

Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физический факультет
Кафедра оптики и спектроскопии (ОиС)

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП
доктор физ.-мат. наук, профессор
О. Н. Чайковская
« 08 » _____ 2018 г.



МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В МЕТИЛЕНОВОМ ЗЕЛЕНОМ В
РАСТВОРАХ

по основной программе подготовки магистров
направление подготовки 03.04.02 – Физика

Краюхина Влада Сергеевна

Руководитель ВКР
доктор физ.-мат. наук, профессор

« 08 » _____ 2018 г.

подпись _____ О. Н. Чайковская

Автор работы
студент группы № 0523
« 08 » _____ 2018 г.

подпись _____ В. С. Краюхина

РЕФЕРАТ

Данная работа содержит 65 страниц, 38 рисунков, 16 таблиц, 45 источников.

Ключевые слова: метиленовый зеленый, метиленовый синий, тиазиновые красители, поглощение, флуоресценция, квантово-химический расчет, теория функционала плотности.

Целью работы являлось установление связи фотофизических свойств со структурой метиленовый зеленый в различных растворителях методами квантовой химии и электронной спектроскопии. В результате проделанной работы была выявлена наиболее предпочтительная геометрия для молекулы и установлена закономерность влияния параметров растворителей на её спектрально-люминесцентные свойства. А также рассчитаны значения энергий электронных состояний и проанализирована их природа. Из анализа значений электростатического потенциала обнаружены места взаимодействия молекулы со средой. Установлено, что спектр поглощения изолированной молекулы метиленового зеленого формируется фенотиазиновым фрагментом, а атомы азотов $N(CH_3)_2$ - и NO_2 -групп не участвуют в формировании молекулярной орбитали $\pi\pi^*$ -типа нижних электронно-возбужденных состояний. Образование N-H связей в структуре приводит к формированию неактивного нижнего синглетного возбужденного состояния и делокализации электронного заряда при возбуждении. Положение максимума длинноволновой полосы поглощения метиленового зеленого коррелирует с донорным числом растворителей в ряду: ацетонитрил < вода < этанол < изопропанол < ДМСО. Нарращивание структуры от фенотиазина до метиленового зеленого не приводит к появлению длинноволновой полосы поглощения в области 630 нм, которая появляется только при моделировании взаимодействия по атомам азота и серы центрального кольца.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	4
АННОТАЦИЯ РАБОТЫ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ	6
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	8
1.1 Тиазиновые красители	8
1.2 Открытие и история применения тиазиновых красителей	8
1.3 Получение тиазиновых красителей	9
1.4 Применение тиазиновых красителей	11
1.4.1 Применение МС	11
1.4.2 Применение МЗ	12
1.5 Вычислительные методы	14
1.5.1 Цели и задачи теоретической химии	14
1.5.2 Методы молекулярного моделирования	15
1.5.3 Квантовая механика	15
1.5.4 Теория функциональности плотности (DFT)	16
1.5.5 Полуэмпирические методы	17
1.6 РАСТВОРИТЕЛИ	18
1.6.1 Дистиллированная вода	18
1.6.2 Этанол	19
1.6.3 Тoluол	20
1.6.4 Изопропиловый спирт	21
1.6.5 Диметилсульфоксид	22
1.6.6 Ацетонетрил	22
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ	24
2.1 Объекты исследования	24
2.2 Реактивы	24
2.3 Оборудование	25
2.4 Программный пакет Gaussian 09 и его графическая оболочка GaussView	25

3	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ МЗ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ	27
3.1	Экспериментальные результаты и обсуждение	27
3.2	Квантово-химические расчеты электронной структуры спектральных свойств молекул	47
	ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ, СОКРАЩЕНИЙ, ТЕРМИНОВ	62
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	63

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Изучение фотофизических свойств молекул тиазиновых красителей на протяжении многих лет вызывает неослабевающий интерес у исследователей из различных областей знаний. Соединения данного класса применяются в медицине, бактериологии, микроскопии, фотохимии, текстильной промышленности, аналитической химии, аквариумистике, экологии, фотобиологии и других областях науки и промышленности. Часто исследования тиазиновых веществ носят междисциплинарный характер.

Яркими представителями этого класса являются катионные красители: МС и МЗ, которые первоначально использовались для окрашивания шелка, кожи, пластмасс, бумаги и хлопка (закрепленные танином), а также для производства чернил и копировальной бумаги в индустрии канцелярских товаров, а также для подготовки лаковых красителей. Эти красители широко используются в медицине для окрашивания, бактериологических и микроскопических исследований [1]. Применение этих соединений требует знания их фотофизических свойств.

Фотофизические свойства исследуемых соединений будут определять дальнейший ход фотохимических и фотобиологических процессов, так как все они протекают с участием электронно-возбужденных состояний. Так как применение МС намного шире, чем МЗ следует изучать зависимость свойств вещества от структуры. Тогда при установлении фундаментальных закономерностей таких свойств со строением вещества можно выбрать более предпочтительное вещество для конкретных применений. Изучение свойств МЗ по сравнению с МС мало изучен. Однако, широкое использование этих веществ в текстильной промышленности, приводит к выбросу этих красителей в сточные, а затем и природные воды. Следовательно, нужно изучать их свойства и выявить пути их деградации, чтобы снизить степень их опасности и риски загрязнения для окружающей среды.

Целью магистерской работы являлось установление связи фотофизических свойств со структурой МЗ в различных растворителях методами квантовой химии и электронной спектроскопии.

Согласно цели работы были поставлены следующие задачи:

- Изучить структуру молекулы, определить её геометрию;

- Выявить влияние растворителей на спектр поглощения;
- Рассчитать значения энергий электронных состояний;
- Проанализировать низковозбужденные состояния, связанных МО, их типов и локализации;
- Проанализировать изображения электростатического потенциала для обнаружения пути взаимодействия со средой в том числе для молекул в низкоактивном возбужденном состоянии;
- Выявить влияние отдельных элементов молекулы МЗ на спектрально-люминесцентные свойства из данных квантово-химического расчета.

АННОТАЦИЯ РАБОТЫ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

Most commercial applied dyes have a complex structure and are chemically stable and difficult to remove from wastewater. Moreover, treatment procedures for general and conventional dyes are insufficient for removing azo dyes, especially at high concentration.

Cationic dyes, such as Methylene blue and Methylene green, are dyes of the thiazine type that were originally used for leather, plastic, paper, and cotton products, inks and carbon paper in the stationery industry, and for treating lakes. These dyes have also long been used for staining in medicine, bacteriology, and microscopy. Methylene green is also used as a photosensitizer in photopolymerization. In addition, the reversible equilibrium between the deoxidized and oxidized forms of the dye makes the dye useful as a reducing-oxidizing indicator.

The goal of this work is a theoretical and experimental study of the photophysical processes that occur Methylene green. Methylene blue is used more widely than Methylene green, but the only difference in their structure is a nitrogen dioxide group. And we think that the properties of Methylene green will be similar to those of Methylene blue, and therefore that the use of one or the other will be more or less effective.

A calculation was made for an isolated molecule, and the correlation of electronic states from the theoretical calculation and the experimental values in toluene were deduced. The long-wave band 430 nm had oscillator strength close to zero.

From the analysis of the quantum chemical calculation, it follows that the calculated spectra of Methylene green and phenothiazine are the same; in other words, for Methylene green in toluene and in the calculated spectrum of an isolated molecule, the absorption spectrum is formed by the three rings in

the structure of Methylene green. In water, which is polar solvent, the long-wavelength bands of absorption 632 nm and 422 nm appear in the spectrum.

To correctly interpret the absorption spectrum of MG in water, it is necessary to take into account the intermolecular interaction with the medium and to build around molecule of MG solvation shell. It will be done in the future.

Experimental data were obtained on a SM-2203 spectrofluorimeter at room temperature in solvents of water, dimethylsulfoxide, toluene, and acetonetryl. Analysis showed that for the MG molecule, the values of the quantum yield of fluorescence depended on the solvent.

Electron transfer, in the region of 431 nm and 347 nm, had the oscillator strength of 0, because they did not appear in the absorption spectrum of MG in toluene.

The fitness of the theoretically obtained energy values with the spectra in toluene is because of the intermolecular interaction with the medium was not taken into account in the calculation.

From an analysis of the quantum-chemical calculation, it follows that the absorption spectrum is formed by phenothiazine.

1 Обзор литературы

1.1 Тиазиновые красители

Тиазиновые красители являются производными гетероциклического соединения — фенотиазина представленного на рисунке 1.1, (б).

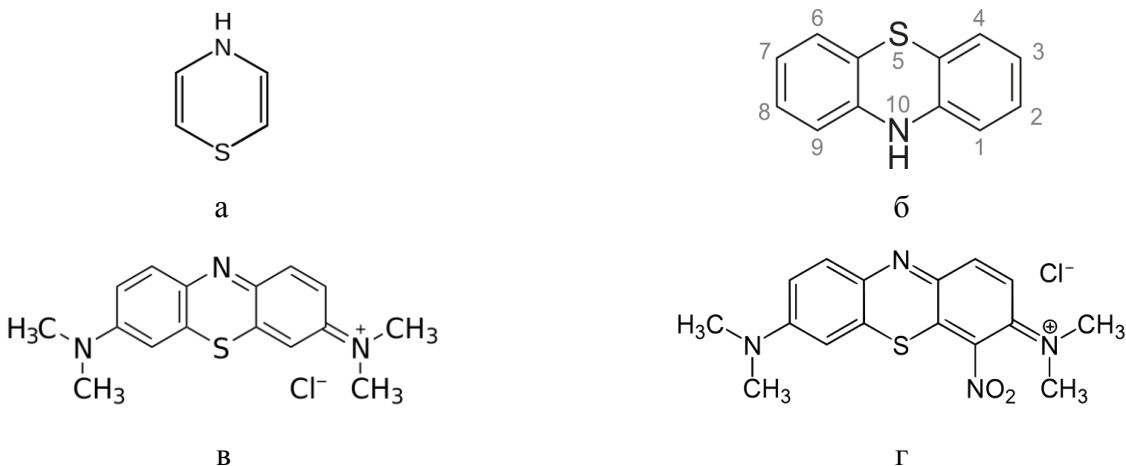


Рисунок 1.1 – Структурные формулы тиазина (а), фенотиазина (б), МС (в) и МЗ (г)

Эти красители имеют глубокие цвета: от фиолетового до зеленого. Окраски отличаются чистотой и яркостью оттенков, но не очень устойчивы к свету. Практическое применение находят основные тиазиновые красители, окрашивающие шерсть и шелк непосредственно, а хлопок — по таниновой протраве. Шелк также можно красить по таниновой протраве, и в этом случае светостойкость окрасок значительно повышается.

1.2 Открытие и история применения тиазиновых красителей

Фенотиазины (рисунок 1.1) и родственные соединения, нашли широкое применение в медицинской химии, среди которых те, которые действуют как антигистаминные и антипсихотические агенты, наиболее активно используются терапевтически [2].

Фенотиазиновые фотосенсибилизаторы использовались в фотоантимикробных исследованиях почти 80 лет. МС был первым синтетическим красителем, используемым в качестве антисептика в клинической терапии. В последние годы возрастает интерес к фенотиазиновым красителям из-за их потенциального применения в различных областях, таких как фотодинамическая терапия (ФДТ), при разработке биосенсоров в качестве фотосенсибилизатора в реакциях переноса электронов и в качестве фотоинициаторов виниловой полимеризации и т. д.

МС был описан как «первый полностью синтетический препарат, используемый в медицине». МС был впервые синтезирован в 1876 году немецким химиком Генрихом Каро.

Его использование в лечении малярии было впервые предложено Полом Гуттманом и Полом Эрлихом в 1891 году. В этот период до первой мировой войны исследователи, такие как Эрлих, считали, что препараты и красители работают одинаково, преимущественно окрашивая патогенны и, возможно, нанося им вред. Метиленовая синь продолжала использоваться во второй мировой войне, однако не была любима солдатами вследствие его побочных действий: окрашивание не только мочи в синий цвет, но так же белков глаз. Недавно было возрождено противомаларийное применение препарата. В 1933 году Матильдой Брукс обнаружил, что это противоядие от отравления угарным газом и цианидом однако сейчас в этих целях он не применяется. Однако, побочные эффекты которые были причиной отказа солдат от использования этого препарата для лечения, использовались для наблюдения за соблюдением психиатрическими пациентами режимов лечения. Это вызвало интерес к изучению метиленовых соединений с 1890-х годов до наших дней в качестве антидепрессантов и при наблюдении других психотропных эффектов, а также в исследованиях, которые привели к открытию хлорпромазина.

МЗ представляет собой катионный фенотиазиновый краситель, который можно рассматривать как нитропроизводное МС.

1.3 Получение тиазиновых красителей

Тиазиновые красители получают из соответствующих хинониминных, у которых в орто-положении к центральному атому азота находится заместитель, содержащий серу и участвующий в замыкании тиазинового цикла. Таким заместителем обычно является остаток тиосерной кислоты $-SSO_3H$, от которого в момент циклизации отщепляется группа $-SO_3H$.

Остаток тиосерной кислоты вводят в молекулу действием тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ в кислой среде на соль п-хинондиимина при температуре около 0 °С. Получение п-хинондиимина окислением соответствующего диамина, взаимодействие с тиосульфатом и окисление тиосульфокислоты диамина совместно с амином для получения хинониминного красителя обычно осуществляют в ходе одной операции технологического процесса. Последняя стадия проходит при температуре около 20°С. Замыкание тиазинового цикла требует повышения температуры до 90–100°С. Нагревание до этой температуры необходимо проводить с

максимальной скоростью, чтобы быстрее миновать температурный интервал 50–80°C, в котором циклизация протекает медленнее гидролитического расщепления хинониминового красителя. Быстрый нагрев удобнее всего осуществлять действием острого пара. Замыкание тиазинового кольца легче идет в присутствии соли меди. Выпускают тиазиновые красители в виде растворимых в воде хлоридов или в виде двойных солей с хлористым цинком. По такой схеме получают важнейший представитель тиазиновых красителей — МС (Рисунок 1.2, е). Исходным соединением является 4-амино-N,N-диметиланилин, который готовят нитрозированием N,N-диметиланилина с последующим восстановлением нитрозосоединения. При добавлении бихромата и тиосульфата натрия к раствору сульфата 4-амино-N,N-диметиланилина (Рисунок 1.2, а) соединение окисляется в хинондиимин (Рисунок 1.2, б), который, присоединяя $-\text{SSO}_3\text{H}$, превращается в 2-амино-5-диметиламинофенилтиосульфат (Рисунок 1.2, в). При добавлении новых порций N,N-диметиланилина и $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ происходит совместное окисление смеси аминов и образуется хинониминовый краситель (Рисунок 1.2, г) — производное Зеленого Биндшедлера. При быстром нагревании реакционной массы до кипения замыкается тиазинный цикл и образовавшееся лейкосоединение (Рисунок 1.2, д) окисляется в краситель (Рисунок 1.2, е), который осаждают соляной кислотой.

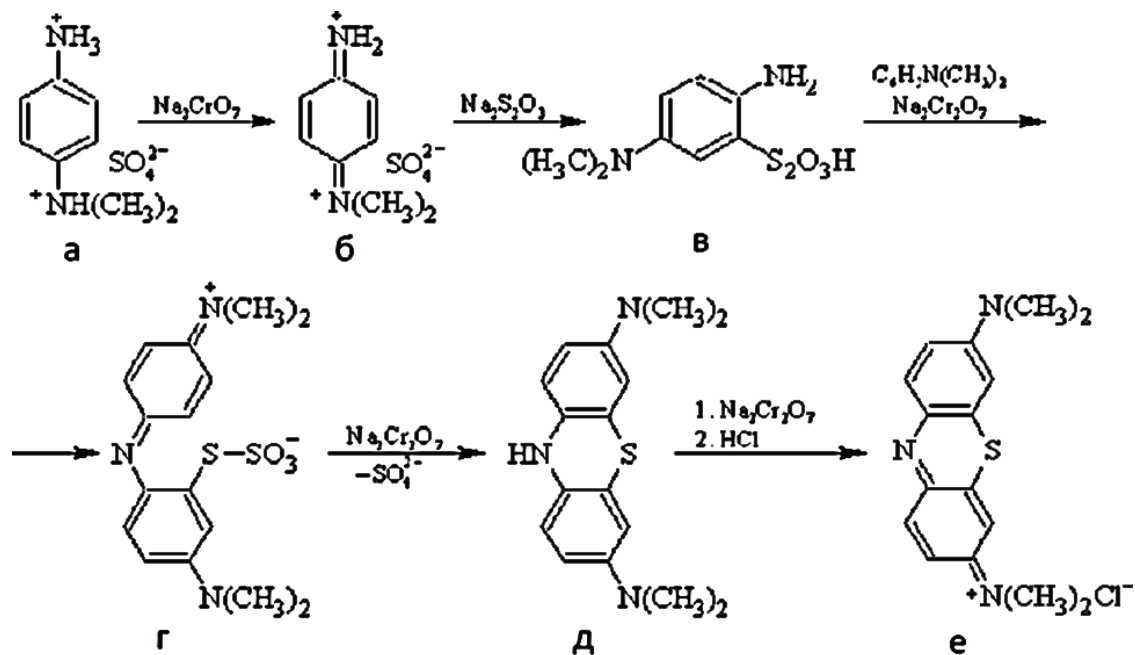


Рисунок 1.2 – Получение МС

МЗ – замещенное нитропроизводное МС, получают путем нитрозирования красителя и последующего окисления нитрозогруппы разбавленной азотной кислотой (рисунок 1.3).

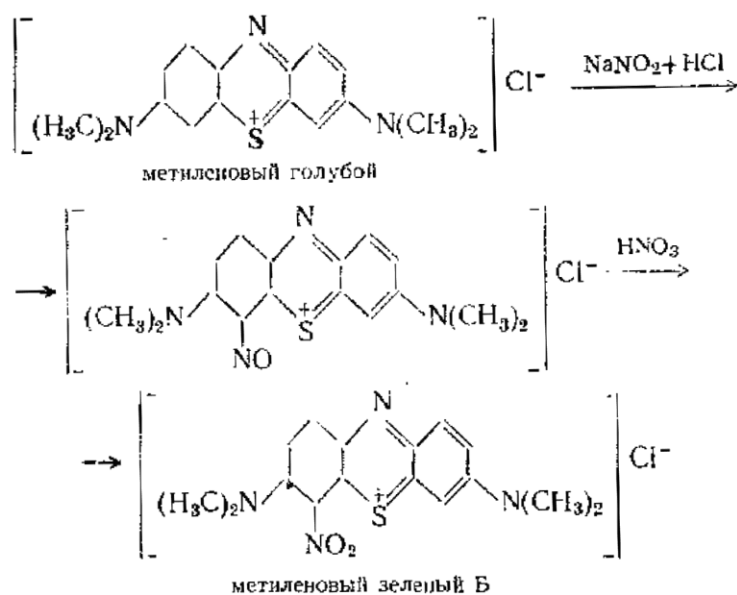


Рисунок 1.3 – Получение МЗ из МС

МЗ так же как МС применяется для окраски шелка и хлопка. Он окрашивает хлопок (по танниновой протраве) и шелк в яркий чистый зеленый цвет.

1.4 Применение тиазиновых красителей

Тиазиновые красители являются очень важными в различных промышленности, науки, медицины. Они вызывают неподдельный интерес ученых

1.4.1 Применение МС

Органический основной тиазиновый краситель, применяется для окраски хлопка, шерсти и шелка в ярко-голубой цвет, однако краска разрушается на свету. В аналитической химии применяется для определения хлоратов, перхлоратов, катионов ртути, олова, магния, кальция, кобальта, кадмия. В медицине используется в качестве антисептика и антидота при отравлении цианидами, угарным газом и сероводородом. Имеются сообщения о высокой эффективности этого соединения при лечении болезни Альцгеймера [3, 4]. В аквариумистике применяется довольно часто во время инкубирования икры в качестве антисептика. В водоочистке применяется при тестировании активированного угля по ГОСТ 4453-74. В фотографии может

использоваться как десенсибилизатор в значительном разведении. В высокой концентрации вместо десенсибилизирующего действия оказывает вуалирование [5].

МС является лекарственным средством и красителем. В качестве лекарственного средства он, в основном, используется для лечения метгемоглобинемии. В частности, он используется для лечения уровня метгемоглобинемии, который превышает 30% или если симптомы присутствуют, несмотря на кислородную терапию. Обычно препарат вводят путем инъекции в вену. Общие побочные эффекты включают головную боль, рвоту, спутанность сознания, одышку и высокое кровяное давление. Другие побочные эффекты включают серотониновый синдром, распад красных кровяных клеток и аллергические реакции. Использование часто связано с тем, что моча, пот и стул приобретают цвет от синего до зеленого. Хотя использование препарата во время беременности может нанести вред ребенку, отсутствие такого использования при метгемоглобинемии, вероятно, более опасно. МС включен в перечень основных лекарственных средств Всемирной организации здравоохранения – список наиболее эффективных и безопасных лекарств, применение которых необходимо в системе здравоохранения.

МС применяют для окрашивания бумаги, обоев, изготовления карандашей, полиграфических и малярных красок; его ценят за чистоту оттенка; прочностные свойства окрасок низкие [6].

1.4.2 Применение МЗ

Несмотря на то, что МС широко изучен, по нему написано множество работ, сделаны многочисленные исследования, его моонитропроизводный краситель – МЗ гораздо менее изучен, по нему практически нет информации и он не так широко применяется. Однако это не исключает возможности того, что при изучении его свойств, возможно, он будет более оптимальным в применении. В литературе чаще всего встречаются следующие применения:

- Текстильная промышленность:

МЗ, так же, как МС применяется для окраски тканей и кожи, он красит таннированный (пропитанный танином) хлопок в сочный прочный зеленый цвет и до сих пор находит широкое применение в текстильной промышленности [6].

- Очистка водоемов с помощью МЗ:

Большинство коммерчески применяемых красителей имеют сложную структуру, химически стабильны и трудно удаляются из сточных вод. Более того, процедуры обработки всех основных красителей недостаточны для удаления азокрасителей, особенно при высокой концентрации [7]. Одной из самых важных процедур обработки водоемов от красителей является адсорбционная процедура, особенно на основе применения нанотоксичных и зеленых адсорбентов с высокой площадью поверхности и адсорбционной способностью МЗ представляет собой гетероциклическое ароматическое красильное соединение. Он окрашивает ядра в зеленый цвет и иногда используется для борьбы с красными или фиолетовыми красителями.

- Определение золота и рения:

Ассоциат экстрагируют смесью дихлорэтана с трихлорэтиленом, экстракт имеет максимум светопоглощения при 655 нм. Продолжительность экстрагирования 2—3 мин. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 1—20 мкг золота и 8-кратном избытке реагента. Определению золота не мешают примеси селена, теллура, меди и цинка, свинца и железа [8].

Помимо определения золота с помощью МЗ определяют рений. Перренат-ион взаимодействует с МЗ с образованием в фазе органического растворителя (дихлорэтан) ионного ассоциата. Спектр поглощения образующегося соединения имеет максимум при 655 нм. Оптимальная кислотность водной фазы – рН 0,9-2,3. Из фосфорнокислой среды краситель не экстрагируется, а ионный ассоциат практически полностью извлекается за одну экстракцию. Значения D экстрактов подчиняются закону поглощения Бера, $\epsilon_{\text{max}} = 74000$. Определению рения не мешают 30-50 кратные концентрации MoO_4^{2-} VO_3^- [9].

- Электрофорез

МЗ широко применяется в настоящее время для проведения электрофореза. При использовании кислых буферов в них добавляют раствор МЗ из расчета 0,5-1 мл красителя на 500 мл раствора. Краситель маркирует движущийся пограничный слой во время электрофореза [10].

1.5 Вычислительные методы

В последние десятилетия компьютерное моделирование стало важным инструментом в различных областях, таких как машиностроение, химия, физика и материалы [11-13]. В частности, компьютерное моделирование, учитывающее электронные структуры [14].

В настоящее время компьютерное моделирование является одним из основных инструментов для выявления закономерностей поведения молекулярных систем при различных внешних воздействиях [15].

Молекулярное моделирование - это компьютерное моделирование молекулярных структур, которое касается расстояний и углов связей в химических молекулах, а также результатов введения и замещения атомов или групп атомов в молекуле.

Молекулярное моделирование представляет собой сумму теоретических методов и вычислительных методов, которые используются для прогнозирования молекулярного поведения, специфического взаимодействия между молекулами [16].

Молекулярное моделирование было введено как ценная методология для научных исследований, предоставляющих полезные инструменты для анализа и оценки физико-химических параметров и / или биологической активности [17].

Исследования молекулярного моделирования обычно сравнивают с исследованиями ЯМР, поскольку они демонстрируют дополнительный метод для оптимизации экспериментальной информации [16].

1.5.1 Цели и задачи теоретической химии

Вычислительная химия предназначена для исследования нового химического соединения. Он использует сложное программное обеспечение для помощи в идентификации нового химического соединения. Теоретическая химия способна предсказать и переосмыслить опыт, используя молекулярное моделирование.

Молекулярное моделирование (квантовая механика, молекулярная механика и молекулярная динамика) представляет собой сумму теоретических методов и вычислительных методов, которые используются для прогнозирования молекулярного поведения, специфических взаимодействий между молекулами [18]. Существует компьютерное моделирование молекулярных структур, которые используются для решения задач, связанных с полем молекулы.

1.5.2 Методы молекулярного моделирования

Разработка методов молекулярного моделирования открыла новую магистраль для более детальной картины информации на молекулярном уровне, молекулярное моделирование - это быстро развивающаяся дисциплина, которая, несомненно, выиграла благодаря успехам в области вычислений [19].

Молекулярное моделирование (механика и молекулярная динамика) является инструментом для расчета энергии молекулярной структуры, оно охватывает все теоретические методы и вычислительные методы, которые используются для решения задач молекулярной структуры

1.5.3 Квантовая механика

Квантовая механика объясняет энергию молекулы в терминах взаимодействий между электронами и ядрами, что касается уравнения Шредингера.

Для моделирования молекулярных свойств используются методы электронной структуры, такие как метод самосогласованного поля Хартри-Фока и теория функционала плотности (DFT) [20].

Основной принцип метода:

Нет необходимости повторять, что процессы переноса заряда представляют собой важное и вездесущее явление в физике, химии и биологии [21-25].

Отправной точкой любого обсуждения квантовой механики всегда является не зависящее от времени уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

где $\hat{H}$ - оператор Гамильтона, E - энергия молекулы, Ψ - волновая функция, зависящая от положения электронов и ядер внутри молекулы [26]. Гамильтониан определяется суммой (суммарная кинетическая энергия и полная потенциальная энергия).

Существует ряд решений для уравнения (1), причем каждый из них представляет собой другое электронное состояние молекулы, важно, чтобы наименьшее энергетическое решение представляло основное состояние, можно сказать, что уравнение Шредингера является уравнением собственного значения в уравнении (1) волновая функция (ψ) может быть приравнена к электронному состоянию, так как она является конфигурацией электронов в ряду МО, тогда можно оценить различные электронные конфигурации волновой функции по их

энергиям, с наименьшей энергетической конфигурацией, являющейся основным состоянием, именно энергия основного состояния соответствует геометрии основного состояния данной молекулы [26].

Электронная волновая функция:

Волновой функцией в квантовой механике является решение уравнения Шредингера (Формула 1), которое описывает квантовое состояние частиц, её обычно обозначают переменной Ψ .

Волновая функция формируется из линейных комбинаций АО. Квадрат абсолютной величины волновой функции Ψ , оцененной в данной точке пространства, пропорционален вероятности нахождения частицы в этой позиции.

1.5.4 Теория функциональности плотности (DFT)

Методология DFT является тесно связанной с теорией Хартри-Фока, в том смысле, что она пытается обеспечить решение электронного состояния молекулы непосредственно из электронной плотности. Можно рассматривать методологии как существенно аналогичные для целей в рамках данной дискуссии, однако, с точки зрения использования базисных функций для орбиталей и использования вариационного принципа для нахождения низкоэнергетической волновой функции. Основное различие заключается появлении терминов отвечающих как за обмен, так и за корреляцию при оценке энергии волновой функции, что привело к значительному улучшению описания электронной структуры [27]. Кроме того, используя этот метод, мы можем вычислить энергии возбуждения.

Разные функционалы (например, B3LYP) используют различные математические приближения для описания гамильтониана и, таким образом, оценивают энергию данной волновой функции [27]. Исследование литературы показывает, что DFT имеет большую точность при воспроизведении экспериментальных значений в геометрии, дипольном моменте, частоте колебаний и т. д. [28-29]. Важно только осознать, что DFT является более полным методом описания электронной структуры, чем тот, который предлагается из теории Хартри-Фока и является значительно более полным, чем полуэмпирические методы. Однако, как и следовало ожидать, включение более сложной математики, это также самое трудоемкое занятие [27].

В последние годы DFT использовался как мощный и надежный инструмент для прогнозирования более точной молекулярной структуры и частот колебаний, чем обычные вычисления *ab initio* Hartree-Fock [30].

Ранее в для фенотиазина было получена хорошая корреляция между методами *ab initio*, PM3 и DFT для длин связей, а также плотности заряда, рассчитанные этими методами, они были примерно одинаковы (-HOMO (a.u) - 0.277, LUMO (a.u) - 0.056, ΔE (a.u) - 0.333, $\mu(D)$ - 2.397).

1.5.5 Полуэмпирические методы

Полуэмпирические методы, как правило, хорошо подходят для расчетов на молекулярных системах, для которых оптимизированы базисные функции (например, теплоты образований часто хорошо воспроизводятся) [31].

Оба полуэмпирических и функциональных метода плотности используют базисные функции для представления АО (так называемые базисные множества), тогда можно вычислить электронную структуру основного состояния, используя математическую процедуру, известную как вариационный принцип [31].

INDO: (Промежуточное игнорирование дифференциального перекрытия) метод INDO может быть использован для молекул, содержащих атомы первой строки [31]. INDO учитывает все валентные электроны.

Метод NDDO: (пренебрежение диаэтомовым дифференциальным перекрытием): метод NDDO был описан Поплом, Сантри и Сигалом [31]. Была применена компьютерная программа, разработанная Кхлером.

AM 1: (Австрийская модель 1) Это было описано Дьюаром и его коллегами. В полуэмпирическом методе Остина 1 (AM1) речь идет только о валентных электронах [31].

PM 3: (Параметрический метод 3). В 1989 году Джеймсом Стюартом был описан Джеймс Стюарт, используемый гамильтониан подобен гамильтониану AM1.

1.6 Растворители

Свойства растворителя оказывают существенное влияние на спектр. Поэтому, прежде всего нужно внимательно изучить свойства растворителей, числовые значения которых представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Диэлектрическая проницаемость (ϵ), дипольный момент (μ , Д), донорные и акцепторные числа наиболее распространенных растворителей

Растворитель	ϵ	μ , Д	Донорное число	Акцепторное число
Вода	78,5	1,8	18,0	54,8
Этанол	24,3	1,7	19,6	37,9
Толуол	2,4	0,37	3,6(слабое)	14(слабое)
Изопропиловый спирт	18,3	1,66	21,1	33,6
Диметилсульфоксид (ДМСО)	48,9	3,9	28,9	19,3
Ацетонитрил	37,5	3,5	14,1	18,9

* В системе СИ $1\text{Д} = 3,33564 \cdot 10^{-30}$ Кл·м

Из таблицы 1.1 видно, что ДМСО существенно основнее всех остальных растворителей. Ацетонитрил является слабым донором.

Чем выше донорное число растворителя, тем сильнее взаимодействие между этим растворителем и акцептором электронов.

Ингибирующий эффект протонных растворителей тем выше, чем больше их способность образовывать водородные связи. Отсюда следует, что снижение скорости реакции обусловлено специфической сольватацией иодид-аниона и зависит от положения равновесия.

1.6.1 Дистиллированная вода

Вода (оксидводорода) - бинарное неорганическое соединение с химической формулой H_2O . Молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного -кислорода, которые соединены между собой ковалентной связью.

Вода является хорошим растворителем полярных веществ. Каждая молекула растворяемого вещества окружается молекулами воды, причём положительно заряженные

участки молекулы растворяемого вещества притягивают атомы кислорода, а отрицательно заряженные - атомы водорода [32].

Она выполняет роль универсального растворителя, в котором происходят основные биохимические процессы живых организмов. Уникальность воды состоит в том, что она достаточно хорошо растворяет как органические, так и неорганические вещества, обеспечивая высокую скорость протекания химических реакций и в то же время - достаточную сложность образующихся комплексных соединений.

Благодаря водородной связи, вода остаётся жидкой в широком диапазоне температур, причём именно в том, который широко представлен на планете Земля в настоящее время.

Является хорошим сильнополярным растворителем. В природных условиях всегда содержит растворённые вещества (соли, газы).

Поскольку вода является жестким растворителем, то для жестких и мягких ионов должны быть характерны свои специфические зависимости энергии Гиббса переноса ионов из воды (стандартного растворителя) в другой растворитель от мягкости последнего. Если ионы имеют одинаковый заряд и приблизительно равны по величине, то жесткие ионы должны предпочтительно концентрироваться в водной среде, а мягкие – в более мягких растворителях.

1.6.2 Этанол

Этанол (этиловый спирт, метилкарбинол, винный спирт или алкоголь, часто в просторечии просто «спирт») - одноатомный спирт с формулой C_2H_5OH (эмпирическая формула C_2H_6O (Рисунок 1.4)), рациональная формула: CH_3-CH_2-OH , второй представитель гомологического ряда одноатомных спиртов, при стандартных условиях летучая, горючая, бесцветная прозрачная жидкость [32].

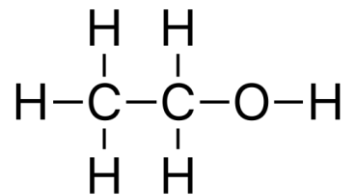


Рисунок 1.4 – Структурная формула этанола

Этанол широко применяется как растворитель (в лакокрасочной промышленности, в производстве товаров бытовой химии и многих других областях). В медицине это растворитель

для лекарственных средств, для приготовления настоек, экстрактов из растительного сырья и др. Является универсальным растворителем различных веществ и основным компонентом духов, одеколонов, аэрозолей и т. п. Входит в состав разнообразных средств, включая зубные пасты, шампуни, средства для душа, и т.д.

На этом применения этанола не ограничиваются, поэтому поведение молекулы в этом растворителе, безусловно, должно быть изучено. В медицине часто МЗ применяется именно в этанольных растворителях.

Такие близкие по полярности растворители, как спирт и вода, специфически сольватируют растворенные вещества примерно в одинаковой степени независимо от их соотношения в бинарной смеси, поэтому результаты эксперимента будут отражать главным образом электростатические эффекты растворителя.

1.6.3 Тoluол

Толуол (от исп. Tolu, толуанский бальзам) - метилбензол, апротонный растворитель, представляет из себя бесцветную жидкость с характерным запахом, относится к аренам [32]. Имеет химическую формулу – C_7H_8 (Рисунок 1.5).

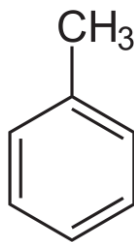


Рисунок 1.5 – Структурная формула толуола

Смешивается в неограниченных количествах с углеводородами, многими спиртами, простыми и сложными эфирами, не смешивается с водой.

Для толуола характерны реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце и замещения в метильной группе по радикальному механизму.

Электрофильное замещение в ароматическом кольце идёт преимущественно в орто- и пара-положениях относительно метильной группы.

Кроме реакций замещения, толуол вступает в реакции присоединения (гидрирование), озонлиза. Некоторые окислители (щелочной раствор перманганата калия, разбавленная азотная кислота) окисляют метильную группу до карбоксильной.

Толуол по растворяющей способности подобен бензолу, однако в отличие от него не растворяет природные смолы шеллак и копал, а также сложные эфиры целлюлозы.

Толуол применяется для растворения тощих алкидов, кремнийорганической смолы, полистиролов. В качестве основной добавки применяется в смесевых растворителях для растворения эпоксидных, виниловых и акрилатных полимеров, хлоркаучука. Также толуол применяется в качестве сырья для органического синтеза, высокооктанового компонента моторных топлив, растворителя.

Сырьё для производства бензола, бензойной кислоты, нитротолуолов (в том числе тринитротолуола), толуилендиизоцианатов (через динитротолуол и толуилендиамин) бензилхлорида и др. органических веществ.

Является растворителем для многих полимеров, входит в состав различных товарных растворителей для лаков и красок. Входит в состав растворителей: Р-40, Р-4, 645, 646, 647, 648. Применяется как растворитель в химическом синтезе.

1.6.4 Изопропиловый спирт

Изопропиловый спирт (пропанол-2, втор-пропанол, изопропанол, диметилкарбинол) - органическое соединение, простейший вторичный одноатомный спирт алифатического ряда (Рисунок 1.6). Существует изомер изопропанола - пропанол-1 [32].

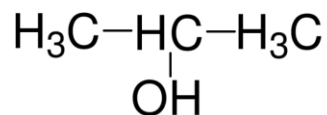


Рисунок 1.6 – Структурная формула изопропанола

Изопропиловый спирт используется в качестве заменителя этилового спирта в косметике, парфюмерии, бытовой химии, жидкостей для автомобилей, медицинских целях, в средствах для очистки стёкол, оргтехники и как растворитель органических веществ промышленности.

В развитых странах изопропанол широко используется в товарах личной гигиены и в медицине, благодаря своей относительно низкой токсичности [32].

75 % водный раствор диметилкарбинола используется как дезинфицирующее средство для рук. Вода способствует проникновению сквозь клеточные мембраны бактерий, таким образом обеспечивает более высокую эффективность и лучшее обеззараживание [33].

Изопропиловый спирт также используется в медицине в качестве вспомогательного компонента профилактического средства от наружного отита [34]. Эффективен при лечении дерматита протиранием пораженных участков кожи, с малым вредным влиянием на кожу.

Как и все летучие спирты, огнеопасен, умеренно токсичен, требует осторожного обращения.

1.6.5 Диметилсульфоксид

Диметилсульфоксид - химическое вещество с формулой - $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (Рисунок 1.7). Бесцветная жидкость без запаха со специфическим сладковатым вкусом (недостаточно чистый продукт имеет характерный запах диметилсульфида). Важный биполярный апротонный растворитель. Находит широкое применение в различных областях химии, а также в качестве лекарственного средства. [32]

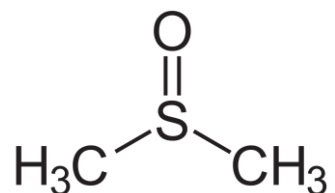


Рисунок 1.7 – Структурная формула диметилсульфоксида

Диметилсульфоксид способен растворять очень многие неорганические и органические соединения. Как растворитель диметилсульфоксид превосходит даже воду, и его иногда называли сверхрастворителем. В 1960 году было налажено промышленное производство диметилсульфоксид, что сделало это соединение доступным для широких кругов химиков, и число публикаций, связанных с его применением в органической и неорганической химии, стало резко расти. В начале 60-х годов появились обнадеживающие сообщения по использованию диметилсульфоксид в фармакологии и медицине. Поэтому примерно с 1964 года (почти через 100 лет после открытия) поток публикаций начал интенсивно возрастать.

1.6.6 Ацетонетрил

Ацетонитрил (CH_3CN) – апротонный полярный органический растворитель, который до 80-х годов прошлого века имел ограниченное применение (Рисунок 1.8). Однако благодаря целому ряду уникальных свойств он нашел широкое применение в аналитической химии, в первую очередь, в обращенно-фазовой ВЭЖХ, в жидкостно-жидкостной экстракции (ЖЖЭ), твердофазной экстракции (ТФЭ) и микроэкстракции [35].

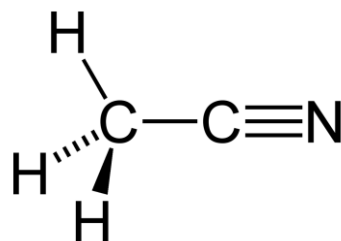


Рисунок 1.8 – Структурная формула ацетонитрила

Ацетонитрил является одним из наиболее стабильных нитрилов, его гидролиз в воде протекает очень медленно, оптически чистый ацетонитрил обладает высокой прозрачностью в УФ области спектра, низкой вязкостью, высокой элюирующей способностью, хорошо растворяет многие органические вещества, при этом неограниченно смешивается с водой и буферными составами. Все это делает CH_3CN удобным растворителем не только для спектрофотометрии и ВЭЖХ с оптическим детектированием, но и для капиллярного электрофореза.

Как показали рейтинговые исследования [36, 37] по сумме технико-эксплуатационных свойств, ацетонитрил и его смеси с водой и буферными растворами являются наиболее востребованными в качестве растворителей проб, гидрофильных экстрагентов и компонентов подвижных фаз в экстракционно-инструментальных способах аналитического контроля органических веществ широкого спектра, в том числе биологически активных веществ (БАВ).

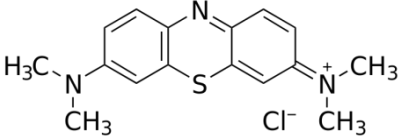
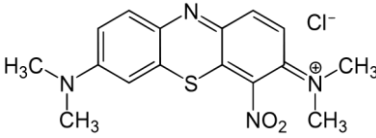
Не смотря на высокую полярность апротонного CH_3CN , его химическая природа существенно отличается от химической природы спиртов и воды. Структуры бинарных смесей ацетонитрила и протонодонорного растворителя CH_3OH , а также их бинарных смесей с водой, до сих пор представляют научно-исследовательской интерес, но остаются неразрешенными. В связи с сильными водородными связи у воды и низших спиртов, а также наличием самоассоциированных форм органических компонентов, структуры сольватов ацетонитрила и метанола в смеси с водой существенно различаются. В частности, экспериментальные данные показали, что смесь ацетонитрил – вода следует рассматривать, по крайней мере, как трехкомпонентную систему, в которой могут в растворе сосуществовать две различные формы CH_3CN [38]. Образование сильных водородных связей и создание слабополярных самоассоциированных форм ацетонитрила воздействуют на целый ряд физических и химических свойств смесей ацетонитрил – вода [39].

2 Объекты и методы исследования, оборудование

2.1 Объекты исследования

В работе были исследовано соединение Метиленовый зеленый (МЗ). Которое является гетероциклическим ароматическим органическим красителем, мононитропроизводным МС. Условные обозначения, эмпирические формулы и структурные формулы соединения приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Условные обозначения, эмпирические формулы и структурные формулы соединения

Соединение	Эмпирическая формула	Молярная масса г/моль	Структурная формула
МС	$C_{16}H_{18}ClN_3O_2S$	319,85	
МЗ	$C_{16}H_{17}ClN_4O_2S$	364,85	

МЗ представляет собой катионный фенотиазиновый краситель, который можно рассматривать как нитропроизводное МС. В данной работе фотофизические и спектроскопические свойства МЗ исследовались в широком спектре растворителей, в том числе протонных и апротонных.

2.2 Реактивы

В качестве растворителей использовались различные растворители, краткое описание свойств которых содержится в предыдущем параграфе.

Ниже приведены их химические формулы, производители, а так же их классификация по степени чистоты:

- Дистиллированная вода (H_2O), аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ (Тюмень).
- Этанол (CH_3CH_2OH) – 99.6 % полученный у Sigma-Aldrich.
- Толуол ($C_6H_5CH_3$) произведенный «База №1 Химреактивов», чда.

- Изопропиловый спирт (изопропанол, 2-пропанол) (C_3H_8O) произведенный «Экос-1», ос.ч.
- Диметилсульфоксид (C_2H_6SO) от «Экос-1», х.ч.
- Ацетонетрил от фирмы «Вектон», х.ч. для хроматографии, сорт.

2.3 Оборудование

Спектры поглощения и спектры флуоресценции регистрировались на спектрофотометре CM2203 (SOLAR, Беларусь). Значения волновых чисел, определенные экспериментально, даются с точностью до 100 см^{-1} с учетом того факта, что ошибка в положении максимумов полос может составлять 1-2 нм. Диапазон длин волн прибора 220 – 820 нм, 230 ($\pm 10\%$) В, 50 Гц.

2.4 Программный пакет Gaussian 09 и его графическая оболочка GaussView

Gaussian - программный пакет для расчета структуры и свойств молекулярных систем в газофазном и конденсированном состоянии, включающая большое разнообразие методов вычислительной химии, квантовой химии, молекулярного моделирования. Создана нобелевским лауреатом Джоном Поплом и его исследовательской группой и с тех пор постоянно обновляется. Программные пакеты серии «Gaussian» считаются специалистами одними из самых мощных в плане предоставляемых возможностей и распространенных в повседневном использовании.

Возможности пакета:

- Методы молекулярной механики: AMBER, UFF, DREIDING
- Полуэмпирические методы: AM1, PM3, PM6, CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, ZINDO
- Неэмпирические методы: RHF/UHF, MP2 (MPn), CC, CASSCF, CI, GVB, BD, OVGF
- DFT и TD с использованием большого количества простых и гибридных локальных и градиентно-корректированных функционалов
- Гибридные методы: ONIOM[2]
- Неэмпирическая молекулярная динамика: ADMP, BOMD
- Расчетные методы точных значений термодинамических величин и энергий: Gaussian-1, Gaussian-2, Gaussian-3, CBS, W1

Так же, для удобства, был использован интерфейс GaussView, который является самым передовым и мощным графическим интерфейсом, доступный для Gaussian. С его помощью можно импортировать или создавать молекулярные структуры, настраивать запуск расчетов,

контролировать и управлять расчетами Gaussian, извлекать и просматривать все результаты. Также он позволяет обрабатывать и визуализировать результаты расчётов. Данный пакет позволяет визуализировать, например, оптимизированные молекулярные структуры, МО, атомные заряды и дипольные моменты, а также многое другое. Она также обеспечивает полную поддержку всех новых методов моделирования и особенности в Gaussian 09.

3 Экспериментальное и теоретическое исследование спектрально-люминесцентных свойств МЗ в различных растворителях

3.1 Экспериментальные результаты и обсуждение

Известно, что МЗ широко используется как сенсор H_2O_2 , предел обнаружения составляет $4,0 \times 10^{-7}$ М. Механизм действия МЗ основан на его чувствительности к кислотности среды в оптимальном диапазоне рН 6,0÷7,5. В зависимости от количества принятых H^+ , происходит изменение длинноволновой полосы поглощения в диапазоне 500÷800 нм МЗ ($C=2 \times 10^{-5}$ М) в воде. Было показано [40, 41], что спектральные и электрохимические характеристики МС и МЗ, адсорбированных на митохондриальный ассоциированный с цистеином белок (англ. – Standard Marine Communication Phrases или SMCP), отличаются от значений в растворе. А также МЗ продемонстрировал интенсивное взаимодействие с этим видом монтмориллонитовых коллоидных частиц. Именно это взаимодействие что привело к связыванию и иммобилизации МС или МЗ в виде посредника, передающего электрон базового электрода к окисленной пероксидазе. Это позволило авторам, указанной выше работы, выбрать МЗ в качестве биосенсора при обнаружении H_2O_2 . Такие выводы позволили нам сделать вывод о том, что МЗ активно принимает участие в межмолекулярных взаимодействиях различного типа (универсальные и специфические).

В данной работе были изучены спектры поглощения и флуоресценции МЗ в различных растворителях, в том числе протонных и апротонных, с целью выявления зависимости протекания фотофизических процессов при переходе от одного растворителя к другому. Так как при изменении полярности растворителей на ряду с её микросвойствами, сильно меняются и макросвойства. Большинство систем классификации растворителей по химическим признакам учитывает их кислотно-основные свойства, подразделяя их на два класса – донорные (основные) и акцепторные (кислотные). Условность отнесения каждого конкретного растворителя к какому-либо из этих классов, связанная со способностью молекулы растворителя отдавать или принимать от молекулы партнера электронную пару, зависит от свойств, как растворителя, так и растворенного соединения. Эта классификация предусматривает характерное поведение растворителя в химических реакциях или процессах сольватации.

Общим признаком донорных растворителей является преимущественная сольватация катионов как частиц, характеризующихся дефицитом электронов.

Вода – n-донорный растворитель, она особенно хорошо сольватирует катионы, это происходит благодаря её специфической способности – отдавать электронную пару, и поэтому она является хорошим растворителем для молекулы МЗ. В связи с этим, было принято решение исследовать зависимость спектров от концентрации МЗ в воде. Спектры поглощения и пропускания МЗ в водном растворе при различных концентрациях приведены на Рисунке 3.1. В оптическом диапазоне от 210 нм до 750 нм МЗ имеет 5 ярко выраженных полос поглощения, соответственно равны 630 нм (15900 см^{-1}), 418 нм (23900 см^{-1}), 308 нм (32400 см^{-1}), 252 нм (39700 см^{-1}), 216 нм (46300 см^{-1}).

Никаких изменений в форме спектров поглощения и флуоресценции не наблюдалось в диапазоне концентраций $5 \times 10^{-7} \div 10^{-5}$ моль/л. Это может стать свидетельством отсутствия агрегации красителя при концентрациях $< 10^{-5}$ моль/л. Методом производной спектофотометрии отчетливо были получены полосы, проявляющиеся лишь в виде скрытых максимумов и нечетких перегибов в спектре поглощения. Этот метод основан на тех же принципах, что и обычная спектрофотометрия, однако, аналитическим сигналом служит не оптическая плотность, а её производная n-го порядка (обычно по длине волны) (Рисунок 3.2).

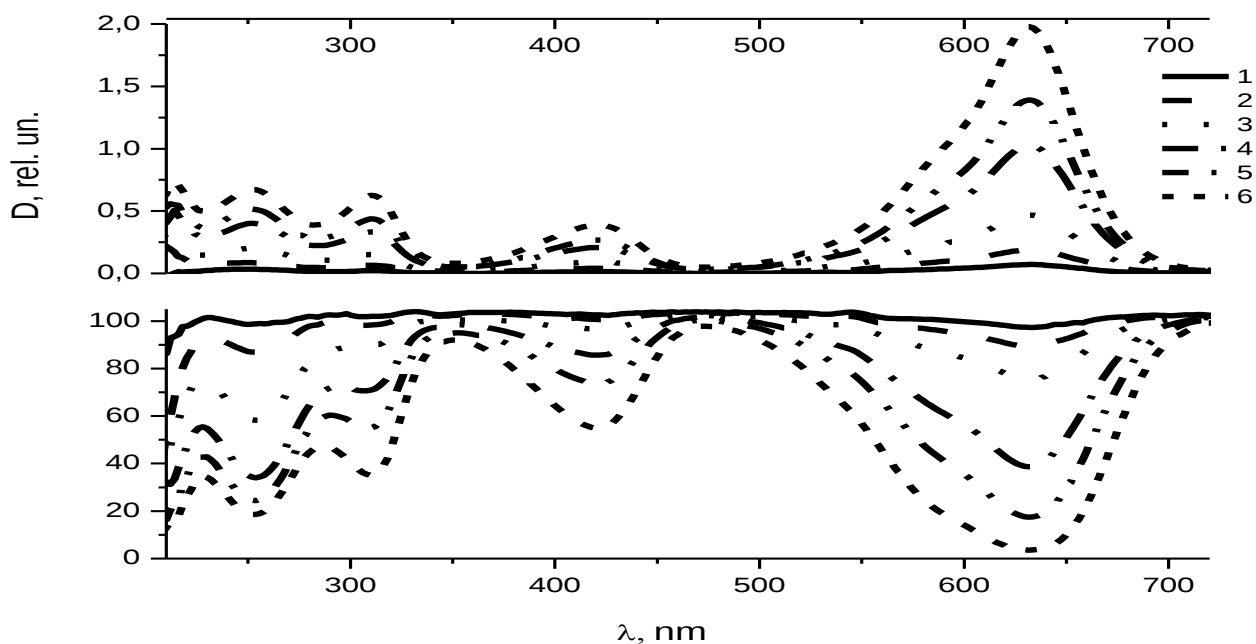


Рисунок 3.1 – Спектры поглощения и пропускания МЗ в водном растворе при различных концентрациях [М]: 1) 10^{-5} , 2) 7.5×10^{-6} , 3) 5×10^{-6} , 4) 2.5×10^{-6} , 5) 10^{-6} , 6) 5×10^{-7}

Дифференцирование спектра позволяет более чётко определять положение максимума полосы поглощения, а также сужает полосы и позволяет определять вещества, поглощающие при близких длинах волн, исходные спектры которых частично накладываются друг на друга. Согласно этой методике удалось разделить длинноволновую полосу поглощения МЗ в воде на два поглощающих центра.

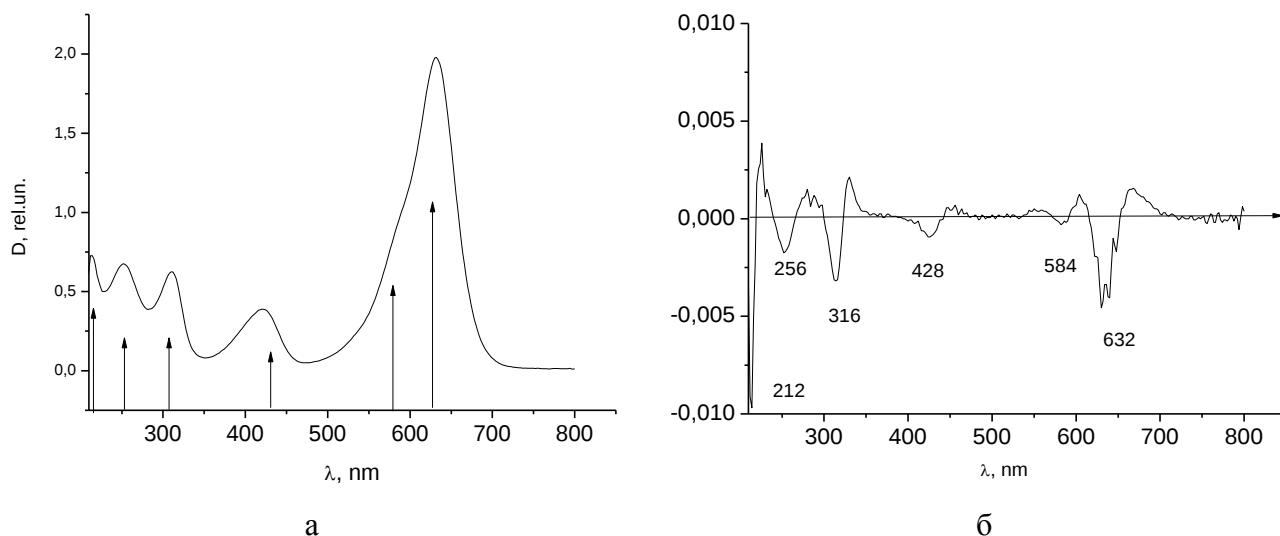


Рисунок 3.2 – Спектр поглощения МЗ при концентрации 10^{-5} М в воде (а). Стрелками указаны электронные переходы $S_0 \rightarrow S_n$. Справа (б) приведена спектральная кривая второй производной спектра поглощения

С целью соблюдения выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера была исследована зависимость интенсивности поглощения от концентрации МЗ в растворе. Закономерность, приведенная на рисунке 3.1, показала, что зависимость интенсивности поглощения прямо пропорциональна концентрации, в интервале $5 \times 10^{-7} \div 10^{-5}$ М. Для полосы с максимумом в области 632 нм выполняется закон поглощения Бугера-Ламберта-Бера, наблюдается линейная зависимость (Рисунок 3.3). Стоит отметить высокое значение молярного коэффициента экстинкции МЗ в воде для полосы в области 632 нм - $\epsilon = 205200 \text{ см}^{-1} \times \text{М}^{-1}$.

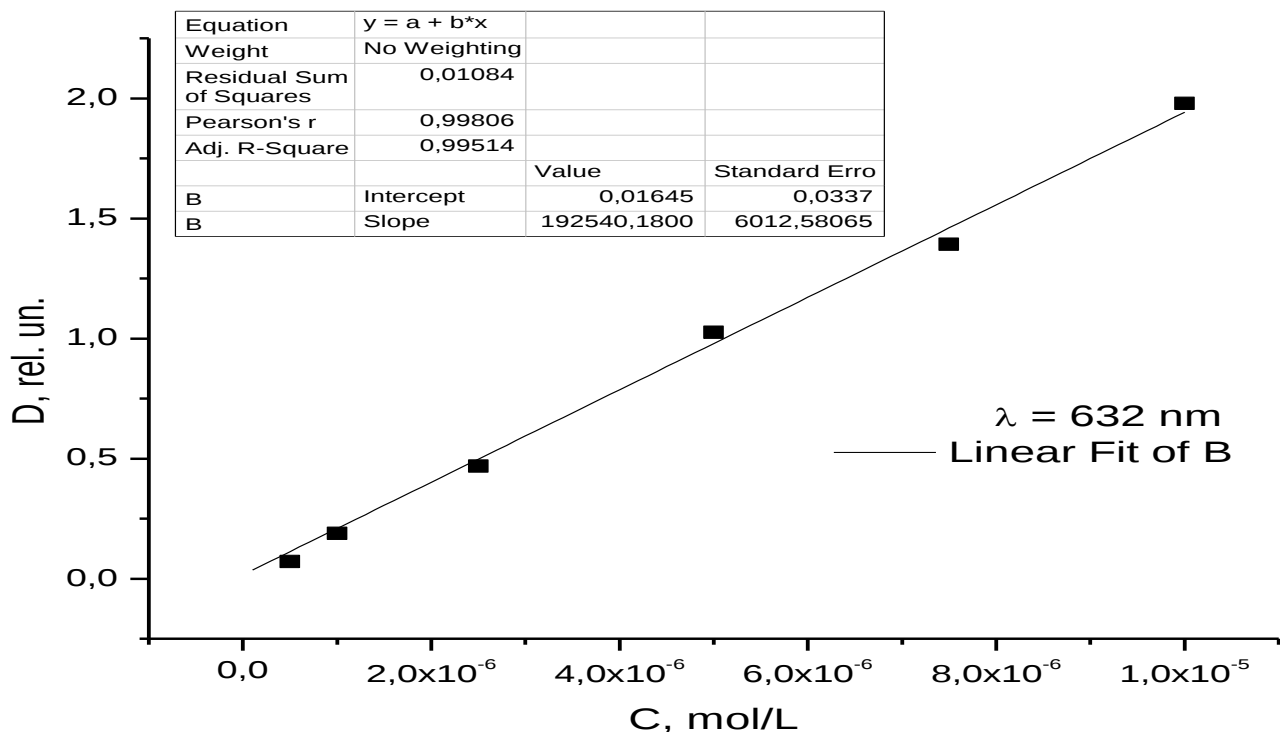


Рисунок 3.3 – Зависимость оптической плотности от концентраций МЗ в водном растворе в максимуме полосы поглощения в области 632 нм

Так же линейная зависимость прослеживается и для других полос спектра поглощения в областях: 576 нм, 422 нм, 310 нм, графики которых приведены в приложении А (рисунки А.1 (576 нм), А.2 (422 нм), А.3 (310 нм) соответственно). Дальнейшее повышение концентрации МЗ в воде приводит к нарушению выполнения закона поглощения света. Это может быть объяснено тем, что в водном растворе МЗ активно образуются ассоциаты. Это явление наблюдается для соединений различных классов: трифенилметановых, ксантеновых, акрединовых и тиазиновых, а особенно, полиметиновых, причем значение концентраций, при которых начинает быть заметной димеризация, варьируется в широких пределах в зависимости от природы соединения и типа растворителя. Обычно максимум поглощения димера смещен в коротковолновую сторону по отношению к мономерной. В случае МЗ в соответствии с рисунком 3.1 при увеличении его концентрации в воде полоса, соответствующая димерам МЗ, проявляется только как подъем кривой полосы поглощения мономерной формы МЗ со стороны коротких волн (Рисунок 3.1).

При возбуждении в область максимума длинноволновой полосы поглощения МЗ в воде нам удалось зафиксировать спектр флуоресценции слабой интенсивности в области 710–770 нм (Рисунок 3.4 а). Согласно литературным источникам [41], квантовый выход флуоресценции тиазиновых красителей в воде имеет низкое значение (меньше, чем 10^{-3}). При возбуждении в область 428 нм также мы не обнаружили наличие флуоресценции МЗ в воде. Однако, при возбуждении в область 316 нм была зафиксирована полоса флуоресценции в области 400÷500 нм (Рисунок 3.4 б).

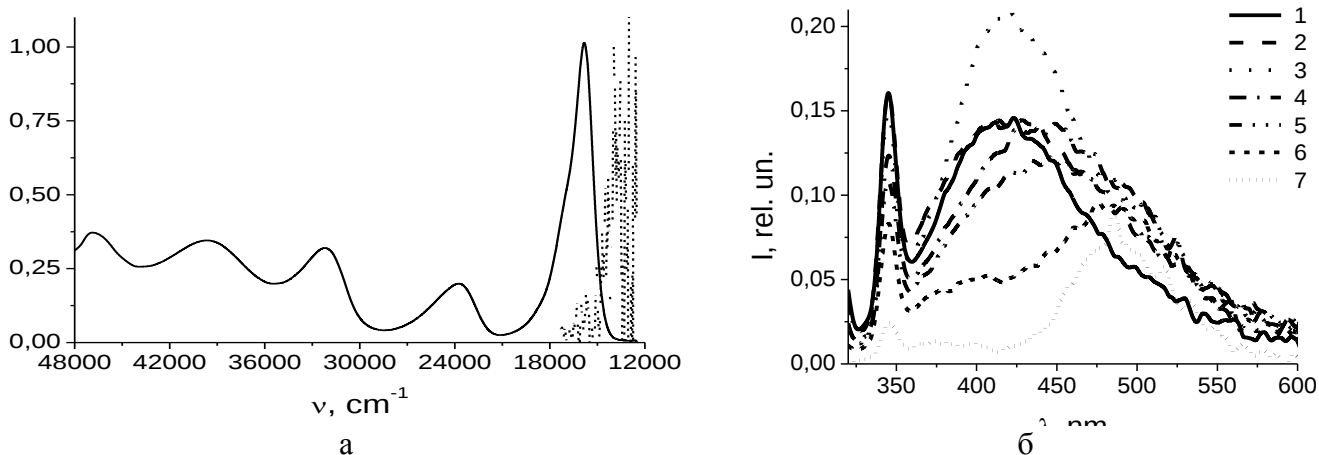


Рисунок 3.4 – Нормированный спектр поглощения и флуоресценции МЗ в воде (а).

Спектры флуоресценции (б) МЗ в водном растворе при различных концентрациях [М]: 1) 2.5×10^{-5} , 2) 10^{-5} , 3) 7.5×10^{-6} , 4) 5×10^{-6} , 5) 2.5×10^{-6} , 6) 10^{-6} , 7) 5×10^{-7} . Длина волны возбуждения флуоресценции 316 нм

Закономерность, приведенная на рисунке 3.4 показала, что зависимость интенсивности флуоресценции прямо пропорциональна концентрации в интервале $5 \times 10^{-7} \div 7.5 \times 10^{-6}$ М. Таким образом в возбужденном состоянии образование ассоциатов МЗ происходит раньше, чем в основном состоянии – уже при концентрациях больше, чем 7.5×10^{-6} М по сравнению с основным состоянием. В таблице 3.1 приведены спектральные характеристики МЗ в различных растворителях. Экспериментальные данные были получены на спектрофлуориметре СМ2203 при комнатной температуре в растворителях: вода, диметилсульфоксид (ДМСО), толуол, изопропанол, ацетонитрил и этанол. Анализ данных показал, что для молекулы МЗ значения квантового выхода флуоресценции зависят от растворителя. Спектры поглощения и

флуоресценции МЗ в воде и спектральные характеристики представлены на рисунке 3.5 и в таблице 3.1.

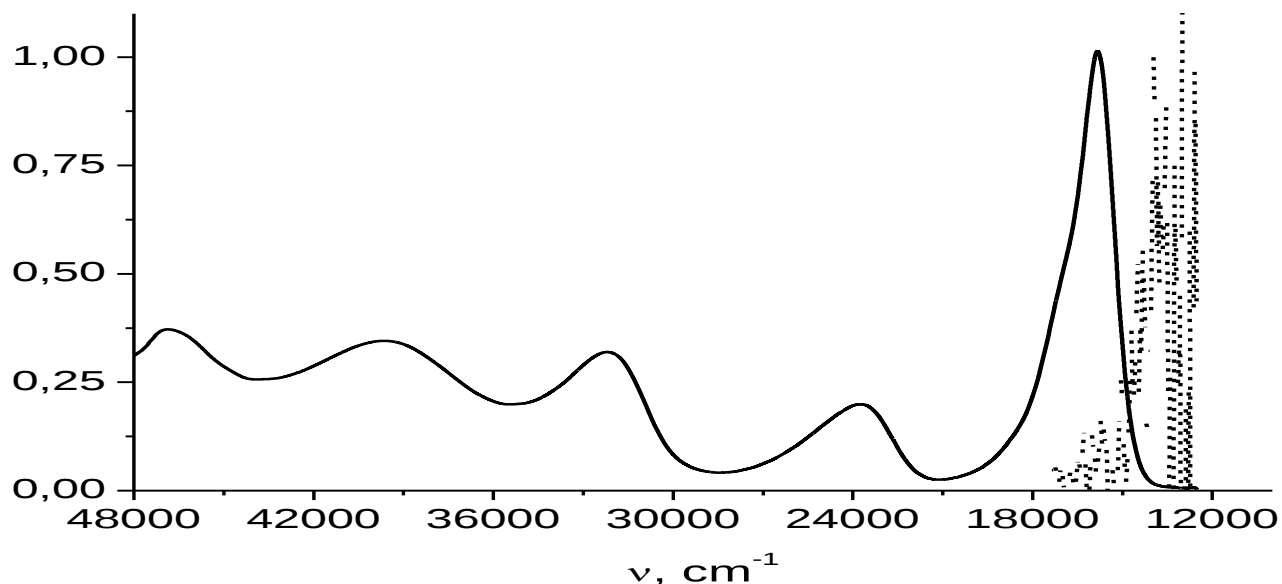


Рисунок 3.5 – Нормированные спектры поглощения и флуоресценции МЗ в воде. Длина волны возбуждения флуоресценции 623 нм

В таблице 3.1 приведены спектральные характеристики МЗ в различных растворителях. Экспериментальные данные были получены на спектрофлуориметре СМ-2203 при комнатной температуре в растворителях: вода, диметилсульфоксид (ДМСО), толуол, изопропанол, ацетонитрил и этанол. Анализ данных показал, что для молекулы МЗ значения квантового выхода флуоресценции зависят от растворителя.

Таблица 3.1 - Спектроскопические характеристики МЗ в различных растворителях

Растворитель	ν_{PH} , (см^{-1})	λ_{PH} , (нм)	ϵ , ($\text{см}^{-1} \times \text{M}^{-1}$)	τ , (с), $\times 10^9$	f	$k_r \times 10^{-8}$, (с^{-1})	$\Delta\nu_{1/2}$, (см^{-1})	λ_{FL} , (нм) ($\lambda_{\text{возб}}$)
Вода	15800	632 584	205200	3	1,95	0,3	1800	710- 770
	23700	428	41600					
	32500	316	65800					481 (316)
	39700	256	80200					416
	46700	214	101400					
ДМСО	15500	644	22320	30	0,204	0,3	1800	
	23300	430	4000					
	31800	314	10520					491 470
	38200	262	25440					368
Толуол**	29100	344	118	700	0,002	0,02	5700	413
	36200	276	573				2100	
Ацетонитрил	15800	632 584	46600	16	0,385	0,7	1500	
	23700	426	7880					480
	31800	318	12760					344
	40000	254	3680					
	48100	210	10160					
Этанол	15700	636	4650	130	0,048	0,08	2300	408
	17000	588	10920					342
	23300	430	3240					332
	31400	318	13880					
	37600	266	59360					
	47600	210	33040					

* ν_{PH} (λ_{PH}) и λ_{FL} – максимумы полос поглощения и флуоресценции, соответственно. $\lambda_{\text{возб}}$ – длина волны возбуждения флуоресценции; τ – время жизни возбужденного состояния; f – сила осциллятора; k_r – константа скорости радиационной конверсии; ϵ_{max} – коэффициент экстинкции $\text{м}^2 \times \text{моль}^{-1}$; $\Delta\nu_{1/2}$ – полуширину на полувысоте.

** плохая растворимость

Спектральные свойства МЗ в этаноле. Спектры поглощения для МЗ в этаноле представлены на рисунке 3.6. Так как из-за высоких значений оптической плотности коротковолновой полосы, не возможно увидеть структуру длинноволновой, были дополнительно сделаны рисунки только длинноволновой полосы, представленные на рисунке 3.6 снизу.

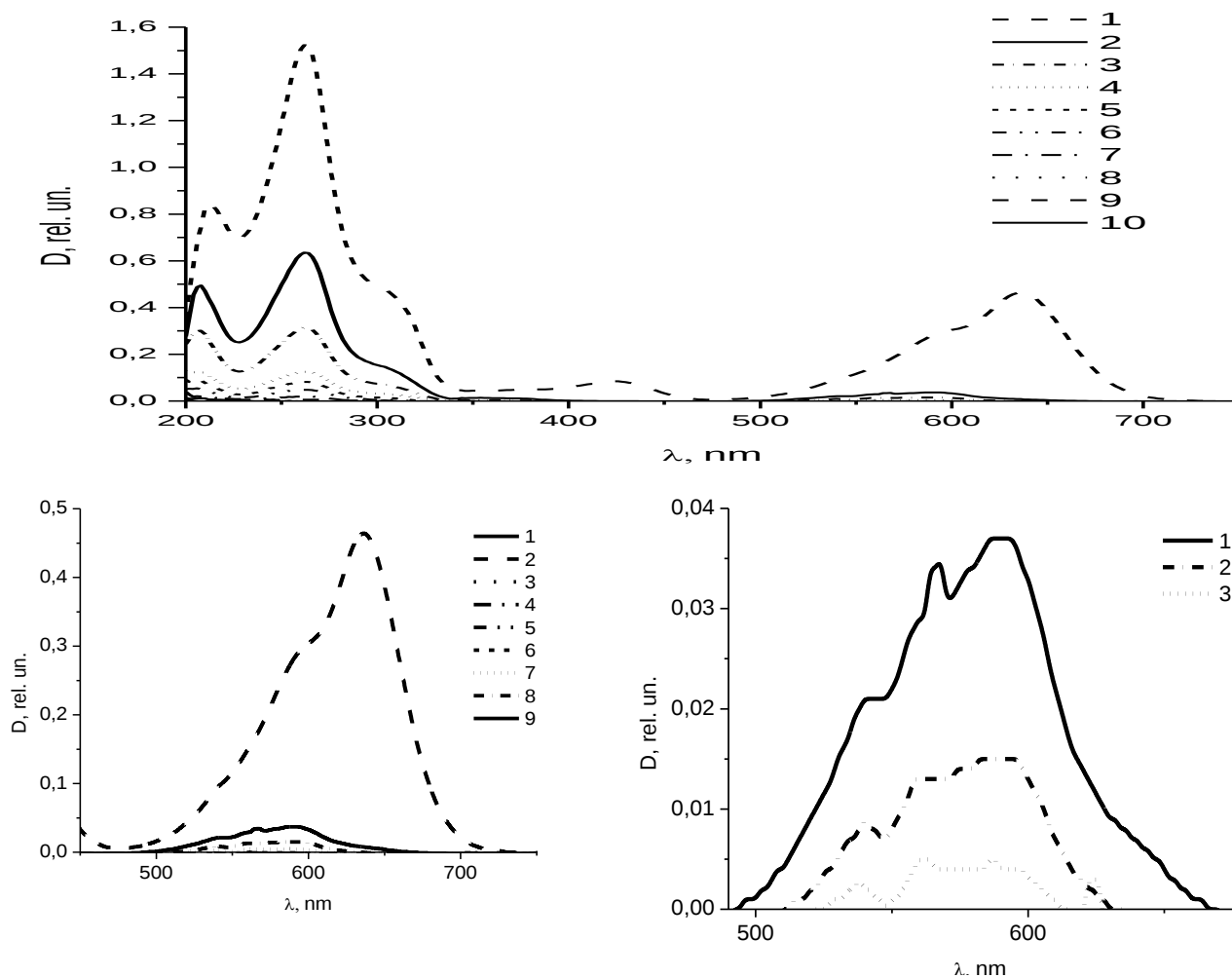


Рисунок 3.6 – Спектры поглощения МЗ в этаноле, при различных концентрациях [М]:
1) 10^{-4} , 2) 5×10^{-5} , 3) 2.5×10^{-5} , 4) 10^{-5} , 5) 7.5×10^{-6} , 6) 5×10^{-6} , 7) 2.5×10^{-6} , 8) 10^{-6} , 9) 7.5×10^{-7} , 10) 5×10^{-7}

Более точный метод спектрофотометрии определения полос поглощения является метод второй производной. Этим методом отчетливо были получены полосы, проявляющиеся лишь в виде скрытых максимумов и нечетких перегибов в спектре поглощения (Рисунок 3.7). Дифференцирование спектра позволяет более чётко определять положение максимума полосы

поглощения, а также сужает полосы и позволяет определять вещества, поглощающие при близких длинах волн, исходные спектры которых частично накладываются друг на друга.

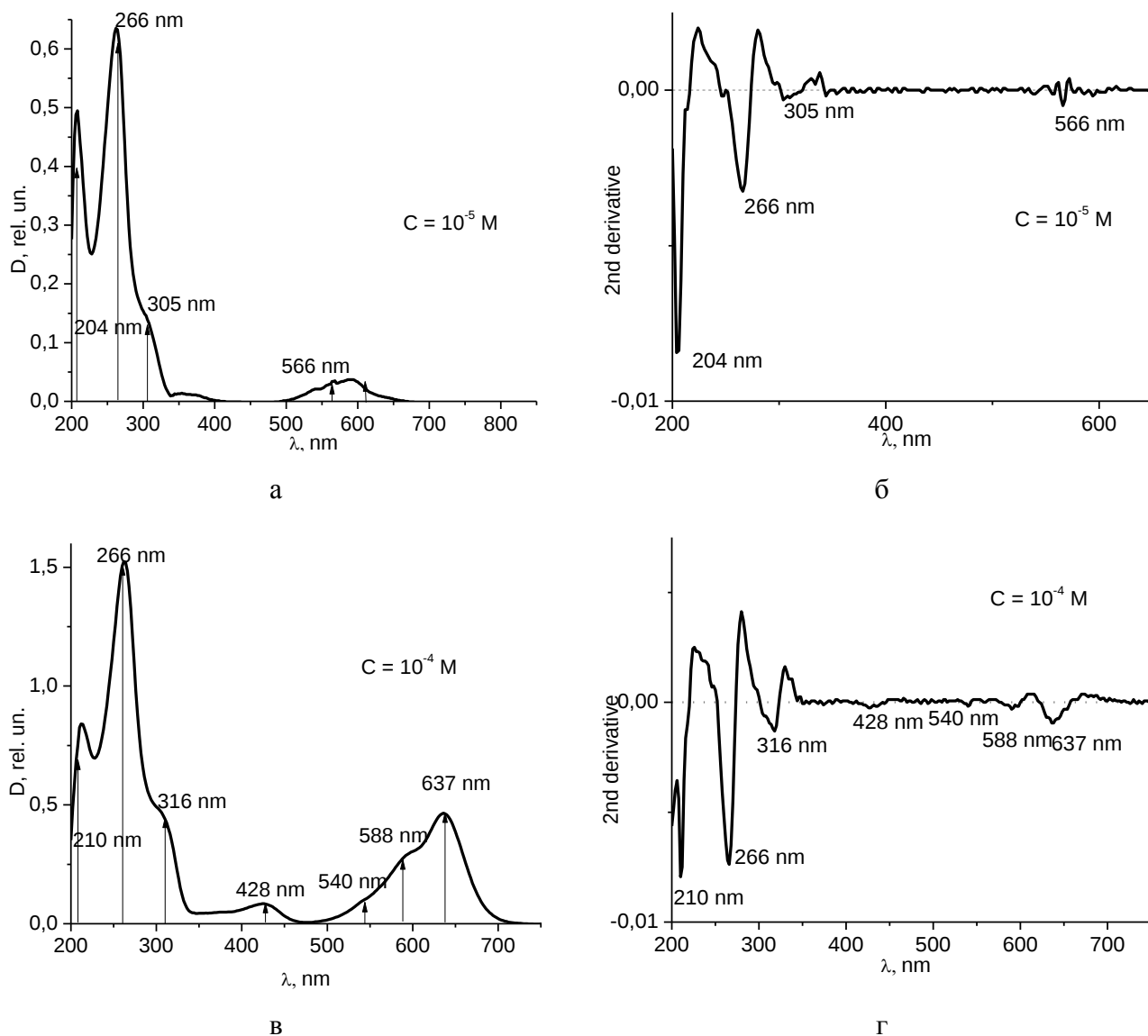


Рисунок 3.7 – Спектры поглощения МЗ при концентрациях 10^{-5} M (а) и 10^{-4} M (в) в этаноле.

Стрелками указаны электронные переходы $S_0 \rightarrow S_n$. Справа (б, г) приведены спектральные кривые второй производной спектра поглощения

Так как у МЗ спектр флуоресценции зависит от длины волны возбуждения, на рисунке 3.8 приведена флуоресценция при возбуждении в длины волн 262 нм и 303 нм.

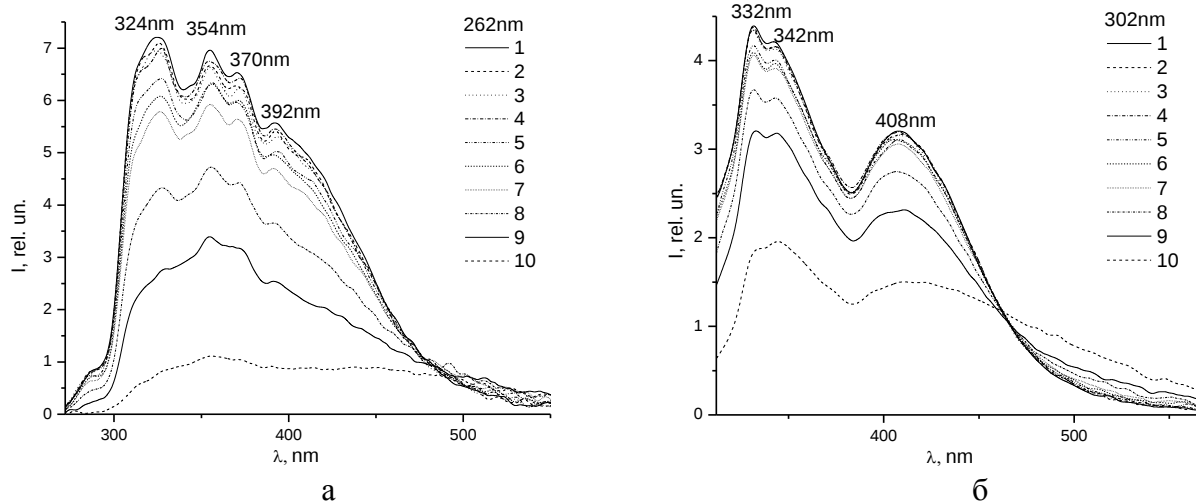


Рисунок 3.8 – Спектры флуоресценции МЗ в этаноле, при различных концентрациях [М]: 1) 10^{-4} , 2) 5×10^{-5} , 3) 2.5×10^{-5} , 4) 10^{-5} , 5) 7.5×10^{-6} , 6) 5×10^{-6} , 7) 2.5×10^{-6} , 8) 10^{-6} , 9) 7.5×10^{-7} , 10) 5×10^{-7} .

Длина волны возбуждения флуоресценции: 302 (а) и 262 (б) нм

При возбуждении в 262 нм максимумы у флуоресценции наблюдаются в 392 нм, 370 нм, 354 нм и 324 нм, а при возбуждении в 302 нм – 408 нм, 342 нм и 332 нм.

Спектральные свойства МЗ в ДМСО. Для исследования были взяты разные по полярности и протонно-донорной активности растворители. Далее, на рисунке 3.9, рассмотрены спектры в биполярном апротонном диметилсульфоксиде (ДМСО, $\epsilon = 46,68$)

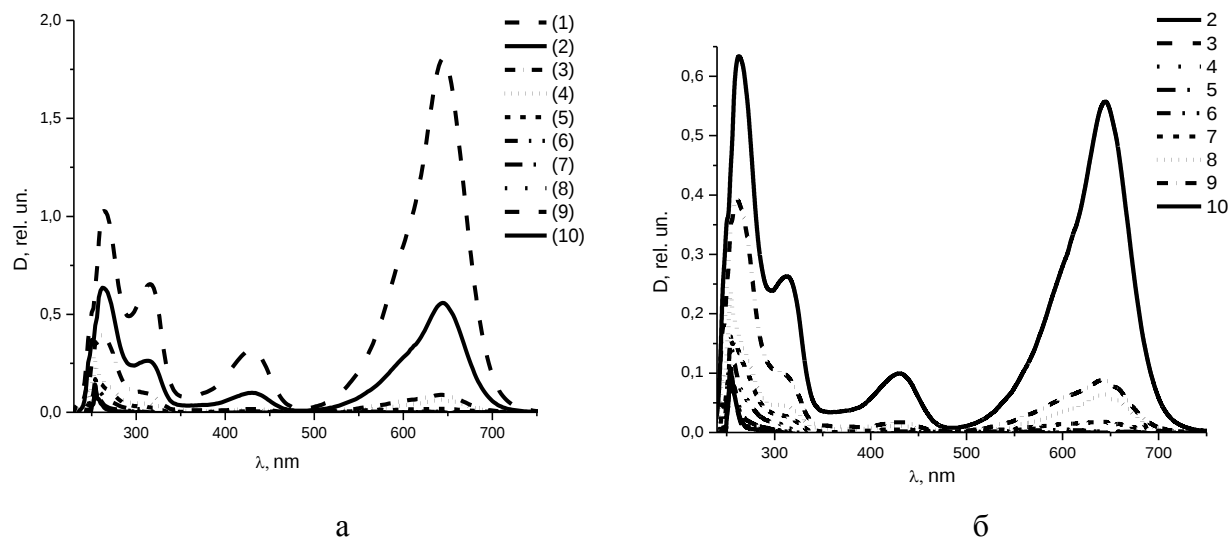


Рисунок 3.9 – Спектры поглощения МЗ в ДМСО, при различных концентрациях [М]: 1) 10^{-4} , 2) 5×10^{-5} , 3) 2.5×10^{-5} , 4) 10^{-5} , 5) 7.5×10^{-6} , 6) 5×10^{-6} , 7) 2.5×10^{-6} , 8) 10^{-6} , 9) 7.5×10^{-7} , 10) 5×10^{-7}

Так как из-за высоких значений оптической плотности МЗ при концентрации 10^{-4} , не видно структур менее концентрированных растворов в ДМСО, был дополнительно сделан рисунок для спектров в концентрациях от 5×10^{-5} до 5×10^{-7} , представленный на рисунке 3.9 справа. Так как у МЗ спектр флуоресценции зависит от длины волны возбуждения, на рисунке 3.10 приведены спектры флуоресценции МЗ при возбуждении в 262 нм и 312 нм. Максимумы флуоресценции наблюдались в 368 нм (27200 см^{-1}), 472 нм (21200 см^{-1}).

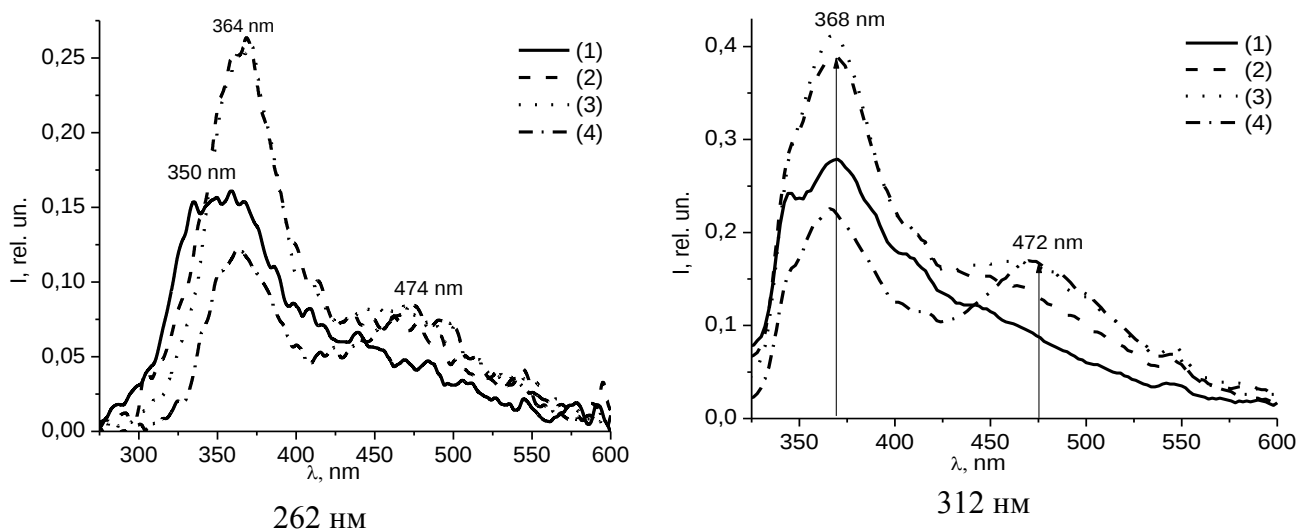


Рисунок 3.10 – Спектры флуоресценции МЗ в ДМСО при различных концентрациях [М]: 1) 10^{-5} , 2) 2.5×10^{-5} , 3) 5×10^{-5} , 4) 10^{-4} . Длины волн возбуждения флуоресценции: 312 и 262 нм

Идеальное соблюдение закона поглощения возможно лишь при отсутствии какого-либо взаимодействия между поглощающими частицами в растворе, то есть при ионной силе $\mu = 0$ и отсутствии каких-либо избыточных химических процессов. В ДМСО зафиксировано отклонение от линейной зависимости (рисунке 3.11). На рисунке приведена зависимость от концентрации интенсивности полосы флуоресценции в максимуме около 480 нм. По сравнению с другими типами межмолекулярных взаимодействий именно диполь-дипольные взаимодействия в основном обуславливают ассоциацию ДМСО. *п-донорные растворители, такие как ДМСО, вода и др., особенно, хорошо сольватируют катионы. Такие растворители называют также координирующими растворителями.*

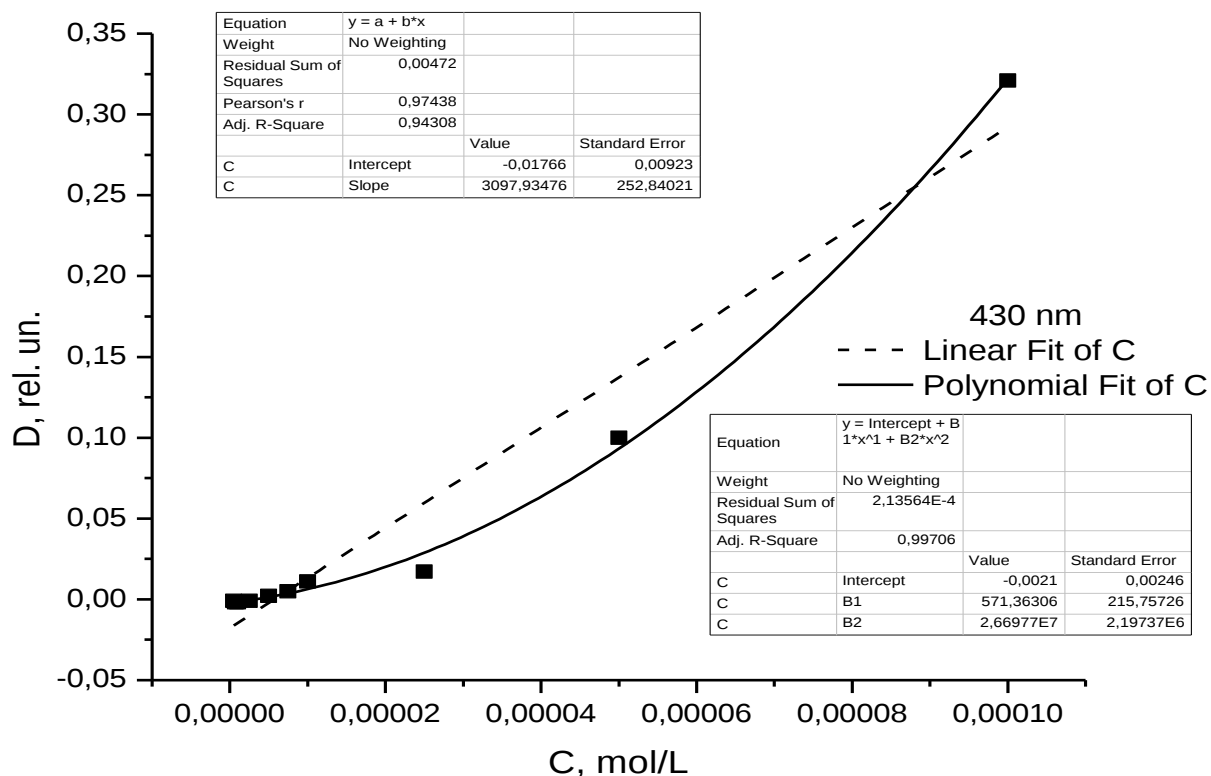


Рисунок 3.11 – Зависимость оптической плотности от концентраций МЗ в ДМСО в максимуме полосы в области 430 нм

Большинство неорганических реакций осуществляют в координирующих растворителях. Специфическая способность ДМСО отдавать электронную пару позволяет ему хорошо сольватировать катионы, и поэтому он является хорошим растворителем для молекулы МЗ. Под влиянием изменения ионной силы раствора меняется энергетическое состояние поглощающих частиц и, следовательно, их способность к поглощению излучений различных длин волн. При изменении концентрации реагирующих веществ в широких пределах, а также при изменении концентрации посторонних веществ в растворе (μ не равно 0) наблюдаются отклонения от законов поглощения и средний молярный коэффициент погашения не сохраняется постоянным.

Нормированные спектры поглощения и флуоресценции представлены на рисунке 3.12.

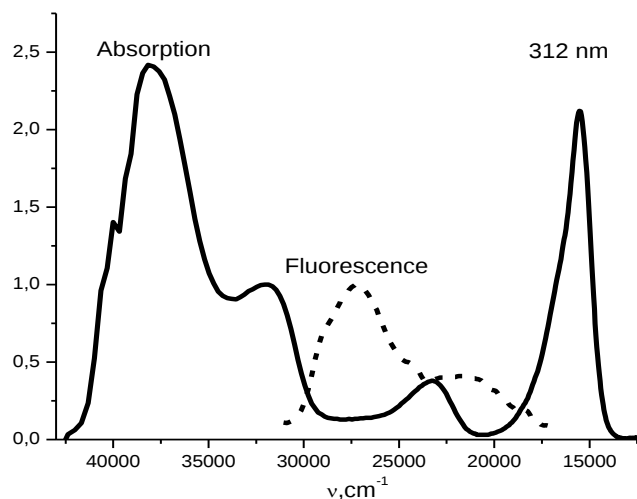


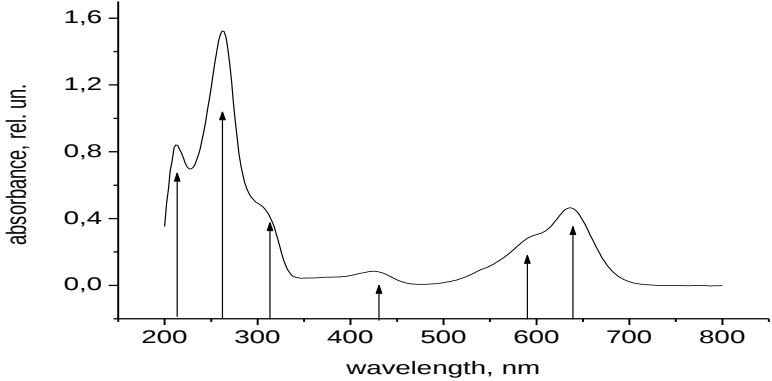
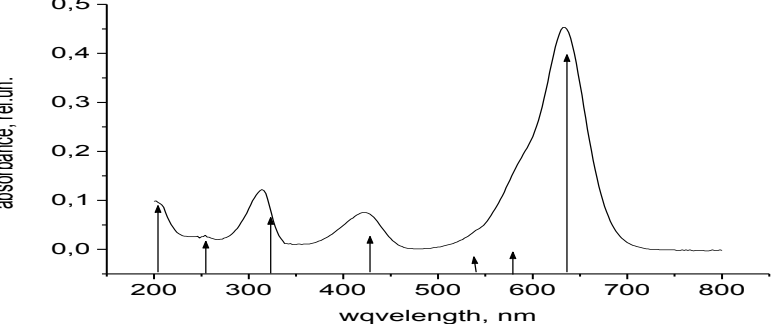
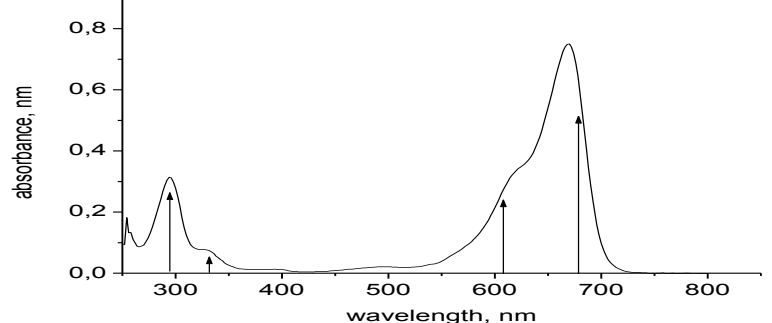
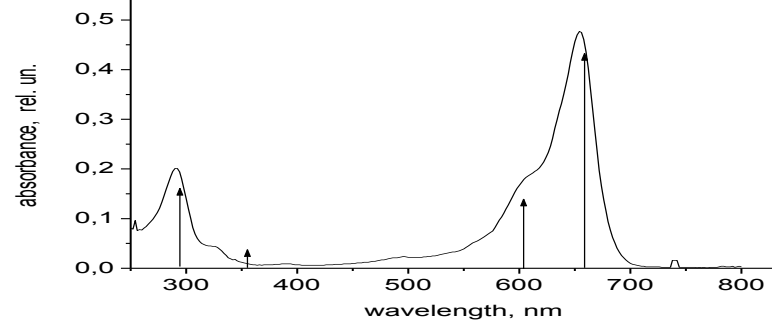
Рисунок 3.12 – Нормированные спектры поглощения и флуоресценции для МЗ ДМСО.
Длина волны возбуждения флуоресценции 312 нм

В таблице 3.2 приведена зависимость положения максимума длинноволновой полосы поглощения МЗ от значения донорного числа растворителя. Самый длинноволновый максимум имеет полоса поглощения МЗ в ДМСО, который обладает самым большим значением донорного числа (таблица 3.2).

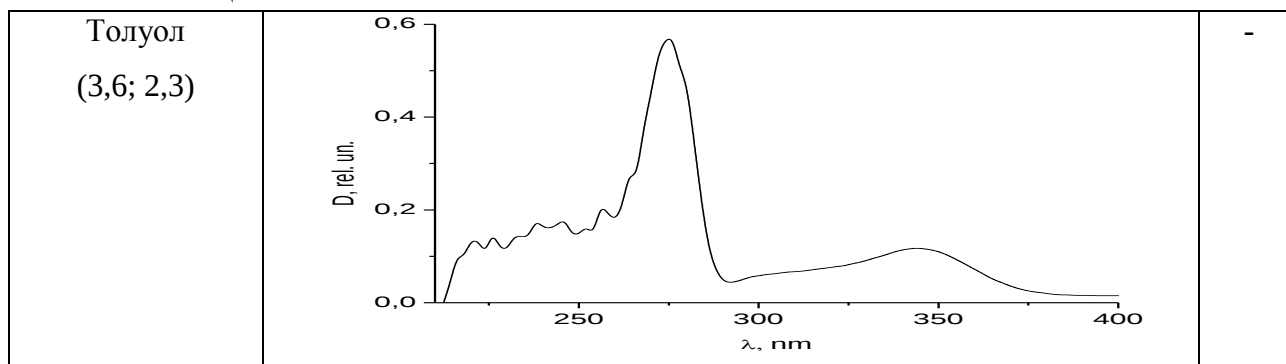
Таблица 3.2 - Положение полос поглощения МЗ в различных растворителях

Растворитель (DN, ϵ)	Спектр поглощения МЗ	$\lambda_{\max}$, нм
Вода (18, 73,8)		632

Продолжение таблицы 3.2.

Этанол (19,2;24,3)		636
Ацетонитрил (14,1; 38)		632
ДМСО (28,9; 46,3)		674
Изопропанол (21,1; 32)		658

Окончание таблицы 3.2.



Поскольку каждый растворитель в зависимости от свойств системы может проявлять как нуклеофильные, так и электрофильные свойства, его координационное поведение следует характеризовать парой чисел: DN и AN. В таблице 3.3 приведены донорные и акцепторные числа растворителей, а также их диэлектрические проницаемости. Самые низкие значения акцепторного числа имеют апротонные растворители.

Таблица 3.3 - Физико-химические характеристики растворителей

Растворитель	<i>DN</i>	<i>AN</i>	<i>n</i>	ϵ
Вода	18	54,8	1,3340	73,8
Этанол	19,2	37,9	1,3611	24,3
Ацетонитрил	14,1	18,9	1,3442	38
ДМСО	28,9	19,3	1,4780	46,3
Изопропанол	21,1	33,5	1,3850	32
Толуол	3,6 (слабое)	14 (слабое)	1,4969	2,3

Для неполярного толуола необходимо иметь в виду, что оба донорных эффекта (индуктивный и мезомерный) достаточно слабые, повышение электронной плотности на ароматическом кольце невелико и не столь ярко выражено, как могло быть при наличии других функциональных групп, обладающих значительным донорным эффектом. Спектры поглощения в толуоле представлены на рисунке 3.13.

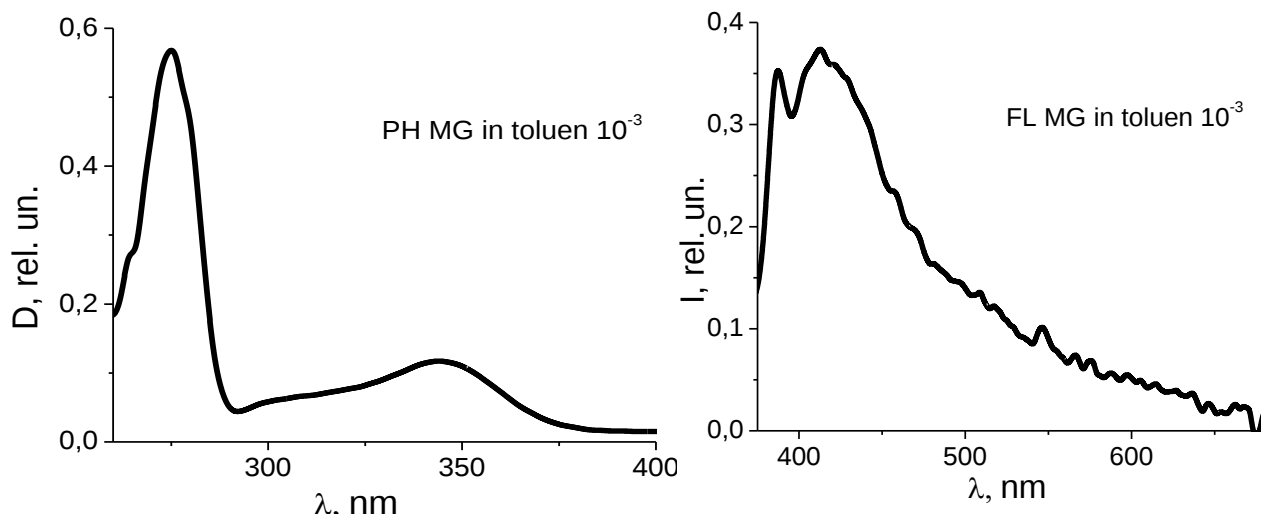


Рисунок 3.13. – Спектр поглощения и флуоресценции МЗ в толуоле

Для МЗ в толуоле наблюдается максимум поглощения в 344 нм (29100 cm^{-1}) и максимум флуоресценции в области 413 нм (24200 cm^{-1}), следовательно стоксов сдвиг ($\Delta\nu_{\text{СТ}}$) составляет равный 4900 cm^{-1} (Рисунок 3.14).

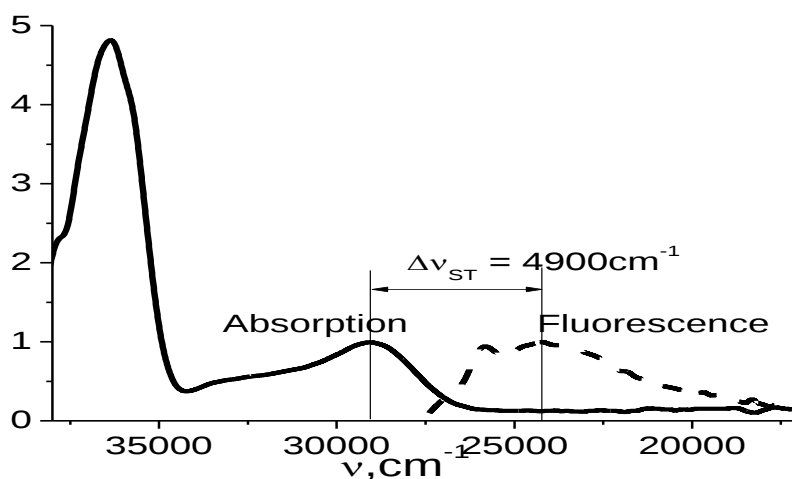


Рисунок 3.14 – Нормированные спектры поглощения и флуоресценции МЗ в толуоле

В бинарных и более сложных растворителях, приготовленных из веществ, занимающих крайние позиции в ряду полярности, различающихся донорными свойствами, могут быть созданы условия направленной сольватации компонентов раствора, в результате которой изменяются растворимость, состав, устойчивость и свойства образующихся в растворах комплексных соединений. Данное обстоятельство может быть использовано для расширения

функциональных возможностей органических материалов. Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства таких материалов зависят от состава исходных смесей [42].

Так как толуол неполярный растворитель, и молекулам МЗ сложнее с ним взаимодействовать и связываться, было решено сделать бинарный растворитель: этанол и толуол. Предполагалось, что в этом случае, МЗ сначала провзаимодействует с полярными молекулами этанола, а далее уже со спиртовой сольватной оболочкой будет растворяться в толуоле (рисунок 3.15).

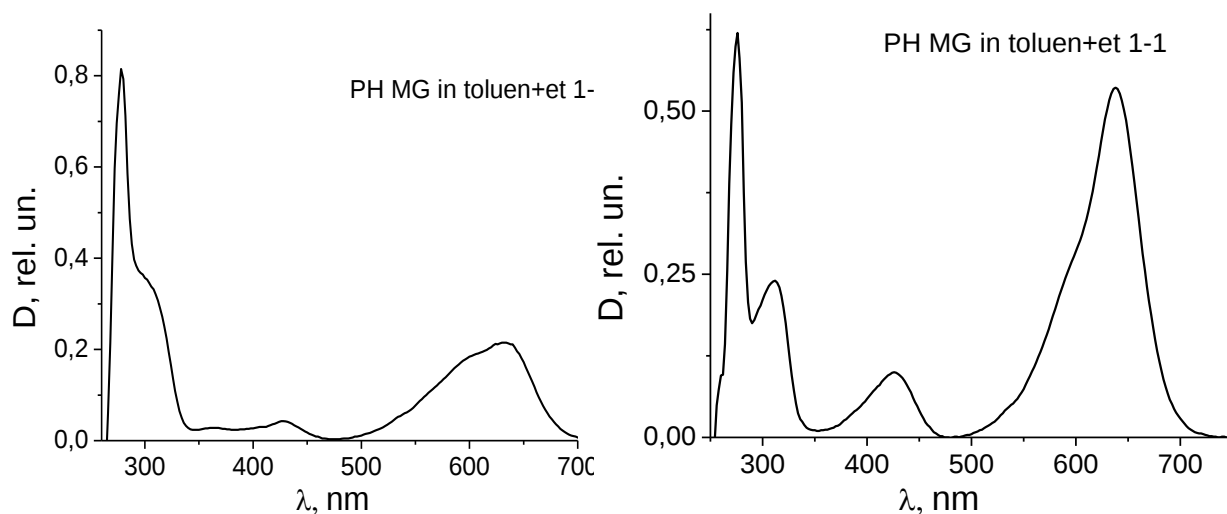


Рисунок 3.15 – Спектр поглощения МЗ в растворе этанола и толуола в пропорции 1:1 (слева) и 1:4 (справа)

Не трудно заметить, что в целом интенсивность спектра стала меньше, однако длинноволновая полоса намного значительнее упала по оптической плотности. И спектр получился чем-то средним – между спектром в этаноле, где длинноволновая полоса наиболее интенсивна, и спектром в толуоле, где она совсем отсутствует. В неполярных средах у адсорбированного на углеродных трубках, модифицированных nano частицами, МЗ в спектрах поглощения также отсутствует длинноволновая полоса в области 632 нм [43]. Авторы фиксируют только полосу поглощения в области 425 нм, что находится в согласии с нашими результатами.

Так же для толуол-этанольного раствора при их доле 4:1 соответственно был зафиксирован спектр флуоресценции представленный на рисунке 3.16.

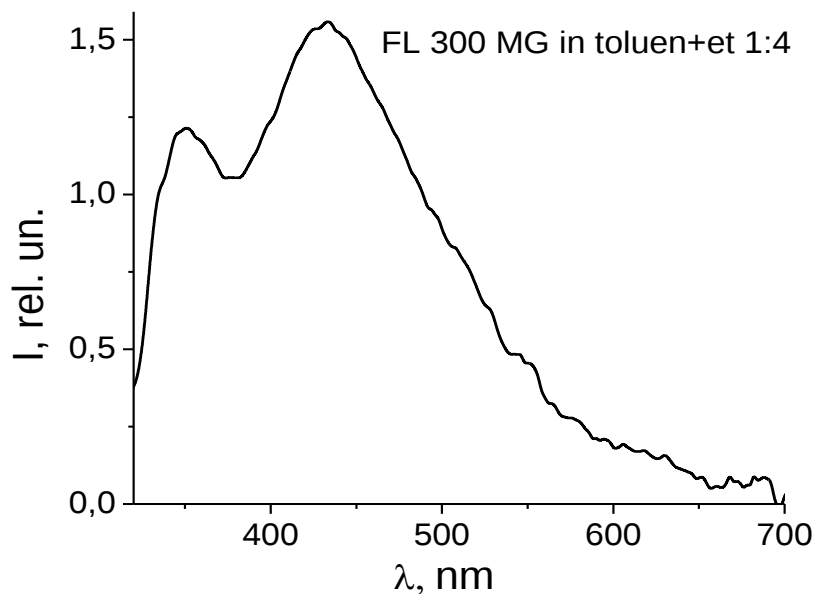
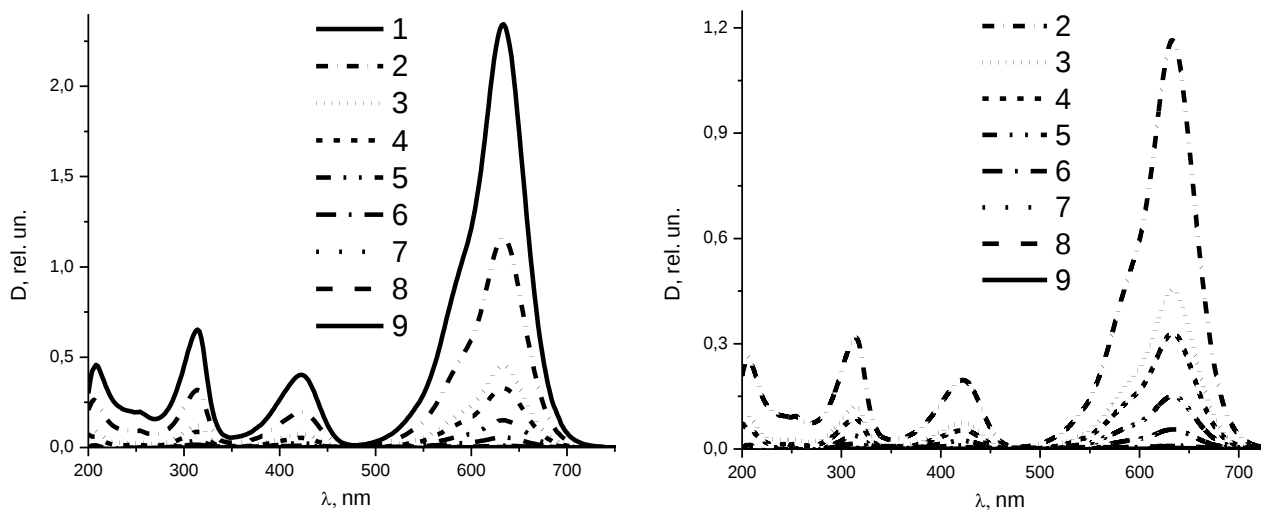


Рисунок 3.16 – Спектры флуоресценции МЗ в растворе этанола и толуола в пропорции 1:4. Длина волны возбуждения флуоресценции 300 нм

Спектральные свойства МЗ в ацетонитриле. Ацетонитрил является слабым донором электронных пар и представляет собой главным образом диссоциирующий растворитель – очень слабое основание и чрезвычайно слабую кислоту, и поэтому в нем наблюдается лишь небольшое выравнивание силы кислот и оснований, т. е. он хороший дифференцирующий растворитель. На рисунке 3.17 представлены спектры поглощения МЗ в ацетонитриле при различных концентрациях.



а

б

Рисунок 3.17 – Спектры поглощения МЗ в ацетонитриле, при различных концентрациях [М]: 1) 5×10^{-5} , 2) 2.5×10^{-5} , 3) 10^{-5} , 4) 7.5×10^{-6} , 5) 5×10^{-6} , 6) 2.5×10^{-6} , 7) 10^{-6} , 8) 7.5×10^{-7} , 9) 5×10^{-7}

Так как у МЗ спектр флуоресценции зависит от длины волны возбуждения, на рисунке 3.18 приведена флуоресценция при возбуждении в длины волн 422 нм и 314 нм.

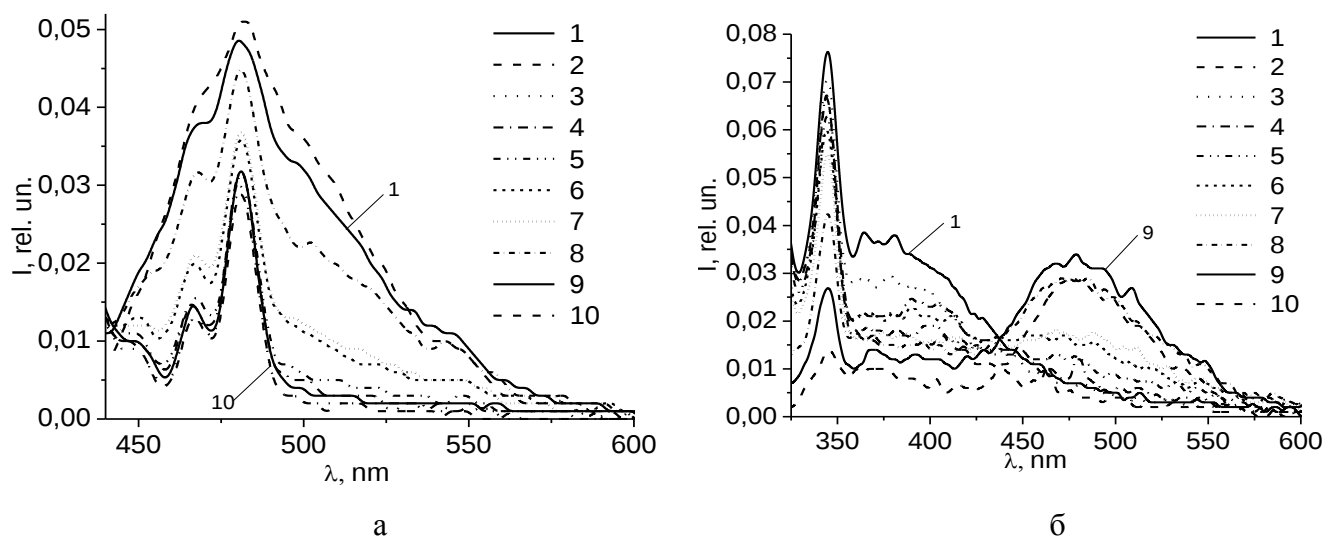


Рисунок 3.18 – Спектры флуоресценции МЗ в ацетонитриле, при различных концентрациях [М]: 1) 5×10^{-7} , 2) 7.5×10^{-7} , 3) 10^{-6} , 4) 2.5×10^{-6} , 5) 5×10^{-6} , 6) 7.5×10^{-6} , 7) 10^{-5} , 8) 2.5×10^{-5} , 9) 5×10^{-5} , 10) 10^{-4} . Длины волн возбуждения флуоресценции: 422 нм (а) и 314 нм (б)

Спектры поглощения МЗ имеют одинаковую форму независимо от толщины поглощающего слоя или концентрации вещества в растворе и характеризуются сохранением положения максимумов полос поглощения (рисунок 3.17). В ацетонитриле закон поглощения выполняется, что видно на рисунке 3.19 для максимума полосы поглощения в области 634 нм, для 422 нм и 314 нм зависимости приведены в приложении А, рисунки А.6 и А.7.

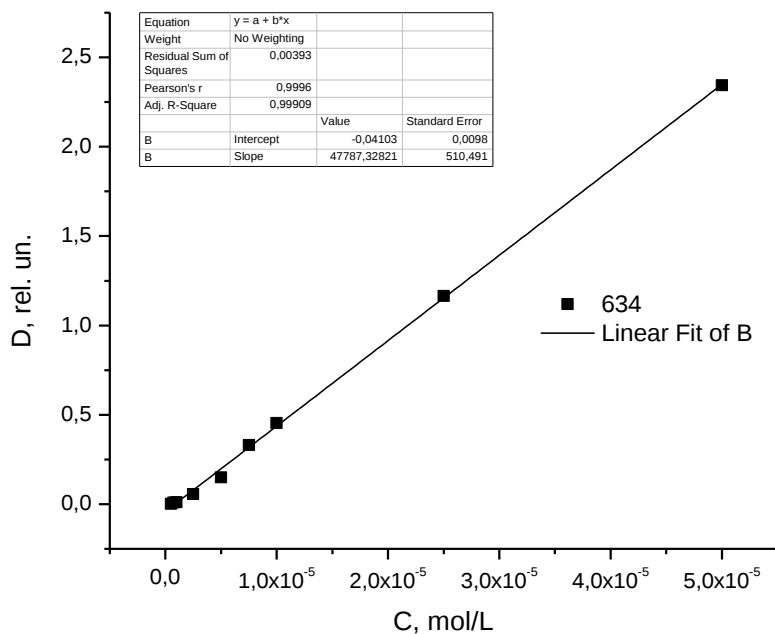


Рисунок 3.19 – Зависимость оптической плотности от концентраций МЗ в растворе ацетонитрила для пика длины волны 634 нм

Значение интенсивности поглощения длинноволновой полосы МЗ в ацетонитриле находится между значениями в воде и ДМСО (Рисунок 3.20). Из рисунка следует, что положение и интенсивность электронных полос поглощения МЗ в области 200÷500 нм зависит от растворителя.

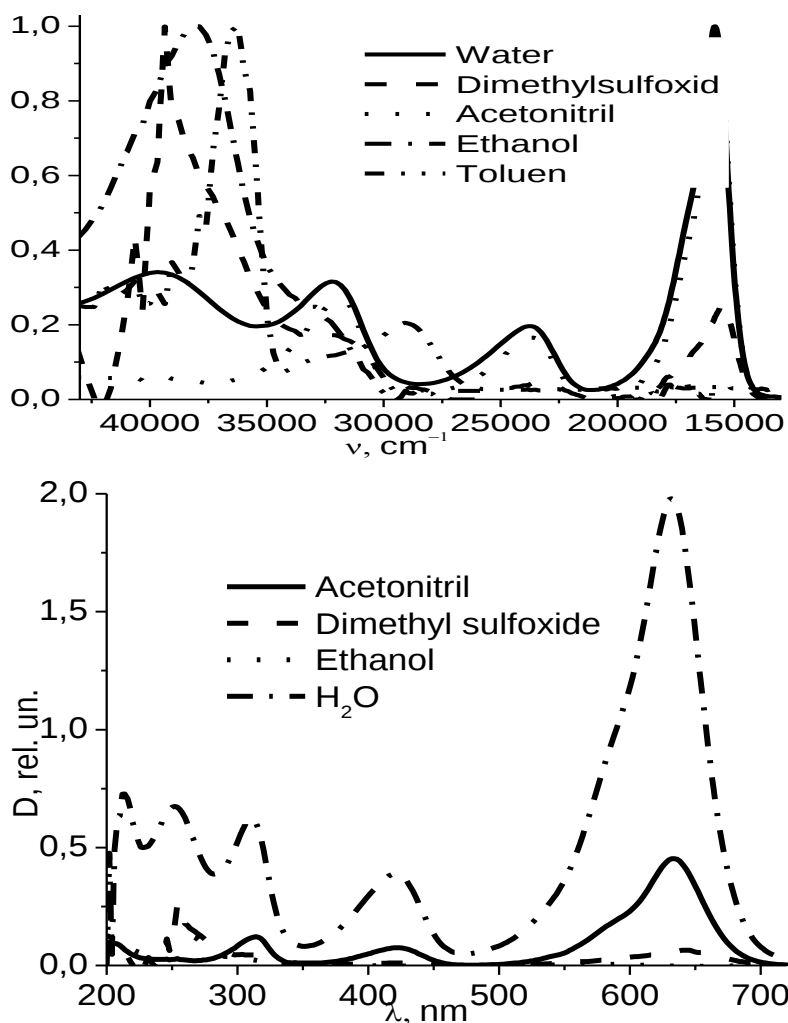


Рисунок 3.20 – Спектры поглощения МЗ в воде, ДМСО, ацетонитриле, этаноле и толуоле для концентрации 10^{-5} М

3.2 Квантово-химические расчеты электронной структуры и спектральных свойств молекул

Авторы работы [44] исследовали эффекты растворителя на фотофизические свойства МС и МЗ методами электронной спектроскопии и квантово-механическими расчетами на уровне DFT и TD-DFT (Time dependent – зависящая от времени) выполненных для основного и синглетного возбужденных состояний красителей. Из анализа полученных результатов авторы сделали следующие выводы:

- коммерческий образец МЗ был приобретен у фирмы Aldrich. Хроматографическим методом было обнаружено, что образец содержит МЗ только $\approx 65\%$. Основной примесью в образце был МС. А также, было зафиксировано, еще четыре других неопознанных окрашенных примеси;
- эффективность ИКК для МС и МЗ различаются: включение нитрогруппы в тиазиновом хромофоре приводит к большому (≈ 30 раз) снижению константы скорости ИКК;
- МЗ не исследован в неполярных растворителях из-за плохой растворимости; специфические эффекты растворителя не смогли объяснить;
- никаких изменений в форме спектров поглощения и флуоресценции МЗ не наблюдалось в диапазоне концентраций $3 \times 10^{-8} \div 2 \times 10^{-5}$ моль/л. Это может стать свидетельством отсутствия агрегации красителя при концентрациях $< 2 \times 10^{-5}$ моль/л; не смогли с помощью известных моделей описать общие и специфических взаимодействия вещества и растворителя;
- МС и МЗ в ацетонитриле имеют один разрешенный синглет-синглетный $S_0 \rightarrow S_1$ переход $\pi\pi^*$ -типа $\approx 17000 \text{ см}^{-1}$ и второй значительно менее эффективное поглощение смещенное в сторону коротких волн $S_0 \rightarrow S_2$ переход $\pi\pi^*$ -типа около $20800\text{-}20100 \text{ см}^{-1}$. Последний переход образован в значительной степени переносом заряда с фрагмента фенотиазинового кольца на нитрогруппу. Авторы отметили, что значения энергии возбуждения, рассчитанные на уровне теории TD-DFT B3LYP/6-31G, оцениваются с точностью $\pm 2000\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$ и требуют сдвига в красную сторону, для воспроизведения экспериментальных спектров к 15400 см^{-1} ;
- расчеты показали, что колебательная релаксация из S_1 состояния сопровождается небольшими изменениями межъядерных расстояний и торсионных углов, а также основной вклад вносит ярко выраженное вращение нитрогруппы;
- основным каналом нерадиационного распада синглетного возбужденного состояния является процесс ВК;
- значения ϕ_F и τ_F имеют тенденцию к уменьшению с увеличением полярности растворителя;
- Основными электроотрицательными центрами взаимодействия МЗ с растворителем являются атомы кислорода нитрогруппы в системе синглетных уровней, а системе триплетных появляется еще один центр взаимодействия – атом азота центрального тиазинового кольца;

- расчетное значение энергии T_1 около 10500 см^{-1} (11500 см^{-1} – экспериментальное значение);
- энергия S_1^* МЗ и МС в ацетонитриле составляет $\approx 15300\text{ см}^{-1}$, энергетическая щель $E_{S_1^*} - E_{T_1^*}$ для обоих красителей примерно равна 4000 см^{-1} . Однако, хотя для МС оцененная энергия T_2^* почти изоэнергетична с экспериментальным S_1^* , соответствующее значение для МЗ лежит выше S_1^* более чем на 2200 см^{-1} .

В основе химической структуры производных фенотиазина лежит шестичленный цикл, с двумя гетероатомами, называемый тиазином (Рисунок 3.21).

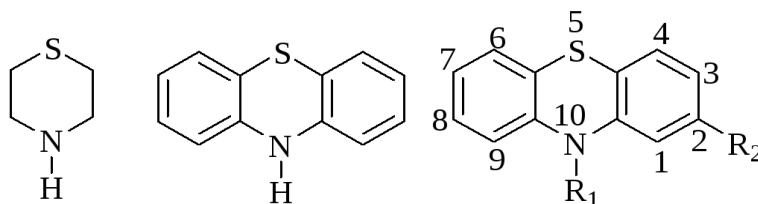


Рисунок 3.21 – Структурные формулы тиазина и его производных

В большинстве прикладных квантово-химических работ сначала приходится тщательно подбирать геометрию органических соединений. Эти данные позволяют получить интересную информацию об их строении и поэтому представляют самостоятельный интерес с точки зрения органической химии. Кроме того, знание геометрии необходимо для вычисления энергий активации реакций. В связи с этим возникает вопрос о точности вычисления геометрии органических соединений приближенными методами квантовой химии, которые повсеместно применяются.

В данной работе для того, чтобы понять взаимосвязь структуры молекулы с ее спектрально-люминесцентными свойствами сначала были сделаны расчеты геометрии для фенотиазина, так как в основе молекулы МЗ лежит его структура. Согласно работе [45], спектр поглощения фенотиазина в растворителе состоит из двух полос с максимумами в области 250 нм и 300 нм (Рисунок 3.22).

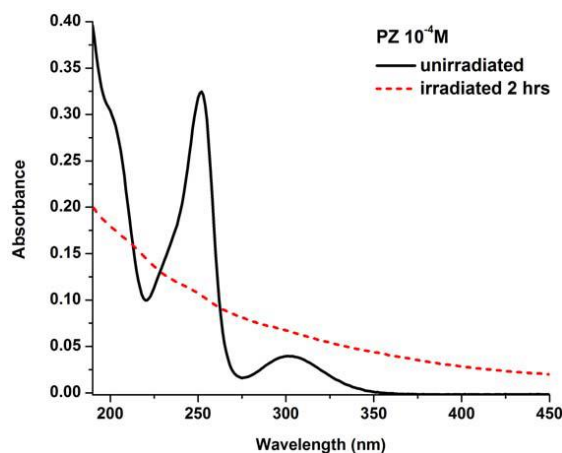


Рисунок 3.22 – Спектр поглощения фенотиазина в воде [45]

Геометрия молекулы фенотиазина была оптимизирована с использованием трехпараметрического функционала B3LYP и базисного набора def2TZVP (Valence triple-zeta polarization) результат оптимизации плоской структуры представлен на рисунке 3.23. Было решено использовать этот метод, так как он достаточно точный и быстрый по сравнению с остальными методами. Все расчеты проводились в программном пакете Gaussian, а построение молекулы осуществлялось в его графическом визуализаторе GaussView.

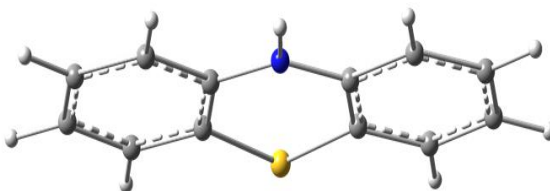


Рисунок 3.23 – Плоская структура молекулы фенотиазина

Согласно расчетам для плоской структуры, получены длины волн 327 нм, 333 нм, 383 нм силы осцилляторов для них и переходы приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Спектральные характеристики фенотиазина для плоской геометрии

Переход	λ , нм	Сила осциллятора f	Тип перехода*
$S_{3,FC}/\pi\pi$	327	0.116	0.91 HOMO $\rightarrow$ L+2 $\rangle$
$S_{2,FC}/\pi\pi$	333	0.019	0.96 HOMO $\rightarrow$ L+1 $\rangle$
$S_{1,FC}/\pi\pi$	383	0.002	0.99 HOMO $\rightarrow$ LUMO $\rangle$
$^{OCH}S_{0,0}$	HF= -915.8623503		

*Здесь HOMO (highest occupied molecular orbital) – наивысшая занятая МО и LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) – низшая свободная МО

Однако, исходя из оптимизаций геометрии, было сделано предположение о том, что структура может быть как плоской, так и изогнутая (рисунок 3.24) в тиазиновом кольце вдоль оси симметрии проходящей через атомы серы и азота. Оптимизация энергии изогнутой структуры молекулы также проведена с использованием функционала B3LYP и базисного набора def2TZVP. Результат оптимизации изогнутой геометрии представлен на рисунке 3.24.

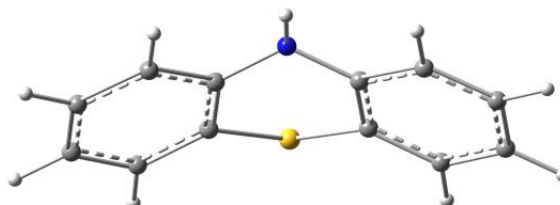


Рисунок 3.24 – Изогнутая структура молекулы фенотиазина

Для фенотиазина изогнутая структура предпочтительнее, однако, в процессе «наращивания» молекулы до метиленового синего, молекула «выпрямляется». Поэтому было решено просчитать для обоих вариантов конфигураций: плоская и изогнутая. Согласно расчетам, для плоской структуры получены длины волн в спектре поглощения 304 нм, 313 нм и 348 нм, силы осцилляторов и положение электронных переходов приведены в таблице 3.5.

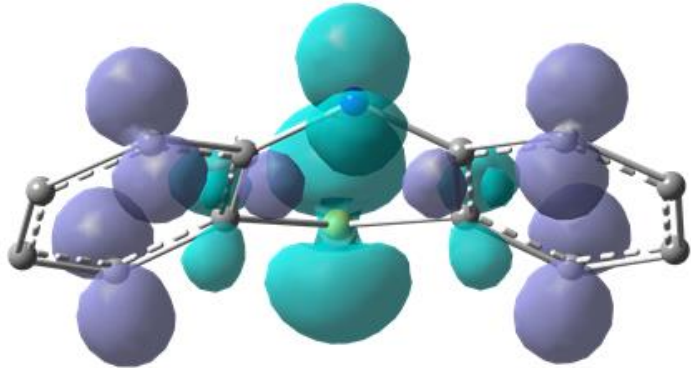
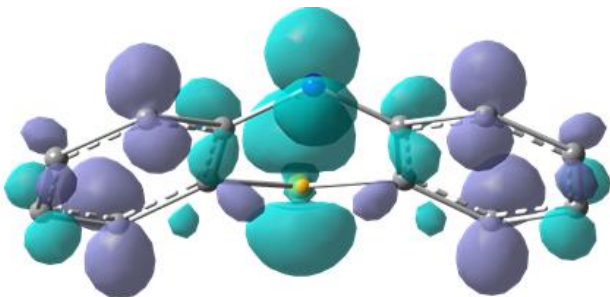
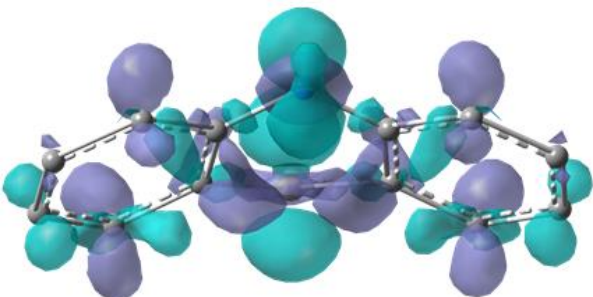
Таблица 3.5 - Спектральные характеристики фенотиазина для изогнутой геометрии

Переход	λ , нм	Сила осциллятора f	Тип перехода
$S_{3,FC}/\pi\pi$	304	0,094	0,89 HOMO $\rightarrow$ L+2 $\rangle$
$S_{2,FC}/\pi\pi$	313	0,022	0,95 HOMO $\rightarrow$ L+1 $\rangle$
$S_{1,FC}/\pi\pi$	348	0,000	0,98 HOMO $\rightarrow$ LUMO $\rangle$
$^{osc}S_{0,0}$	HF= -915.8646914		

Расчёты, проведенные с использованием функционала B3LYP и базисного набора def2TZVP, показали, что для газовой фазы (в нашем случае - это изолированная молекула) энергии электронных состояний плоской структуры мало отличаются от изогнутой (рисунки 3.23, 3.24), однако, стоит отметить, что изогнутая форма с прогибом вдоль оси, проходящей через прямую атомов азота и серы – предпочтительней. Нижние возбужденные электронные состояния имеют природу $\pi\pi^*$ -типа с малой силой осцилляторов для рассмотренных геометрий. Поэтому для такой структуры характерна эффективная ВК из электронных состояний, которая приводит к низкому значению квантового выхода флуоресценции МЗ. Результаты перераспределения электронной плотности, при переходе в определенное возбужденное

состояние, для изогнутой по центральным азоту и сере структуры фенотиазина представлены в таблице 3.6 (бирюзовый - область уменьшения электронной плотности, фиолетовый - область увеличения электронной плотности).

Таблица 3.6 - Перераспределение электронной плотности при переходе в возбужденное состояние для молекулы фенотиазина

Перераспределение электронной плотности	Состояние
	S_3
	S_2
	S_0

Анализ значений электростатического потенциала (ЭСП) показывает интересный факт для неплоской модели в растворителях – атом азота будет атаковаться катионами, а сера – анионами, причем за счет изгиба ионы будут подходить сбоку.

С помощью значений молекулярного электростатического потенциала (МЭП) можно изучать электронное распределение в молекуле, которое указывает на места расположения электрофильных и нуклеофильных взаимодействий с молекулами растворителя. Оптимизированная геометрия для указания участков электрофильного и нуклеофильного МЭП рассчитывалась с использованием трехпараметрического функционала B3LYP. Как показано на рисунке 3.25, атом серы тиазинового кольца имеет максимальную электронную плотность (красный цвет) со значением электростатического потенциала равным -0.026 е. Поэтому атом серы является основным отрицательным центром в структуре тиазинового красителя. Стоит отметить, что наблюдается самая низкая электронная плотность находится около атома водорода, связанного с азотом тиазинового кольца (синий цвет), для которого значение электростатического потенциала равно $+0.051$ е.

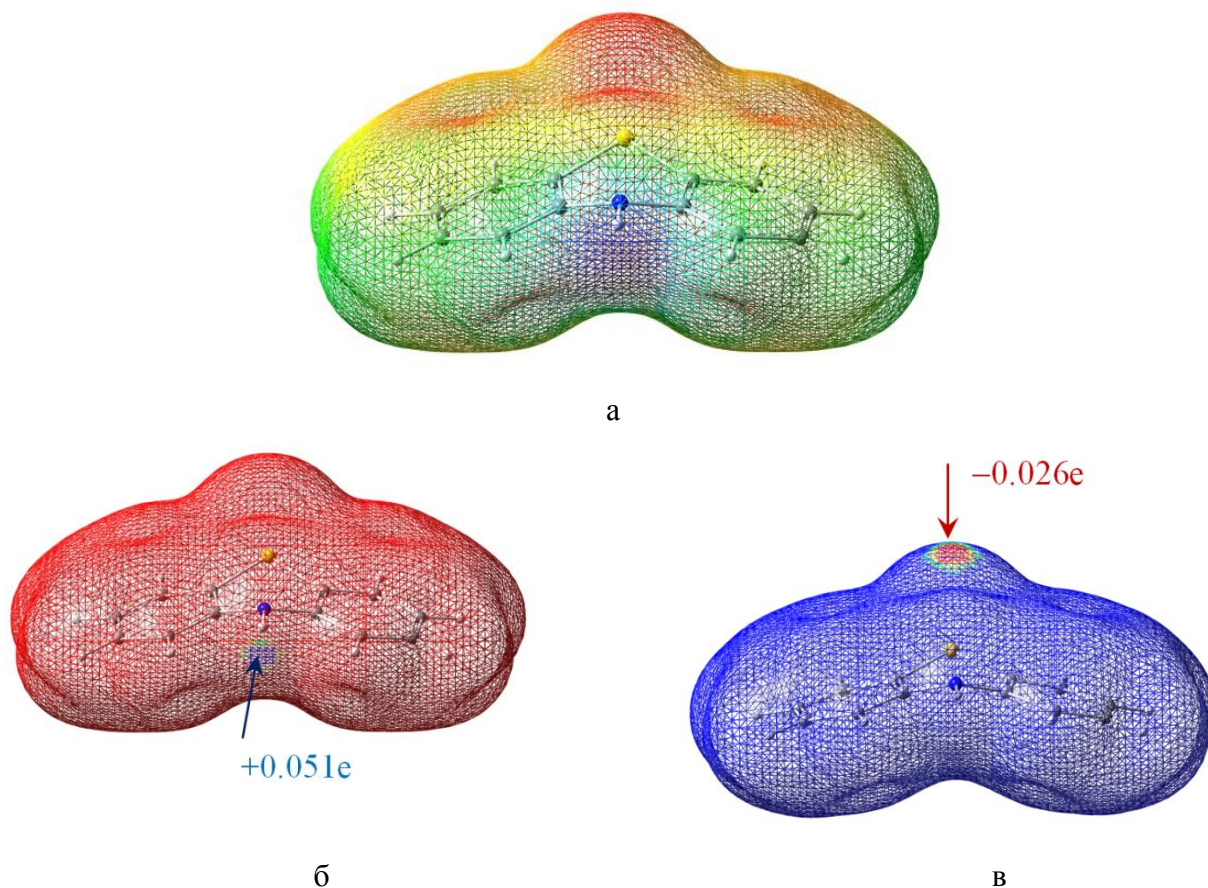


Рисунок 3.25 – Схема молекулярного электростатического поценциала для молекулы фенотиазина

Далее в работе были сделаны следующие шаги:

- Анализ низковозбужденных состояний, связанных МО, их типов и локализации;
- Анализ изображения электростатического потенциала для обнаружения пути взаимодействия с ионами;
- Тот же анализ для молекул, ослабленных в низкоактивном возбужденном состоянии.

Структура МС отличается от фенотиазина наращиванием двух заместителей - $N(CH_3)_2$ -группами. Оптимизация энергии молекулы проводилась с использованием трехпараметрического функционала B3LYP и базисного набора def2TZVP результат оптимизации структуры представлен на рисунке 3.26.

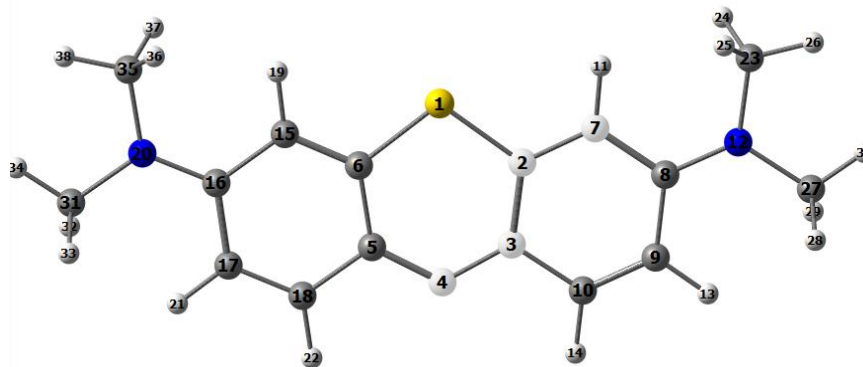


Рисунок 3.26 – Оптимизированная структура молекулы МС

При переходе от молекулы фенотиазина к МС, введение концевых хромофорных групп в структуру не приводит к сдвигу полос в спектре поглощения в длинноволновую область, а только стабилизирует молекулу. Двугорбость коротковолновой полосы в ультрафиолетовой области воспроизводится с неплохим совпадением с экспериментальным спектром. Присоединение атома кислорода к атому серы дает сильный длинноволновый сдвиг. Аналогичный сдвиг может быть получен в расчетах в результате отщепления атома водорода от азота. Поэтому в эксперименте следует ожидать, что при переходе от неполярных растворителей к полярным будут происходить взаимодействия с молекулой МС по центральным атомам: азота и серы. Такое взаимодействие, возможно, приведет к тому, что сильные спектральные смещения будут происходить, не благодаря взаимодействию по крайним

атомам азота $N(CH_3)_2$ -групп с растворителем, а, преимущественно, по взаимодействию центральных атомов азота и серы с молекулами растворителя (Таблица 3.7).

Таблица 3.7 Спектральные характеристики МС

Переход	λ , нм	Сила осцилятора f	Переход
$S_{ 6,FC\rangle\pi\pi}$	293	0,094	$0,78 HOMO \rightarrow L+2\rangle$
$S_{ 4,FC\rangle\pi\pi}$	338	0,010	$0,82 HOMO \rightarrow L+1\rangle$
$S_{ 1,FC\rangle\pi\pi}$	501	0,772	$0,98 HOMO \rightarrow LUMO\rangle$
$^{osc}S_{ 0,0\rangle}$	HF= -1183.0833224		

Распределение заряда для молекулы МС изображено на рисунке 3.27 (фиолетовый - область увеличения электронной плотности). Разница электронной плотности при переходе из состояния S_1 в S_0 $EDD(S_1-S_0) - isoval=0.001$.

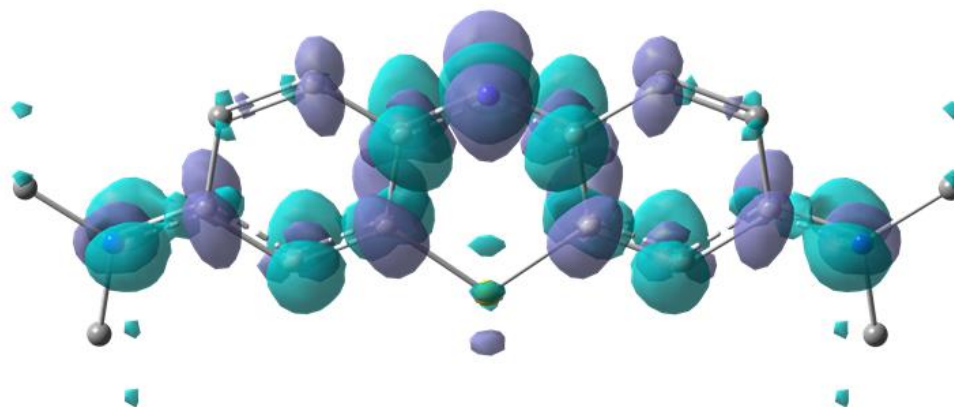


Рисунок 3.27 – Распределение эффективного заряда для молекулы МС

Далее был осуществлен поиск положительного максимума ЭСП, что изображено на рисунке 3.28. Максимальный положительный электростатический потенциал $+0.122e$ находится в областях около атомов водородов (номера 11 и 12, двух ближайших к сере).

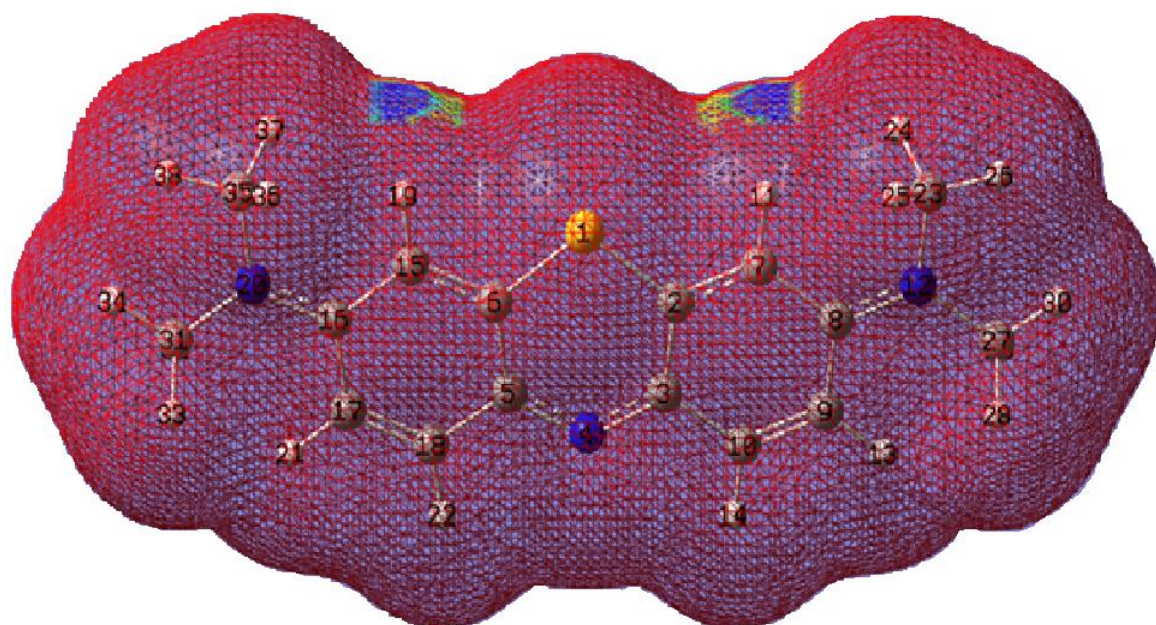


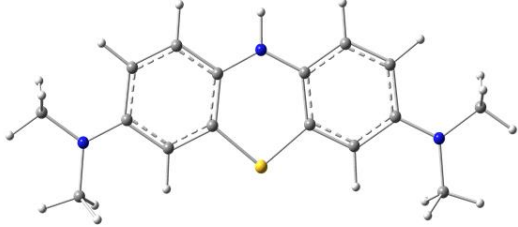
Рисунок 3.28 – Изолинии ЭСП для молекулы МС. Красный цвет - область высокого значения ЭСП

Протонирование МС по атомам серы и азота приводит к изменению энергий в зависимости от того по какому атому протонировали показаны в таблице 3.8.

Наличие связи Н-Н дает вклад в энергию высокоэнергетических нижних возбужденных состояний, причем практически одинаковые для обоих молекул фенотиазина и метилового голубого, а самое нижнее состояние оптически неактивное, что ведет к низкому квантовому выходу таких "протонированных" структур. По-видимому, атомы азота $N(CH_3)_2$ -групп заместители играют стабилизирующую роль, оттягивая на себя протона и различные другие катионы. Делокализация МО $\pi\pi^*$ -типа, вовлеченных в формирование нижних возбужденных состояний не распространяется на эти заместители и они, соответственно, не участвуют в переходах на данные состояния.

С другой стороны, протонирование по атому серы тиазинового кольца не приводит к ковалентной связи, но Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия могут возникать, что тоже делает спектр коротковолновее, хотя не так сильно.

Таблица 3.8 - Положение энергетических уровней протонированной формы МС для плоской геометрии

Протонированная форма по атому азота	Протонированная форма по атому серы
	
$S_{[3,FC)\pi\pi}$ (300 нм; 0.420) = 0.82 HOMO→L+2> $S_{[2,FC)\pi\pi}$ (314 нм; 0.060) = 0.86 HOMO→L+1> $S_{[1,FC)\pi\pi}$ (348 нм; 0.001) = 0.92 HOMO→LUMO> $^{осн}S_{[0,0)}$ (XΦ = -1183.3644131)	$S_{[3,FC)\pi\pi}$ (299 нм; 0.098) = 0.82 HOMO→L+2> $S_{[2,FC)\pi\pi}$ (374 нм; 0.071) = 0.86 HOMO→LUMO> $S_{[1,FC)\pi\pi}$ (406 нм; 0.165) = 0.92 HOMO→L+1> $^{осн}S_{[0,0)}$ (XΦ = -1183.2770098)

Сложность составляет подобрать правильный функционал и базис, разница при расчете разными функционалами WB97XD и B3LYP, и в разных базисах cc-pVDZ и def2TZVP прослеживается в таблицах 3.9 и 3.10. Видна разница и по положению полос S_3 и S_4 - состояний, и по значениям их силы осциллятора и по заселенностям.

Таблица 3.9 - Положение энергетических уровней МС, протонированного по атому серы с использованием функционала WB97XD и базисного набора cc-pVDZ

Переход	λ , нм	Сила осциллятора f	Тип перехода
$S_{[4,FC)\pi\pi}$	484	0,505	0,84 HOMO→L+1>
$S_{[3,FC)\pi\pi}$	737	0,023	0,98 HOMO→LUMO>

Хлорированная молекула МС оптимизированная приведена на рисунке 3.29. По энергиям для молекулы МС наиболее предпочтительной является плоская геометрия, поэтому хлорирование проводилось только для этой геометрии.

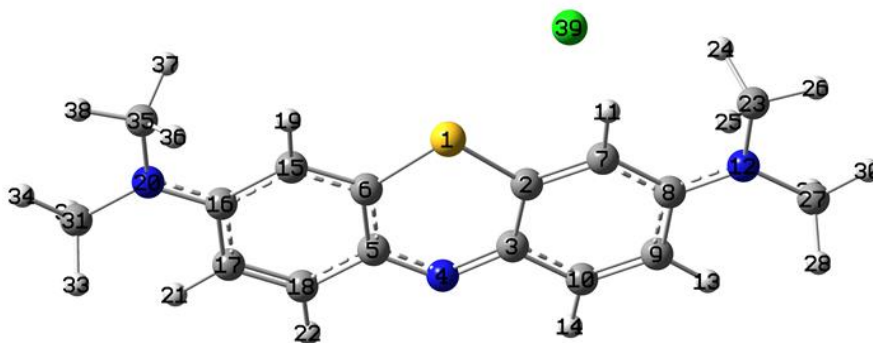


Рисунок 3.29 – Структура протонированной формы М3

Таблица 3.10 - Положение энергетических уровней М3, протонированного по атому серы с использованием функционала B3LYP и базисного набора def2TZVP

Переход	λ , нм	Сила осцилятора f	Тип перехода
$S_{ 4,FC\rangle\pi\pi}$	530	0,177	0,67 HOMO→L+1⟩
$S_{ 3,FC\rangle\pi\pi}$	1234	0,025	0,98 HOMO→LUMO⟩

Следует ожидать в растворителях, содержащих анионы, атаки в области взаимодействия с атомом серы тиазинового кольца. Это приведет к тому, что изменится природа единственной электронной конфигурации HOMO-LUMO нижнего возбужденного синглетного состояния таким образом, что его энергия понижается, а сила осциллятора значительно увеличивается. Результатом такого взаимодействия будет значительное увеличение интенсивности поглощения в это состояние, а также высокому значению квантового выхода флуоресценции.

Согласно расчетам для М3, получены длины волн 401 нм, 461 нм и 501 нм силы осцилляторов для них и переходы приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 Спектральные характеристики М3

Переход	λ , нм	Сила осцилятора f	Переход
$S_{ 3,FC\rangle\pi\pi}$	401	0,069	0,88 HOMO→L+1⟩
$S_{ 2,FC\rangle\pi\pi}$	461	0,094	0,94 H-1→LUMO⟩
$S_{ 1,FC\rangle\pi\pi}$	501	0,96	0,96 HOMO→LUMO⟩
$^{осн}S_{ 0,0\rangle}$	HF= -1183.0833224		

Далее наращиваем структуру молекулы МС до М3 путем добавления NO₂-группы (рисунок 3.30).

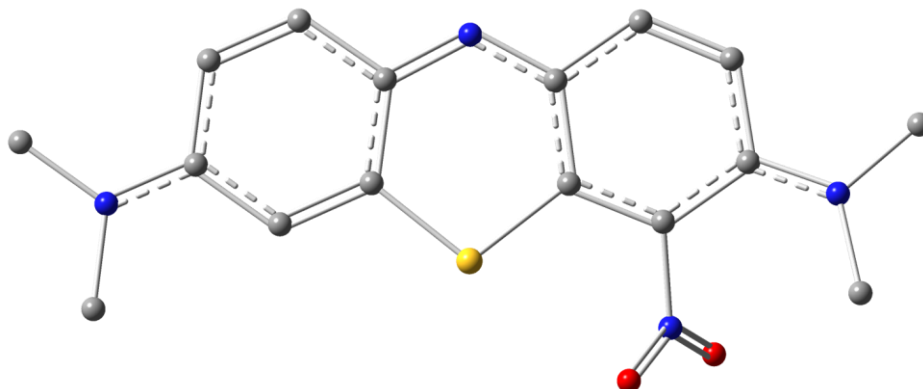


Рисунок 3.30 – Структура М3

В Таблице 3.12 представлено сравнение теоретических данных для плоской и изогнутой структуры полученных в рамках данной работы и экспериментальных значений энергий

Таблица 3.12 - Значения силы осциллятора и энергии фенотиазина

Геометрия	Состояние	E_i , нм	f
Эксперимент	S_1	300	-
	S_2	250	-
	S_3	210	-
Плоская (рисунок 3.23)	$S_1(\pi\pi^*)$	383	0,002
	$S_2(\pi\pi^*)$	333	0,019
	$S_3(\pi\pi^*)$	327	0,116
Изогнутая (рисунок 3.24)	$S_1(n\pi^*)$	348	0,000
	$S_2(\pi\pi^*)$	313	0,022
	$S_3(\pi\pi^*)$	304	0,094

Результаты экспериментальных значений и квантово-химических расчётов энергий и силы осциллятора для МС приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 - Значения силы осциллятора и энергии электронных состояний МС

Геометрия	Состояние	E_i , нм	f
Эксперимент	S_1	300	-
	S_2	250	-
	S_3	210	-
Изогнутая (рис. 3.26)	$S_1(\pi\pi^*)$	500	0,772
	$S_4(\pi\pi^*)$	338	0,010
	$S_6(\pi\pi^*)$	293	0,094
Изогнутая, протонированная по атому серы, (рис. 3.23)	$S_1(\pi\pi^*)$	348	0,000
	$S_2(n\pi^*)$	313	0,022
	$S_3(\pi\pi^*)$	304	0,094
Изогнутая, универсальные взаимодействия по атому серы, (рис. 3.24)	$S_1(\pi\pi^*)$	737	0,023
	$S_4(\pi\pi^*)$	484	0,505

Результаты экспериментальных значений и квантово-химических расчётов энергий и силы осциллятора для МЗ приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 - Значения силы осциллятора и энергии электронных состояний МЗ

Геометрия	Состояние	E_i , нм	f
Эксперимент	S_1	644	0,204
	S_2	430	-
	S_3	344	-
Расчет	$S_1(\pi\pi^*)$	501	0,96
	$S_2(\pi\pi^*)$	461	0,094
	$S_3(\pi\pi^*)$	401	0,069

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы было выявлено, что наиболее предпочтительной для молекулы МЗ является плоская геометрия и установлено, что на спектрально-люминесцентные свойства влияет природа растворителя. А также рассчитаны значения энергий электронных состояний и установлена их природа. Проанализирован электростатический потенциал и обнаружены места взаимодействия молекулы со средой. Изучено влияние отдельных фрагментов молекулы МЗ на её спектрально-люминесцентные свойства.

На основании наблюдений и расчетов, проведенных в рамках данной работы, сделаны следующие выводы: спектр поглощения метиленового зеленого формируется фенотиазиновым фрагментом, а атомы азотов $N(CH_3)_2$ - и NO_2 -групп не участвуют в формировании молекулярной орбитали $\pi\pi^*$ -типа нижних электронно-возбужденных состояний. Образование N-H связей в структуре приводит к формированию неактивного нижнего синглетного возбужденного состояния и делокализации электронного заряда при возбуждении. Положение максимума длинноволновой полосы поглощения метиленового зеленого коррелирует с донорным числом растворителей в ряду: ацетонитрил < вода < этанол < изопропанол < ДМСО. Нарастание структуры не приводит к появлению длинноволновой полосы поглощения. Эта полоса появляется только при моделировании взаимодействия по атомам азота и серы центрального кольца.

Результаты магистерской диссертации были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 4.6027.2017/8.9 – «Прогнозирование оптических, фотохимических и фотобиологических свойств органических молекулярных систем» на 2017-2019 гг. А также выражается благодарность ведущему научному сотруднику В.А. Помогаеву за помощь в интерпритации квантово-химических расчетов.

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ, СОКРАЩЕНИЙ, ТЕРМИНОВ

DFT - теория функционала плотности (density functional theory);

TD-DFT – теория функционала плотности, зависящая от времени (Time-dependent density functional theory);

S_i – синглетное состояние i ;

T_j – триплетное состояние j ;

АО - атомная орбиталь;

ВК – внутренняя конверсия;

ДМСО – диметилсульфоксид;

ИКК – интеркомбинационная конверсия;

МЗ – метиленовый зеленый;

МС – метиленовый синий;

МО - молекулярная орбиталь;

МЭП - молекулярный электростатического потенциала

ФДТ – фотодинамическая терапия;

ФС – фотосенсибилизатор;

ЧПДП – частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием;

ЭСП - электростатического потенциала.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Roderich R. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 6th ed. Leverkusen-Federal Republic of Germany: Wiley-Vch Bayer AG; 2003. pp. 293.
- 2 Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А. // Технология органических красителей и промежуточных продуктов: Учебное пособие для техникумов. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1980. 472 с., ил.
- 3 Lauren Gravitiz Drugs: A tangled web of targets (англ.) // Nature : журнал. — 2011. — Т. 475. — С. S9-S11. — DOI:10.1038/475S9a
- 4 D. X. Medina, A. Caccamo, S. Oddo Methylene Blue Reduces A β Levels and Rescues Early Cognitive Deficit by Increasing Proteasome Activity (англ.) // Brain Pathology : журнал. — 2011. — Т. 21, № 2. — С. 140-149. — DOI:10.1111/j.1750-3639.2010.00430.x
- 5 Теренин А. Н. Фотохимия красителей и родственных органических соединений. — Л.: Издательство Академии Наук СССР, 1947.
- 6 Фирц-Давид Г.Э Основные процессы синтеза красителей — М., 1957. — 186 с.
- 7 Химико-технический контроль гидролизных производств. Изд. 2-е, перераб. Емельянова И. З. — М., «Лесная промышленность», 1976, с. 328
- 8 Аналитическая химия золота. Бусева А.И., Иванов В.М. - М., "Наука", 1973, с. 264
- 9 Аналитическая химия рения. Борисова Л.В., Иванов А.Н. М., "Наука", 1974, с. 216
- 10 Практикум по биохимии: Учеб. Пособие/Под ред. С. Е.Северина, Г. А. Соловьевой. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – с.: ил.
- 11 D. Michalska, R. Wysokin' ski, Chem. Phys. Lett, 403, 211, 2005.
- 12 S. Ogata, F. Shimojo, R.K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, Comput. Phys. Commun, 149, 30, 2002.
- 13 Y. Umeno, T. Shimada, T. Kitamura, Phys. Rev. B, 80, 104108, 2010.
- 14 T. Igarashi, T. Nakazawa, C. Suzuki, T. Tsuru, Y. Kaji. Computational Materials Science, 50, 3346, 2011
- 15 O.E. Glukhova, G. V. Savostyanov, M.M. Slepchenkov . Procedia Materials Science, 6, 256, 2014.
- 16 V. Jahed, A. Zarrabi, A. Bordbar, M.S. Hafezi. Food Chemistry, 165, 241, 2014.

- 17 H.-D. Ho^o ltje, G. Folkers, in: R. Manhold, H. Kubinyi, H. Timmerman (Eds.), *Methods and Principles in Medicinal Chemistry*, VCH, Weinheim, pp. 23–26, 1996.
- 18 Суровцев И.С. Информационные системы и цифровые технологии в аналитике и контроле биологически активных веществ / И.С. Суровцев, Л.В. Рудакова, О.Б. Рудаков. — Воронеж: Изд-во ВГАСУ. — 300 с.
- 19 V. Jahed, A. Zarrabi, A. Bordbar, M.S. Hafezi. *Food Chemistry*, 165, 241, 2014.
- 20 K. Aggarwal, J.M. Khurana. *Journal of Molecular Structure*, 1079, 21, 2015.
- 21 N.S. Hush, *J. Electroanal. Chem*, 470, 170, 1999.
- 22 A.M. Kuznetsov, *Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology*, Gordon and Breach, Reading, UK, Chapter 8, 1995.
- 23 J. Jortner, M. Bixon (Eds.), *Electron Transfer (from Isolated Molecules to Biomolecules)*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1999.
- 24 A.M. Kuznetsov, J. Ulstrup, *Electron Transfer in Chemistry and Biology*, John Wiley and Sons, Chichester, p. 218, 1999.
- 25 R.A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, 811, 265, 1985.
- 26 T. Puzyn, J. Leszczynski, M.T.D. Cronin. *Recent Advances in QSAR Studies*. Springer Science+Business Media B.V. USA, 2010.
- 27 S. Muthu, S. Renuga, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc*, 114, 1, 2013.
- 28 M. Kurt, T.R. Sertbakan, M. Ozduran, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc*, 70, 664, 2008.
- 29 T. Hasan, Ersahin, F.Y. Koysal, E. Agar, S. Isik, M. Yavuz, *J. Mol. Model*, 15, 1281, 2009.
- 30 M. Dincer, D. Avci, M. S_{ekerci}, Y. Atalay, *J. Mol. Model*, 14, 823, 2008.
- 31 K. Aggarwal, J.M. Khurana. *Journal of Molecular Structure*, 1079, 21, 2015.
- 32 Википедия – свободная энциклопедия [Электронный ресурс]. - <http://wikipedia.org> . - (дата обращения: 21.01.2018).
- 33 Папа, А. J. "Propanols" // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* : Weinheim: Wiley-VCH. — 2005.
- 34 "Guide to Local Production: WHO-recommended Handrub Formulations" (англ.) // World Health Organization. — 2009. — Август.

- 35 Ацетонитрил - уникальный растворитель для жидкостной хроматографии и экстракции / О.Б. Рудаков [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. - 2015. - № 3. - С. 41-46.
- 36 Жидкостная экстракция смешанными растворителями. Применение в химическом анализе фенолов / Е.А. Хорохордина [и др.]. — Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2012. – 240 с.
- 37 Pence D.N. Liquid-liquid equilibrium of the acetonitrile – water system for protein purification / D.N. Pence, Gu Tingyue //Separations Technology. – 1996. — V. 6, № 4. — P. 261–264.
- 38 Rowlen K.L. Raman spectroscopic study of solvation structure in acetonitrile / water mixtures / K.L. Rowlen, J.M. Harris // Anal. Chem. — 1991. — V.63, №10. — P. 964–969.
- 39 Zarzycki P. K. Acetonitrile, the polarity chameleon / P.K. Zarzycki, M. B. Zarzycka , M. M. Ślaczka //Analytical and Bioanalytical Chemistry. — 2010. — V. 397, №3. — P. 905-908.
- 40 Chenghong Lei and Jiaqi Deng/Hydrogen Peroxide Sensor Based on Coimmobilized Methylene Green and Horseradish Peroxidase in the Same Montmorillonite-Modified Bovine Serum Albumin-Glutaraldehyde Matrix on a Glassy Carbon Electrode Surface//Anal. Chem. 1996, 68, 3344-3349
- 41 Yizhong Shen, Shaopu Liu, Lei Wang, Pengfei Yin and Youqiu He/Characterization of the interaction of a mono-6-thio- β -cyclodextrin-capped CdTe quantum dots–methylene blue/methylenegreen system with herring sperm DNA using a spectroscopic approach// Luminescence 2014; 29: 884–892. doi 10.1002/bio.2637
- 42 Гордон А., Форд Р.Спутник химика, М.:Мир.1976. с. 237
- 43 M Ghaedi, H Karimi and F Yousefi/Silver and zinc oxide nanostructures loaded on activated carbon as new adsorbents for removal of methylene green: A comparative study//Human and Experimental Toxicology 2014, Vol. 33(9) 956–967.
- 44 Carlos A. Glusko, Carlos M. Previtali, D. Mariano A. Vera, Carlos A. Chesta, Hernán A. Montejano/An experimental and theoretical study on the photophysical properties of methylene green//Dyes and Pigments 90 (2011) 28-35.
- 45 Гетероциклические лекарственные вещества. Учебное пособие по фармацевтической химии / Д.В. Крыльский, А.И. Сливкин. - Воронеж: Воронежский государственный университет, 2007. - 234с.

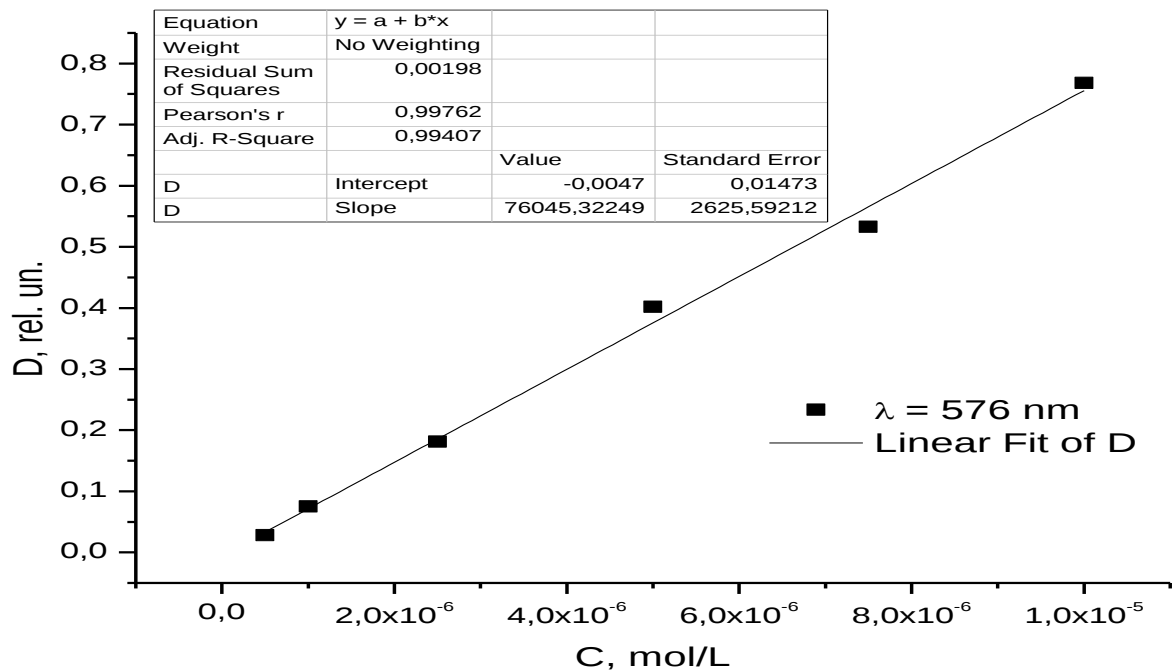


Рисунок А.1 – Зависимость оптической плотности от концентраций МЗ в водном растворе для пика длины волны 576 нм

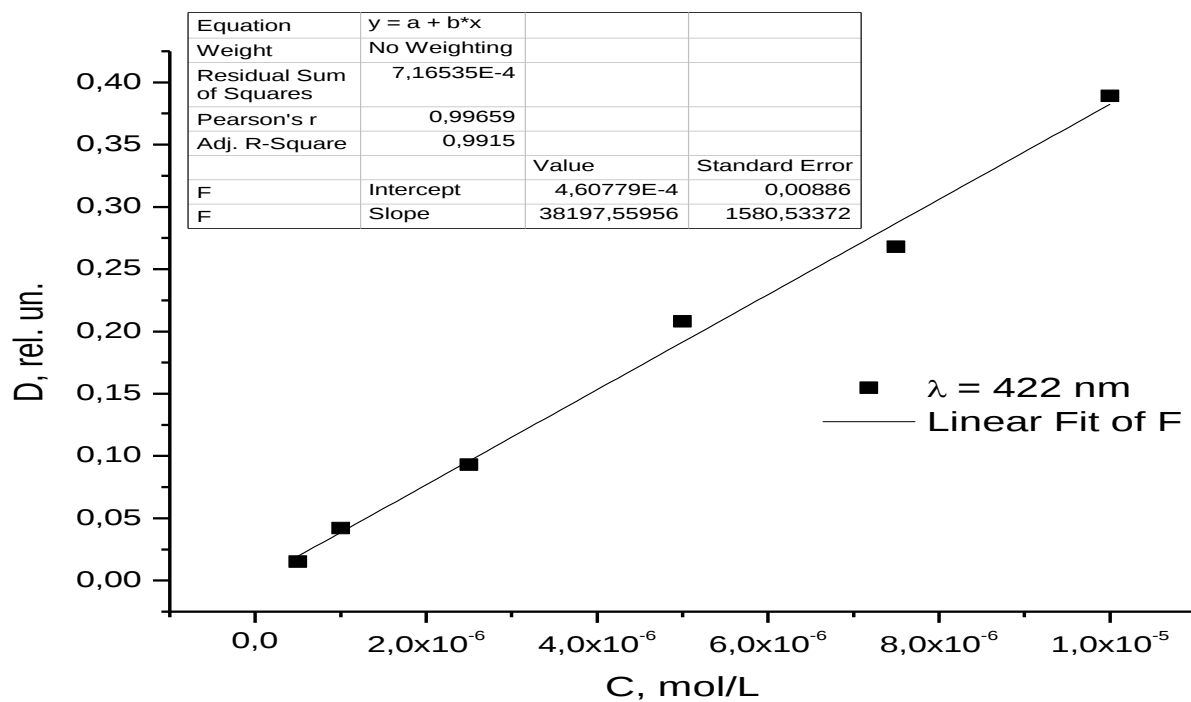


Рисунок А.2 – Зависимость оптической плотности от концентраций МЗ в водном растворе для пика длины волны 422 нм

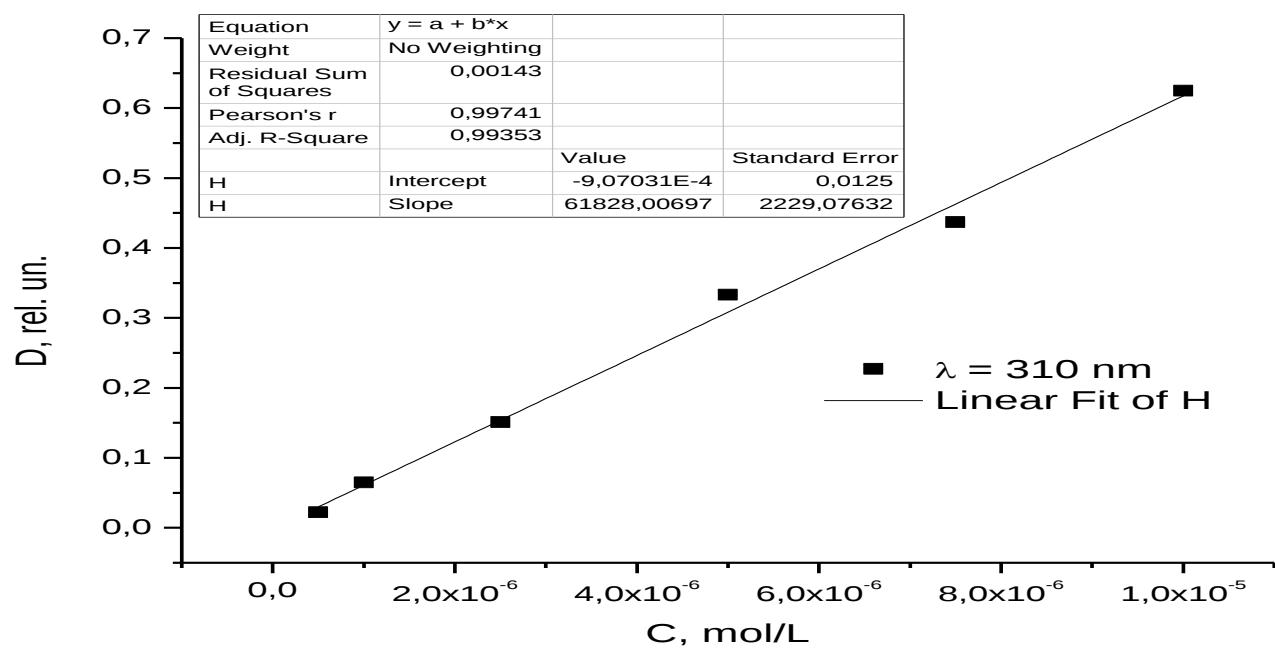


Рисунок А.3 – Зависимость оптической плотности от концентраций МЗ в водном растворе для пика длины волны 310 нм

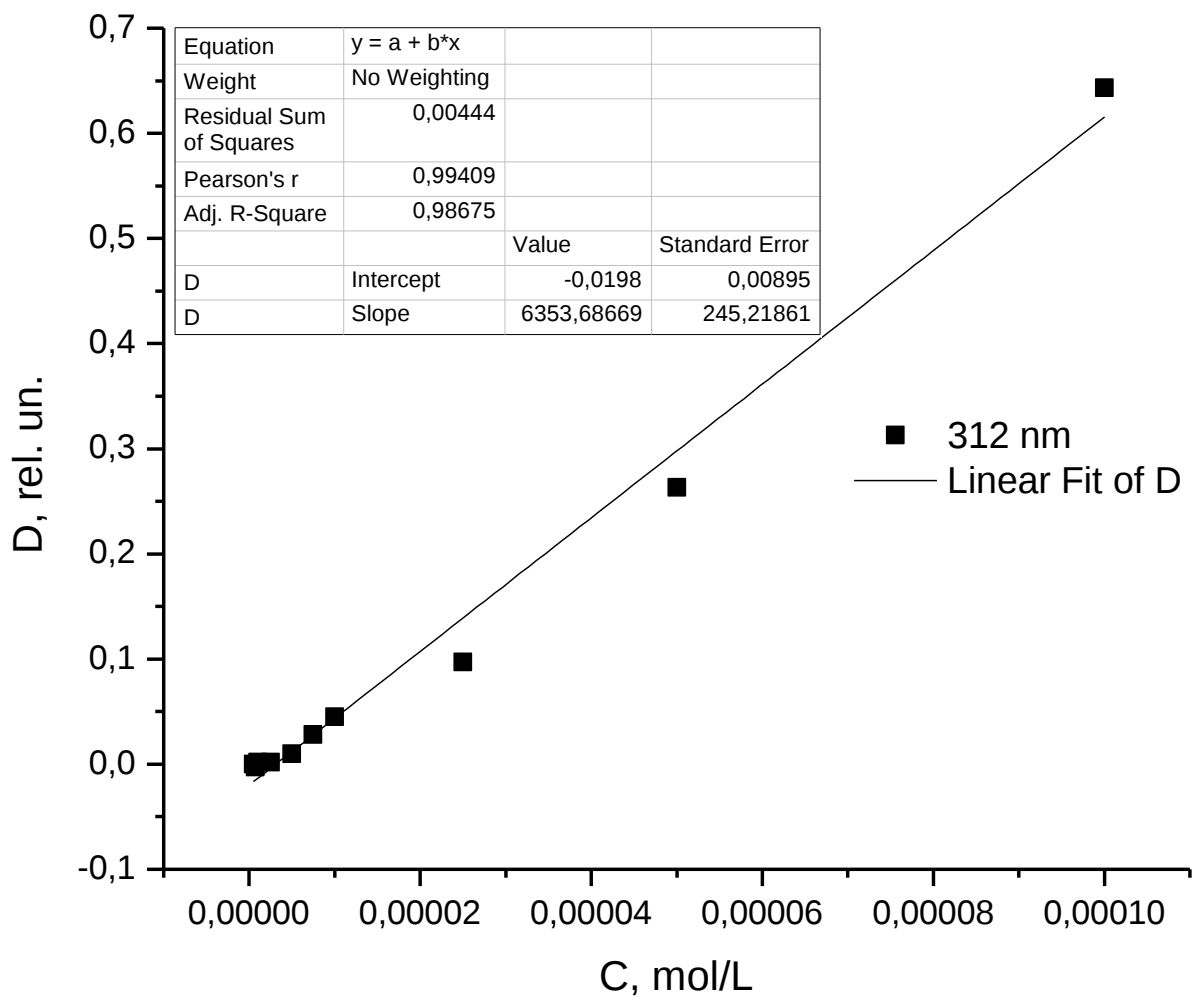


Рисунок А.4 – Зависимость оптической плотности от концентраций МЗ в растворе диметилсульфоксида для пика длины волны 312 нм

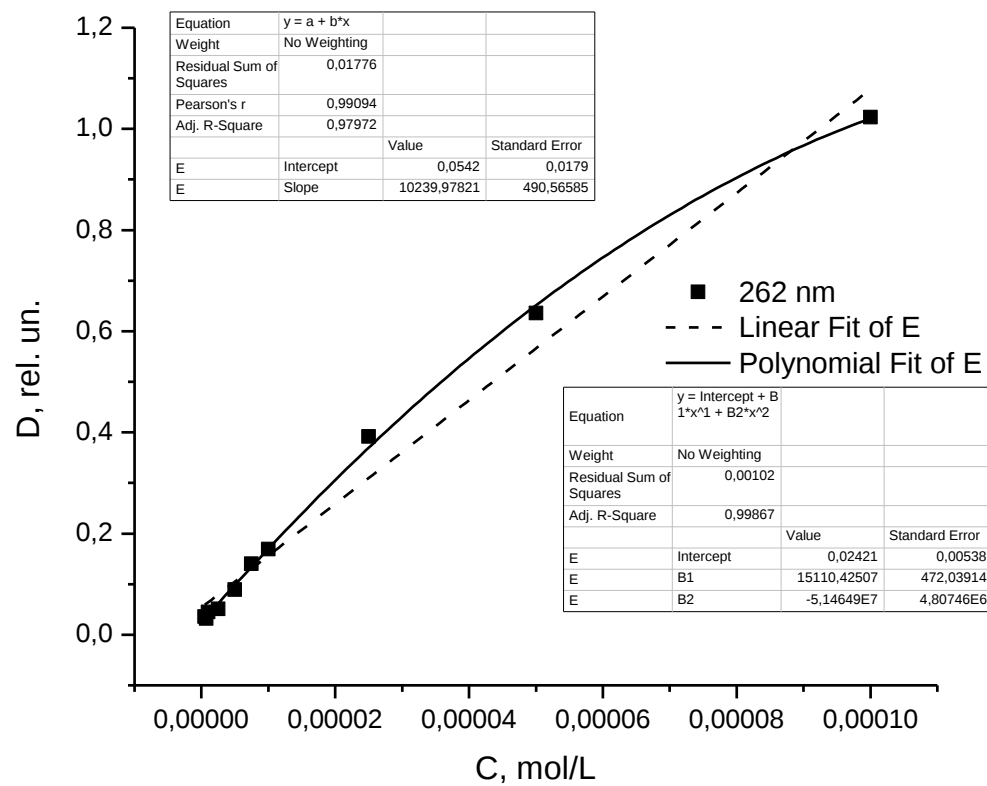


Рисунок А.5 – Зависимость оптической плотности от концентраций МЗ в растворе диметилсульфоксида для пика длины волны 262 нм

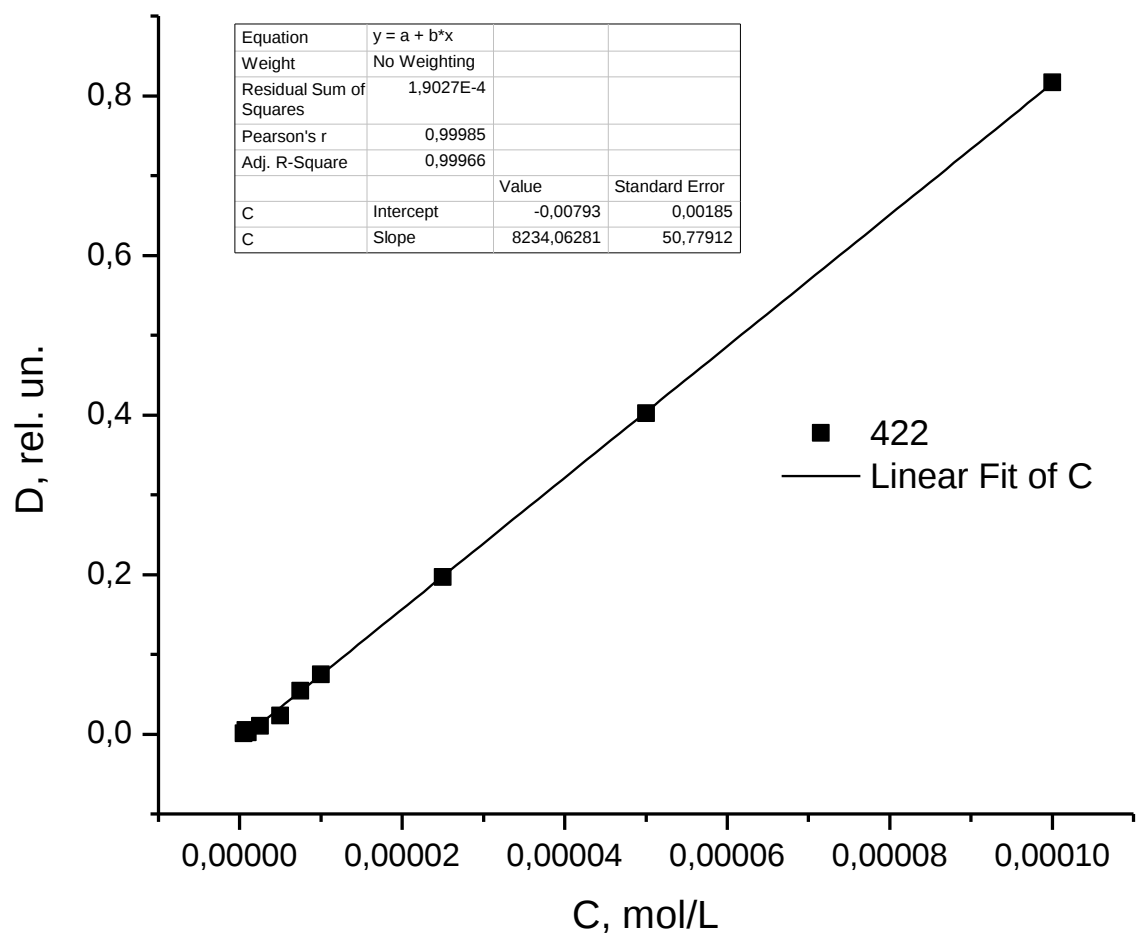


Рисунок А.6 – Зависимость оптической плотности от концентраций МЗ в растворе ацетонетрила для пика длины волны 422 нм

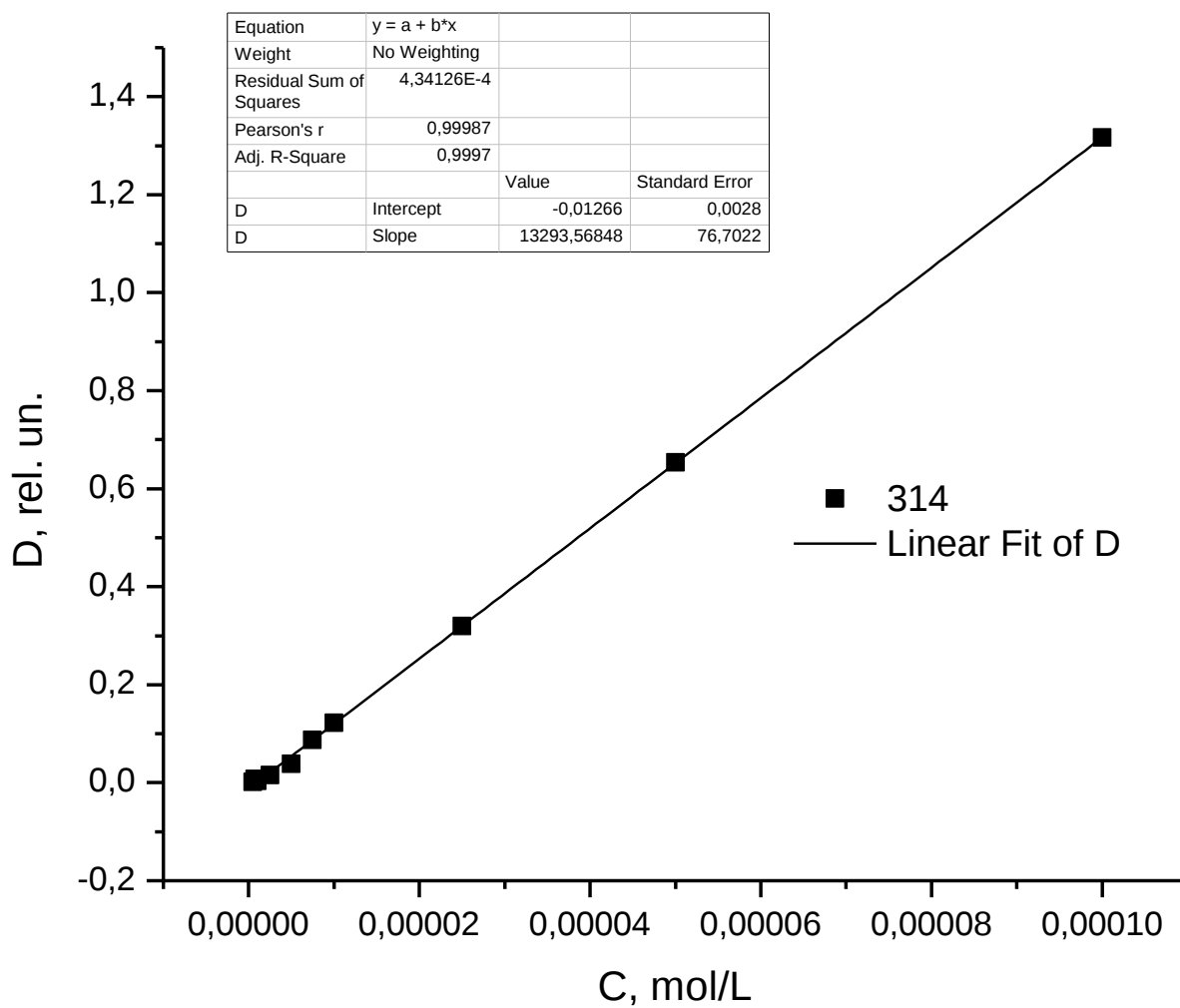


Рисунок А.7 – Зависимость оптической плотности от концентраций МЗ в растворе ацетонетрила для пика длины волны 314 нм

Отчет о проверке на заимствования №1

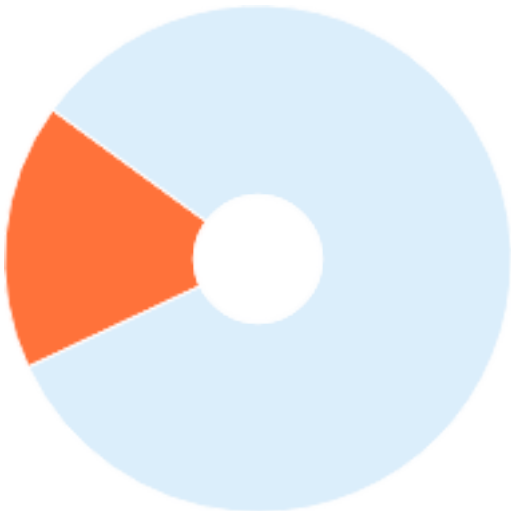
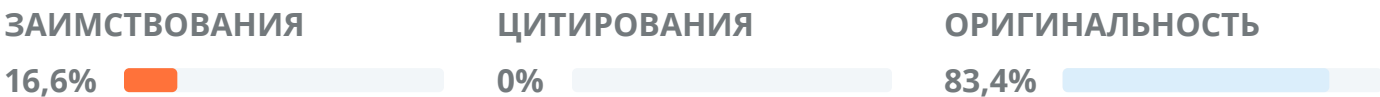
Автор: Краюхина Влада Сергеевна minusa17@mail.ru / ID: 3423361
Проверяющий: Краюхина Влада Сергеевна (minusa17@mail.ru / ID: 3423361)
Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- <http://www.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 18
Начало загрузки: 12.06.2018 15:49:22
Длительность загрузки: 00:00:04
Имя исходного файла: Диплом Краюхина В.С.
Размер текста: 2556 кБ
Символов в тексте: 91486
Слов в тексте: 10857
Число предложений: 702

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 12.06.2018 15:49:26
Длительность проверки: 00:00:04
Комментарии: не указано
Модули поиска:



Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.

Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.

Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.

Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Доля в тексте	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	3,57%	3,57%	Текст (PDF)	http://vestnik.vsu.ru	21 Сен 2016	Модуль поиска Интернет	16	16
[02]	2,02%	2,02%	http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/5429/7/Pavlo...	http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/5429/7/Pavlo...	06 Июл 2017	Модуль поиска Интернет	16	16
[03]	1,35%	1,35%	Толуол (Toluene)	http://forexaw.com	раньше 2011	Модуль поиска Интернет	5	5

Еще источников: 17
Еще заимствований: 9,65%