

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.37

Ю.П. МОРОЗОВА, О.М. ЖАРКОВА, Т.Ю. БАЛАКИНА, В.Я. АРТЮХОВ, Б.В. КОРОЛЁВ

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ МОЛЕКУЛЫ ЛАУРДАНА
В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Проведено исследование молекулы флуоресцентного зонда – лаурдана (6-додеканоил-2-диметиламин нафталин) экспериментальными и квантово-химическими методами. Изучено влияние нежесткости структуры на дипольные моменты, расположение энергетических уровней и распределение зарядов в молекуле лаурдана. Получена оптимизированная структура и проведен анализ методом молекулярной динамики. Исследованы несколько структур с различными углами поворота диметиламиногруппы, для которых рассчитаны энергия, силы осциллятора и природа электронных состояний. Интерпретированы спектры флуоресценции молекулы лаурдана в инертном растворителе. Определены центры возможного взаимодействия молекулы с протодонорным растворителем. Рассчитаны константы скоростей излучательных, безызлучательных процессов и квантовые выходы флуоресценции исследуемого зонда.

Ключевые слова: флуоресцентный зонд, лаурдан, квантовый выход флуоресценции, конформационные переходы.

Введение

Среди многочисленных нанообъектов в последние годы заметную роль играют молекулярные агрегаты (супраструктуры), функционирующие как единое целое, образованные за счет межмолекулярных нековалентных взаимодействий. К таким объектам относятся флуоресцентные зонды с одновременным присутствием донорных и акцепторных групп. Интерес к таким молекулам обусловлен тем, что в них имеются локально-возбужденное (LE) и зарядопереносное (ICT) состояния, и это дает возможность предположить наличие двух флуоресцентных состояний [1]. Подобные зонды со сложными многофункциональными свойствами широко используются для изучения физико-химических свойств растворителей, поверхностей различной физической природы, больших биологических молекул, мембран, клеток [2–4]. Объектом исследования в данной работе является молекула флуоресцентного зонда – лаурдан (6-додеканоил-2-диметиламин нафталин) (рис. 1).

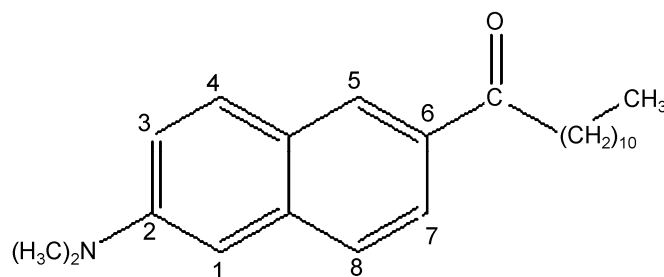


Рис. 1. Молекула лаурдана

Структура полосы флуоресценции молекулы лаурдана и её особенности рассмотрены в работе [5]. Для лаурдана в глицерине [5] при повышенной температуре ($T = 75^\circ\text{C}$) наблюдается свечение, обусловленное длинноволновой компонентой ($\lambda_{\text{max}} = 475\text{ нм}$). При пониженной температуре ($T = -15^\circ\text{C}$) максимально высвечивается коротковолновая компонента с максимумом на $\lambda_{\text{max}} = 420\text{--}425\text{ нм}$, вклад длинноволновой компоненты в 3 раза меньше относительно коротковолновой. В работе [3] показано, что флуоресценция лаурдана в фосфолипидных бислоях двухполосная. При комнатной температуре ($T = 25^\circ\text{C}$) максимум свечения принадлежит, в основном, коротковолновой полосе ($\lambda = 450\text{ нм}$), а уже при $T = 50^\circ\text{C}$ наблюдается длинноволновая полоса ($\lambda = 475\text{ нм}$). Методом молекулярного моделирования с использованием метода РМЗ [6] были рассчитаны максимальные значения дипольных моментов для молекулы лаурдана в основном и возбужденном состояниях: 4,0 и 7,6 D соответственно. Эти величины зависят от угла ориентации плоскостей ротационного сегмента и нафталинового бицикла (основное состояние 3,75–4 D, воз-

бужденное 7,7–7 D). Согласно результатам этой работы, при температурах, близких к комнатной, имеет место сильная делокализация и перекрытие LE и TICT (Twisted Internal Charge Transfer) состояний. В работе [7] установлено, что дипольные моменты лаурдана в основном и возбужденном состояниях составляют 3,76 и 10,24 D. Такое значительное изменение в дипольных моментах при сравнительно небольших размерах основного фрагмента (нафталинового бицикла) предполагает сильную чувствительность молекул этих зондов к сольватохромным эффектам и динамике микроструктуры в их ближайшем окружении.

Для молекулы лаурдана в литературе отсутствуют данные о геометрии флуоресцентного состояния молекулы, константах скоростей фотопроцессов, центрах специфической сольватации. Указывается, что для диметиламиногруппы возможны повороты метильных групп на углы от 0 до 80° и отклонение их от плоскости молекулы [6]. Не анализировалась структура длинноволновой полосы поглощения в области от 25000 до 35000 см⁻¹.

Молекула лаурдана является структурно нежесткой. Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) структурно нежестких молекул имеют несколько минимумов с одинаковой или почти одинаковой глубиной, разделенных невысокими перевалами. Для родственной молекулы «продан» в работе [8] указывается, что барьер вращения диметиламиногруппы (кристаллическая структура) составляет 114 см⁻¹ (1,370 кДж/моль), а для пропионильной группы 11 см⁻¹ (0,132 кДж/моль). В работе [6] были получены зависимости энергии основного и возбужденного состояния лаурдана от угла ориентации плоскостей ротационного сегмента и нафталинового бицикла. В основном состоянии минимум имеет место при ротационном сегменте 25°, а в возбужденном состоянии –12,5°. К значительным изменениям угла приводит тепловой фактор. Распределение молекул по угловым ориентациям в основном и возбужденном состояниях широкое [6].

Цель данной работы – изучение спектрально-люминесцентных свойств различных конформеров молекулы лаурдана.

Методы исследования

Электронные спектры поглощения лаурдана регистрировались с помощью двухлучевого спектрофотометра Cary 5000. Спектры флуоресценции регистрировались на установке СДЛ 2. В люминесцентных измерениях используется метод счёта фотонов. Коррекция спектров флуоресценции не проводилась. Используемые длины волн возбуждения 250 – 420 нм. Для возбуждения спектров флуоресценции использовалась лампа «HAMAMATSU». Все наблюдения производились при комнатной температуре в инертном растворителе – гексане.

Оптимизация геометрии лаурдана проводилась методом молекулярной механики MM2 (расширенная и модифицированная версия силового поля MM2) (пакет программ Chem Office 10.0). Имитация молекулярных движений молекулы исследовалась методом молекулярной динамики (пакет программ Chem. office 10.0).

Квантово-химические расчёты лаурдана выполнялись с помощью пакета программ, воспроизведённого на основе метода ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием) со спектроскопической параметризацией [9].

Для оценки возможности специфического взаимодействия молекулы с протонодонорным растворителем был использован метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [9]. В данной работе расчёт МЭСП проводился в деортогонализированном базисе.

Геометрия возбуждённого состояния молекулы рассчитывалась согласно методике, приведенной в [10].

Обсуждение результатов

Полученная оптимизированным методом MM2 геометрическая структура молекулы лаурдана – плоская. Применение метода молекулярной динамики показало, что для молекулы наблюдаются повороты метильных групп в диметиламиногруппе на углы от 0 до ±60°. Были рассмотрены конформации молекулы на углы в 60° (максимум отклонения), 30° (промежуточный угол) и 0° (в связи с тем, что оптимизированная структура плоская) (см. табл. 1). Ранее было рассмотрено только две конформации (0, 60°) [10].

В табл. 1 приведены расчётные данные методом ЧПДП для энергии (см⁻¹), силы осциллятора перехода и дипольных моментов (D) электронных состояний. Дипольный момент основного состояния лаурдана составляет 6,3 D.

Таблица 1

Спектральные характеристики различных конформаций молекулы лаурдана

S_i	Оптимизированная геометрия			Поворот метильных групп на 30°			Поворот метильных групп на 60°		
	$E, \text{см}^{-1}$	f	μ, D	$E, \text{см}^{-1}$	f	μ, D	$E, \text{см}^{-1}$	f	μ, D
S_1	29280	0,0002	2,44	29190	0,0000	2,14	29310	0,0000	1,49
S_2	30550	0,0374	8,28	30630	0,0332	8,08	31490	0,0058	7,13
S_3	32910	0,4018	11,73	32830	0,3832	11,46	33540	0,3019	11,85
S_4	37690	0,0002	8,38	37950	0,0001	8,09	38540	0,1264	11,80
S_5	40090	0,6731	11,01	39830	0,7364	10,14	39350	0,0059	6,83
S_6	40150	0,0052	6,17	40400	0,0889	7,85	40830	0,2595	11,89
S_7	41190	0,3402	9,56	40690	0,0142	9,07	42060	0,0074	8,41
S_8	41490	0,0027	9,35	41750	0,0133	9,04	43230	0,0201	7,22
S_9	42920	0,6380	7,72	42820	0,6730	7,51	43780	0,7199	6,97
S_{10}	43070	0,0083	7,11	43070	0,0002	6,94	44520	0,0007	6,45
S_{11}	44140	0,0014	8,80	44370	0,0063	8,46	45030	0,0675	8,89
S_{12}	45220	0,2923	10,72	45000	0,1814	10,40	45380	0,2364	7,52

Длинноволновая полоса в спектре поглощения имеет сложный вид, и в область полосы поглощения попадают переходы $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$. Переход в состояние S_1 является запрещенным, а переход $S_0 \rightarrow S_3$ разрешен для всех трех структур, и для него наблюдается значительное изменение дипольного момента по отношению к основному (примерно 12 D). В литературе [5, 6] приводятся различные значения дипольного момента (7,7; 10,24 D), но не указывается, к какому состоянию они относятся. Переход $S_0 \rightarrow S_4$ соответствует максимуму полосы поглощения в области 35000–38000 см^{-1} . При повороте диметиламиногруппы на 60° он является наиболее интенсивным. Следует заметить, что каждая конформация имеет свои спектральные характеристики и вносит свой вклад в соответствующую полосу поглощения. В электронном спектре поглощения от 200 до 400 нм выделяем четыре области: 1) переходы S_1 , S_2 , S_3 ; 2) S_4 , S_5 , S_6 ; 3) S_7 , S_8 ; 4) S_9 , S_{10} , S_{11} , S_{12} . В каждом диапазоне присутствуют все конформации, но с различным весом.

Метод молекулярной динамики показал деформацию нафталинового бицикла и отклонение СО-группы от плоскости молекулы. Деформация ароматического кольца проявлялась в изменении длины связей между атомами углеродов. Методом молекулярной динамики было показано, что деформация наблюдалась для кольца, расположенного со стороны углеводородной цепочки. Несмотря на значительные отклонения для диметиламиногруппы, усредненная по результатам молекулярной динамики структура лаурдана плоская. Результаты согласуются с работой [8]. Для оптимизированной геометрии лаурдана было рассмотрено отклонение СО-группы на максимально возможный угол 50°. Это привело к изменению положения и силы осциллятора состояния S_1 . Наблюдается смещение в область меньших частот до 21500 см^{-1} , увеличение силы осциллятора, состояние становится смешанного типа ($n\pi^*$, $\pi\pi^*$). Величина дипольного момента для состояния S_3 остается высокой. Также наблюдались значительные повороты для атомов углерода углеводородной цепочки.

Поскольку расчет проводился для инертного растворителя, то следующим этапом исследования являлось рассмотрение спектра флуоресценции в гексане. Правило зеркальной симметрии для лаурдана в гексане не выполняется (рис. 2). Это позволяет предполо-

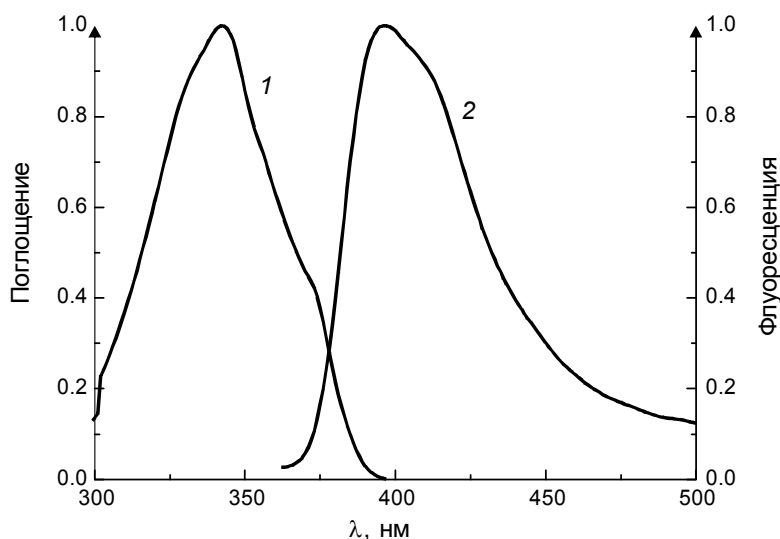


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения (кр. 1) и флуоресценции (кр. 2) молекулы лаурдана в гексане

жить, что присутствует не один излучающий центр, а несколько центров, которым соответствуют различные конформации молекулы лаурдана.

Анализ спектров флуоресценции лаурдана в гексане (рис. 3) в зависимости от длины волны возбуждения показал, что при длине волны возбуждения 3800 Å наблюдается сложная структура полосы: максимум при длине волны 3960 Å и отчетливый перегиб при длине волны 4120 Å, которые подтверждаются наличием

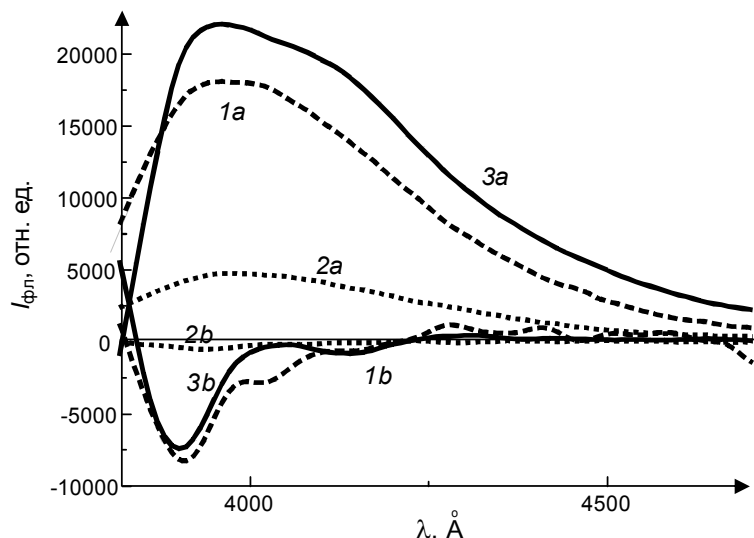


Рис. 3. Спектр флуоресценции лаурдана в гексане при разных длинах волн возбуждения (кр. 1а – 2500 Å, кр. 2а – 3600 Å, кр. 3а – 3800 Å) и результаты методом второй производной (кр. 1б, 2б, 3б соответственно этих же длин волн возбуждения)

двух минимумов во второй производной спектров флуоресценции. В зависимости от длины волны возбуждения изменяется глубина минимумов в спектрах второй производной. При длинах волн возбуждения 2500 и 3600 Å в спектрах второй производной разница между пиками составляет порядка 1000 см^{-1} (12 кДж/моль). Таким образом, можно сделать предположение, что эта величина является приближением к оценке конформационного барьера.

По результатам предыдущей работы [10] было предположено, что геометрическая структура лаурдана в возбужденном состоянии – плоская. Однако, основываясь на данных работы [5], в возбужденном состоянии молекула лаурдана существует как в плоской, так и в неплоской конформациях. На рис. 4 при-

ведены схемы энергетических уровней и фотопроцессов, полученные для обеих геометрических структур флуоресцентного состояния молекулы.

На обеих схемах нижнее синглетное состояние $\pi\pi^*$ -типа. По положению нижние синглетные состояния отличаются на 1000 см^{-1} . Расчет квантовых выходов флуоресценции ϕ показал следующее: для плоской структуры $\phi_{S_1 \rightarrow S_0}$ составил 0,03 и 0,129 для неплоской соответственно. Радиационная константа скорости из S_1 -состояния для неплоской структуры в 2 раза выше, а константа скорости интеркомбинационной конверсии в 5 раз меньше соответствующих значений для плоской структуры. Квантовый выход флуоресценции из состояний S_2 и S_3 имеет порядок 10^{-4} – 10^{-5} для обеих структур.

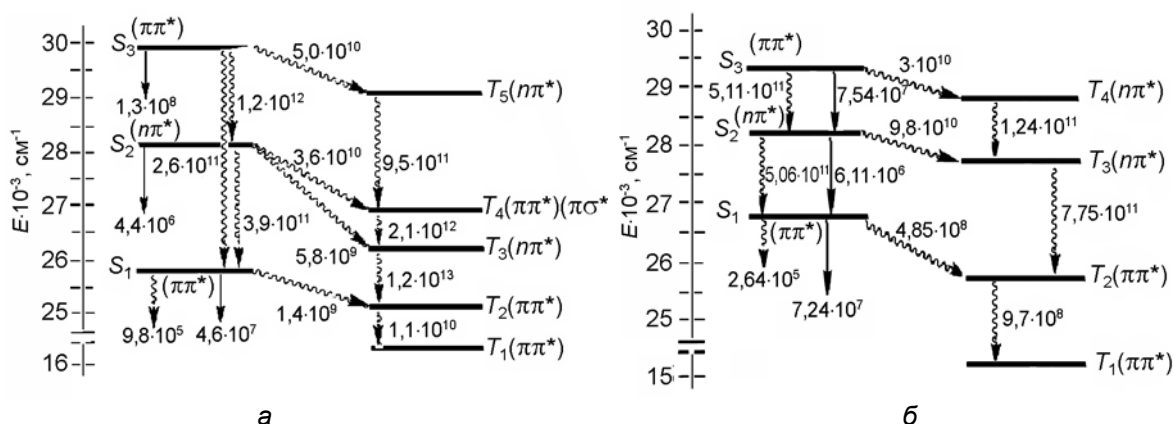


Рис. 4. Схемы энергетических уровней и фотопроцессов в молекуле лаурдана (геометрия возбужденного состояния), плоская структура (а) и неплоская структура (б)

Экспериментальный спектр флуоресценции в гексане (полосы с максимумами 25500 и 24300 см^{-1}) удовлетворительно описывается результатами нашего теоретического исследования,

проведенного методом ЧПДП, для двух конформаций: 26800 см^{-1} для неплоской и 25800 см^{-1} для плоской структур, полученных методом молекулярной динамики.

Рассматривая в увеличенном масштабе спектр флуоресценции лаурдана в гексане, полученный методом второй производной (рис. 3), при длине волны возбуждения 3600 Å , можно отметить следующее: максимум соответствует 3960 Å , также наблюдается перегиб в области 4040 Å . С коротковолновой стороны наблюдается крутой фронт полосы. В спектре флуоресценции наблюдается резкая асимметрия полосы с длинноволновой стороны (табл. 2), наиболее сильно она выражена при длине волны 3800 Å . Если сравнивать спектры лаурдана в инертном растворителе гексане при длинах волн возбуждения 2500 , 3600 и 3800 Å в совмещенном масштабе, виден сдвиг максимумов примерно на 30 Å . Стоксов сдвиг для молекулы лаурдана в гексане составляет 4550 см^{-1} .

Таблица 2

Асимметрия полосы флуоресценции в гексане при различных длинах волн возбуждения. Спектральные характеристики различных конформаций молекулы лаурдана

$\lambda, \text{Å}$	Асимметрия полосы	
	Длинноволновая область, см^{-1}	Коротковолновая область, см^{-1}
2500	1960	1030
2800	1850	1020
3600	1920	1120
3800	2000	650

В работе [1] рассматривалось влияние растворителя для молекулы лаурдана в бинарных смесях (метилциклогексан, этанол). Наблюдалась нелинейная зависимость сдвигов в спектрах поглощения и флуоресценции, исследовалось взаимодействие только по одному центру – карбонильной группе. Были определены центры взаимодействия лаурдана с протонодонорным растворителем методом МЭСП (табл. 3). Полученные результаты показали, что сдвиг в спектрах поглощения обусловлен взаимодействиями с растворителем по атомам кислорода карбонильной группы и азота диметиламиногруппы. В спектрах флуоресценции для плоской структуры лаурдана взаимодействие осуществляется только по карбонильной группе, а для неплоской структуры, кроме атома кислорода, возможны комплексы и по атомам углерода ароматического кольца.

Таблица 3

Результаты метода МЭСП (кДж/моль) для основного и возбужденного состояния молекулы лаурдана для плоской и неплоской структуры

	S_i	N	O	Ароматическое кольцо	Углеводородная цепочка
Плоская структура	S_0	$-130,19$ $z = 1,2$	$-410,95\ z = 0,0$ $-330,03\ z = 0,0$	–	–
	$S_1 (\pi\pi^*)$	–	$-531,53\ z = 0,0$ $-455,06\ z = 0,0$	–	$-18,00$
	$S_1 (\pi\pi^*)$	–	$-453,18\ z = 0,0$ $-390,60\ z = 0,0$	$-73,35(7\text{ ат})\ z = 1,2$ $-129,50(6\text{ ат})\ z = 1,6$ $-109,85(5\text{ ат})\ z = 1,6$	$-18,96$

Примечание. z – расстояние от плоскости молекулы (Å).

Заключение

При исследовании длинноволновой полосы поглощения молекулы лаурдана следует учитывать различные конформации с отклонениями диметиламиногруппы от 0 до 60° . Были рассмотрены три такие конформации (60° , 30° и 0°). При этом для состояния S_3 характерно максимальное значение дипольного момента.

Во флуоресцентном состоянии молекула лаурдана находится в плоской и неплоской конформациях. Это указывает на то, что реальный спектр флуоресценции лаурдана в гексане обусловлен вкладом флуоресцентных свойств обеих структур.

При рассмотрении распределения зарядов в молекуле с учетом данных МЭСП показана возможность взаимодействия лаурдана с протонодонорным растворителем по атомам кислорода и азота в основном состоянии и по атомам кислорода, углерода углеводородной цепочки в нижнем возбужденном состоянии молекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jozefowicz M., Kozyra K.A., Heldt J.R., and Heldt J. // Chem. Phys. – 2005. – V. 320. – P. 7149–7156.
2. Sengupta B., Guharay J., and Sengupta P.K. // Spectrochim. Acta. A. – 2000. – V. 56. – P. 1433–1441.
3. Kozyra K.A., Heldt J.R., Engelke M., and Diehl H.A. // Spectrochim. Acta. A. – 2005. – V. 61. – P. 1153–1161.
4. Weber G. and Farris F.G. // Biochemistry. – 1979. – V. 14 – P. 3075–3078.
5. Брозис М., Козыра К.А., Томин В.И., Хелдт Ю. // Журн. прикл. спектр. – 2002. – Т. 69. – № 3. – С. 412–414.
6. Брозис М., Томин В.И., Хелдт Ю. // Журн. прикл. спектр. – 2002. – Т. 69. – № 5. – С. 589–591.
7. Kawski A, Kuklinski B., Wojarski P., and Diehl H. // Z. Naturforsch. – 2000. – V. 55a. – P. 817–822.
8. Ilich P. and Prendergast P.G. // J. Phys. Chem. – 1989. – V. 93. – P. 4441–4447.
9. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. Электронно-возбуждённые состояния и фотохимия органических соединений. – Новосибирск: Наука, 1997. – 232 с.
10. Морозова Ю.П., Жаркова О.М., Балакина Т.Ю., Артюхов В.Я. // Журн. прикл. спектр. – 2009. – Т. 76. – № 3. – С. 334–341.

Томский государственный университет, г. Томск, Россия
E-mail: balakina_2@mail.ru

Поступила в редакцию 05.10.10,
после доработки – 02.03.11.

Морозова Юлия Петровна, к.ф.-м.н., доцент;
Жаркова Оксана Михайловна, к.ф.-м.н., доцент;
Балакина Татьяна Юрьевна, магистрантка;
Артюхов Виктор Яковлевич, д.ф.-м.н., профессор, гл. науч. сотр.;
Королёв Борис Васильевич, ведущ. электроник.