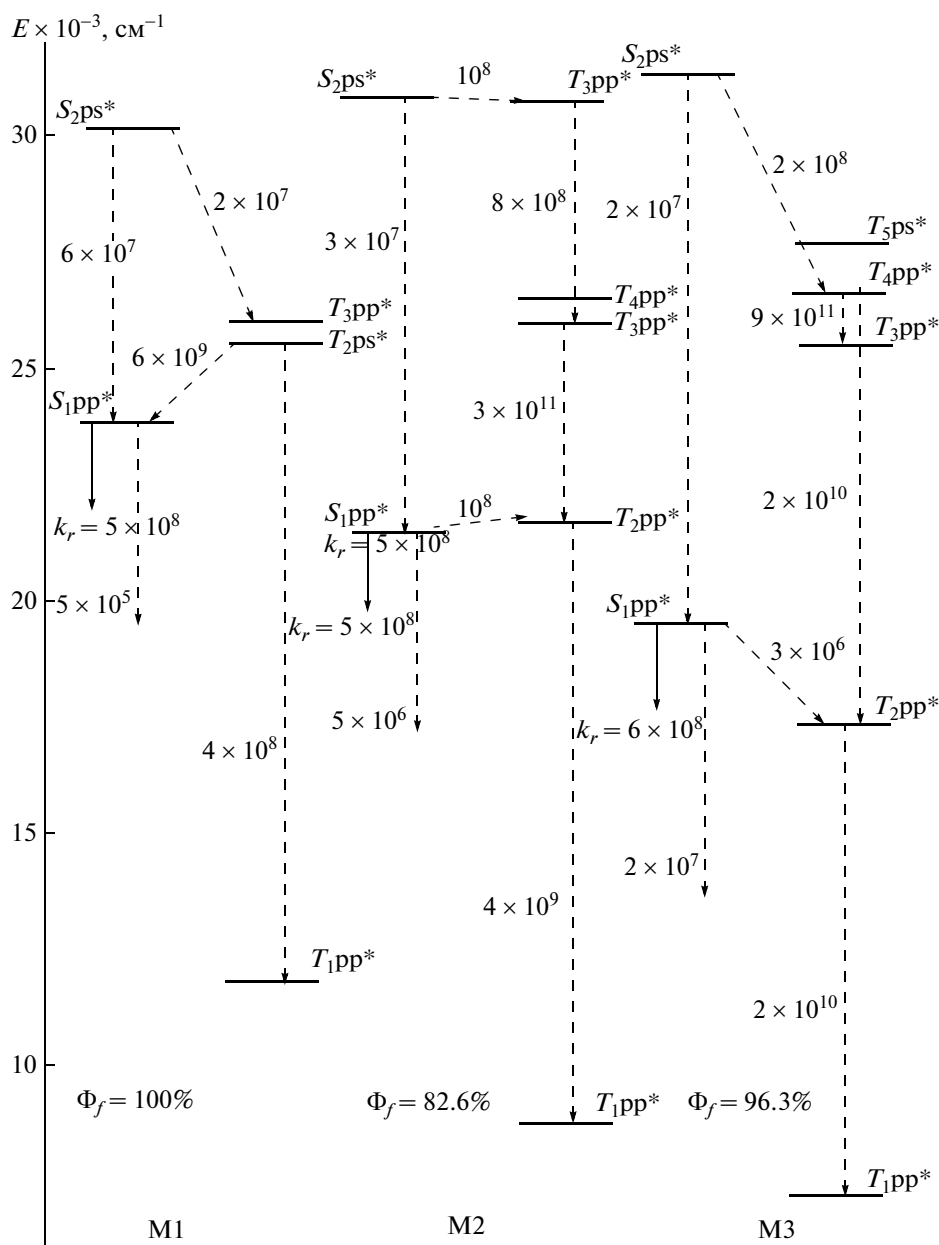


Рис. 3. Энергетическая схема электронно-возбужденных состояний *all*-транс-конформаций мероцианинов М1, М2 и М3. Цифры у стрелок — константы скоростей фотофизических процессов.

роста ПЦ происходит увеличение альтернации заселенности связей за счет роста заселенности полуторной связи и снижения заселенности одиночной связи. При электронном возбуждении во франк-кондоновское состояние S_1^{FC} чередование одиночных и двойных связей сохраняется, полуторная и одиночная связи ПЦ меняются местами, но разность между заселенностями соседних связей уменьшается (табл. 3). Вывод о выравнивании связей ПЦ при электронном возбуждении совпадает с данными работы [13].

Зависимость энергии флуоресцентного состояния от угла φ между плоскостями концевых

фрагментов мероцианина М3 представлена на рис. 4. Расчеты показали, что при увеличении φ от 0° до $\sim 60^\circ$ имеют место понижение энергии перехода $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$, формирующего полосу флуоресценции, и снижение квантового выхода флуоресценции за счет увеличения констант скоростей безызлучательных процессов при снижении в меньшей степени эффективности процесса радиационного распада (табл. 4). Существенное уменьшение квантового выхода флуоресценции происходит в интервале $\varphi = 65^\circ - 105^\circ$. При $\varphi = 90^\circ$, когда фрагмент ПЦ с остатком малонитрила полностью выведен из π -сопряжения с

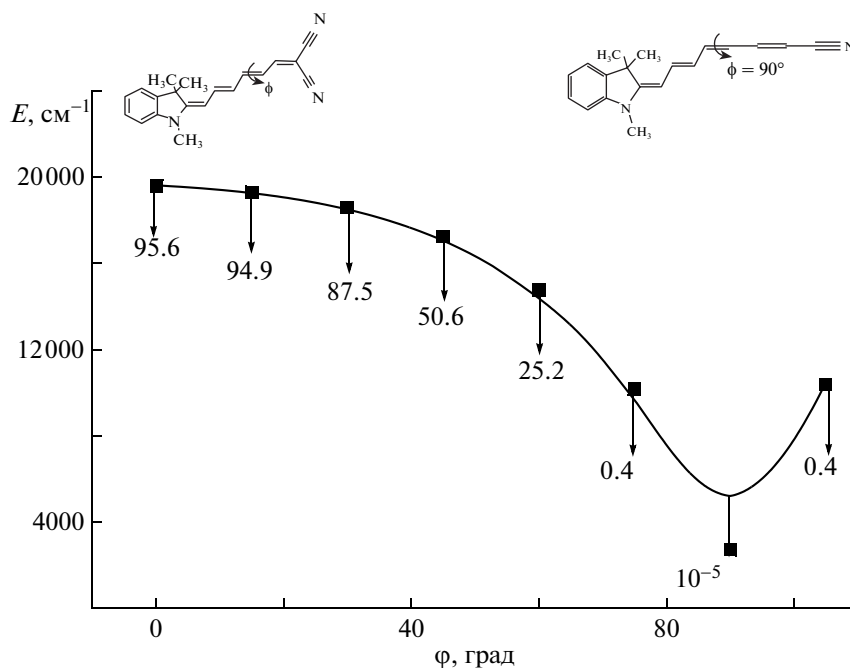


Рис. 4. Зависимость энергии (E) флуоресцентного состояния и квантовых выходов флуоресценции (числа на рисунке) МЗ от угла ϕ между плоскостями концевых фрагментов.

остальной π -системой молекулы, изменяется природа флуоресцентного состояния S_1 . Флуоресцентное состояние этой конформации образовано конфигурацией σ -МО, локализованной на части ПЦ, выведенной из молекулярной плоскости, и π -МО, локализованной на ПЦ, лежащей в молекулярной плоскости. Это приводит к тому, что константа скорости радиационного распада и синглет-триплетной конверсии падают, а эффективность внутренней конверсии возрастает на несколько порядков по сравнению с плоским *all-trans*-изомером (табл. 4). В результате в конформации с $\phi = 90^\circ$ квантовый выход оказывается самым низким (на четыре порядка ниже экспериментального значения в неполярном *n*-гексане [13]). Конформация *цис*-изомеров молекул М1–М3 оказывается стерически напряженной структурой за счет сокращения межатомного расстояния между атомами водорода ПЦ (для М3 это ато-

мы водорода, связанные с атомами углеродами 12 и 15, рис. 1). “Скрученная” конформация ($\phi = 90^\circ$), чаще называемая для всех молекул, является стерически ненапряженной. Однако “скрученные” конформации в безызлучательной дезактивации флуоресцентного состояния мероцианинов М1–М3, по-видимому, не играют доминирующей роли, так как введение их молекул в полимерные матрицы, в которых вращение вокруг связей ПЦ в значительной степени заторможено, позволяет повысить квантовый выход флуоресценции всего лишь до 2, 6, 8, 18% у соединений М1–М3 соответственно [13]. Заметим, что сказанное выше относится к изолированной молекуле и вращению относительно связи, достаточно удаленной от донорного концевой фрагмента. Вращение относительно других связей, ослабляемых при электронном возбуждении, требует отдельного исследования, поскольку трудно предсказать заранее

Таблица 4. Зависимость констант скоростей фотофизических процессов, энергии состояния S_1 , квантового выхода флуоресценции от угла поворота вокруг ПЦ для молекулы МЗ

	0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
E_{S_1} , см ⁻¹	19591	19349	18585	17214	14739	10198	2677
k_r , с ⁻¹	5.6×10^8	5.4×10^8	4.8×10^8	3.7×10^8	2.0×10^8	4.2×10^7	5.4×10^2
$k_{S_0S_1}$, с ⁻¹	2.3×10^7	2.6×10^7	4.3×10^7	1.1×10^8	6.1×10^8	1.1×10^{10}	9.3×10^9
k_{ST} , с ⁻¹	2.6×10^6	2.8×10^6	2.5×10^7	2.5×10^8	4.9×10^7	—	6.9×10^5
Φ_f , %	95.6	94.9	87.5	50.6	25.2	0.4	10^{-5}

Таблица 5. Глубины минимумов МЭСП атомов азота цианогрупп (U) в основном и франк-кондоновском состояниях

Состояние	Атом	U , кДж/моль		
		M1	M2	M3
S_0	N_1	–428	–428	–423
S_0	N_2	–420	–422	–418
S_1	N_1	–454	–468	–489
S_1	N_2	–433	–448	–470

возможные закономерности для каждой из изолированных молекул M1 и M2.

Влияние специфических ММВ с растворителем на свойства изолированных молекул

Полосы поглощения и флуоресценции мероцианинов M1–M3 в растворителях низкой полярности имеют выраженную колебательную структуру [13]. Хорошее разрешение колебательной структуры при комнатной температуре свидетельствует об отсутствии сильных специфических ММВ. В более полярных средах специфические ММВ молекул мероцианинов с растворителем носят достаточно сложный характер, включающий нуклеофильную и электрофильную сольватацию, так как в молекуле мероцианина имеет место существенная альтернатива π -зарядов на атомах ПЦ, увеличивающаяся по мере приближения к структуре идеального полиметина, и разделение заряда на концевых фрагментах, максимальное для структуры биполярного полиена [3].

Спектры поглощения и флуоресценции мероцианинов M1–M3 в протондонорном этаноле и апротонном ацетонитриле очень близки [13], из чего сделан вывод, что для этих красителей нехарактерно образование сильных водородных связей с растворителем. Однако они могут взаимодействовать с ним за счет специфической электростатической сольватации иного типа, а именно электрофильной атаки отрицательно заряженных центров молекулы мероцианина положительно заряженными центрами молекулы растворителя [13]. Поэтому в данной работе выполнено квантово-химическое моделирование ММВ с целью определения центров электрофильной сольватации и выяснения влияния электронного возбуждения на свойства этих центров.

Распределение электронной плотности в основном и возбужденных состояниях дает информацию о донорно-акцепторных свойствах отдельных фрагментов молекул. Однако этих данных недостаточно для моделирования специфических

ММВ между исследуемой молекулой и молекулами полярного растворителя. Дело в том, что вблизи центра с повышенной электронной плотностью могут располагаться атомы или фрагменты молекулы, несущие положительный заряд и экранирующие его. В такой ситуации оказываются полезными результаты расчета молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [25], дающие представление об энергии взаимодействия пространственно распределенного заряда молекулы с положительным пробным зарядом в точках пространства вокруг молекулы.

Значения минимумов МЭСП для основного и флуоресцентного состояний приведены в табл. 5. Расчет показал, что наиболее вероятным местом электрофильной сольватации молекул мероцианинов M1–M3 являются атомы азота цианогрупп (табл. 5). Анализ карт потенциалов МЭСП дает зону наибольшего взаимодействия цианогрупп с электрофильным (в частном случае, протондонорным) растворителем. Оказалось, что эта область содержит ряд близких значений потенциалов МЭСП как в молекулярной плоскости, так и в пространстве над и под плоскостью молекулы. При этом наиболее глубокие минимумы МЭСП лежат в молекулярной плоскости вблизи атомов азота цианогрупп. Такое распределение МЭСП свидетельствует о том, что приоритета в направлениях подхода молекул электрофильного растворителя нет, что подтверждает вывод о нехарактерности сильных водородных связей между молекулами растворителя и азотами циано-групп. Особо отметим, что для случая циклического азота, лежащего в молекулярной плоскости, расчеты не дали минимума, связанного с этим атомом, как в основном, так и во франк-кондоновском состояниях. Возможность электрофильной сольватации по этому центру в основном состоянии появляется при выведении азота из плоскости хромофора. Хотя в этом случае глубина минимума МЭСП, связанного с циклическим азотом, во много раз меньше, чем у азотов цианогрупп. Это связано с тем, что вблизи отрицательно заряженного азота гетероцикла расположены атомы углерода, несущие больший положительный заряд, чем отрицательный заряд азота, и затрудняющие подход протондонорной молекулы к нему. Во франк-кондоновском состоянии азот гетероцикла выступает донором электронной плотности, что заметно снижает его отрицательный заряд, еще больше понижая вероятность электрофильной сольватации.

Из табл. 5 видно, что в основном состоянии подверженность электрофильной сольватации по азотам цианогрупп в ряду рассмотренных молекул изменяется мало, при этом для M3 она несколько ниже, чем для M1 и M2. В ряду M1–M3 при переходе от циклогексана к этанолу величина батохромного сдвига максимума длинноволно-

вой полосы поглощения возрастает от 482 до 1500 см^{-1} [3]. Однако это увеличение, по-видимому, большей частью связано с увеличением доли процессов сольватации в полном ММВ, а не с увеличением специфической электрофильной сольватации. Иначе обстоит дело во флуоресцентном состоянии. Согласно расчету (табл. 5) с ростом длины ПЦ значения МЭСП в состоянии S_1^{FC} увеличиваются. Хотя сдвиг максимума полосы флуоресценции при переходе от неполярного растворителя к полярному незначителен, от сдвига полос в спектре поглощения (290, 1370 и 1400 см^{-1} для М1, М2 и М3 соответственно), вклад специфической электрофильной сольватации в полное ММВ во флуоресцентном состоянии выше, чем в основном. В пользу этого утверждения говорит факт увеличения МЭСП во франк-кондоновском состоянии. При этом значение вышеназванного вклада во франк-кондоновском состоянии зависит от длины ПЦ, увеличиваясь с ростом ее длины, тогда как в состоянии S_0 эта зависимость крайне слаба. Незначительное ослабление сольватохромных эффектов во флуоресцентном состоянии по сравнению с основным, по-видимому, связано с несколько большей выравненностью порядков связей полиметиновой цепи в состоянии S_1^{FC} , т.е. большим вкладом в нем структурных идеального полиметина А2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования установлено.

1. Различия в модификации и параметрах методов расчета INDO [18] и ZINDO/s [20] принципиально не влияют на природу электронных переходов, образующих спектры поглощения мероцианинов М1–М3 в неполярном растворителе в области до 250 нм.

2. Согласно расчету в изолированных фото-стабильных мероцианинах основным каналом дезактивации поглощенной энергии является радиационный распад, практически не зависящий от длины ПЦ, а внутримолекулярные безызлучательные процессы не являются причиной малости квантовых выходов флуоресценции. Квантово-химическое моделирование фотоизомеризационных процессов показало, что одной из причин низких величин Φ_f растворов мероцианинов М1–М3 в неполярных растворителях может быть безызлучательная релаксация из “скрученного” состояния.

3. Расчеты МЭСП изолированных молекул М1–М3 позволили изучить специфическую электрофильную сольватацию их молекулами растворителей. Показано, что преимущественно она происходит по атомам азота цианогрупп в основном и франк-кондоновском состояниях. При

этом вклад специфической сольватации в полное ММВ молекулы со средой во флуоресцентном состоянии выше, чем в основном, и увеличивается с ростом длины ПЦ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы” (ГК № П2511).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.B. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 6. P. 1973.
2. Кулинич А.В., Ищенко А.А. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 2. С. 151.
3. Döhne S. // Chimia. 1991. V. 45. P. 288.
4. Functional Dyes / Ed. by Sung-Hoon Kim. Elsevier, 2006. 266 p.
5. Polymers for Photonics Applications II // Ed. by Kim. Kwang-Sup Lee. Advances in Polymer Science. V. 161. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 193 p.
6. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1994. 232 с.
7. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. Киев: Наукова думка, 2005. 296 с.
8. Schmidt J., Schmidt R., Wörthner F. // J. Org. Chem. 2008. V. 73. № 16. P. 6355.
9. Lawrentz U., Grahn W., Lukaszuk K., Klein C., Wortmann R., Feldner A., Scherer D. // Chem. — Eur. J. 2002. V. 8. P. 1573.
10. Touthkine A., Han W.-G., Ullmann M., Liu T., Bashford D., Noodleman L., Hahn K.M. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 42. P. 10849.
11. Abdel-Halim S.T., Awad M.K. // J. Mol. Struct. 2005. V. 754. P. 16.
12. Кулинич А.В., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. // Изв. АН сер. хим. 2005. № 12. С. 2726.
13. Ищенко А.А., Кулинич А.В., Бондарев С.Л., Кныукшто В.Н. // Опт. и спектр. 2008. Т. 104. № 1. С. 64.
14. Кулинич А.В., Ищенко А.А., Шишкина С.В., Конова И.С., Шишкин О.В. // ЖСХ. 2007. Т. 48. № 5. С. 981.
15. Kulinich A.V., Ishchenko A.A., Groth U.M. // Spectrochim. Acta. A. 2007. V. 68. P. 6.
16. Bondarev S.L., Tikhomirov S.A., Knyukshto V.N., Turban A.A., Ishchenko A.A., Kulinich A.V., I. Ledoux // J. Luminesc. 2007. V. 124. № 1. P. 178–186.
17. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. Ч. 1. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1994. 320 с.
18. <http://www.photonics.tsu.ru>
19. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений / Под ред. Майера Г.В. Новосибирск: Наука, 1997. 232 с.
20. Anderson W.P., Cundari T.R., Zerner M.C. // Int. J. Quant. Chem. // 1991. V. 39. P. 31.

21. *Marder S.R., Perry J.W., Tiemann B.G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 2524.
22. *Китайгородный А.И., Зоркий Н.М., Бельский А.И.* Строение органического вещества. Данные структурных исследований. 1971–1973. М.: Наука, 1982. 511 с.
23. *Svetlichnyi V.A., Ishchenko A.A., Vaitulevich E.A., Deruyanko N.A., Kulinich A.V.* // Opt. Commun. 2008. V. 281. P. 6072–6079.
24. *Mulliken R.S.* // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 10. P. 1833.
25. *Scroco T., Tomasi J.* // Adv. Quant. Chem. 1978. V. 11. № 2. P. 115.