

# ИССЛЕДОВАНИЕ БОРНЫХ ДИПИРРОМЕТИЛЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ОСНОВНОМ И ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

**Е. Г. Рагойжа**

*Белорусский государственный университет, г. Минск;*

*KateRagojja@yandex.ru; науч. рук. – В. Э. Матулис, канд. хим. наук, доц.*

В настоящее время борные дипиррометиленовые красители (BODIPY) являются востребованными и практически значимыми соединениями с ценными оптическими свойствами. Тем не менее, системное исследование зависимости свойств данного ряда красителей от их строения ранее не проводилось. С учетом этого, одной из задач данной работы являлся анализ доступных методов квантово-химических расчетов электронных спектров поглощения и испускания для разработки методики расчета, позволяющей с высокой точностью предсказывать положение максимумов поглощения и испускания производных BODIPY в растворе. Второй задачей данной работы являлся анализ влияния типа и положения заместителей в ядре BODIPY на оптические свойства.

**Ключевые слова:** теория DFT; BODIPY; электронные спектры; квантово-химические расчеты.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Большой интерес к производным BODIPY связан с оптическими свойствами данных соединений. Они хорошо поглощают в ультрафиолетовой и видимой области спектра, а также способны к флуоресценции с высокими квантовыми выходами. Основная трудность, с которой сталкиваются исследователи при создании новых структур с необходимыми свойствами, заключается в отсутствии надежных методов прогнозирования оптических свойств производных BODIPY на основе их строения. В связи с этим, соответствие реальных свойств требуемым выясняется лишь после проведения трудоемкого и длительного эксперимента. Привлечение квантовой химии для прогнозирования оптических свойств производных BODIPY различного строения позволяет существенно упростить задачу экспериментатора. Однако для этого необходимо разработать методику расчета, позволяющую получать надежные данные об оптических свойствах производных BODIPY различного строения в широком спектральном интервале.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Все расчеты выполнялись в программе Gaussian [1]. Учитывая достаточно большой размер исследуемых систем, расчеты спектров поглощения и испускания производных BODIPY проводились в рамках теории функционала плотности (DFT).

На основании анализа литературных данных по расчетам электронных спектров молекул, для проведения расчетов были выбраны следующие функционалы электронной плотности: градиенто-коррелированный (GGA) функционал LC-M06L; гибридные функционалы B3LYP, PBE0 и BMK; гибридные функционалы с поправкой для электронной плотности на больших расстояниях CAM-B3LYP, LC-wPBE, wB97XD и глобальный гибридный мета-GGA функционал M062X. Все расчеты проводились с использованием базисного набора 6-31+G(d).

Для учета влияния растворителя использовалась модель SMD в рамках двух схем: линейного ответа (LR) и специфических состояний (SS). В качестве растворителей рассматривались дихлорметан и хлороформ.

Для исследования применимости предложенных методик расчета спектров поглощения и испускания производных BODIPY были выбраны 11 соединений класса BODIPY и родственных им aza-BODIPY с максимумами поглощения и испускания в интервале 490 – 850 нм [2]. Отбор конкретных соединений осуществлялся с учетом имеющихся в литературе экспериментальных данных, а также, исходя из стремления равномерно охватить наиболее широкий спектральный интервал.

## РАСЧЕТЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

На основании рассчитанных и экспериментальных данных для максимумов поглощения были построены корреляционные уравнения и рассчитаны коэффициенты детерминации для каждого функционала. Коэффициенты корреляционных прямых и значения коэффициентов детерминации представлены в таблице. Как видно из данных таблицы, наилучшее согласие с экспериментальными данными наблюдается для функционалов CAM-B3LYP, M062X и wB97XD. Следует также отметить, что использование LR-схемы в целом позволяет получать более точные результаты, чем в случае SS-схемы.

Теоретический расчет максимумов испускания требует оптимизации геометрии структур в электронно-возбужденном состоянии, что является весьма ресурсозатратным. Поэтому расчеты спектров испускания проводились с использованием трех наиболее точных функционалов: wB97XD, M062X и CAM-B3LYP. Результаты расчетов приведены в таблице. Как видно из данных таблицы, все три функционала показали хо-

рошие результаты расчетов характеристик спектров поглощения в рамках SS-схемы. Однако, в случае функционала wB97XD расчеты характеристик спектров испускания в рамках LR-схемы оказываются наименее точными.

Исходя из анализа полученных результатов, можно сделать следующие рекомендации. При расчетах оптических свойств производных BODIPY в рамках LR-схемы, мы рекомендуем использовать функционал M062X, а в случае проведения расчетов в рамках SS-схемы – функционал wB97XD. В обоих случаях рекомендуется использовать базисный набор 6-31+G(d) и модель SMD для учета влияния растворителя.

Таблица

**Коэффициенты корреляционных прямых  $\lambda_{\text{экс}} = a + b \cdot \lambda_{\text{расч}}$  [нм] и значения коэффициента детерминации  $R^2$  для определения максимумов поглощения и эмиссии**

Поглощение								
Коэффициент	LC-M06L	V3LYP	PBE0	BMK	CAM-V3LYP	LC-wPBE	wB97XD	M062X
LR-схема								
a	175,11	128,09	117,63	85,83	58,40	36,42	52,962	61,595
b	0,834	0,8609	0,8992	0,981	1,041	1,112	1,0621	1,0267
R <sup>2</sup>	0,924	0,9677	0,9768	0,990	0,984	0,943	0,9865	0,9926
SS-схема								
a	149,34	141,03	129,98	101,8 1	46,21	-	39,598	54,112
b	0,953	0,8897	0,9311	1,012	1,142	-	1,1687	1,1138
R <sup>2</sup>	0,937	0,9136	0,9271	0,930	0,983	-	0,9894	0,9816
Эмиссия								
LR-схема				SS-схема				
Коэффициент	CAM-V3LYP	wB97XD	M062X	Коэффициент	CAM-V3LYP	wB97XD	M062X	
a	187,21	223,5	180,4 3	a	134,62	132,2	111,50	
b	0,712	0,650	0,738	b	0,938	0,948	0,982	
R <sup>2</sup>	0,970	0,953	0,982	R <sup>2</sup>	0,980	0,977	0,982	

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

С использованием метода wB97XD/6-31+G(d) в рамках SS-схемы и полученных корреляционных уравнений был проведен анализ влияния природы заместителей на спектральные характеристики производных BODIPY.

Для исследования были предложены модельные структуры, содержащие следующие заместители в различных положениях: метильную

группу (+I-эффект), хлор (+M и -I-эффект), метокси-группу (+M и -I-эффект), нитро-группу (-M и -I-эффект) и сложноэфирную группу -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (-M и -I-эффект). Проводился анализ смещения максимумов поглощения и испускания в зависимости от электронного эффекта и положения заместителя в структуре BODIPY. Исходя из общих соображений, введение донорных заместителей должно уменьшать энергию возбуждения за счет увеличения энергии ВЗМО, акцепторные же заместители должны, наоборот, увеличивать энергию возбуждения (и смещать положения максимумов в коротковолновую область). Такие закономерности действительно выполняются, однако, лишь для заместителей в положениях 2 и 6 (рисунок). В других положениях влияние или незначительное, или даже обратное. Для объяснения таких отклонений были проанализированы энергии ВЗМО и НСМО модельных структур. Анализ показал, что донорные заместители действительно увеличивают энергию ВЗМО, а акцепторные – уменьшают. Нетипичные значения энергий возбуждения для структур с акцепторными заместителями объясняются тем, что введение таких заместителей в положения 3, 5, 8 приводит к понижению энергии не только ВЗМО, но и к еще более сильному понижению энергии НСМО, и, как следствие, к понижению энергии возбуждения.

Таким образом, были установлены и объяснены основные закономерности влияния заместителей на оптические свойства производных BODIPY, которые необходимо учитывать при дизайне красителей с требуемыми длинами волн поглощения и испускания. Установленные закономерности проиллюстрированы на рисунке.

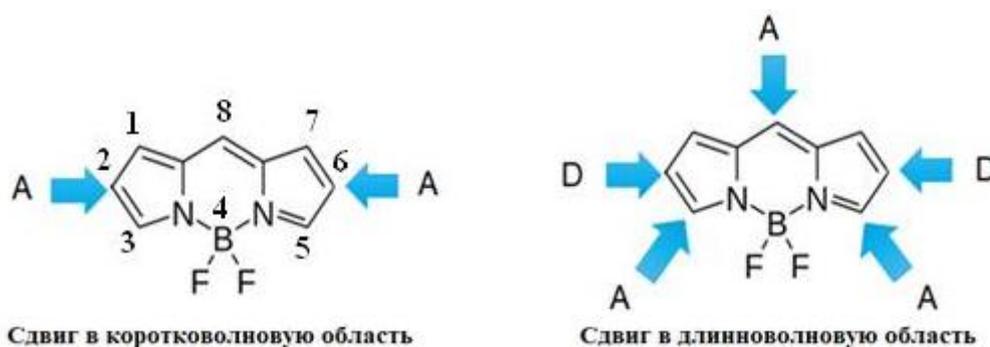


Рис. Основные закономерности влияния заместителей на оптические свойства производных BODIPY. (D – донорный заместитель, A – акцепторный)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований была разработана методика, позволяющая с высокой точностью рассчитывать спектры поглощения и

испускания производных BODIPY в широком интервале длин волн. Получены корреляционные уравнения и предложены функционалы, с использованием которых можно надежно рассчитывать длины волн поглощения и испускания ранее не синтезированных красителей на основе BODIPY. Установлены и объяснены закономерности влияния природы заместителей в различных положениях ядра BODIPY на характеристики спектров поглощения и испускания.

Ожидается, что полученные результаты позволят рационально осуществлять дизайн структур с необходимыми оптическими свойствами при планировании эксперимента.

#### **Библиографические ссылки**

1. Gaussian 9, Revision D.01 / M. J. Frisch [et al.]. Wallingford, 2016.
2. Loudet A., Burgess K. BODIPY® Dyes and Their Derivatives: Synthesis and Spectroscopic Properties // Handbook of Porphyrin Science. 2010. Vol. 8. P. 1–164.