

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тронов В.П. Сепарация газа и сокращение потерь нефти. – Казань: ФЭН, 2002. – 407 с.
2. Технология переработки природного газа и конденсата / Под ред. В.И. Мурина. – М.: ООО «Недра Бизнесцентр», 2002. – 517 с.
3. Иванов В.Г., Маслов А.С., Кравцов А.В., Ушева Н.В., Гавриков А.А. Повышение эффективности технологии промышленной подготовки газового конденсата // Газовая промышленность. – 2003. – № 7. – С. 54–57.
4. Кравцов А.В., Ушева Н.В., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А. Математическое моделирование процессов отделения воды и метанола при промышленной подготовке газового конденсата // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 60–63.

Поступила 22.09.2009 г.

УДК 541.65/.654

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НА СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ МЕРОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Э.Р. Кашапова, О.К. Базыль, В.А. Светличный

Томский государственный университет
E-mail: ekashapova1@rambler.ru

Методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием проведено теоретическое исследование влияния длины полиметиновой цепочки и типа электродонорного и электроакцепторного фрагмента на спектрально-люминесцентные свойства и фотофизические процессы, протекающие в мероцианиновых красителях. Получено хорошее соответствие теоретически рассчитанных спектров с экспериментальными данными в неполярном растворителе. Рассмотрены возможные причины низкого квантового выхода флуоресценции, наблюдаемого в эксперименте. Показано, что вращение вокруг С-С связи полиметиновой цепочки приводит к уменьшению константы скорости радиационного распада и росту констант скоростей безызлучательных процессов. Установлена связь между величиной переносимого заряда и степенью электродонорности концевой фрагмента.

Ключевые слова:

Мероцианиновые красители, транс-цис-фотоизомеризация, электронное строение, спектрально-люминесцентные свойства.

Key words:

Merocyanine dyes, trans-cis photo-isomerization, electronic structure, spectral-luminescent properties.

Мероцианиновые красители, благодаря своим уникальным оптическим характеристикам, связанным с интенсивным внутримолекулярным переносом заряда при возбуждении, находят широкое применение, как оптически активные материалы от электролюминесцентных устройств и солнечных концентраторов, до флуоресцентных сенсоров, перестраиваемых лазеров и нелинейных оптических сред [1–6]. Целенаправленный поиск соединений для таких преобразователей требует понимания взаимосвязи между свойствами и структурой красителей. Мероцианины имеют довольно сложную и нежесткую благодаря полиметиновой цепи (ПЦ) структуру, затрудняющую изучение выше названной проблемы.

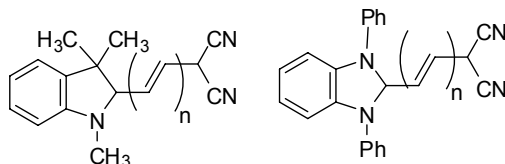
До недавнего времени исследования мероцианинов носили достаточно разрозненный характер. В последние годы в Институте органической химии НАН Украины были целенаправленно синтезированы и экспериментально исследованы спектрально-люминесцентные характеристики целого ряда новых мероцианинов [6]. Однако для полного описания фото процессов, протекающих в мероцианинах, установления закономерностей и возможности прогнозировать спектрально-люминесцент-

ные свойства молекул при изменении их строения необходимо привлечение теоретических квантово-химических расчетов.

В настоящей работе методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) исследованы электронные спектры, рассчитаны константы скоростей внутримолекулярных фото процессов, распределение электронной плотности 6 мероцианиновых красителей на основе малонитрила [1, 7].

Структурные формулы красителей приведены на рис. 1. Данные красители принадлежат к одному структурному типу, поэтому они являются удобными объектами для исследования влияния изменений электронного строения гетероостатков и длины ПЦ на спектрально-люминесцентные свойства мероцианинов. В роли *донорного* фрагмента у мероцианинов М1–М3, выступает гетероостаток 3*H*-индолилдена, у М7–М9 – бензоимидазолилдена. Функцию *акцептора* во всех исследованных молекулах выполняет остаток малонитрила [7, 8]. Красители для экспериментального исследования спектрально-люминесцентных характеристик были предоставлены А.А. Ищенко (Институт органической химии НАН Украины). Эксперименталь-

ные спектры поглощения и флуоресценции регистрировались для мероцианинов в паре растворителей: в неполярном циклогексане (ЦГ) и полярном диметилформамиде (ДМФА) [9]. Все измерения проводились при комнатной температуре.



M1:n=1; M2:n=2; M3:n=3 M7:n=1; M8:n=2; M9:n=3

Рис. 1. Структурная формула M1-M3, M7-M9

В зависимости от типа концевых фрагментов и природы растворителя электронная структура мероцианиновых красителей варьируется в пределах трех идеальных состояний: нейтрального полиена (структура A1), идеального полиметина (структура A2) и биполярного полиена (структура A3) [10]. При этом два состояния характеризуются чередованием одиночных и двойных связей в полиметиновой цепочке (структуры A1 и A3), а третья структура имеет полностью выровненную цепочку (структура A2).

Об электронной структуре мероцианинов можно судить по экспериментальным спектрам поглощения и флуоресценции. Они, главным образом, показывают общую тенденцию в изменении электронной структуры молекулы при возбуждении. Полуэмпирический метод ЧПДП позволяет исследовать распределение электронной плотности на отдельных атомах, заселенности химических связей и их изменения при электронном возбуждении [11, 12].

Характерной особенностью мероцианинов является перенос электронной плотности между донорной и акцепторной концевыми группами, приводящий к перераспределению электронной плотности в молекуле при возбуждении или взаимодействии с молекулами растворителя. Нами установлено, что в основном состоянии изолированных молекул МЦ имеет место разделение электронной плотности между концевыми фрагментами (КФ), что приводит к образованию биполярной структуры A3 (табл. 1). Расчет показал, что наибольшее разделение заряда наблюдается для молекул с самой короткой ПЦ, а именно M1 и M7. Причем в данном ряду красителей, величина разделенного заряда пропорциональна степени электродонорности концевой группы: у наиболее электродонорного (M7) заряды на КФ выше. Удлинение ПЦ в рядах M1-M2-M3 и M7-M8-M9 снижает величину заряда КФ (табл. 1).

Электронное возбуждение в состояние S_1 вызывает процесс «обратного» переноса электронной плотности (от акцепторной в основном состоянии концевой группы к донорной). В результате этого в состоянии $S_1(\pi\pi^*)$ донорные и акцепторные свой-

ства КФ уменьшаются по сравнению с основным состоянием. Замена метильных групп фенильными фрагментами приводит к росту величины переносимого заряда (табл. 1).

На рис. 2 приведены заселенности связей C-C полиметиновой цепи в основном и первом возбужденном синглетном состояниях для молекулы M3. Прочности связи в квантовой химии соответствует ее заселенность (электронная плотность на связи) [13]. Сравнение заселенностей связей в основном и возбужденном состоянии показывает, что при электронном возбуждении молекулы M3 в состояние $S_1(\pi\pi^*)$ сохраняется чередование одиночных и двойных связей в полиметиновой цепи. Аналогичная картина наблюдается во всех исследуемых молекулах этого типа. Сопоставляя характер разделения зарядов на КФ, а также чередование одиночных и двойных связей в ПЦ, мы приходим к выводу, что исследуемые молекулы принадлежат структуре A3.

Таблица 1. Распределение электронной плотности в основном состоянии Q_{S_0} (e) и возбужденном S_1 -состоянии Q_{S_1} (e) между фрагментами: 1 – Донор, 2 – ПЦ, 3 – Акцептор. $\Delta Q = Q_{S_0} - Q_{S_1}$ – изменение электронной плотности при электронном возбуждении

Электронная плотность	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	M1			M2			M3		
Q_{S_0}	0,416	-0,041	-0,376	0,405	-0,031	-0,374	0,403	-0,024	-0,379
Q_{S_1}	0,209	-0,032	-0,182	0,225	-0,029	-0,199	0,238	-0,020	-0,217
ΔQ	0,207	-0,009	-0,194	0,178	-0,001	-0,176	0,165	-0,004	-0,162
	M7			M8			M9		
Q_{S_0}	0,486	-0,052	-0,434	0,479	-0,062	-0,417	0,477	-0,062	-0,415
Q_{S_1}	0,175	-0,003	-0,171	0,210	-0,012	-0,197	0,229	-0,010	-0,229
ΔQ	0,312	-0,049	-0,263	0,269	-0,050	-0,220	0,248	-0,052	-0,196

На основании результатов исследования распределения электронной плотности, можно утверждать, изолированные молекулы соответствуют в основном структуре биполярного полиена A3 и переход исследованных молекул к структурам A1 и A2 возможен только при участии межмолекулярных взаимодействий с растворителем.

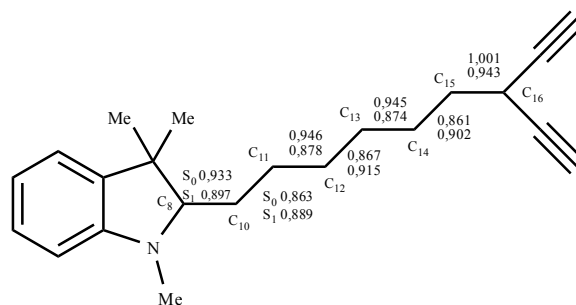


Рис. 2. Расчетные значения заселенностей связей в состояниях S_0 и S_1 для мероцианина M3. Геометрия молекулы соответствует состоянию S_0

В табл. 2 представлены теоретические и экспериментальные данные для спектров поглощения в неполярном и полярном растворителях. Более корректно проводить сравнение результатов расчета спектров изолированной молекулы с экспериментальными спектрами в инертном растворителе, поскольку в данном растворителе специфические межмолекулярные взаимодействия минимальны, а универсальные частично учтены в параметризации используемого метода. Для более точной интерпретации полос в электронном спектре поглощения были сняты поляризационные спектры. Экспериментальные данные о поляризации полос в электронных спектрах позволяют более точно соотнести энергии рассчитанных электронных переходов наблюдаемым экспериментально полосам поглощения, особенно для переходов, которые не проявляются в спектрах поглощения по причине их

слабой интенсивности. Так для всех исследованных молекул $S_0 \rightarrow S_2$, поляризованный ортогонально $S_0 \rightarrow S_1$ переходу и хорошо различимый в поляризационных спектрах, практически не виден в спектрах поглощения. Расчет показал, что причиной этого является низкая интенсивность электронных переходов, образующих вторую полосу поглощения (табл. 2). Небольшие расхождения в положениях максимумов полос спектров поглощения и поляризационных спектрах связаны с тем, что расчет проводился для случая изолированных молекул, а экспериментальные данные поляризационных спектров приведены в полярном глицерине.

Сравнение положения максимумов полос спектров поглощения всех исследованных молекул в неполярном растворителе и ДМФА с теоретическими данными позволяет говорить об удовлетворительном соответствии расчетной энергии элек-

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические данные спектров поглощения

Эксперимент					Расчет методом ЧПДП			
Спектры поглощения			Поляризационный спектр (глицерин)		Спектр поглощения изолированных молекул			
ЦГ	ДМФА							
$E, \text{см}^{-1}$	$E, \text{см}^{-1}$	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{см}$	$E, \text{см}^{-1}$	P	S_i	$E, \text{см}^{-1}$	f	P
M1								
23585	22831	8,6		X	$S_1 (\pi\pi^*)$	23775	1,15	X
			30500	Y (или Z)	$S_2 (\pi\sigma^*)$	30919	$7 \cdot 10^{-5}$	Z
32258					$S_3 (\pi\sigma^*)$	33304	0,003	Z
38610			39370	Y (или Z)	$S_8 (\pi\pi^*)$	39597	0,049	Y
40000								
M2								
20080	18868	12,1		X	$S_1 (\pi\pi^*)$	20643	1,668	X
28736			28600	Y (или Z)	$S_2 (\pi\sigma^*)$	30732	0,003	Z
32468			31900	Y (или Z)	$S_3 (\pi\sigma^*)$	32740	0,001	Z
			34843	Y (или Z)	$S_5 (\pi\pi^*)$	34427	0,011	Y
					$S_6 (\pi\sigma^*)$	35149	$3 \cdot 10^{-5}$	Z
38462								
			40000	Y (или Z)	$S_{11} (\pi\sigma^*)$	40477	0,021	Z
M3								
18657	16051	8,6		X	$S_1 (\pi\pi^*)$	18383	2,137	X
25000			24938	Y (или Z)	$S_2 (\pi\sigma^*)$	30733	$7 \cdot 10^{-6}$	Z
31746			32051	Y (или Z)	$S_5 (\pi\sigma^*)$	32091	0,004	Z
39526			39526	Y (или Z)	$S_{13} (\pi\pi^*)$	40151	0,044	Y, X
M7								
23202	23364	8,9	–	X	$S_1 (\pi\pi^*)$	23211	1,090	X
			30211	Y (или Z)	$S_2 (\pi\sigma^*)$	30424	0,001	Z, X
			35842	Y (или Z)	$S_5 (\pi\sigma^*)$	35244	0,031	Y, Z
37453					$S_6 (\pi\sigma^*)$	35828	0,076	Y
M8								
19084	19048	12,6	–	X	$S_1 (\pi\pi^*)$	19823	1,519	X
			30675	Y (или Z)	$S_2 (\pi\sigma^*)$	30430	0,005	Z
37594			37453	Y (или Z)	$S_{11} (\pi\sigma^*)$	36967	0,004	Z
M9								
16207	15924	13,1	–	X	$S_1 (\pi\pi^*)$	17463	1,957	X
27548			26247	Y (или Z)	$S_2 (\pi\sigma^*)$	30093	0,001	Z
			32573		$S_5 (\pi\pi^*)$	32932	0,046	Y, X
			35336	Y (или Z)	$S_{10} (\pi\pi^*)$	35848	0,009	X, Y
38314					$S_{15} (\pi\pi^*)$	38865	0,016	X, Y

тронных переходов максимумам формируемых ими полос. Удовлетворительное соответствие расчета и эксперимента имеет место и для интенсивности. Исключение составляет интенсивность в максимуме длинноволновой полосы молекулы МЗ, это связано с большей полушириной полосы поглощения МЗ по сравнению с другими молекулами ряда: $\Delta\nu_{1/2}$ (М1) = 2690 см^{-1} и $\Delta\nu_{1/2}$ (МЗ) = 2890 см^{-1} .

В табл. 3 представлены характеристики спектров флуоресценции. Вне зависимости от природы растворителя с увеличением длины ПЦ величина стоксова сдвига понижается. При удлинении ПЦ мероцианинов М1-МЗ в их спектрах флуоресценции, как и в спектрах поглощения, наблюдается bathochromic сдвиг полос.

Таблица 3. Экспериментальные характеристики спектров флуоресценции. Энергия E , см^{-1} , полуширина полосы $\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1} , стоксов сдвиг $\Delta\nu_{\text{ст}}$, см^{-1}

Соединение	Растворитель						
	ЦГ			ДМФА			Этанол [7]
	E	$\Delta\nu_{1/2}$	$\Delta\nu_{\text{ст}}$	E	$\Delta\nu_{1/2}$	$\Delta\nu_{\text{ст}}$	E
M1	21459	2696	2126	21137	2224	1694	21460
M2	18116	2607	1964	17699	2022	1169	17790
M3	17575	1805	1082	15106	839	945	15060
M7	Не растворяется			20040	2480	3324	21320
M8	18083	1656	1001	17889	1048	1159	18020
M9	15649	1331	558	15152	776	772	15040

В табл. 4 приведены экспериментальные и теоретические характеристики флуоресценции для всех исследованных молекул. Расчет проводился для случая полностью *транс*-изомеров с плоским молекулярным остовом.

Таблица 4. Экспериментальные и теоретические характеристики флуоресценции

Соединение	Эксперимент (н-гексан/толуол) [7]		Расчет изолированных молекул	
	$E(S_1 \rightarrow S_0)$	Φ_f , %	$E(S_1 \rightarrow S_0)$	Φ_f , %
M1	22124/21692	0,04/0,08	22115	99,7
M2	18116/18182	0,04/0,12	19218	97,0
M3	16077/15773	0,1/0,4	17072	78,6
M7	-/21231	-/0,19	21964	99,7
M8	-/17668	-/0,9	19823	96,6
M9	-/14948	-/2,5	17463	84,3

Квантовый выход флуоресценции

$$(\Phi_f = k_r / (k_r + k_{BK} + k_{ST})),$$

где k_r , k_{BK} и k_{ST} — константы скоростей радиационного распада, внутренней конверсии и синглет-триплетной конверсии), полученный при такой конформации, дает значение, близкое к 1, что не соответствует эксперименту.

Согласно литературным данным [7], к уменьшению квантового выхода флуоресценции МЦ могут приводить вибронные взаимодействия в молекуле, в том числе и с участием растворителя, а так же нарушение плоскостности структуры и вращение концевых фрагментов вокруг ПЦ (*транс-цис*-фотоизомеризация).

Так как мероцианиновые красители благодаря наличию ПЦ подвержены *транс-цис*-фотоизомеризации [1], было важно исследовать влияние этой фотохимической реакции на константы скоростей фотофизических процессов [14]. Для этого выбраны были молекулы МЗ и М9, наиболее длинная ПЦ в которых дает возможность вращения вокруг ПЦ без стерических затруднений. Проведены расчеты возбужденных состояний для полностью *транс*-формы молекул МЗ и М9 с поворотом вокруг С-С связи ПЦ до перехода в *транс-транс-цис*-форму.

Расчеты показали, что вращение до $\varphi=60^\circ$ вызывает незначительный гипсохромный сдвиг спектра без существенного изменения констант скоростей фотофизических процессов. Существенное уменьшение квантового выхода флуоресценции наблюдается при $\varphi \sim 60 \dots 120^\circ$. Дальнейшее увеличение угла поворота вплоть до перехода в *транс-транс-цис*-конфигурацию приводит к уменьшению энергии S_1 -состояния (рис. 3).

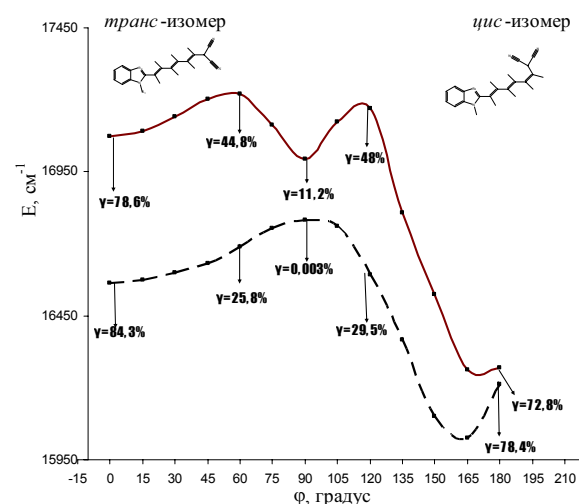


Рис. 3. Зависимость энергии S_1 состояния от угла поворота для молекул МЗ (сплошная линия) и М9 (пунктирная линия), цифры под стрелками — величина квантового выхода флуоресценции

При повороте на 90° , когда фрагмент ПЦ полностью выведен из плоскости π -сопряжения системы, природа S_1 -флуоресцентного состояния изменяется за счет инверсии двух нижних возбужденных синглетных состояний. Это приводит к тому, что константы скоростей синглет-триплетной конверсии возрастает, а радиационного распада и внутренней конверсии — падают на несколько порядков по сравнению с полностью *транс*-изомером (табл. 5).

Из рис. 3 видно, что угол поворота не оказывает существенного влияния на энергию перехода $S_1 \rightarrow S_0$, при этом происходит значительное уменьшение квантового выхода. Таким образом, изменение квантового выхода флуоресценции в процессе *транс-цис*-фотоизомеризации может объяснить расхождение расчета и эксперимента по Φ_f .

Таблица 5. Зависимость констант скоростей фотофизических процессов, энергии S_1 -состояния, квантового выхода флуоресценции от угла поворота вокруг СС-связи ПЦ для молекулы М9

Угол поворота	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
E_{S_1} , см ⁻¹	16563	16598	16689	16783	16591	16100	16213
k_{fr} , с ⁻¹	$3,8 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^8$
$k_{S_1S_0}$, с ⁻¹	$7 \cdot 10^7$	$7,6 \cdot 10^7$	$8,2 \cdot 10^7$	$5,3 \cdot 10^5$	$8,1 \cdot 10^8$	$7,9 \cdot 10^7$	$4,9 \cdot 10^7$
$k_{S_1T_2}$, с ⁻¹	$6,5 \cdot 10^6$	$9,1 \cdot 10^6$	$6,8 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^9$	$4,5 \cdot 10^8$	$3,2 \cdot 10^7$	10^5
$\Delta E_{S_1T_2}$, см ⁻¹	-1601	-819	253	-483	-34	-2093	-3333
Φ_f , %	84,3	80,9	25,8	0,003	29,5	72,6	78,3

Выводы

1. Исследовано влияние длины полиметиновой цепи и типа концевой фрагмента на спектрально-люминесцентные свойства и фотофизические процессы, протекающие в мероцианиновых красителях.
2. Показано, что электронное строение исследованных мероцианиновых красителей соответствует структуре биполярного полиена с вну-

тримолекулярным разделением заряда и чередованием одиночных и двойных связей в ПЦ. Другие структуры могут достигаться только при взаимодействии с молекулами растворителя.

3. Расчитанные спектры электронного поглощения молекул хорошо согласуются с экспериментальными. Увеличение длины ПЦ вызывает батохромный сдвиг спектров поглощения и флуоресценции. При этом для рассмотренных молекул характерна большая величина сдвига полос поглощения, чем полосы флуоресценции.
4. Установлено, что изменение длины ПЦ и характера КФ слабо влияет на внутримолекулярные фотофизические процессы в изученных молекулах.
5. Продemonстрировано, что потери поглощенной энергии в процессе *транс-цис*-изомеризации, могут являться одной из причин низких квантовых выходов флуоресценции МЦ, определяемых экспериментально.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-00155-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулинич А.В., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. Синтез, строение и спектральные свойства мероцианиновых красителей на основе малонитрила // Известия АН. Сер. химическая. — 2005. — № 12. — С. 1–10.
2. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.B. Cyanines during the 1990s: A Review // Chem. Rev. — 2000. — V. 100. — № 6. — P. 1973–2011.
3. Functional Dyes/Ed. by Sung-Hoon Kim. — Elsevier B.V., 2006. — 266 p.
4. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. — Киев: Наукова думка, 2005. — 296 с.
5. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников. — Киев: Лыбидь, 1994. — 176 с.
6. Кулинич А.В., Ищенко А.А. Мероцианиновые красители: синтез, строение, свойства, применение // Успехи химии. — 2009. — Т. 78. — № 2. — С. 151–175.
7. Ищенко А.А., Кулинич А.В., Бондарев С.Л., Кнюкшто В.Н. Электронное строение и флуоресцентные свойства мероцианинов с положительной и отрицательной сольватохромией на основе малонитрила // Оптика и спектроскопия. — 2008. — Т. 104. — № 1. — С. 64–75.
8. Кулинич А.В., Ищенко А.А., Шишкина С.В., Коновалова И.С., Шишкин О.В. Молекулярная и кристаллическая

структура ди- и гексаметинмероцианиновых красителей с положительной сольватохромией — производных 3Н-индола и малонитрила // Журнал структурной химии. — 2007. — Т. 48. — № 5. — С. 981–988.

9. Reichardt Ch. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. — Wiley VCH, Weinheim, 2003. — 629 p.
10. Bach G., Daehne S. Rodds Chemistry of Carbon Compounds. V.IV.B. Heterocyclic Compounds (Chapter 15) / Ed. by M. Sainsbury. — Amsterdam: Elsevier, 1997. — P. 383.
11. Артюхов В.Я., Галева А.И. Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП // Известия вузов. Физика. — 1986. — № 11. — С. 96–100.
12. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений / под ред. Г.В. Майера. — Новосибирск: Наука, 1997. — 232 с.
13. Артюхов В.Я., Базыль О.К. Расчет заселенностей химических связей в многоатомных молекулах. — Томск: Изд-во Том. гос. ун-та, 2002. — 16 с.
14. Артюхов В.Я., Синченко Е.А. Изучение влияния фотоизомеризации на фотопроцессы в молекулах со стироловой группой // Оптика и спектроскопия. — 2003. — Т. 95. — № 2. — С. 230–235.

Поступила 26.09.2009 г.