

РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ НИЖНЕГО ВОЗБУЖДЕННОГО ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ БЛИЖАЙШИХ АНАЛОГОВ ХЛОРОФИЛЛА И БАКТЕРИОХЛОРОФИЛЛА**В. А. Кузьмицкий^{1*}, Л. Л. Гладков², Д. И. Волкович³, К. Н. Соловьев³**

УДК 539.19

¹ Университет гражданской защиты МЧС Республики Беларусь, 220118, Минск, Беларусь; e-mail: lllum07@rambler.ru² Белорусская государственная академия связи, Минск, Беларусь³ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

(Поступила 26 февраля 2021)

Для молекул Mg-феофорбида *a* (MgPhe) (хлорофилла *a*, лишеного фитольного “хвоста”), Mg-бактериофеофорбида *a* (MgBPhe), а также Mg-хлорина (MgC) и Mg-бактериохлорина (MgBC) методом теории функционала плотности PBE/TZVP выполнены расчеты геометрического строения в основном синглетном состоянии S_0 и первом возбужденном триплетном состоянии T_1 . Из сравнения длин связей в парах MgC–MgPhe и MgBC–MgBPhe следует, что центральный макроцикл первой пары в большей мере неустойчив к “расщеплениям” эквивалентных длин связей как в результате перехода $S_0 \rightarrow T_1$, так и при усложнении структуры молекул (главным образом за счет циклопентанового кольца *V*). При этом симметрия MgC в состоянии T_1 понижается по сравнению с симметрией C_{2v} в состоянии S_0 , в то время как MgBC имеет симметрию D_{2h} в обоих состояниях. Эти особенности связаны с тем, что центральная π -система пары MgC–MgPhe в целом антиароматическая (содержит 24 электрона, что отвечает правилу Хюккеля $4n$), а центральная π -система пары MgBC–MgBPhe ароматическая (состоит из 22 электронов и удовлетворяет правилу Хюккеля $4n+2$). Рассчитаны энергии состояния T_1 исследуемых молекул. Для MgPhe $E_{T_1} = 11400, 10850$ и 10200 см^{-1} для вертикального перехода $S_0 \rightarrow T_1$, с учетом оптимизации геометрии состояния T_1 и дополнительно с учетом изменения частот нулевых колебаний при переходе $S_0 \rightarrow T_1$ соответственно, что находится в очень хорошем согласии с экспериментальным значением 10310 см^{-1} (для хлорофилла *a*). Для MgBPhe расчетные значения $E_{T_1} = 8350, 8100, 7700 \text{ см}^{-1}$, а экспериментальное 8190 см^{-1} (для бактериохлорофилла *a*).

Ключевые слова: Mg-феофорбид *a*, Mg-бактериофеофорбид *a*, геометрия молекул в состояниях S_0 и T_1 , метод теории функционала плотности PBE/TZVP.

The density functional theory PBE/TZVP calculations of the geometric structures in the ground singlet state S_0 and the first excited triplet state T_1 have been carried out for molecules of Mg pheophorbide *a* (MgPhe) (i.e., for chlorophyll *a*, devoid the phytol “tail”), Mg bacteriopheophorbide *a* (MgBPhe), as well as Mg chlorin (MgC) and Mg bacteriochlorin (MgBC). It follows from the comparison of the bond lengths for MgC–MgPhe and MgBC–MgBPhe pairs that the central macrocycle of the first pair is more unstable to “splittings” of equivalent bond lengths both as a result of the $S_0 \rightarrow T_1$ transition and as the molecular struc-

DENSITY FUNCTIONAL THEORY CALCULATIONS OF THE LOWEST EXCITED TRIPLET STATE OF THE CLOSEST ANALOGUES OF CHLOROPHYLL AND BACTERIOCHLOROPHYLL

V. A. Kuzmitsky^{1*}, L. L. Gladkov², D. I. Volkovich³, K. N. Solovyov³ (¹ University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus, Minsk, 220118, Belarus; e-mail: lllum07@rambler.ru; ² Belarusian State Academy of Communications, Minsk, Belarus; ³ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus)

* Автор, с которым следует вести переписку.

ture becomes more complex (mainly due to cyclopentanone ring V formation). It is found that the symmetry of MgC in the T_1 state decreases as compared to the C_{2v} symmetry in the S_0 state while MgBC has the D_{2h} symmetry in both states. These peculiarities can relate to that in whole the central π system of the MgC–MgPhe pair is antiaromatic (contains 24 electrons which corresponds to the Hückel $4n$ rule), and the central π system of the MgBC–MgBPhe pair is aromatic (consists of 22 electrons and satisfies the Hückel $4n+2$ rule). The energies of the T_1 state of the molecules studied are calculated. For MgPhe the computed values of E_{T_1} are 11400, 10850, and 10200 cm^{-1} for the vertical $S_0 \rightarrow T_1$ transition, taking into account the optimization in the geometry in the T_1 state and additionally taking into account the changes of the zero-point vibrations at $S_0 \rightarrow T_1$ transition, respectively, that is in very good agreement with the experimental value of 10310 cm^{-1} (for chlorophyll a). For MgBPhe, the corresponding calculated values E_{T_1} are 8350, 8100, 7700 cm^{-1} , while the experimental one is 8190 cm^{-1} (for bacteriochlorophyll a).

Keywords: Mg pheophorbide a , Mg bacteriopheophorbide a , molecular geometry in states S_0 and T_1 , density functional theory PBE/TZVP method.

Введение. За последнее время нашей исследовательской группой выполнен ряд работ, посвященных расчетам электронной структуры молекул класса тетрапирролов и ее связи со спектрально-люминесцентными свойствами. Расчеты включают в себя оптимизацию геометрического строения основного электронного состояния методом DFT PBE/TZVP [1] с помощью программы [2] и решение квантово-химической задачи для возбужденных состояний методом INDO/Sm (модифицированный метод INDO/S) [3]. Данный подход успешно применен в комплексных экспериментально-теоретических работах, в расчетах синглетных состояний нескольких рядов тетрапирролов, включая фталоцианин и его аналоги (см. [4, 5] и ссылки там).

Молекулы фотосинтетических пигментов хлорофилла и бактериохлорофилла имеют сложные элементы химической структуры, которые отличают их от более простых синтетических соединений, например, изоцикл V . Их главное отличие от порфиринов состоит в гидрировании одного или двух пиррольных колец, в результате чего спектры поглощения и люминесценции хлорофиллов и бактериохлорофиллов существенно смещены в длинноволновую сторону по сравнению с порфиринами.

В настоящей работе проведены оптимизационные расчеты нижнего возбужденного триплетного состояния T_1 ближайших аналогов хлорофилла и бактериохлорофилла. Энергия состояния T_1 — важная характеристика хлорофиллов и бактериохлорофиллов, которая определяет параметры переноса энергии, переноса электрона, фотодинамического действия, других фотофизических и фотохимических процессов. В частности, высказывались предположения о существенной роли триплетного состояния в первичных процессах, идущих в реакционном центре (бактериального) фотосинтеза. Задачи настоящей работы: определение геометрического строения в состояниях S_0 и T_1 метилхлорофиллида a , который не совсем строго может быть назван также Mg-феофорбидом a (MgPhe) (по сравнению с хлорофиллом a у него отсутствует фитольный “хвост”), а также Mg-бактериофеофорбида a (MgBPhe)¹ (рис. 1). Для сравнения выполнены расчеты Mg-хлорина (MgC) и Mg-бактериохлорина (MgBC) — простейших аналогов MgPhe и MgBPhe. Расчеты первого возбужденного триплетного состояния T_1 проведены неограниченным методом DFT PBE/TZVP с использованием квантово-химической программы [2]. Возможность такого рода расчетов состояния T_1 связана с тем, что его мультиплетность отличается от мультиплетности основного состояния S_0 и к нему применим вариационный метод. Кроме того, энергии нижних синглетных состояний S_1 и S_2 для целого ряда порфириновых соединений, рассчитанные полуэмпирическим методом INDO/Sm [3–5], согласуются с экспериментальными данными с погрешностью ~ 300 – 700 cm^{-1} , погрешность расчетов стандартным методом INDO/S не менее 3000 cm^{-1} . В то же время энергия состояния T_1 в расчетах как методом INDO/S, так и его модифицированным вариантом INDO/Sm сильно занижена [3].

Экспериментальные данные по фосфоресценции молекул M-феофетинов (M = Mg, Zn) получены в Институте физики АН БССР [6–9], а M-бактериофеофетинов (M = Mg, Zn) — в работах Такиффа и Боксера [10].

Геометрическая структура молекул в состояниях S_0 и T_1 . На рис. 1 представлены рассчитанные длины связей исследуемых молекул.

¹ В кольце I молекулы бактериохлорофилла a вместо винильной группы $-\text{CH}=\text{CH}_2$ содержится ацетильная группа $-\text{CO}-\text{CH}_3$. Группа $-\text{CH}=\text{CH}_2$ содержится в кольце I молекулы бактериохлорофилла g .

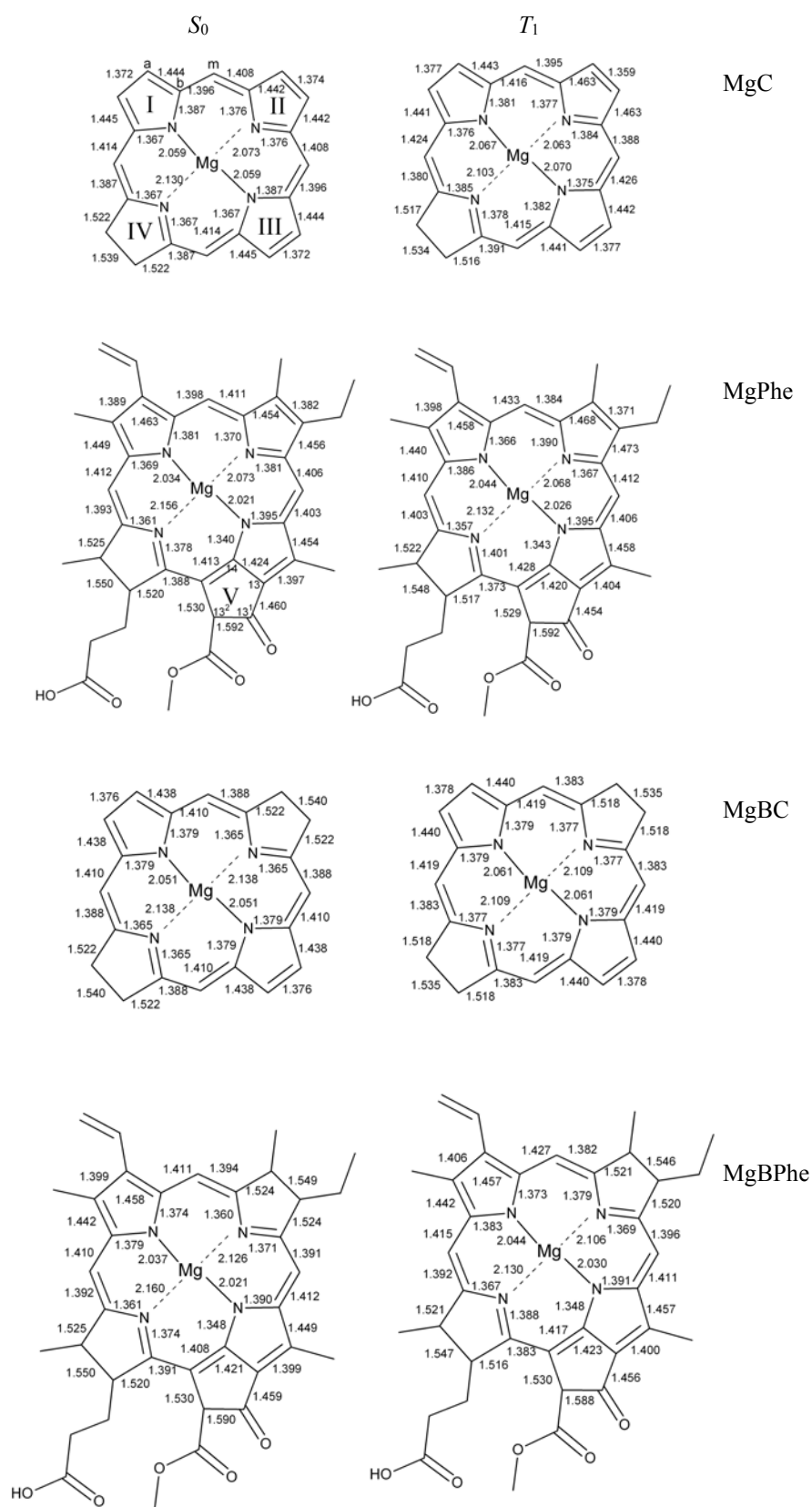


Рис. 1. Рассчитанные методом DFT PBE/TZVP длины связей (Å) в состояниях S_0 и T_1 молекул MgC, MgPhe, MgBC и MgBPhe; нумерация атомов в кольце V в соответствии с номенклатурой IUPAC

Наиболее важные результаты следующие.

1. В состоянии S_0 геометрия молекул MgC и MgBC удовлетворяет симметриям C_{2v} и D_{2h} . Геометрические данные можно интерпретировать на основании того, что главный путь сопряжения у обеих молекул образуется внутренним 16-членным кольцом с 18 π -электронами, а π -системы “этиленовых” фрагментов C_bC_b оказывают на него возмущение. В результате этого длины связей C_aC_m становятся “расщепленными” относительно значения $l_{C_aC_m} = 1.404 \text{ \AA}$ для полуторных связей у Mg-порфина (MgP) [11]: у MgBC на 1.388/1.410 \AA , у MgC на 1.396/1.408 \AA и 1.387/1.414 \AA . Аналогичные “расщепления” имеют место для связей NC_a в пиррольных кольцах относительно $l_{NC_a} = 1.376 \text{ \AA}$ у MgP [11]. Можно утверждать, что и у MgBC, и у MgC вдоль отдельных фрагментов внутреннего 16-членного кольца имеет место чередование длин связей вида Д–К (Д — длинная, К — короткая) и структура 16-членного циклополиена нестабильна к действию “этиленовых” π -систем. Связи C_bC_b ($l \sim 1.37 \text{ \AA}$) у MgBC и MgC остаются близкими к двойной, а связи C_aC_b ($l \sim 1.44 \text{ \AA}$) — к простой. При гидрировании пиррольного кольца связь его атома N с центральным ионом Mg^{2+} удлиняется на характерную величину $\Delta l \sim 0.06 \text{ \AA}$ по сравнению с MgP, у которого $l_{MgN} = 2.067 \text{ \AA}$ [11] (см. данные для состояния S_0 MgC). Удлинение такого же порядка имеет место и при гидрировании второго пиррольного кольца (см. данные для состояния S_0 MgBC). Отметим, что удлиненная связь MgN с атомом N в гидрированных кольцах имеется и у сложных структур MgPhe и MgBPheo как в состоянии S_0 , так и в состоянии T_1 .

2. Циклопентановое кольцо V является наиболее сильным структурным фактором, возмущающим π -электронную систему исходных MgC и MgBC. И у MgPhe, и у MgBPhe в состоянии S_0 в соответствии с химической структурой связи $C_mC_{13^2}$ ($l \sim 1.53 \text{ \AA}$) и $C_{13^1}C_{13^2}$ ($l \sim 1.59 \text{ \AA}$) кольца V простые, но длина связи $C_{13}C_{13^1}$ ($l \sim 1.46 \text{ \AA}$) указывает на включение в сопряжение фрагмента $C_{13}C_{13^1}O$, поэтому в кольце III, соседнем с кольцом V, изменения длин связей самые большие. Так, у MgBPhe по сравнению с MgBC длины связей C_aC_b кольца III “расщепляются” от ~ 1.44 до $\sim 1.42/1.45 \text{ \AA}$, длины связей NC_a от ~ 1.38 до $\sim 1.35/1.39 \text{ \AA}$. Аналогичные примеры можно привести для пары MgC–MgPhe. Отметим, что геометрическая структура центральной части у MgPhe оказывается более искаженной, чем у MgBPhe.

3. У молекул MgC и MgBC при переходе от S_0 к T_1 , как и можно было ожидать, для большей части связей длина увеличивается, однако есть исключения, например, одна из пары связей NC_a колец I и III MgC, что объясняется узловыми свойствами верхней заполненной молекулярной орбитали (МО) φ_{-1} и нижней вакантной МО φ_1 . Из сравнения данных для молекул MgC и MgBC видно, что переход $S_0 \rightarrow T_1$ для них приводит к существенным различиям. У MgBC симметрия D_{2h} в состоянии T_1 остается неизменной. Однако у MgC симметрия C_{2v} в состоянии T_1 в целом теряется, последовательность фрагментов с чередованием длин связей вида Д–К вдоль 16-членного кольца сильно изменяется по сравнению с состоянием S_0 , при этом центральное 16-членное кольцо неожиданно приобретает структуру, близкую к центрально-симметричной. Склонность к нестабильности геометрической структуры молекулы MgC, ведущую к понижению симметрии в состоянии T_1 , связываем с тем, что π -система макроцикла MgC в целом антиароматическая — она содержит 24 электрона и отвечает правилу Хюккеля $4n$. В отличие от этого π -система макроцикла MgBC в целом ароматическая — имеет 22 электрона и соответствует правилу Хюккеля $4n+2$.

4. Совокупные изменения в геометрической структуре для каждой из пар MgC–MgPhe и MgBC–MgBPhe за счет обоих факторов — усложнения химической структуры и в результате перехода $S_0 \rightarrow T_1$ — в целом сравнительно невелики, что связано с “размазанностью” π -МО φ_{-1} и π^* -МО φ_1 , ответственных за этот переход. Однако ароматический характер π -системы макроцикла MgBC дает в результате чередование фрагментов связей вида Д–К вдоль 16-членного кольца MgBPhe, в значительной степени сходное в состояниях S_0 и T_1 . В то же время антиароматический характер π -системы макроцикла MgC ведет к большей, чем у MgBC, склонности к нестабильности геометрической структуры к воздействию вышеуказанных факторов. Для MgPhe одновременное воздействие этих факторов на отдельные длины связей имеет как одинаково направленный характер, так и противоположный, о чем свидетельствуют данные, например, для колец III и IV для состояний S_0 и T_1 .

Энергия триплетного состояния T_1 . Энергия перехода из основного состояния S_0 в состояние T_1 исследуемых соединений (табл. 1) вычислена относительно энергии оптимизированного основного состояния S_0 в трех вариантах: как энергия состояния T_1 при оптимизированной геометрии состояния S_0 (энергия вертикального перехода $S_0 \rightarrow T_1$), как энергия состояния T_1 при оптимизированной

геометрии состояния T_1 и, наконец, с учетом изменения энергии нулевых колебаний в состоянии T_1 по отношению к состоянию S_0 . Видно, что расчетные данные DFT PBE/TZVP с хорошей точностью воспроизводят экспериментальные результаты. Как отмечено выше, геометрия состояния T_1 не отличается значительно от геометрии состояния S_0 , в соответствии с этим при изменении оптимизированной геометрии для этих состояний энергия E_{T_1} снижается на ~ 500 см^{-1} у пары MgC–MgPhe и на 250 см^{-1} у MgBC–MgBPhe. Эти величины коррелируют с большей склонностью к искажению геометрической структуры при переходе $S_0 \rightarrow T_1$ у пары MgC–MgPhe, чем у пары MgBC–MgBPhe. Из табл. 1 видно, что вклад изменения энергии нулевых колебаний может достигать ~ 500 – 1000 см^{-1} (вновь больше для пары MgC–MgPhe, чем для MgBC–MgBPhe). Это означает, что учет данной характеристики необходим для достижения количественного согласия с экспериментальными данными для хлорофиллов и бактериохлорофиллов наряду с такими факторами, как дисперсионные взаимодействия с растворителем и/или белковым окружением, дополнительные связи с лигандами, на что неоднократно обращалось внимание (см., например, расчеты состояний S_1 и S_2 бактериохлорофиллов [12]). Видно также, что уже простая орбитальная разность $\varepsilon_1 - \varepsilon_{-1}$ из DFT PBE/TZVP-расчета состояния S_0 дает разумную оценку для энергии перехода $S_0 \rightarrow T_1$. Соответствующие разности энергий МО с α - или β -спинами, полученные в расчетах состояния T_1 неограниченным методом, могут различаться на ~ 500 см^{-1} . В связи с этим отметим, что разность $\varepsilon_1 - \varepsilon_{-1}$ для ZnBC в расчете DFT B3LYP/631G* составляет 17300 см^{-1} [13], для MgBC в нашем расчете INDO/Sm — 26500 см^{-1} ; эти значения плохо подходят для оценки энергии E_{T_1} . Энергия состояния T_1 в прямых расчетах INDO/Sm, как и в [3], получается сильно заниженной: для MgC и MgPhe ~ 8000 см^{-1} , для MgBC и MgBPhe ~ 2500 см^{-1} .

Т а б л и ц а 1. Разность энергии МО φ_1 и φ_{-1} , $\varepsilon_1 - \varepsilon_{-1}$, расчетная и экспериментальная энергия нижнего триплетного состояния T_1 (см^{-1}) молекул MgC, MgPhe, MgBC и MgBPhe

Молекула	$\varepsilon_1 - \varepsilon_{-1}$ ^а	E_{T_1} ^{расч б}	E_{T_1} ^{расч в}	E_{T_1} ^{расч г}	E_{T_1} ^{эксп}
MgC	14000	12800	12300	11250	12150 ^д
MgPhe	12300	11400	10850	10200	10310 ^е
MgBC	10200	8850	8600	8150	8640 ^ж , 9500 ^з
MgBPhe	9400	8350	8100	7700	8190 ^и , 8240 ^к

^а Для разности энергий МО из расчета основного состояния S_0 .

^б Вычислено с оптимизированной геометрией состояния S_0 .

^в Вычислено после оптимизации геометрии состояния T_1 .

^г Вычислено после оптимизации геометрии состояния T_1 и учета изменения энергии нулевых колебаний в состоянии T_1 по сравнению с состоянием S_0 .

^д Для 6-координированного Mg-октаэтилхлорина [14].

^е Для 6-координированного комплекса хлорофилла *a* [8].

^ж Для Zn-тетрафенилбактериохлорина [10].

^з Получено из энергии состояния S_1 13830 см^{-1} для Zn-8,18-тетраметилбактериохлорина [13] с оценкой влияния структурных факторов на интервалы S_1T_1 .

^и Для 6-координированного комплекса бактериохлорофилла *a* [10].

^к Для 5-координированного комплекса бактериохлорофилла *a* [10].

Успешность рассмотрения методом DFT PBE/TZVP триплетного состояния T_1 исследуемых соединений можно связать с тем, что для многих молекул порфиринов нижние возбужденные состояния с хорошей точностью описываются в рамках четырехорбитальной модели (две граничные заполненные π -МО φ_{-1} , φ_{-2} и две граничные вакантные π^* -МО φ_1 , φ_2), причем четыре нижних возбужденных триплетных состояния выражаются через “чистые” одноэлектронные конфигурации вида $\varphi_{-1}\varphi_1$, $\varphi_{-1}\varphi_2$, $\varphi_{-2}\varphi_1$, $\varphi_{-2}\varphi_2$ как для систем высокой симметрии D_{4h} , так и для систем, симметрия которых понижена за счет действия возмущения (заместителей) на порфириновый скелет [15].

Заключение. Методом теории функционала плотности PBE/TZVP рассчитано геометрическое строение аналогов хлорофиллов и бактериохлорофиллов в основном синглетном S_0 и первом возбужденном триплетном состоянии T_1 . Расчеты показывают, что геометрия рассмотренных молекул в состоянии T_1 не отличается значительно от геометрии состояния S_0 . Вместе с тем центральный

16-членный циклополиен Mg-хлорина и Mg-бактериохлорина неустойчив как к действию заместителей в соответствии с усложнением химической структуры в парах MgC–MgPhe и MgBC–MgBPhe, так и при переходе $S_0 \rightarrow T_1$. При этом антиароматический характер исходной π -системы Mg-хлорина в целом приводит к понижению симметрии молекулы в состоянии T_1 по сравнению с симметрией C_{2v} в состоянии S_0 . Однако у Mg-бактериохлорина вследствие ароматического характера π -системы симметрия D_{2h} в обоих состояниях одинакова. Рассчитанные энергии перехода $S_0 \rightarrow T_1$ для Mg-феофорбида *a* и Mg-бактериофеофорбида *a* очень хорошо согласуются с экспериментальными данными для хлорофилла *a* и бактериохлорофилла *a*.

- [1] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., **77** (1996) 3865—3868
- [2] D. N. Laikov. Chem. Phys. Lett., **281** (1997) 151—156
- [3] В. А. Кузьмицкий, Д. И. Волкович. Журн. прикл. спектр., **75**, № 1 (2008) 28—35 [V. A. Kuzmitsky, D. I. Volkovich. J. Appl. Spectr., **75** (2008) 27—35]
- [4] В. А. Кузьмицкий, Д. И. Волкович, Л. Л. Гладков, К. Н. Соловьев. Журн. прикл. спектр., **85**, № 5 (2018) 723—734 [V. A. Kuzmitsky, D. I. Volkovich, L. L. Gladkov, K. N. Solovyov. J. Appl. Spectr., **85** (2018) 829—839]
- [5] В. А. Кузьмицкий, В. Н. Кнюкшто, Д. И. Волкович, Л. Л. Гладков, К. Л. Кузьмичёва, П. А. Тараканов, К. Н. Соловьёв, П. А. Стужин. Журн. прикл. спектр., **86**, № 5 (2019) 679—690 [V. A. Kuzmitsky, V. N. Knyuksho, D. I. Volkovich, L. L. Gladkov, K. L. Kuzmichova, P. A. Tarakanov, K. N. Solovyov, P. A. Stuzhin. J. Appl. Spectr., **86** (2019) 771—781]
- [6] С. С. Дворников, В. Н. Кнюкшто, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. Докл. АН СССР, **240**, № 6 (1978) 1457—1460
- [7] С. С. Дворников, В. Н. Кнюкшто, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. Докл. АН СССР, **242**, № 5 (1978) 1060—1063
- [8] С. С. Дворников, В. Н. Кнюкшто, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. Опт. и спектр., **46** (1979) 689—695
- [9] S. S. Dvornikov, V. N. Knyuksho, K. N. Solovyov, M. P. Tsvirko. J. Lumin., **18-19** (1979) 491—494
- [10] L. Takiff, S. G. Boxer. J. Am. Chem. Soc., **110** (1988) 4425—4426
- [11] В. Н. Кнюкшто, Д. И. Волкович, Л. Л. Гладков, В. А. Кузьмицкий, А. Уи-Наке, И. А. Попкова, П. А. Стужин, К. Н. Соловьев. Опт. и спектр., **113** (2012) 501—517
- [12] M. Higashi, T. Kosugi, S. Hayashi, S. Saito. J. Phys. Chem., **118** (2014) 10906—10918
- [13] P. Vairaprakash, E. Yang, T. Sahin, M. Taniguchi, M. Krayner, J. R. Diers, A. Wang, D. M. Niedzwiedzki, C. Kirmaier, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, D. Holten. J. Phys. Chem. B, **119** (2015) 4382—4395
- [14] А. Т. Градюшко, К. Н. Соловьев, А. Е. Туркова, М. П. Цвирко. Биофизика, **20** (1975) 602—606
- [15] В. А. Кузьмицкий. Переходы в нижние синглетные и триплетные состояния молекул порфиринов: подход на основе теории возмущений и орбиталей ССП, препринт № 518 Ин-та физики АН БССР, Минск (1988)