

Жаркова Оксана Михайловна
ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИНА И КУМАРИНА 1

01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Работа выполнена в Томском государственном университете

Научные руководители:

доктор физико-математических наук профессор
Артюхов Виктор Яковлевич.
кандидат физико-математических наук доцент
Морозова Юлия Петровна.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук
профессор ТГУ, Томск
Горчаков Л. В.
кандидат физико-математических наук
н.с. институт катализа СО РАН, Новосибирск
Одегова Г. В.

Ведущая организация – Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка, Моск. обл.)

Защита состоится «13» октября 2005 г. в 14 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.04 при Томском государственном университете по адресу: 634040, Томск, пр. Ленина 36, аудитория 119.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан «___» июля 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Б.Н. Пойзнер

Актуальность исследования. Основной задачей фотофизики молекул является установление зависимости спектрально-люминесцентных свойств молекул от их электронного, химического строения и межмолекулярных взаимодействий.

К настоящему времени изучена зависимость спектрально-люминесцентных свойств многоатомных органических молекул от их химического и электронного строения (Теренин, Плотников, Шигорин, Нурмухаметов, Каша, Турро, Лакович). Такие зависимости позволяют не только правильно интерпретировать наблюдаемые характеристики многих классов многоатомных органических соединений, но и предсказывать их и создавать новые вещества с заданными свойствами.

В большинстве научных исследований и практических применений молекулы находятся в конденсированной фазе и на их свойства влияют межмолекулярные взаимодействия ММВ. Многообразию проявления ММВ и большое число классов органических молекул требуют постоянного развития знаний и методов исследования. Большой вклад в становление и развитие спектроскопии ММВ внесли Теренин, Бахшиев, Бейлисс, Макрэ и Липтей. Непрерывное усложнение задач, стоящих перед фотофизикой молекул предъявляет новые требования к информации о структуре органических молекул, их комплексов в растворах, и, в первую очередь, об электронной структуре, как самих молекул, так и их комплексов, поскольку именно распределение электронной плотности оказывает решающее влияние на спектральные характеристики, фотохимическую и биологическую активность.

В практических приложениях важны свойства сложных молекулярных систем (флуоресцентные зонды и лазерно-активные среды). Известно, что ММВ создают возможность управления параметрами фотофизических процессов в сложных молекулярных системах. ММВ условно делятся на специфические и универсальные. Специфические межмолекулярные силы всегда проявляются на фоне универсального влияния среды, поэтому актуальной задачей является выделение вклада универсальных ММВ. Различные способы учёта универсальных ММВ рассмотрены в работах Бахшиева, Лаковича, Липтея. Однако в большинстве реальных молекулярных системах преобладающую роль играют специфические взаимодействия, наиболее значимые из которых: водородная связь и фотоперенос протона, а также комплексы донорно-акцепторного типа. Специфические ММВ носят квазихимический характер, т.е. специфические взаимодействия зависят от структуры взаимодействующих молекул и их проявление в различных электронных состояниях может быть разным.

Грамотное исследование спектрально-люминесцентных свойств молекулы и её комплексов невозможно на основе только экспериментальных или теоретических исследований, поскольку из эксперимента нельзя определить многие из характеристик молекулы, необходимые для рассмотрения ММВ и фотопроцессов. Например, в большинстве случаев отсутствует количественная информация о влиянии ММВ на константы скоростей фотопроцессов. При интерпретации фотофизики молекул в растворах (гомогенные, бинарные) чрезвычайно важным является правильное понимание строения комплекса в растворе. При этом важным этапом исследования является моделирование структуры комплекса: состав, пространственное строение (геометрия). Структура сложного молекулярного комплекса существенным образом определяется ММВ между исследуемой молекулой и окружающей средой.

Целью диссертационной работы являлось исследование влияния межмолекулярных взаимодействий на спектрально-люминесцентные свойства производных нафталина (prodan (продан – 6-пропионил-2-диметиламин-нафталин) и 1-нафтол) и кумарина 1.

Выбор объектов исследования обусловлен тем, что данные соединения содержат функциональные группы типичные для соединений, проявляющих специфические ММВ. При этом 1-нафтол имеет один центр, обладающий как протонодонорными, так и протоноакцепторными свойствами. Продан и кумарин 1 содержат два протоноакцепторных центра. Выбранные молекулы характеризуются существенно различным изменением дипольного момента при переходе из основного в возбуждённое состояние.

Реализация намеченной цели предусматривала решение следующих задач:

- экспериментальное исследование электронных спектров поглощения и флуоресценции выбранных молекул в гомогенных и бинарных смесях и оценку универсальных и специфических эффектов растворителя;
- квантово-химическое исследование физико-химических свойств изолированных молекул, определение возможных центров взаимодействия и построение структурной модели комплексов молекул;
- анализ особенностей протекания фотопроцессов в изолированных молекулах и их комплексах.

Для изучения выбранного ряда молекул использовался комплексный подход, т.е. проводилось экспериментальное и теоретическое исследование.

Теоретическое исследование спектрально-люминесцентных свойств многоатомных молекулярных систем проводилось в рамках квантово-химического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием ЧПДП со специальной спектроскопической параметризацией [1], являющегося основой пакета программ, в которых рассчитываются величины как фотофизических, так и некоторых физико-химических характеристик органических соединений.

Электронные спектры поглощения исследуемых соединений регистрировались с использованием автоматизированной установки на базе спектрофотометра СФ 26 [2]. Спектры флуоресценции исследуемых соединений регистрировались на установке для снятия спектров флуоресценции СДЛ-2 в диапазоне от 200 до 800 нм. Установка работала в режиме счёта фотонов. Все экспериментальные измерения проводились при комнатной температуре.

На защиту выносятся следующие положения:

1. В основном, первом и втором возбуждённых состояниях 1-нафтола и его аниона возможно протонирование по атомам ароматического скелета.

2. В водных растворах 1-нафтола наблюдаются две полосы флуоресценции, соответствующие 21000 и 27000 см⁻¹

¹. При этом длинноволновая полоса принадлежит анионной форме молекулы, а коротковолновая – нейтральной.

3. Длинноволновая полоса поглощения продана сформирована тремя электронными переходами: первый переход $\pi\pi^*$ -типа, второй и третий $\pi\pi^*$ -типа.

4. Спектрально-люминесцентные свойства водных растворов молекул 1-нафтола, продана и кумарина 1 определяются взаимодействиями молекул с ионом гидроксония по механизму сильной водородной связи.

5. Тушение флуоресценции молекул 1-нафтола и кумарина 1 в неполярном растворителе и изопропанол нитрометаном происходит за счёт роста константы скорости интеркомбинационной конверсии (на 1-2 порядка) при комплексообразовании. В комплексе продана с нитрометаном в изопропанол тушение также обусловлено ростом константы скорости интеркомбинационной конверсии (на 1 порядок), а в изооктане тушение флуоресценции связано и с ростом константы скорости межмолекулярной (продана \rightarrow нитрометан) внутренней конверсии (на 4 порядка).

Достоверность полученных результатов определяется:

– хорошим согласием и непротиворечием полученных экспериментальных и теоретических данных по спектрам поглощения и флуоресценции молекул (различие по положению полос – не более 1000 см^{-1});

– согласием полученных результатов с данными других авторов:

– по положению полос поглощения и флуоресценции продана не более 150 см^{-1} (Lakowicz J.R., 1999 г.),

– по положению полос поглощения и флуоресценции кумарина 1 не более 150 см^{-1} (Лобода Л.И., 1989 г.); согласием полученных расчётных квантовых выходов с приведёнными экспериментальными данными в неполярном растворителе (14%) (Jones G., Jackson W., Choi C., 1985 г.);

– по положению полос флуоресценции нейтральной формы 1-нафтола в неполярном растворителе и анионной формы 1-нафтола в воде не более 40 см^{-1} (Sukul D., Pal S.K., Mandal D. G.H. et. all., 2000 г.); согласием с утверждением о фотопротонировании 1-нафтола по ароматическому скелету наряду с другими безызлучательными процессами (Webb S.P., Philips L.A., Yeh S.W., et. all., 1986 г.).

Научная новизна работы:

Наряду с интеркомбинационной и внутренней конверсией рассмотрен ещё один канал тушения за счёт фотопротонирования [3] по атомам 3 и 4, 8 и 9 ароматического скелета для нейтральной и анионной форм молекулы 1-нафтола в состояниях S_0 , S_1 и S_2 . Для этих состояний приведены значения минимумов МЭСП.

Впервые дана теоретическая интерпретация длинноволновой полосы спектра поглощения продана.

Определена геометрия комплексов изученных молекул в возбуждённом состоянии. При этом за счёт перераспределения электронной плотности и, следовательно, изменения ММВ эта геометрия может существенно отличаться от геометрии основного состояния комплексов.

Предположена структура флуоресцирующих конформеров как индивидуальных молекул, так и их комплексов с растворителем.

Научная ценность работы:

Для выбранных молекул проведено комплексное изучение физико-химических свойств. В том числе, теоретически рассчитаны следующие характеристики: волновые функции, энергии синглетных и триплетных состояний, силы осцилляторов, значения констант скоростей фотофизических процессов, распределение электронной плотности и заселённостей химических связей в основном и возбуждённом состояниях, дипольные моменты молекул и потенциалы ионизации молекул.

Результаты работы позволяют объяснить тушение флуоресценции 1-нафтола, продана и кумарина 1 в результате комплексообразования с растворителем.

Наилучшее согласие экспериментальных и теоретических данных для водных растворов достигается в модельных комплексах исследуемых молекул с катионами воды.

Практическая значимость работы:

Полученные в работе данные по 1-нафтолу могут быть использованы в области экологии (методика обнаружения 1-нафтола, как загрязнителя водной среды).

Полученные в работе данные могут рассматриваться в качестве методологической основы решения широкого круга медико-биологических и химических задач, связанных с возможностью образования водородной связи для продана и его производных и оценкой физико-химических параметров флуоресцентных зондов. Так, исследования по продану (влияние растворителя на спектры флуоресценции) важны при биохимических исследованиях, поскольку полезную информацию о полярности места присоединения зонда можно получить лишь в том случае, когда будет правильно интерпретирован спектр флуоресценции зонда.

Результаты исследования в виде учебно-методических пособий используются студентами ФФ при выполнении лабораторных работ по курсам «Компьютерная квантовая химия» и «Фотофизика и фотохимия молекул». Акты внедрения прилагаются.

Вклад автора:

Регистрация электронных спектров поглощения и флуоресценции всех исследованных в работе соединений выполнена Жарковой О.М.

Автором лично проведены все квантово-химические расчёты исследуемых молекул и их комплексов.

Постановка задачи, обсуждение и интерпретация результатов работы выполнены совместно с научными руководителями В.Я. Артюховым и Ю.П. Морозовой.

Связь с плановыми работами. Работа выполнялась в рамках госбюджетных тем «Исследование фотоники сложных молекул и систем» (№ гос. рег. 01200302954), «Исследование электронных спектров и фото процессов в сложных молекулярных системах» (№ гос. рег. 01.960.007876) и при финансовой поддержке грантов Минобрнауки РФ «Межмолекулярные взаимодействия и фото процессы в молекулярных системах» (Е02-3.2-448), и программой Университеты России «Молекулярные системы: перенос электронной энергии, фотоперенос протона и электрона» (проект ур. 01.01.056).

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 6 работ в рецензируемых журналах. По материалам и результатам работы было сделано 11 докладов на международных и российских конференциях: Прилежаевские чтения по оптике и спектроскопии (г. Томск, 2000 г.), II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (г. Томск, 2002 г.); 8-й, 9-й Всероссийских научных конференциях студентов-физиков и молодых учёных (г. Екатеринбург, 2002 г., г. Красноярск, 2003 г.); Юбилейном Международном симпозиуме "Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы" (г. Томск, 2003 г.); Международной конференции «Современные проблемы физики и высокие технологии», (г. Томск, 2003 г.); V, VI Региональных школах-семинарах молодых ученых "Современные проблемы физики, технологии и инновационного развития" (г. Томск, 2004 г., 2005 г.), XII Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (г. Пушкино, 2004 г.); 7-м Российско-китайском симпозиуме по лазерной физике и лазерным технологиям (г. Томск, 2004 г.); Третьей международной научной конференции "Фундаментальные проблемы физики" (г. Казань, 2005 г.)

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, содержащего 122 наименования. Объём диссертации составляет 138 страниц, содержит 65 рисунков и 14 таблиц.

Основное содержание диссертационной работы

Во введении обсуждается актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, защищаемые научные положения. Дается общая характеристика работы, отмечается вклад автора, связь с плановыми работами, указывается апробация работы и достоверность результатов.

Глава 1 «Спектрально-люминесцентные свойства многоатомных молекул и межмолекулярные взаимодействия» носит обзорный характер. Дана классификация ММВ, общая схема фотофизических процессов в многоатомных молекулах. Рассмотрены проявления специфических ММВ в растворах, влияние ММВ (в том числе, водородная связь) на спектрально-люминесцентные свойства и фотофизические процессы на примере некоторых молекул.

Рассмотрены свойства растворителей, проблема учёта вклада универсальных взаимодействий (приведён вывод формулы). Указаны недостатки и достоинства данного подхода.

В главе 2 «Экспериментальные и теоретические методики исследований спектрально-люминесцентных свойств многоатомных молекул» описаны применимые в работе методы исследования молекул. Для всех выбранных молекул использовался комплексный подход, т.е. проводилось экспериментальное (спектры поглощения и флуоресценции) и теоретическое исследование.

Экспериментальное исследование молекул проводилось для ряда растворителей, причём использовались как гомогенные, так и бинарные растворители. В качестве гомогенных растворителей были использованы: вода, этанол, изопропанол, изооктан, ацетонитрил, гексан. В качестве бинарных смесей были выбраны: вода + триэтиламин, вода + КОН (щёлочь), вода + этанол, этанол + вода, изопропанол + вода, вода + хлорная кислота, изопропанол + тетра-хлорметан, изопропанол + нитрометан, этанол + тетра-хлорметан, изооктан + тетра-хлорметан, изооктан + нитрометан, изооктан + изопропанол.

Проведено описание установок для регистрации спектров поглощения и флуоресценции и их технических возможностей.

Для теоретического исследования был использован квантово-химический метод ЧПДП/СП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием с оригинальной спектроскопической параметризацией). Метод ЧПДП достаточно прост и экономичен для проведения массовых расчётов спектров молекул. Он был разработан для корректного расчета спектрально-люминесцентных свойств многоатомных органических молекул и используется для расчёта возбуждённых состояний различной природы и мультиплетности молекул.

Использованный в работе пакет квантово-химических программ и методики разработаны ранее в отделе фотоники молекул Сибирского физико-технического института при Томском госуниверситете. За прошедшие годы он интенсивно и успешно использовался для исследования фотоники многоатомных органических соединений и молекулярных систем [1].

Квантово-химический расчёт даёт следующую информацию, используемую при анализе спектрально-люминесцентных свойств многоатомных молекул: энергии электронных состояний, соответствующие максимумам полос поглощения или люминесценции, силы осцилляторов электронных переходов, соответствующие спектральным интенсивностям, дипольные моменты, поляризации переходов, коэффициенты разложения волновых функций по конфигурациям и МО (молекулярных орбиталей) по АО (атомным орбиталям), характеризующие природу электронно-возбуждённых состояний. Пакет программ даёт возможность независимой количественной оценки констант скоростей одновременно протекающих фотофизических процессов в многоатомных молекулах. Последнее, несомненно, является положительной чертой данного метода, поскольку не все из перечисленных характеристик молекул можно оценить, основываясь только на результатах экспериментального исследования.

Поскольку именно специфические ММВ оказывают существенное влияние на спектрально-люминесцентные свойства молекул, очень важен правильный расчёт и учёт этих взаимодействий при исследовании фотоники молекул. Для построения комплекса молекул с растворителями использовался метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [1]. МЭСП есть энергия электростатического взаимодействия ядер и электронного распределения молекул с положительным точечным зарядом, помещенным в данную точку пространства, окружающего молекулу. Физическим аналогом такого "пробного" заряда является протон. Поэтому метод МЭСП особенно эффективен при анализе реакции протонирования, образования водородной связи, полярных взаимодействий. Метод МЭСП совершенно естественно распространяется на возбуждённые электронные состояния молекул. Величина МЭСП является интегральной характеристикой молекулы, поэтому ее нельзя связывать с определенным атомом или функциональной группировкой. Однако, имея в виду локализацию минимумов МЭСП вблизи определенного атома, обычно говорят о МЭСП данного атома (например, атома азота в аминогруппах). Локальный характер минимальных значений МЭСП отражает особенности неравномерного распределения электронной плотности и является основой анализа геометрической структуры ММВ.

В главе 3 «Спектрально-люминесцентные свойства 1-нафтола в растворах» представлены результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств 1-нафтола и его аниона (рис. 1) в различных растворителях.

В спектре поглощения 1-нафтола в гексане было выделено два электронных перехода с максимумами 34250 и 31900 см^{-1} . В коротковолновой области спектра поглощения (40000–50000 см^{-1}) 1-нафтола наблюдаются две сильно перекрывающиеся полосы с максимумами: 43250 и 46000 см^{-1} . Спектр поглощения анионной формы 1-нафтола – 1-нафтолята был получен при добавлении в воду щёлочи (KOH) или триэтиламина (ТЭА) (рис. 2). Оба спектра имеют размытую колебательную структуру и два пика: 30300 и 31250 см^{-1} . В коротковолновой области спектра поглощения 1-нафтолята наблюдаются два максимума: 39560 и 41030 см^{-1} .

Знание частот, соответствующих максимумам полос поглощения анионной и нейтральной форм 1-нафтола в воде позволяют судить о величине константы кислотности в возбуждённом состоянии (pK^*). Анализ литературных данных показывает, что константа кислотности в возбуждённом состоянии для 1-нафтола в воде имеет разброс значений от 2,8 до 0,4 [4–6]. Разброс в величине pK^* скорее всего связан со сложностью полосы поглощения нейтральной формы 1-нафтола. По полученным нами результатам величина pK^* составила 2,8.

Результаты квантово-химического расчёта молекул 1-нафтола и 1-нафтолята в геометрии основного состояния представлены в табл. 1, 2. Объединяя полученные результаты эксперимента и расчета было установлено, что спектр поглощения 1-нафтола и 1-нафтолята в области 28000 – 50000 см^{-1} соответствует четырем разрешенным электронным переходам первые три $\pi\pi^*$ - типа, последний носит смешанный характер $\pi\pi^*$ и $\sigma\sigma^*$.

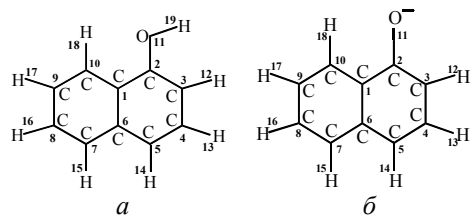


Рис. 1. Структура молекул 1-нафтола (а) и 1-нафтолята (б)

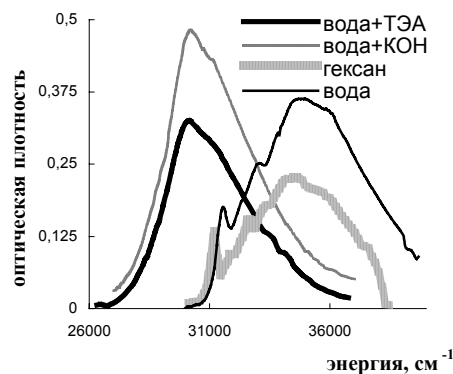


Рис. 2. Спектры поглощения 1-нафтола в растворах: гексан, вода, вода + KOH, вода + TEA

Характеристики электронных переходов и дипольные моменты 1-нафтола

S	ν (расч.) см^{-1}	ν (эсп.) см^{-1}	Природа состояния	f (расч.)	f (эсп.)	$\mu(S_i)$, D
S ₁	31650	31900	$\pi\pi^*$	0,031	0,03	1,96
S ₂	33450	34250	$\pi\pi^*$	0,265	0,22	3,30
S ₇	43950	43700	$\pi\pi^*$	1,074	0,45	3,05
S ₉	45600	46000	$\pi\pi^*$, $\sigma\sigma^*$	0,487	0,62	0,33

Таблица 1

Характеристики электронных переходов и дипольные моменты 1-нафтолята

S	ν (расч.) см^{-1}	ν (эсп.) см^{-1}	Природа состояния	f (расч.)	$\mu(S_i)$, D
S ₁	28000	30300	$\pi\pi^*$	0,232	3,99
S ₂	29900	31250	$\pi\pi^*$	0,112	4,78
S ₆	38250	39550	$\pi\pi^*$	0,0698	3,55
S ₉	41300	41050	$\pi\pi^*$ и $\sigma\sigma^*$	0,4250	4,09

Таблица 2

Полоса флуоресценции в растворах 1-нафтола в этаноле, изопропаноле и гексане соответствует нейтральной форме 1-нафтола (рис. 3). В спектре флуоресценции 1-нафтола в воде наблюдается двухполосная флуоресценция (нейтральной и анионной форм) соответствующая 21750 и 27700 см^{-1} . При добавлении в воду KOH и ТЭА (рис. 3) максимум флуоресценции на 21750 см^{-1} сохраняется, что является подтверждением существования в этой области анионной формы. Несмотря на то, что длина волны возбуждения соответствовала нейтральной форме 1-нафтола, интенсивность флуоресценции анионной формы выше нейтральной примерно в 25 раз (рис. 3) Из-за малой интенсивности нейтральной формы возникают

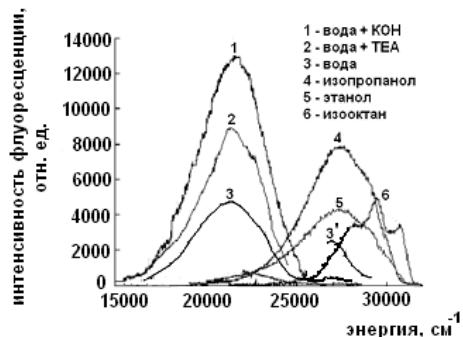


Рис. 3. Спектр флуоресценции 1-нафтола в растворах: вода, этанол, изопропанол, изооктан, вода + KOH, вода + TEA

трудности в её экспериментальном определении (увеличение напряжения на ФЭУ (фотоэлектронный умножитель) и использование методики наложения спектров). На спектре дополнительно приведена полоса флуоресценции нейтральной формы 1-нафтола, снятая с использованием указанных методик и увеличенная в 5

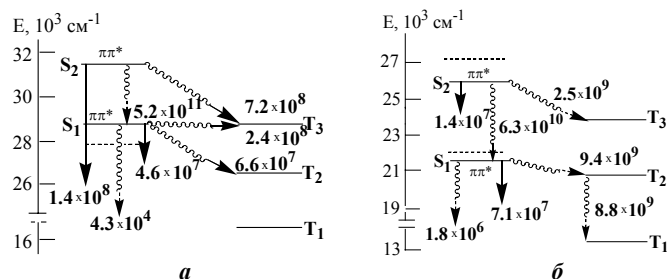


Рис. 4. Схема энергетических уровней и фотопроцессов изолированных молекул 1-нафтола (а) и 1-нафтолята (б) в геометрии возбуждённого состояния. Пунктирная линия соответствует экспериментальным данным

раз (кривая 3').

Проведено квантово-химическое исследование электронных состояний и фотопроцессов в 1-нафтоле и 1-нафтоляте (рис. 4). Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Квантовый выход флуоресценции из S_1 составил 0,15 и 0,015 для 1-нафтола и 1-нафтолята соответственно.

Оценён вклад общих эффектов растворителя в сдвиг полос поглощения и флуоресценции 1-нафтола при переходе от неполярного растворителя (табл. 3). Согласно табл. 3 общие эффекты вносят небольшой вклад в смещение (около 20 см^{-1}).

Таблица 3

Сдвиги полос поглощения и флуоресценции 1-нафтола			
$\Delta\nu_{\text{полгл.}} \text{ см}^{-1}$ (универс. взаим./эксп)		$\Delta\nu_{\text{исп.}} \text{ см}^{-1}$ (универс. взаим./эксп)	
Изооктан-	Изооктан-	Изооктан-	Изооктан-
19 / 270	20 / 470	20 / 690	20 / 710

Для оценки возможности специфического взаимодействия молекулы с полярным растворителем было проведено исследование 1-нафтола и 1-нафтолята методом МЭСП (табл. 4). Анализ полученных результатов показал, что наиболее сильный минимум МЭСП наблюдается вблизи атома кислорода, но в состояниях S_0 , S_1 и S_2 возможно протонирование по атомам 3 и 4, 8 и 9 ароматического скелета.

Согласно данным МЭСП были предложены структуры комплексов 1-нафтола и 1-нафтолята в воде. Взаимодействие с молекулами H_2O по выделенным центрам не оказало значительного изменения в схеме уровней. Согласно работе [7] в воде существуют ионные формы H_3O^+ , H_5O_2^+ , H_9O_4^+ . При этом наиболее устойчивыми являются ионы H_5O_2^+ . В случае растворения в воде органической протоноакцепторной молекулы (В) происходит реакция замещения молекулой В молекулы воды в ионе H_5O_2^+ : $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{OH}_2 + \text{B} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{B} + \text{H}_2\text{O}$, т.е. образуется комплекс В с ионом гидроксония. Этот факт был использован при моделировании гидратной оболочки 1-нафтола и 1-нафтолята (рис. 5).

Таблица 4

№ атома	Величины МЭСП (кДж/моль). Нейтральная ROH, анионная RO ⁻ формы 1-нафтола					
	S_0		S_1		S_2	
	ROH	RO ⁻	ROH	RO ⁻	ROH	RO ⁻
3	- 11	- 367	- 16	- 298	- 15	- 290
4	- 35	- 367	- 16	- 298	- 15	- 290
7	—	—	—	—	—	—
8	- 33	—	- 57	- 518	- 58	- 519
9	- 33	—	- 57	- 518	- 58	- 519
10	—	—	—	—	—	—
11	- 107	- 733	- 92	- 647	- 97	- 647
	- 107	- 733	- 92	- 647	- 97	- 647

Проведён квантово-химический расчёт комплексов, согласно предположенным структурам. Полоса поглощения комплексов молекул с ионом гидроксония сформирована двумя $\pi\pi^*$ переходами. Результаты данного исследования

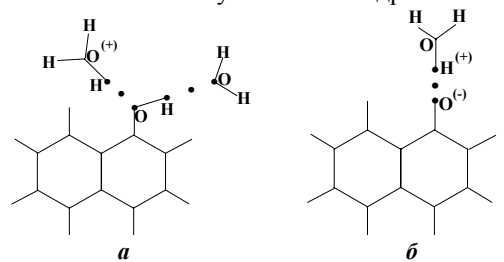


Рис. 5 Структура комплекса 1-нафтола (а) и 1-нафтолята (б) с ионом гидроксония

вполне удовлетворительно согласовывались с экспериментальными результатами по энергиям (рис. 6). Квантовый выход флуоресценции из S_1 комплекса 1-нафтолята с H_3O^+ составил величину 0,074. Это согласуется с экспериментальными данными по интенсивности флуоресценции 1-нафтола. Однако расчетный квантовый выход флуоресценции комплекса 1-нафтола с H_3O^+ высокий (рис. 6). Согласно экспериментальному спектру (рис. 3), в воде интенсивность нейтральной формы низкая. Это расхождение может быть объяснено низкой концентрацией нейтральной формы в растворе, что связано с ростом pK^a во флуоресцентном состоянии. Тогда при сравнительно высокой величине квантового выхода флуоресценции её вклад в интенсивность спектра будет мал.

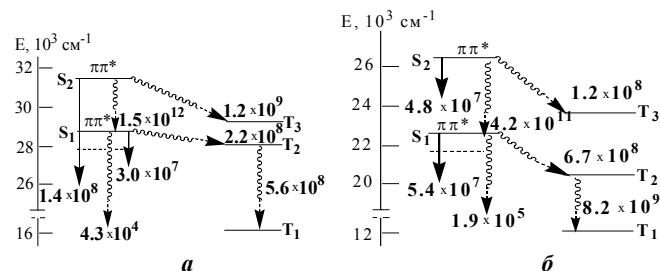


Рис. 6. Схема энергетических уровней и фотопроцессов комплексов 1-нафтола (а) и 1-нафтолята (б) с H_3O^+ в геометрии возбуждённого состояния. Пунктирная линия соответствует экспериментальным данным

Для смесей 1-нафтола с нитрометаном изучены процессы тушения флуоресценции. Кривые Штерна-Фольмера отклоняются от линейности, что позволяет говорить о смешанном характере тушения (статическое и динамическое). Согласно результатам МЭСП и работы [8], 1-нафтол образует с нитрометаном комплексы состава 1:2 (2 молекулы нитрометана и 1 молекула 1-нафтола). Комплекс реализуется по типу водородной связи с атомами кислорода нитрогруппы. Результаты квантово-химического исследования комплекса показаны на рис. 7. Анализ результатов расчёта показал, что состояние S_1 принадлежит нитрометану, а последующие два 1-нафтолу. Тушение флуоресценции 1-нафтола, (состояние S_2 комплекса) осуществляется за счёт изменения констант скоростей фотофизических процессов. Константа скорости межмолекулярной внутренней конверсии (между S_2 и S_1) составляет $1,7 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$, однако она вносит небольшой вклад в уменьшение

внутренней конверсии (между S_2 и S_1) составляет $1,7 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$, однако она вносит небольшой вклад в уменьшение

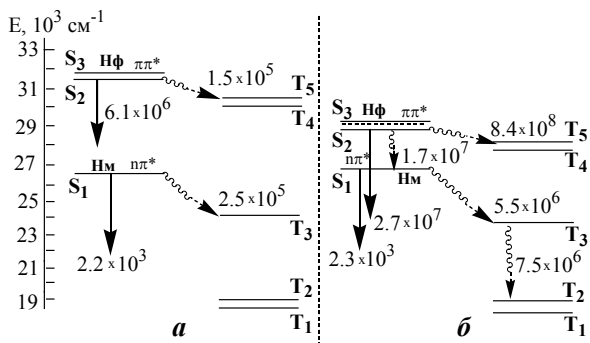


Рис. 7. Схема энергетических уровней и фотопроцессов комплекса 1-нафтола с нитрометаном в геометрии основного состояния (а) и геометрии возбуждённого состояния (б). Пунктирная линия соответствует экспериментальным данным

Проведено экспериментальное исследование продана и кумарина 1 в гомогенных растворителях: изооктан, изопропанол и вода и квантово-химическое исследование изолированных молекул продана и кумарина 1. Для продана полученные результаты вполне согласуются с экспериментальными данными по максимумам полос поглощения и флуоресценции для ряда гомогенных растворителей, приведёнными в [9]. На основе полученных нами данных интерпретирована длинноволновая полоса поглощения продана и кумарина 1. Показано, что длинноволновая полоса поглощения продана в изооктане сформирована тремя электронными

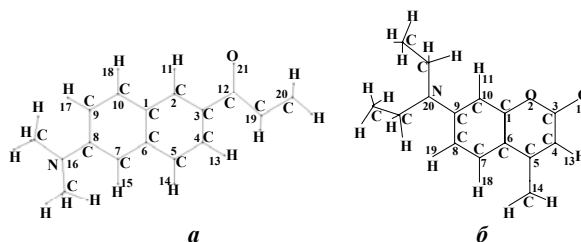


Рис. 8. Структуры молекул продана и кумарина 1

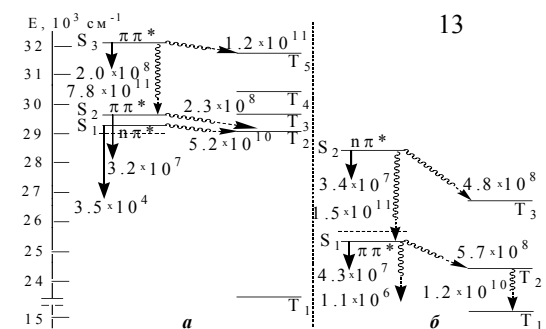


Рис. 9. Схема энергетических уровней и фотопроцессов изолированной молекулы продана: а - в геометрии основного состояния, б - в геометрии возбуждённого состояния. Пунктирная линия соответствует экспериментальным данным по максимумам полос поглощения и флуоресценции продана в изооктане

смещения для кумарина 1.

Методом МЭСП для изолированных молекул продана и кумарина 1 было установлено:

- в основном состоянии имеется два минимума, локализованных вблизи атомов кислорода О карбонильной группы (-383 кДж/моль – продан, -519 кДж/моль – кумарин 1) и азота N диметиламиногруппы (-222 кДж/моль – продан, -95 кДж/моль – кумарин 1);

- в состоянии S_1 ($n\pi^*$) продана имеется минимум, связанный с атомом азота (-279 кДж/моль).

- в возбуждённых $\pi\pi^*$ состояниях (S_2 – продан, S_1 – кумарин 1) наблюдается минимум, связанный с атомом кислорода (-524 кДж/моль – продан, -520 кДж/моль – кумарин 1).

квантового выхода флуоресценции. Константа скорости интеркомбинационной конверсии увеличивается в четыре раза, а радиационная константа уменьшается в два раза. В результате этих изменений величина квантового выхода флуоресценции из S_2 уменьшается на порядок и составляет 0,03. Расчетный квантовый выход из S_1 мал – 0,0004. Экспериментально флуоресценция нитрометана нами не обнаружена.

В главе 4 «Спектрально-люминесцентные свойства продана и кумарина 1 в растворах» представлены результаты исследований влияния ММВ на спектрально-люминесцентные свойства молекул второй группы соединений, содержащих карбонильную и диалкиламиногруппы – продан и кумарин 1 (рис. 8).

переходами: первый $n\pi^*$ - типа, а последующие два $\pi\pi^*$ - типа (рис. 9). Расчетный квантовый выход флуоресценции продана составил 0,07 (рис. 9б).

Для кумарина 1 наблюдается достаточное согласие по результатам экспериментального исследования молекулы в гомогенных растворителях с данными в [10, 11], а по результатам квантово-химического исследования изолированной молекулы кумарина 1 с работой [11]. Основываясь на полученных результатах экспериментального и квантово-химического исследования было показано, что длинноволновая полоса поглощения молекулы сформирована двумя $\pi\pi^*$ переходами. Расчетный квантовый выход флуоресценции составил 0,42 (рис. 10).

Вклад общих эффектов растворителя в сдвиг полос поглощения и испускания молекул при переходе от неполярного растворителя к изопропанолу и к воде составил (табл. 5) около 20% для продана и больше половины величины

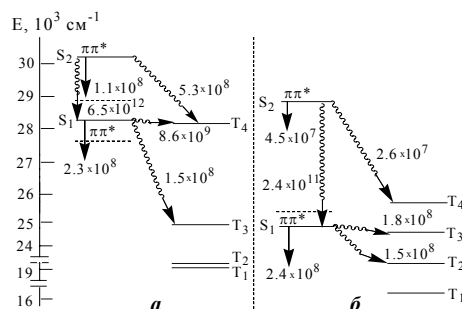


Рис. 10. Схема энергетических уровней и фотопроцессов изолированной молекулы кумарина 1: а - в геометрии основного состояния, б - в геометрии возбуждённого состояния. Пунктирная линия соответствует экспериментальным данным

Таблица 5

Сдвиги полос поглощения и флуоресценции продана и кумарина 1

молекула	$\Delta\nu_{\text{погл}}, \text{см}^{-1}$ (унив. взаим./эксп)		$\Delta\nu_{\text{исп}}, \text{см}^{-1}$ (унив. взаим./эксп)	
	Изооктан-изопропанол	Изооктан-вода	Изооктан-изопропанол	Изооктан-вода
Продан	410 / 1300	430 / 1000	770 / 3790	800 / 5520
Кумарин 1	1440 / 1770	1500 / 2250	2280 / 2750	2370 / 3980

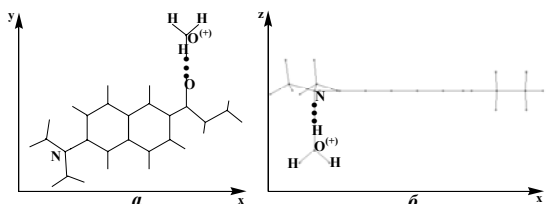


Рис. 11. Структура комплекса продана в воде: *a* – комплекс с ионом H_3O^+ по атому кислорода СО группы, *b* – комплекс с ионом гидроксония по атому азота диметиламиногруппы, *z* – расстояние от плоскости молекулы

При добавлении в раствор продана или кумарина 1 в изопропаноле различных концентраций воды в спектрах поглощения наблюдалось небольшое уменьшение оптической плотности, а в спектрах флуоресценции – тушение и красный сдвиг. Последние связаны с замещением спирта водой по СО группе молекул.

При 90% концентрации воды в растворе продана наблюдалось возникновение второй полосы (рис. 12), соответствующей 23010 см^{-1} . Этот эффект объяснён взаимодействием по диметиламиногруппе продана, что подтверждается результатами МЭСП, по которым в комплексе продана со спиртом по СО группе в возбуждённом состоянии наблюдается слабый минимум, локализованный вблизи атома азота диметиламиногруппы. Для кумарина 1 эффект появления второй полосы не наблюдался.

Экспериментальными и квантово-химическими методами были изучены комплексы продана с нитрометаном в изооктане и в изопропаноле и кумарина 1 с нитрометаном в изооктане и в изопропаноле. Кривые Штерна-Фольмера для тушения флуоресценции для всех случаев не линейны. С учётом результатов МЭСП для изолированных молекул продана и кумарина 1 показано, что в изооктане в основном состоянии образуется комплекс продана (кумарина 1) с нитрометаном состава 1:2 (по типу водородной и «азот-азотной» связи), а в возбуждённом 1:1 (только по карбонильной группе, по типу водородной связи). В изопропаноле в основном и возбуждённом состояниях для обеих молекул реализуется комплекс с нитрометаном состава 1:1 (по диалкиламиногруппе, по типу «азот-азотной связи»).

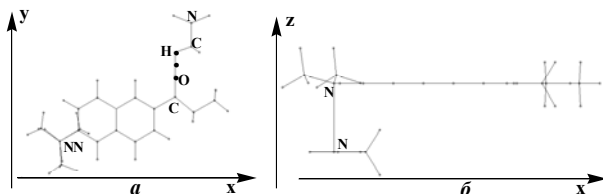


Рис. 13. Структура комплекса продана с нитрометаном в изооктане (по двум центрам): *a* – сечение xy , *b* – сечение xz , *z* – расстояние от плоскости молекулы

станты скорости интеркомбинационной конверсии

Анализ результатов квантово-химического исследования для продана и кумарина 1 показал, что уменьшение квантового выхода флуоресценции осуществляется за счёт роста константы скорости интеркомбинационной конверсии при комплексообразовании. Исключение составила смесь продан + изооктан + нитрометан. В данном случае вклад в уменьшение квантового выхода флуоресценции кроме константы скорости интеркомбинационной конверсии вносит межмолекулярная внутренняя конверсия S_2 (продан) \rightarrow S_1 (нитрометан). Расчётные величины квантовых выходов флуоресценции для изученных комплексов следующие: продан с нитрометаном 0,0018 (в изооктане), 0,004 (в изопропанол), кумарин 1 с нитрометаном 0,025 (в изооктане), 0,027 (в изопропанол).

Основные результаты работы:

1. Экспериментально изучены электронные спектры поглощения и флуоресценции исследуемых соединений в гомогенных и бинарных смесях. Проанализированы проявления ММВ в основном и возбуждённых состояниях молекул и комплексов. Построены кривые Штерна-Фольмера, определён тип тушения. Получена зависимость сдвига полос флуоресценции от состава бинарного растворителя. Изучены особенности процесса пересольватации для исследованных молекул.

2. С использованием квантово-химических методов и методик рассчитаны энергии и волновые функции электронных состояний, дипольные моменты, силы осцилляторов переходов,

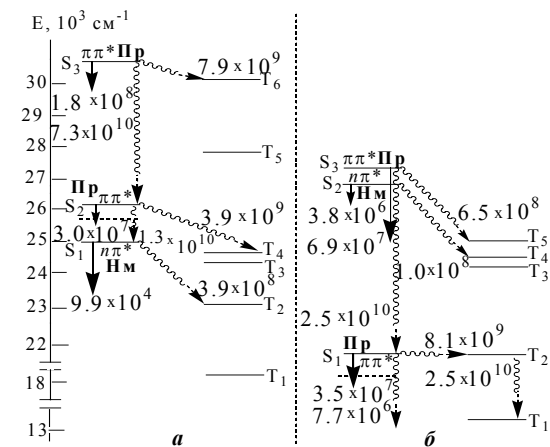


Рис. 14. Схема энергетических уровней и фотопроцессов комплекса молекулы продана (Пр) с нитрометаном (Нм) в изооктане (*a*) и в изопропаноле (*b*) в геометрии возбуждённого состояния. Пунктирная линия соответствует экспериментальным данным

распределение электронной плотности, оценены константы скоростей фотопроцессов изолированных молекул. Проведена теоретическая интерпретация спектров поглощения и флуоресценции (в том числе рассчитаны квантовые выходы). Методом МЭСП определены возможные центры взаимодействия молекул с растворителем и построены структурные модели выбранных комплексов в основном и возбуждённом состояниях.

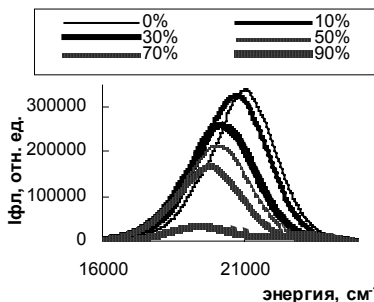


Рис. 12. Спектры флуоресценции продана в смеси изопропанол+вода (%)

3. Проведено квантово-химическое исследование различного типа комплексов молекул с растворителями.
4. Дана интерпретация флуорохромного эффекта для молекулы продана.
5. Проанализированы причины тушения флуоресценции выбранных молекул водой и нитрометаном.
6. Оценён вклад универсальных взаимодействий в смещение полос поглощения и флуоресценции исследуемых молекул при переходе от нейтрального растворителя к изопропанолу и воде.

Основные научные выводы:

1. Полоса поглощения 1-нафтола и 1-нафтолята в области 28000–50000 см⁻¹ сформирована четырьмя электронными переходами, причём первые три соседия $\pi\pi^*$ типа, а последнее носит смешанный характер $\pi\pi^*$ и $\sigma\sigma^*$ -типа. Длинноволновая полоса поглощения продана в области 29000–32000 см⁻¹ продана сформирована тремя электронными переходами, первый $\pi\pi^*$ -типа, а последующие два $\pi\pi^*$ -типа, а кумарина 1 – двумя электронными переходами $\pi\pi^*$ -типа.
2. В растворах 1-нафтола в гексане, изопропанолу и этаноле наблюдается флуоресценция только нейтральной формы молекулы, а в воде – двухполосная флуоресценция, соответствующая нейтральной (27700 см⁻¹) и анионной (21750 см⁻¹) формам молекулы.
3. Двухполосная флуоресценция продана в смеси изопропанол+вода при концентрации воды 90% связана с замещением спирта водой по карбонильной группе и взаимодействием по диметиламиногруппе продана.
4. Из анализа результатов МЭСП установлено, что
 - для 1-нафтола и 1-нафтолята в основном, первом и втором возбуждённом состояниях возможно протонирование по атомам ароматического скелета.
 - для продана и кумарина 1 в основном состоянии установлено наличие двух центров протоноакцепторного взаимодействия, локализованных вблизи атомов кислорода карбонильной группы и азота диалкиламиногруппы. В возбуждённых $\pi\pi^*$ состояниях (S_1 , S_2 – кумарин 1; S_2 , S_3 – продан) – наблюдается один минимум, локализованный вблизи кислорода карбонильной группы.
5. Наилучшее согласие экспериментальных и теоретических данных наблюдается при моделировании ММВ исследуемых молекул с ионами воды H_3O^+ .
6. В геометрии основного и возбуждённого состояний 1-нафтол образует комплексы с нитрометаном состава 1:2. Для молекул кумарина 1 и продана в изооктане с нитрометаном реализуются комплексы следующего состава: в геометрии основного состояния – 1:2 (по типу водородной и «азот-азотной» связи), в геометрии возбуждённого состояния 1:1 (по типу «азот-азотной» связи). В изопропанолу и возбуждённого состояний эти молекулы образуют комплексы с нитрометаном состава 1:1 (по типу «азот-азотной» связи).
7. Установлено, что основной причиной тушения флуоресценции изученных молекул нитрометаном является возрастание константы скорости интеркомбинационной конверсии при комплексообразовании. Дополнительно в смеси продана с нитрометаном в изооктане значительный вклад вносит процесс межмолекулярной (продан→нитрометан) внутренней конверсии.

Цитируемая литература

1. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений / Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. – Новосибирск: Наука, 1997. – 232 с.
2. Компьютерная диагностика в медицине / А.А. Елисеев, Ю.П. Морозова, В.А. Козинская и др. // Вестник ТГУ. – 2000. - №269. – С. 111–114.
3. Picosecond kinetics of the excited-state, proton-transfer reaction of 1-naphthol in water / Webb S.P., Philips L.A., Yeh S.W., et. all. // J. Phys. Chem. –1986. – V. 90, №21. – P. 5154–5164.
4. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. – Л.: Наука, 1967. – 615 с.
5. Wan P., Shukla D. Utility of acid-base behavior of excited states of organic molecules // Chem. Rev. – 1993. - № 93. – С. 571–584.
6. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киноста М. Молекулярная спектроскопия триплетных состояний. – М.: Мир, 1972. – 448 с.
7. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Майоров В.Д., Либрович Н.Б. Структура сольватов протона в растворах и их колебательные спектры // Успехи химии. – 1995. – Т. 64, № 10. – С. 963–974.
8. Nagakura S., Gouterman M. Hydrogen bonding and spectra of naphthol // J. Phys. Chem. – 1980. – № 5. – С. 881–885.
9. Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy. 2nd ed. - New York: Kluwer Academic, Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
10. Jones G., Jackson W., Choi C. Solvent effect for coumarin laser dyes // J. Phys. Chem. – 1985. – V. 89, № 2 – P. 294–300.
11. Лобода Л. И. Спектроскопия и фотопроцессы производных кумарина: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск, 1989. – 20 с.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Жаркова О.М., Королёв Б.В., Морозова Ю.П. Межмолекулярные взаимодействия. Спектры поглощения и флуоресценции α -нафтола // Изв. вузов. Физика. – 2003. – № 1. – С. 65–71.
2. Морозова Ю.П., Жаркова О.М. Влияние среды на спектральные характеристики 1-нафтола // Оптика атмосферы и океана. – 2004. - Т. 17, № 02-03. – С. 255–258.
3. Артюхов В.Я., Морозова Ю.П., Жаркова О.М. Комплексообразование и фотопроцессы в молекуле PRODAN // Изв. вузов. Физика. – 2004. – № 11. – С. 71–75.
4. Морозова Ю.П., Артюхов В.Я., Жаркова О.М. Особенности тушения флуоресценции в молекулах 1-нафтола и кумарина 1 в бинарных смесях // Изв. вузов. Физика. – 2005. – № 1. – С. 17–23.

5. Артюхов В.Я., Морозова Ю.П., Жаркова О.М. Квантово-химические расчёты электронно-возбуждённых состояний молекулы продана и его комплексов в воде // Журнал прикладной спектроскопии – 2005. – Т. 72, № 3. – С. 326–330.
6. Морозова Ю.П., Жаркова О.М., Артюхов В.Я. Фотопроцессы в возбуждённом электронном состоянии молекул 1-нафтола и 1-нафтолята // Журнал физической химии – 2005. - Т. 79, № 3. – С. 557–564.
7. Жаркова О.М., Артюхов В.Я., Морозова Ю.П. Комплексообразование и фотопроцессы в молекулах PRODAN и кумарин 1 // Сборник статей молодых учёных «Современные проблемы физики, технологии и инновационного развития» 4-6 февраля 2004. – Томск, 2004. С. 88-90.
8. Жаркова О.М. Фотопроцессы 1-нафтола и 1-нафтолята в возбуждённом электронном состоянии // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Материалы науч. сообщ. II Всероссийск. науч. конф. 26-28 ноября 2002. –Томск, 2002. Т. 2, С. 75–77.
9. Жаркова О.М., Артюхов В.Я., Морозова Ю.П. Особенности тушения флуоресценции в молекулах 1-нафтола и кумарина 1 в бинарных смесях // Современные проблемы физики и высокие технологии: Материалы науч. сообщ. Межд. науч. конф. 29 сентября-4 октября 2003. – Томск, 2003. С. 319–320.
10. Zharkova O.M., Morozova Ju.P., Artuhov V.Ya. Intermolecular interactions and photoprocesses in binary mixtures of coumarin 1 // The 7-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technologies: Materials of a conference 20-24 december 2004. – Tomsk, 2004. P. 198–200.