

УДК 535.514.4:536.2

## ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЫ ДИНАТРИЕВОЙ СОЛИ ИНДИГО-5,5'-ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ: DFT ИССЛЕДОВАНИЕ

**Шахаб С.Н.**

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск,  
e-mail: siyamak.shahab@yahoo.com*

Методом теории функционала плотности (DFT) проведена оптимизация геометрии цис- и транс- изомеров молекулы – динатриевой соли индиго-5,5'-дисульфокислоты (индигокармин) (ИК), используя уровень теории B3LYP/6-311G\*\*. Рассчитаны электронные спектры изомеров молекулы в водном растворе. Найлены электрические параметры цис- и транс- изомеров молекулы. Рассчитаны значения энергий ВЗМО и НВМО молекулы индигокармина.

**Ключевые слова:** фотохромные свойства, цис- и транс- изомеры, оптимизация геометрии, метод функционала плотности

## PHOTOCHROMIC PROPERTIES OF THE MOLECULE DISODIUM SALT OF INDIGO-5,5'-DISULFONIC ACID: DFT STUDY

**Shahab S.N.**

*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk,  
e-mail: siyamak.shahab@yahoo.com*

Density functional theory (DFT) were performed geometries of cis- and trans- isomers of molecule disodium salt of indigo-5,5'-disulfonic acid (indigo carmine) (IK) using theory level B3LYP/6-311G\*\*. Electronic absorption spectra of tautomeric forms in a solution of water were calculated. Were found the electrical parameters of cis- and trans- isomers of the molecule. The values of the HOMO and LUMO energies of the molecule of indigo carmine were calculated.

**Keywords:** photochromic properties, cis- and trans- isomers, optimization of geometry, density functional theory method

Ранее [1, 2] нами были разработаны поляризационные пленки на основе поливинилового спирта и ИК, поглощающие в видимой области спектра ( $\lambda_{\max} = 620$  нм). Было установлено, что полученные образцы обладают высокой свето-, влагостойкостью и термостойкостью. Автор в [3] связывает фотостабильность молекулы ИК с конформационным затруднением процесса транс – цис изомеризации. Пространственная транс – цис – изомеризация молекулы ИК обусловлена затрудненным вращением вокруг двойной связи ( $-C=C-$ ) и является причиной фотохромных изменений в целом ряде органических соединений. В силу малого отличия электронных структур исходных и конечных продуктов спектральные изменения в случае транс – цис изомеризации по сравнению с другими фотохромными процессами, как правило, менее значительны. Эти формы различаются по энергии на величину ДН от 3 до 25 кДж. моль<sup>-1</sup>. В [4] авторы утверждают, что фотофизические свойства молекулы ИК связаны с присутствием центрального фрагмента молекулы – биспиррол индиго. В [5] авторы с помощью спектроскопических методов

различают транс и цис производные молекулы индиго в среде разных растворителей. Изучено влияние растворителей на их спектр поглощения. Установлено, что скорость перехода транс-форма в цис-форму зависит от природы растворителя и внешних факторов (температура, концентрация).

Целью данной работы является изучение фотохромных и электронных свойств молекулы индигокармина методом DFT/B3LYP/6-311G\*\*.

### Методика проведения расчетов и обсуждение результатов

1) Расчет геометрий транс- и цис- изомеров молекулы ИК

Расчет геометрий молекул проводили поэтапно. Для нахождения стартовых структур проведена предварительная оптимизация с помощью программы NupetChem 08 методом молекулярной механики (ММ+). А затем молекулы были полностью оптимизированы методом B3LYP/6-311G\*\* (рис. 1 а, б).

Некоторые параметры оптимизированных структур цис- и транс- изомеров ИК даны в табл. 1 и 2.

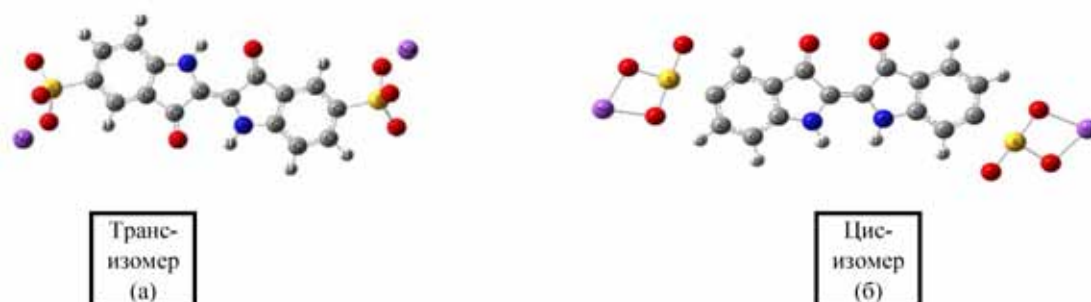


Рис. 1. Оптимизированные геометрии транс– и цис– изомеров молекулы ИК, рассчитанные неэмпирическим методом B3LYP/6-311G\*\*

**Таблица 1**

Некоторые структурные параметры оптимизированного транс–изомера молекулы ИК, рассчитанные методом B3LYP/6-311G\*\*

Параметры	Рассчитанный угол, °	Na(30)-O(29)-S(26)	91.29
H(38)-C(20)-C(19)	120.73	Na(30)-O(28)-S(26)	91.17
H(38)-C(20)-C(15)	121.64	O(29)-S(26)-O(28)	102.90
C(19)-C(20)-C(15)	117.63	O(29)-S(26)-O(27)	114.53
H(37)-C(19)-C(20)	121.00	O(29)-S(26)-C(18)	109.58
H(37)-C(19)-C(18)	118.90	O(28)-S(26)-O(27)	117.52
S(26)-C(18)-C(19)	117.65	O(28)-S(26)-C(18)	105.37
S(26)-C(18)-C(17)	119.03	O(27)-S(26)-C(18)	106.49
C(20)-C(15)-N(12)	129.39	Параметры	Рассчитанная длина связи, Å
C(16)-C(15)-N(12)	109.22		
H(35)-N(12)-C(15)	128.04		
H(35)-N(12)-C(10)	121.96		
C(15)-N(12)-C(10)	110.00	O(29)-Na(30)	2.22
C(13)-C(10)-N(12)	108.25	O(28)-Na(30)	2.23
N(12)-C(10)-C(9)	125.79	S(26)-O(29)	1.69
C(10)-C(9)-N(7)	125.79	C(18)-S(26)	1.86
C(8)-C(9)-N(7)	108.25	C(13)-O(14)	1.26
H(34)-N(7)-C(4)	128.04	N(12)-H(35)	1.01
C(9)-N(7)-C(4)	110.00	N(12)-C(15)	1.39
N(7)-C(4)-C(5)	109.22	C(10)-N(12)	1.39
N(7)-C(4)-C(3)	129.39	C(8)-O(11)	1.26
S(21)-C(1)-C(6)	119.04	N(7)-H(34)	1.01
S(21)-C(1)-C(2)	117.65	N(7)-C(9)	1.39
O(29)-Na(30)-O(28)	72.71	C(4)-N(7)	1.39
		C(1)-S(21)	1.86

Таблица 2

Некоторые структурные параметры оптимизированного цис– изомера молекулы ИК, рассчитанные методом B3LYP/6-311G\*\*

Параметры	Рассчитанный угол, °	C(9)-N(8)-C(4)	111.57
O(29)-Na(30)-O(28)	69.42	O(11)-C(7)-C(9)	128.14
Na(30)-O(29)-S(26)	100.62	O(11)-C(7)-C(5)	127.03
Na(30)-O(28)-S(26)	100.20	N(8)-C(4)-C(5)	108.90
O(29)-S(26)-O(28)	89.76	N(8)-C(4)-C(3)	129.82
O(29)-S(26)-O(27)	92.34	H(32)-C(3)-C(4)	121.98
O(28)-S(26)-O(27)	177.90	H(32)-C(3)-C(2)	120.33
O(24)-Na(25)-O(23)	69.84	H(31)-C(2)-C(3)	121.12
Na(25)-O(24)-S(21)	100.61	Параметры	Рассчитанная длина связи, Å
Na(25)-O(23)-S(21)	100.02		
O(24)-S(21)-O(23)	89.52	O(29)-Na(30)	2.17
O(24)-S(21)-O(22)	92.27	S(26)-O(29)	1.75
O(23)-S(21)-O(22)	178.21	S(26)-O(28)	1.75
C(17)-C(16)-N(13)	129.07	S(26)-O(27)	1.68
C(15)-C(16)-N(13)	108.87	O(24)-Na(25)	2.16
C(16)-N(13)-C(10)	111.43	S(21)-O(24)	1.75
C(15)-C(12)-O(14)	126.69	N(13)-H(35)	1.00
O(14)-C(12)-C(10)	128.41	N(13)-C(16)	1.40
N(13)-C(10)-C(12)	106.18	C(10)-N(13)	1.40
N(13)-C(10)-C(9)	123.34	N(8)-H(34)	1.00
C(10)-C(9)-N(8)	123.15	C(7)-O(11)	1.24
N(8)-C(9)-C(7)	106.13	C(6)-H(33)	1.08
H(34)-N(8)-C(9)	125.45	C(4)-N(8)	1.3954
H(34)-N(8)-C(4)	123.00		

2) Расчет электронных структур и полных энергий транс– и цис– изомеров ИК

Теоретический спектр поглощения оптимизированных транс– и цис– изомеров молекулы ИК в водной среде был рассчитан с помощью программного пакета Gaussian 09W, используя уровень

теории TDB3LYP/6-311G\*\*. Для учета воды была использована модель поляризационного континуума Томаса (PCM). В исследуемой области (250-900 нм) для транс–изомера были найдены три пика поглощения с максимумами при 320, 374 и 609 нм (табл. 3).

Таблица 3

Рассчитанный электронный спектр транс–изомера молекулы ИК

Длина волны, нм	Разложение волновых функций по однократно возбужденной конфигурации	Сила осциллятора (f)
609	0.70 (118→119) – 0.12 (119→118)	0.37
374	0.18 (111→119) + 0.67 (114→119)	0.06
320	- 0.10 (102→119) + 0.67 (105→119) – 0.16 (118→123)	0.15

Полоса поглощения при  $\lambda_{\max} = 609$  нм и сила осциллятора  $f = 0.37$  относится к переходу молекулы в возбужденное синглетное состояние ( $S_1$ ). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, состоящей из двух конфи-

гураций для одноэлектронных возбуждений (118→119 и 119→118). Возбуждение электрона с 118 молекулярной орбитали (МО) на 119 МО дает главный вклад в формировании полосы поглощения в видимой области спектра при 609 нм (рис. 2).

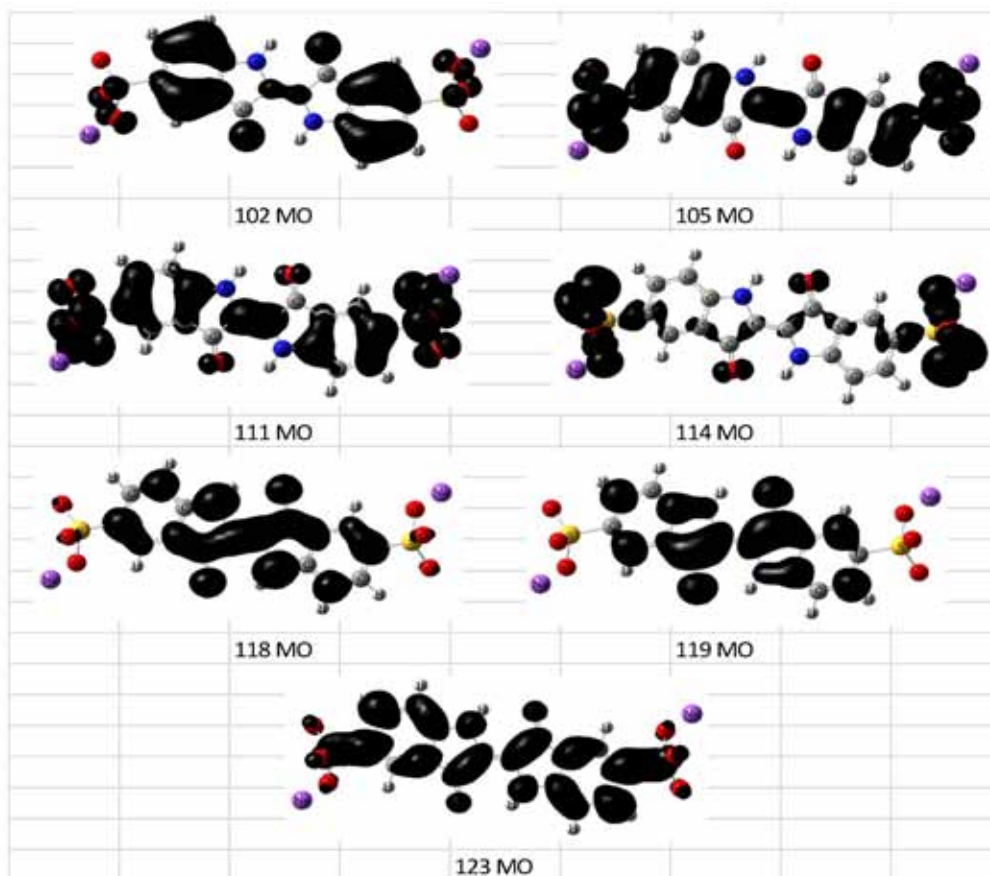


Рис. 2. Виды МО, принимающих участие в формировании спектра поглощения транс-изомера при 320, 374 и 609 нм

В данной области (250-900 нм) для цис-изомера были найдены три пика поглощения

с максимумами при 477, 560 и 773 нм (табл. 4).

Таблица 4

Рассчитанный электронный спектр цис-изомера молекулы ИК

Длина волны, нм	Разложение волновых функций по однократно возбужденной конфигурации	Сила осциллятора (f)
773	0.68 (118→120)	0.09
560	0.15 (109→119) + 0.57 (114→121) + 0.31 (115→119)	0.18
477	0.22 (111→123) + 0.38 (112→120) + 0.14 (113→123) - 0.22 (115→120) - 0.38 (118→122)	0.35

Полоса поглощения при  $\lambda_{\max} = 477$  нм и силе осциллятора  $f = 0.35$  относится к переходу молекулы в возбужденное синглетное состояние ( $S_1$ ). Данное возбужденное состо-

яние описывается волновой функцией, состоящей из пяти конфигураций для одноэлектронных возбуждений (111→123, 112→120, 113→123, 115→120 и 118→122) (рис. 3).

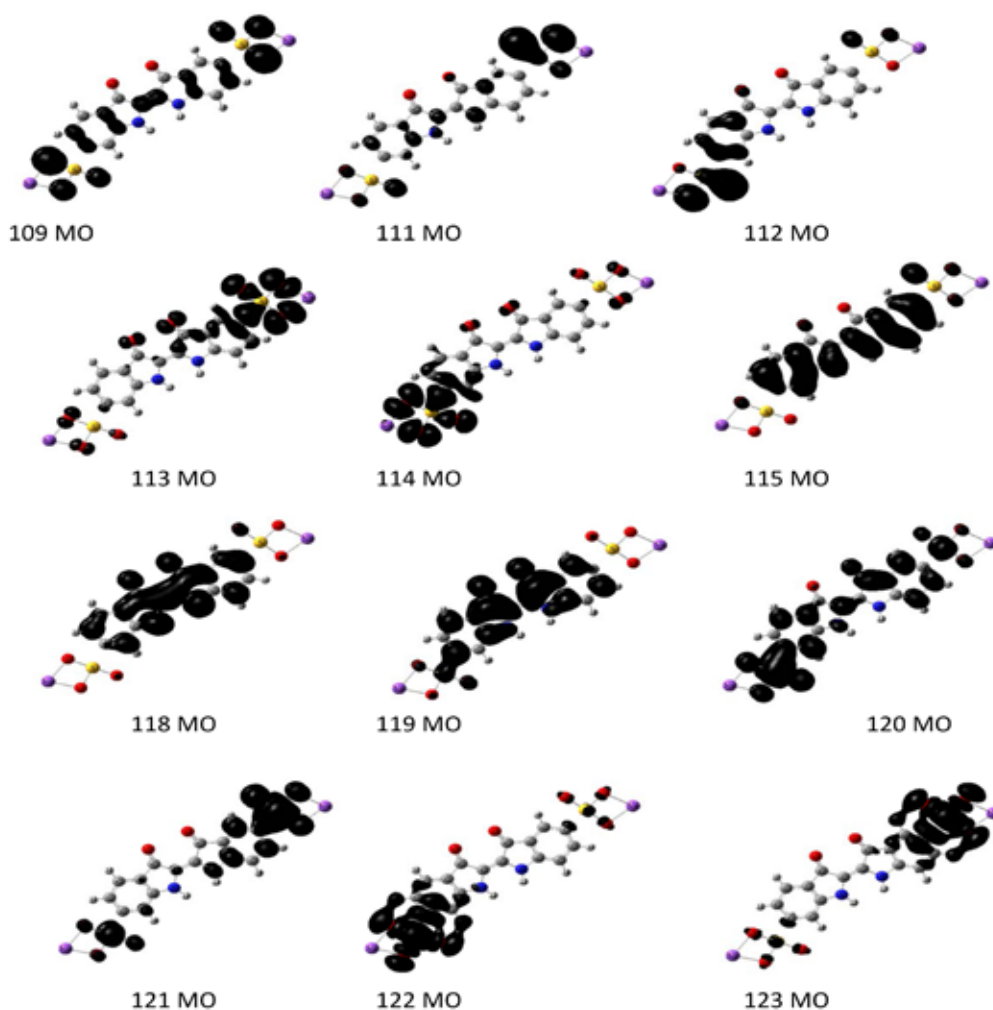


Рис. 3. Виды МО, принимающих участие в формировании спектра поглощения цис-изомера при 477, 560 и 773 нм

Расчет полных энергий Хартри транс- и цис- изомеров ( $E_T = -2446.1307835$  и  $E_C = -2445.8669037$ ) с одной стороны свидетельствует об энергетической выгодности и устойчивости транс- изомера, а с другой – о высокой скорости превращения транс- изомера в цис- изомер ( $\Delta E = 0.2638798$  Хартри). Время данного перехода в молекуле ИК составляет несколько пикосекунд [6].

3) Расчет электрических свойств транс- и цис- изомеров ИК

Вид и энергия граничных молекулярных орбиталей играют важную роль в проявлении электронных и оптических свойств молекул, а также являются показателем их химической активности [7]. Разница между значениями энергий ВЗМО и НВМО служит критерием переноса заряда внутри мо-

лекулы. Расчеты показывают, что данные значения для транс- и цис- изомеров составляют:  $VZMO - NBMO = -0.21645 + 0.12587 = -0.09058$  эВ<sup>T</sup> и  $VZMO - NBMO = -0.19827 + 0.13816 = -0.06011$  эВ соответственно. С другой стороны разница между значениями ВЗМО и НВМО свидетельствует о ширине запрещенной зоны молекулы ИК. Транс-изомер с энергией 0.09058 эВ по сравнению с цис-изомером (0.06011 эВ) является более сильным полупроводником.

### Выводы

Неэмпирическим методом B3LYP/6-311G\*\* рассчитаны структурные параметры оптимизированных цис- и транс-изомеров молекулы индигокармина.

Найдено, что фотохромные свойства индигокармина обусловлены переходом транс- изомера в цис- измер. Для транс- изомера полоса поглощения при  $\lambda_{\text{max}} = 609$  нм и силе осциллятора  $f = 0.37$  относится к переходу молекулы в возбужденное синглетное состояние ( $S_1$ ), однако для цис-изомера при  $\lambda_{\text{max}} = 477$  нм и силе осциллятора  $f = 0.35$  происходит переход молекулы в возбужденное синглетное состояние ( $S_1$ ). При переходе от транс-изомера к цис-изомеру наблюдается гипсохронный сдиг полосы поглощения на 132 нм.

Установлено, что транс-изомер с энергией 0.09058 эВ по сравнению с цис- изомером (0.06011 эВ) является более сильным полупроводником.

#### Список литературы

1. Шахаб С.Н., Агабеков В.Е., Арико Н.Г. Оптические свойства одноосно растянутых поливинилспиртовых пле-

нок, окрашенных индигокармином // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2002. № 2. – С. 50-54.

2. Шахаб С.Н. Пленочные поляризаторы для видимой области спектра на основе поливинилового спирта и дихроичных красителей : диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук. – Минск, 2007. – С. 48-52.

3. Громов С.П. Фотохромные свойства органических молекул: учеб. для вузов. – М.: Издательско-полиграфический центр МИТХТ, 2008. – С. 29-30.

4. Aldoshin S.M. in Organic Photochromic and Thermochromic compounds (Vol. 2), Crano J.C., Gugliemetti R.J. (Ed.)// Kluwer Academic/Plenum Publishers. – New York, 1999. – P. 297.

5. Adam S., Chatterley, Daniel A. Horke, Jan R.R. Verlet. On the intrinsic photophysics of indigo: a time-resolved photoelectron spectroscopy study of the indigo carmine dianion // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. №. 14. P. 16155-16161.

6. Seixas de Melo J., Moura A.P., Melo M.J. Photophysical and spectroscopic studies of indigo derivatives in their keto and leuco forms // J. Phys. Chem. A. 2004, №. 108, P. 6975-6981.

7. Almodarresieh H.A., Shahab S.N., Zelenkovsky, Agabekov V.E. Electronic structure and absorption spectra of sodium 2-hydroxy-5-({2-methoxy-4[4-sulfophenyl]diazanyl}phenyl)diazanylbenzoate // J. of App. Spec. 2014, Vol. 81, №1. P. 161-163.