

УДК 544.147.4

**СТАБИЛИЗИРУЮЩИЕ ВОДОРОД-ВОДОРОДНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В КАТИОНАХ ИНДОПОЛИКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ**

© 2011 Г.В. Барышников*, Б.Ф. Минаев, В.А. Минаева

*Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, Украина**Статья поступила 25 декабря 2010 г.**С доработки — 26 апреля 2011 г.*

Квантово-химическим методом теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP в базисе 6-31G(d) рассчитаны равновесные геометрические параметры основного и возбужденных состояний катионов симметричных индополикарбоцианиновых красителей. На основе топологического анализа функции распределения электронной плотности по методу Бейдера установлено наличие связывающих водород-водородных взаимодействий в основном, первом синглетном и первом триплетном состояниях исследуемых соединений. Предполагается дисперсионный характер этих взаимодействий. Показано влияние стабилизации конформационного положения метильных групп за счет водород-водородных межатомных взаимодействий на процессы дезактивации флуоресценции. Установлена суммарная стабилизационная энергия водород-водородных межатомных взаимодействий в катионах красителей, которая составляет ≈ 9 ккал/моль.

Ключевые слова: полиметиновые красители, метод Бейдера, теория функционала плотности, критическая точка связи, энергия связи, тушение флуоресценции.

ВВЕДЕНИЕ

Полиметиновые красители (ПК), обладающие уникальным набором спектрально-люминесцентных свойств, являются перспективными фотосенсибилизаторами для фотоэлектрических преобразователей [1, 2], а также широко используются в качестве активных сред в квантовой электронике [3]. Особенности спектрально-люминесцентных свойств многих ПК в средах различной полярности подробно изучены и описаны в литературе [3—5]. Рентгеноструктурному анализу строения некоторых ПК и их кристаллической упаковки также уделяется немало внимания [3], однако теоретические исследования строения ПК обычно ограничены расчетом их равновесных геометрий с дальнейшим их применением для расчета оптических свойств.

В настоящей работе приведены результаты комплексного квантово-химического исследования ряда катионов симметричных индополикарбоцианиновых красителей — классических представителей класса ПК, и сделаны выводы о их внутримолекулярной стабилизации за счет водород-водородных связывающих взаимодействий.

МЕТОД РАСЧЕТА

Поиск равновесной геометрии основного S_0 , первого синглетного S_1 и первого триплетного T_1 состояний исследуемых катионов симметричных индополикарбоцианинов (ИПКЦ) проведен на уровне теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [6, 7] в базисе атомных орбиталей 6-31G(d) [8] в вакуумном приближении. О нахождении истинного минимума энергии катионов ИПКЦ свидетельствует отсутствие мнимых частот в рассчитанных ИК спектрах поглощения.

* E-mail: glebchem@rambler.ru

На основе полученных равновесных геометрий проведен топологический анализ функции распределения электронной плотности $\rho(r)$ на уровне теории Бейдера "Quantum Theory Atoms in Molecules" (QTAIM) [9—11]. Данный метод строго описывает критерий существования химической связи (связывающего межатомного взаимодействия), а именно: наличие критической точки связи (КТ) типа $(3, -1)$ и связевого пути между взаимодействующими атомами является необходимым и достаточным условием существования химической связи (связывающего межатомного взаимодействия) [9]. Однако в некоторых работах, например [12—14], предполагается, что наличие КТ может соответствовать отталкиванию атомов. Данная мысль подверглась критике со стороны Бейдера. Подробное объяснение и доказательство того, что наличие КТ типа $(3, -1)$ соответствует связывающему взаимодействию, можно найти в работах Бейдера [15, 16], а также в ряде недавних обзорных статей [17, 18].

Уникальностью метода QTAIM является возможность определения даже очень слабых межатомных взаимодействий, типа Н---Н, СН---О, а также катион-катионных и анион-анионных взаимодействий в кристаллах [17], что на первый взгляд противоречит классическим представлениям, однако подтверждается данными прецизионных рентгенодифракционных исследований. Еще одним немаловажным преимуществом метода QTAIM является возможность количественного описания взаимодействий между валентно-несвязанными атомами. Так, в работах Эспинозы и сотрудников [19, 20] приводится линейная зависимость энергии межатомного взаимодействия (E , ккал/моль) от величины плотности потенциальной энергии в соответствующей КТ ($v(r)$, а.е.):

$$E = 313,754 \cdot v(r). \quad (1)$$

Учитывая, что $v(r) < 0$, рассчитанное значение энергии взаимодействия $E < 0$, что указывает на его связующий характер. Авторами работы [17] показано, что формула Эспинозы справедлива для взаимодействий типа Н---Н, СН---О, Mg---С, Са---С, прочных и средней силы водородных связей.

Использование метода Бейдера также позволяет описать химическую связь на качественном уровне на основании знаков Лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho$ критической точки связи и плотности электронной энергии Кремера—Крака $h_e(r)$ [21, 17]:

- 1) $\nabla^2\rho < 0$, $h_e(r) < 0$ — большинство слабополярных ковалентных связей;
- 2) $\nabla^2\rho > 0$, $h_e(r) < 0$ — полярные ковалентные связи, прочные водородные связи, некоторые координационные связи;
- 3) $\nabla^2\rho > 0$, $h_e(r) > 0$ — взаимодействия замкнутых оболочек: водородные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия, ионные связи.

Плотность электронной энергии Кремера—Крака $h_e(r)$ определяется как

$$h_e(r) = g(r) + v(r),$$

где $g(r)$ — плотность кинетической энергии в соответствующей КТ.

Заметим, что взаимодействия Н---Н в катионах ИПКЦ подчиняются условию 3 ($\nabla^2\rho > 0$, $h_e(r) > 0$), т.е. относятся к Ван-дер-Ваальсовым взаимодействиям.

Расчеты на уровне теории функционала плотности проведены в рамках программных вычислительных комплексов GAUSSIAN03 [22] (расчет S_0 и T_1 состояний) и ORCA [23] (расчет S_1 состояния). Топологический анализ функции распределения электронной плотности $\rho(r)$ по методу QTAIM проведен при помощи программы AIMQB, реализованной в рамках вычислительного комплекса AIMAll [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Существование водород-водородных межатомных взаимодействий известно для ряда молекул, в которых атомы водорода в силу стерических особенностей строения молекул находятся на меньшем расстоянии друг от друга, чем суммарная величина их эффективных ван-дер-ваальсовых радиусов. Такими молекулами, к примеру, являются планарный бифенил [25] (рис. 1, *a*), фенантрен (*b*), хризен (*в*) и др. Учитывая, что оба взаимодействующих атома водо-

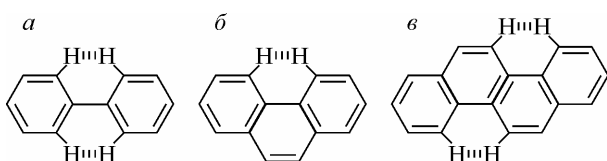


Рис. 1. Водород-водородные взаимодействия в молекулах планарного бифенила (а), фенантрена (б) и хризена (в)

рода в таких молекулах равноценны, то природу Н---Н связывания можно объяснить дисперсионным Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. Безусловно, такое взаимодействие является очень слабым, однако его энергии достаточно для стабилизации конформационного положения метильных групп в исследуемых нами катионах ИПКЦ.

Как показывают расчеты, в каждом катионе ИПКЦ в S_0 , S_1 и T_1 состояниях проявляются 6 Н---Н взаимодействий (рис. 2): по одному взаимодействию между каждой группой β - CH_3 индольного фрагмента и ближайшей метиновой группой полиметиновой цепи (всего 4) и по одному взаимодействию между каждой группой $\text{N}-\text{CH}_3$ и ближайшей метиновой группой бензольного кольца (всего 2). В катионе ИПКЦ1 (см. рис. 2, а) атом водорода Н метиновой группы полиметиновой цепи является четырежды связанным. При увеличении длины цепи в катионах ИПКЦ2, ИПКЦ3, ИПКЦ4, ИПКЦ5 ($n = 1, 2, 3, 4$ соответственно, см. рис. 2, б) атомы водорода Н и Н' становятся дважды связанными, так как взаимодействие между ними в полиметиновой цепи отсутствует. Такое распределение связей определяет их энергию (см. таблицу, состояние S_0). Так, в катионе ИПКЦ1 энергия связей Н(1)---Н, Н(2)---Н, Н'(1)---Н, Н'(2)---Н составляет $-1,44$ ккал/моль, а в катионах ИПКЦ1—ИПКЦ4 энергия этих связей несколько больше и составляет $-1,47$ ккал/моль.

Понижение энергии связей Н(3)---Н(4), Н'(3)---Н'(4) от $-1,73$ ккал/моль в ИПКЦ1—ИПКЦ4 до $-1,69$ ккал/моль в ИПКЦ5 обусловлено зависимостью $E \sim 1/l$. Данная зависимость легко объяснима, так как при увеличении межатомного расстояния l значения $\rho(r)$ и $|\nu(r)|$ в соответствующей КТ понижаются и стремятся к нулю, а, следовательно, понижаются и значения E . Длины связей Н---Н и соответствующие значения $\rho(r)$ и $\nu(r)$ в S_1 и T_1 состояниях катионов ИПКЦ1—ИПКЦ5 мало отличаются от аналогичных параметров в S_0 состоянии, поэтому в таблице приведены характеристики водород-водородных связей для основного S_0 состояния катионов ИПКЦ1—ИПКЦ5.

Сходство энергий взаимодействий (см. таблицу) во всех трех состояниях (S_0 , S_1 и T_1) связано с тем, что в S_1 и T_1 состояниях не меняется конформационное строение остова красителя, а лишь происходит изменение альтернации в полиметиновой цепи и перераспределение связывания—разрыхления по π -системе. Таким образом, длины контактов Н---Н практически не меняются при возбуждении катионов ИПКЦ, а учитывая, что $E \sim 1/l$, энергии межатомных Н---Н взаимодействий во всех трех состояниях приблизительно равны (отклонения в энергиях связи составляют $\pm 0,1$ ккал/моль).

В работе [26] на экспериментальном и теоретическом уровнях установлено наличие невалентных внутри- и межмолекулярных контактов Н---Н в кристаллах 1-фенил-*o*-карборанов с энергией порядка $1,8$ — $2,0$ ккал/моль для внутримолекулярных взаимодействий и $0,6$ —

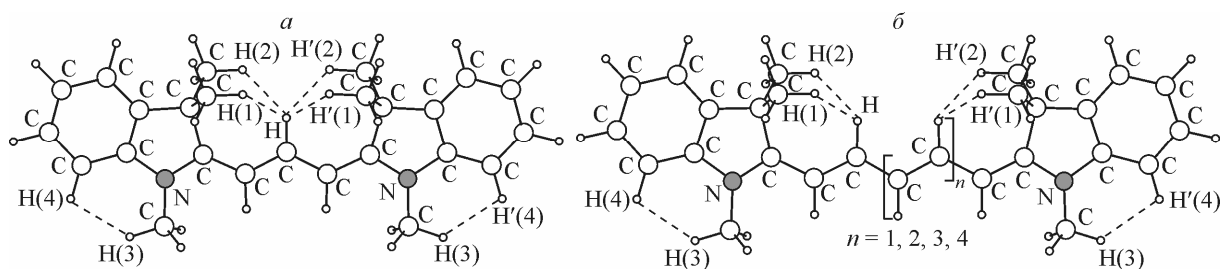


Рис. 2. Оптимизированная конформация катиона ИПКЦ1 (а) и его полиметиновых аналогов ИПКЦ2—ИПКЦ5 (б) ($n = 1$ —4 соответственно). Водород-водородные связи показаны штриховыми линиями

Рассчитанные характеристики водород-водородных взаимодействий для основного S_0 состояния катионов ИПКЦ1—ИПКЦ5: длина (l , Å), значения электронной плотности $\rho(r)$ ($e \cdot a_0^{-3}$)*, плотности кинетической $g(r)$, потенциальной $v(r)$ и электронной энергии $h_e(r)$ (а.е.), Лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho$ ($e \cdot a_0^{-5}$)** в критических точках, а также энергии связей (E , ккал/моль) и величины суммарной стабилизации (ΣE , ккал/моль)

Связь	l	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	$v(r)$	$g(r)$	$h_e(r)$	E	ΣE
ИПКЦ1								
H(1)—H	2,154(5)	0,0085	0,0336	-0,0046	0,0065	0,0019	-1,44	-9,22
H(2)—H	2,153(7)	0,0085	0,0337	-0,0046	0,0065	0,0019	-1,44	
H(3)—H(4)	2,115(6)	0,0099	0,0421	-0,0055	0,0080	0,0025	-1,73	
H'(1)—H	2,153(7)	0,0085	0,0337	-0,0046	0,0065	0,0019	-1,44	
H'(2)—H	2,154(5)	0,0085	0,0335	-0,0046	0,0065	0,0019	-1,44	
H'(3)—H'(4)	2,115(6)	0,0099	0,0421	-0,0055	0,0080	0,0025	-1,73	
ИПКЦ 2								
H(1)—H	2,147(0)	0,0087	0,0339	-0,0047	0,0066	0,0019	-1,47	-9,34
H(2)—H	2,147(3)	0,0087	0,0339	-0,0047	0,0066	0,0019	-1,47	
H(3)—H(4)	2,118(0)	0,0099	0,0419	-0,0055	0,0080	0,0025	-1,73	
H'(1)—H'	2,147(4)	0,0087	0,0339	-0,0047	0,0066	0,0019	-1,47	
H'(2)—H'	2,146(9)	0,0087	0,0339	-0,0047	0,0066	0,0019	-1,47	
H'(3)—H'(4)	2,118(0)	0,0099	0,0419	-0,0055	0,0080	0,0025	-1,73	
ИПКЦ 3								
H(1)—H	2,147(9)	0,0087	0,0339	-0,0047	0,0066	0,0019	-1,47	-9,34
H(2)—H	2,147(9)	0,0087	0,0339	-0,0047	0,0066	0,0019	-1,47	
H(3)—H(4)	2,119(3)	0,0098	0,0418	-0,0055	0,0080	0,0025	-1,73	
H'(1)—H'	2,148(0)	0,0087	0,0339	-0,0047	0,0066	0,0019	-1,47	
H'(2)—H'	2,147(9)	0,0087	0,0339	-0,0047	0,0066	0,0019	-1,47	
H'(3)—H'(4)	2,119(4)	0,0098	0,0418	-0,0055	0,0080	0,0025	-1,73	
ИПКЦ 4								
H(1)—H	2,148(3)	0,0087	0,0339	-0,0047	0,0066	0,0019	-1,47	-9,34
H(2)—H	2,148(2)	0,0087	0,0339	-0,0047	0,0066	0,0019	-1,47	
H(3)—H(4)	2,120(7)	0,0098	0,0417	-0,0055	0,0079	0,0025	-1,73	
H'(1)—H'	2,148(4)	0,0087	0,0339	-0,0047	0,0066	0,0019	-1,47	
H'(2)—H'	2,148(1)	0,0087	0,0339	-0,0047	0,0066	0,0019	-1,47	
H'(3)—H'(4)	2,120(8)	0,0098	0,0417	-0,0055	0,0079	0,0025	-1,73	
ИПКЦ 5								
H(1)—H	2,148(2)	0,0087	0,0339	-0,0047	0,0066	0,0019	-1,47	-9,26
H(2)—H	2,148(3)	0,0087	0,0339	-0,0047	0,0066	0,0019	-1,47	
H(3)—H(4)	2,121(9)	0,0098	0,0416	-0,0054	0,0079	0,0025	-1,69	
H'(1)—H'	2,148(0)	0,0087	0,0339	-0,0047	0,0066	0,0019	-1,47	
H'(2)—H'	2,148(3)	0,0087	0,0339	-0,0047	0,0066	0,0019	-1,47	
H'(3)—H'(4)	2,122(1)	0,0098	0,0416	-0,0054	0,0079	0,0025	-1,69	

* a_0 — Борковский радиус, 0,529 Å.

** $\nabla^2\rho = 4(2g(r) + v(r))$.

0,9 ккал/моль для внутримолекулярных взаимодействий в кристаллической упаковке. Эти данные хорошо согласуются с результатами наших расчетов для Н---Н взаимодействий. Поэтому нет необходимости сомневаться в существовании контактов Н---Н в катионах ИПКЦ в рамках выбранного нами приближения. Следует также сказать, что параметры критических точек, полученные в работе [26], хорошо согласуются с нашим расчетом (см. таблицу).

Принимая во внимание, что в условиях реального эксперимента, катионы ИПКЦ наблюдаются в растворе, нами проведена полная оптимизация геометрии исследуемых катионов с учетом сольватационной модели. Как показывают расчеты с применением модели поляризуемого континуума [27] (растворитель — ацетонитрил), длина контактов Н---Н в основном состоянии вследствие сольватации незначительно уменьшается (примерно на 0,01 Å), что способствует незначительному повышению их энергии (не более чем на 0,1 ккал/моль).

Мы предполагаем, что стабилизация конформационного положения метильных групп за счет водород-водородного связывающего взаимодействия в S_0 , S_1 и T_1 состояниях обеспечивает планарность концевых фрагментов, а также оказывает стабилизирующее влияние на планарность полиметиновой цепи. Наличие связей Н---Н в первую очередь препятствует конформационному вращению групп CH_3 вокруг оси С—С. Это способствует дополнительной стабилизации плоского строения молекулы за счет упругого взаимного положения концевых фрагментов красителя и полиметиновой цепи. Межатомные Н---Н взаимодействия в этом случае выполняют роль внутримолекулярных "растяжек", которые, безусловно, вносят вклад в устойчивость полной *транс*-конфигурации катионов. Можно сказать, что группы CH_3 "крепятся" к полиметиновой цепи за счет дополнительных связей Н---Н, укрепляя ее плоскостную жесткость относительно внеплоскостных деформаций π -системы, что обуславливает низкий квантовый выход в триплет.

Так, в работе [28] показано, что в случае плоского остова ИПКЦ1—5, матричный элемент спин-орбитального взаимодействия между состояниями S_1 и T_1 близок к нулю и растет при выходе из плоскости атомов или фрагментов катиона ИПКЦ. Следовательно, при плоской структуре катиона ИПКЦ синглет-триплетная конверсия $S_1 \rightsquigarrow T_1$ практически запрещена, что согласуется с экспериментальными данными об очень слабой заселенности нижнего триплетного состояния (работа [28] и ссылки в ней). Поэтому при исследовании возможных путей дезактивации флуоресцентного состояния S_1 катионов ИПКЦ1—ИПКЦ5 следует учитывать другие возможные каналы тушения флуоресценции (внутренняя конверсия, конверсия $S_1 \rightsquigarrow T_2$, фотоизомеризация [28]) и не пренебрегать конформационным положением метильных групп, так как суммарная стабилизация их пространственного расположения за счет связей Н---Н составляет ≈ -9 ккал/моль (см. таблицу). Заметим, что вид граничных молекулярных орбиталей, полученных в нашей работе, и тех, что приведены в работе [28], довольно хорошо совпадает.

ВЫВОДЫ

Комбинированный теоретический анализ катионов симметричных индополикарбоцианинов на уровне теории функционала плотности и теории Бейдера "Атомы в молекулах" дает возможность установить наличие в катионах стабилизирующих водород-водородных взаимодействий и количественно их описать.

Предполагается, что наличие водород-водородных взаимодействий вносит вклад в стабилизацию плоского остова основного, первого синглетного и первого триплетного состояний катионов индополикарбоцианинов, что непосредственно влияет на динамику безызлучательных процессов при дезактивации флуоресценции и, в частности, понижает эффективность интеркомбинационной конверсии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mishra A., Fisher M., Bäuerle P. // *Angew. Chem.* – 2009. – **48**, N 114. – P. 2474.
2. Ooyama Y., Harima Y. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2009. – **2009**, N 18. – P. 2903.
3. Ищенко А.А. Структура и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. – Киев: Наукова думка, 1994.

4. *Ishchenko A.A., Kulinich A.V., Bondarev S.L., Knyukshto V.N.* // J. Phys. Chem. A. – 2007. – **111**, N 51. – P. 13629.
5. *Кулинич А.В., Ищенко А.А.* // Успехи химии. – 2009. – **78**, № 2. – С. 151. *Kulinich A.V., Ishchenko A.A.* // Rus. Chem. Rev. – 2009. – **78**, N 2. – P. 141.
6. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**, N 7. – P. 5648.
7. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**, N 2. – P. 785.
8. *Francl M.M., Petro W.J., Hehre W.J. et al.* // J. Chem. Phys. – 1982. – **77**, N 7. – P. 3654.
9. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules. A Quantum Theory. – UK, Oxford: Clarendon Press, 1990.
10. *Bader R.F.W.* // Acc. Chem. Res. – 1985. – **18**, N 1. – P. 9.
11. *Bader R.F.W.* // Chem. Rev. – 1991. – **91**, N 5. – P. 893.
12. *Abramov Yu.A.* // J. Phys. Chem. A. – 1997. – **101**, N 32. – P. 5725.
13. *Poater J., Sola M., Bickelhaupt F.M.* // Chem. Eur. J. – 2006. – **12**, N 10. – P. 2889.
14. *Poater J., Sola M., Bickelhaupt F.M.* // Chem. Eur. J. – 2006. – **12**, N 10. – P. 2902.
15. *Bader R.F.W.* // J. Phys. Chem. A. – 1998. – **102**, N 37. – P. 7314.
16. *Bader R.F.W.* // Chem. Eur. J. – 2006. – **12**, N 10. – P. 2896.
17. *Нелюбина Ю.В., Антипин М.Ю., Лысенко К.А.* // Успехи химии. – 2010. – **79**, № 3. – P. 195. *Nelyubina Yu.V., Antipin M.Yu., Lyssenko K.A.* // Rus. Chem. Rev. – 2010. – **79**, N 3. – P. 167.
18. *Бушмаринов И.С., Лысенко К.А., Антипин М.Ю.* // Успехи химии. – 2009. – **78**, № 4. – С. 307. *Bushmarinov I.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu.* // Rus. Chem. Rev. – 2009. – **78**, N 4. – P. 283.
19. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **285**, N 3-4. – P. 170.
20. *Espinosa E., Alkorta I., Rozas I.* // Chem. Phys. Lett. – 2001. – **336**, N 5-6. – P. 457.
21. *Cremer D., Kraka E.* // Croat. Chem. Acta. – 1984. – **57**. – P. 1259.
22. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* GAUSSIAN03, revision C.02. – Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
23. *Neese F.* ORCA, version 2.8-20. – www.thch.uni-bonn.de/tc/orca, 2010.
24. *Keith T.A.* AIMAll, version 10.05.04. – www.aim.tkgristmill.com, 2010.
25. *Matta C.F., Hernandez-Trujillo J., Tang T.-H., Bader R.F.W.* // Chem. Eur. J. – 2003. – **9**, N 9. – P. 1940.
26. *Глухов И.В., Лысенко К.А., Корлюков А.А., Антипин М.Ю.* // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. – **54**, № 3. – С. 541. *Glukhov I.V., Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Antipin M.Yu.* // Rus. Chem. Bull. – 2005. – **54**, N 3. – P. 547.
27. *Miertus S., Scrocco E., Tomasi J.* // Chem. Phys. – 1981. – **55**, N 1. – P. 117.
28. *Базыль О.К., Светличный В.А., Артюхов В.Я., Ищенко А.А.* // Оптика и спектроскоп. – 2008. – **105**, № 3. – С. 370. *Bazyly O.K., Svetlichnyy V.A., Artyukhov V.Ya., Ishchenko A.A.* // Opt. and Spectr. – 2008. – **105**, N 3. – P. 339.