

УДК:535.37

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДА¹

Проведено исследование молекулы – флуоресцентного зонда – продана (6-пропионил-2-диметиламино-нафталин) квантово-химическими методами частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) и молекулярного электростатического потенциала (МЭСП). Оценены дипольные моменты основного и возбужденного состояний, природа и положение энергетических уровней, центры специфической сольватации, константы скоростей фотопроцессов, квантовые выходы флуоресценции. Для выявления роли диметиламино-группы в формировании полос и спектральных характеристик исследована молекула только с пропионильной группой (прона). Интерпретирована длинноволновая полоса поглощения молекул продана и прона. Полученные для продана методом ЧПДП с оригинальной спектроскопической параметризацией результаты сопоставлены с известными из литературы данными, полученными методами DFT/CIS, ZINDO/S, AM1/CISD.

Ключевые слова: флуоресцентный зонд, продан, прона, квантово-химические методы, квантовый выход флуоресценции, методы DFT/CIS, ZINDO/S, AM1/CISD.

Введение

Исследование собственной флуоресценции биологических материалов не всегда позволяет получить желаемую информацию об объекте. В таком случае используют искусственные флуорофоры (флуоресцентные зонды) – специально синтезированные вещества, параметры люминесценции которых резко меняются в зависимости от окружающей их среды.

Флуоресцентные методы с использованием зондов позволяют решить ряд задач клинической диагностики, экологического контроля и физико-химического анализа и всё шире применяются в медицинских и биохимических исследованиях. Таким образом, важная и полезная информация о молекулярной системе может быть получена после введения флуоресцирующего образца (зонда) [1–4].

Объектом исследования в данной работе является флуоресцентный зонд с одновременным присутствием донорной и акцепторной группы: продан (рис. 1, а). Для выявления роли диметиламиногруппы в формировании полос и спектральных характеристик продана исследована молекула

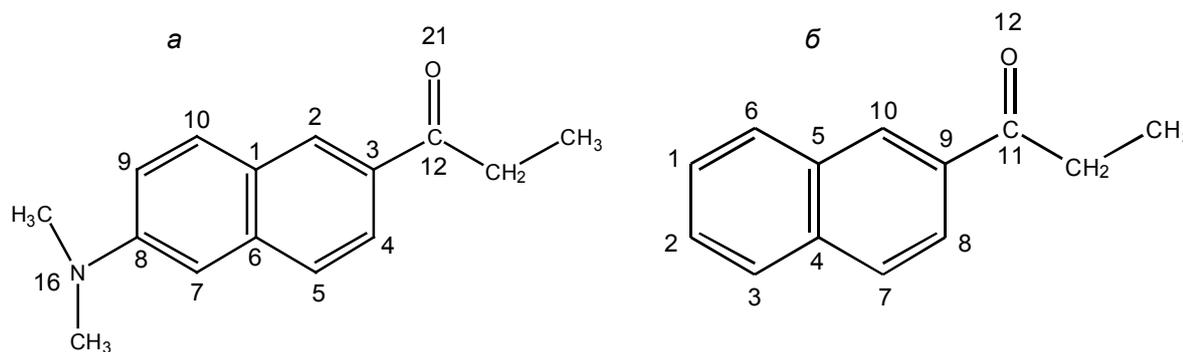


Рис. 1. Молекула продана (а) и прона (б). На рисунке приведена нумерация атомов, которая использовалась авторами

прона (рис. 1, б), содержащая только пропионильную группу. В работе рассчитаны: энергия и природа электронных состояний, силы осциллятора переходов; дипольные моменты, распределение электронной плотности молекул в основном и возбужденном состояниях, константы скоро-

¹ Работа выполнена при поддержке Фонда Дмитрия Зимина «Династия» по Стипендиальной программе и гранта Президента РФ (НШ-512.2012.2).

стей фотофизических процессов, а также оценена протонноакцепторная способность молекул. Рассчитанные значения энергии электронных состояний и сил осциллятора переходов в молекуле продана сопоставлены с экспериментальными данными (спектр поглощения), полученными авторами данной статьи.

В работах [5, 6] для продана была получена часть перечисленных характеристик (положение уровней, сил осциллятора и дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях) для переходов S_0-S_{10} методами DFT/CIS (Density Functional Theory/Configuration Interaction-Single), ZINDO (Zero Intermediate Neglecting of Differential Overlap), AM1/CISD (Austin Model1/Configuration Interaction-Single and Double). Данные работы [6] использовались нами для сравнения с результатами, полученными полуэмпирическим методом ЧПДП с оригинальной спектроскопической параметризацией. Преимущество этого полуэмпирического метода в сравнении с другими, упомянутыми выше, состоит в возможности получения констант скоростей фотофизических процессов, знание которых необходимо при практическом использовании флуоресцентных зондов.

Матрица заселенности, вычисленная методом ЧПДП, используется нами при расчетах методом МЭСП для определения возможных центров взаимодействия молекулы с протонсодержащим растворителем.

В [5, 7, 8] основное внимание уделяется детальному исследованию спектров флуоресценции молекулы продана и родственной ей молекуле – лаурдану (6-додеканоил-2-диметиламино-нафталин). В известных нам работах для возбуждения флуоресценции как продана, так и для лаурдана используются длины волн из области длинноволновой полосы поглощения, но природа длинноволновой полосы поглощения до сих пор остается недостаточно изученной [5, 7].

Приведем имеющиеся данные по спектрам флуоресценции этих двух зондов. Спектры флуоресценции продана и лаурдана были изучены в DPPC (дипальмитоилфосфатидилхолиновых) везикулах, которые показывают голубую составляющую в гелевой фазе при 440 нм и зеленую составляющую в жидкой кристаллической фазе при 490 нм. Отметим, что у лаурдана зеленая составляющая проявляется менее четко относительно составляющей для продана. Для обеих молекул флуоресценция зависит от фазового состояния [7]. В работе [8] рассматривается спектральная гетерогенность раствора лаурдана в глицерине при высоких концентрациях лаурдана, при которых отмечается возможность образования мицелл.

Исследование затухания флуоресценции для лаурдана в смесях метилциклогексан+этанол показало наличие двух зарядопереносных состояний фотовозбужденного лаурдана [9]. Структура полосы флуоресценции молекулы лаурдана и её особенности рассмотрены в работе [10].

Впервые, как один из чувствительных флуоресцентных зондов, молекула продана исследовалась Вебером с соавт. В работе [1] они указывают изменение дипольного момента при переходе из основного состояния в возбужденное на величину 20 Д. В [11] приводится значение дипольного момента для полосы с внутримолекулярным переносом заряда 16 Д, а для локально возбужденного состояния 7,1 Д. Авторы [5] проводили расчет продана для плоской и оптимизированной геометрии. Дипольные моменты основного и возбужденного состояний продана составляют 4,5 и 8,3 Д (плоская структура) и 4,2 и 6,4 Д (оптимизированная геометрия) соответственно [5]. Для продана величина стоксова сдвига [11] минимальная 4300 см^{-1} (в циклогексане) и максимальная 8650 см^{-1} (в воде), сдвиг полосы флуоресценции при этом составляет 6100 см^{-1} .

Методы исследования

Электронные спектры поглощения регистрировались с помощью двухлучевого спектрофотометра Cary 5000. Все наблюдения производились при комнатной температуре. Используемые растворители: гексан, этанол.

Оптимизация геометрии молекул проводилась методом AM1 (пакет программ Chem. Office 10.0). Геометрические данные для продана находятся в хорошем согласии с рентгенографическими исследованиями и с данными, использованными в работе [6].

Имитация молекулярных движений молекул исследовалась методом молекулярной динамики (пакет программ Chem. Office 10.0).

Квантово-химические расчёты выполнялись с помощью пакета программ на основе метода ЧПДП с оригинальной спектроскопической параметризацией [12]. Оценка констант скоростей фотопроцессов проводилась по методикам, описанным в [13].

Для оценки возможности специфического взаимодействия молекулы с протонодонорным растворителем был использован метод МЭСП [12]. В данной работе расчёт МЭСП проводился в деортогонализованном базисе.

Геометрия возбуждённого состояния молекул рассчитывалась согласно методике, приведенной в [14].

Результаты и их обсуждение

1. Интерпретация длинноволновой области спектра поглощения продана и прона

Как отмечалось ранее, для возбуждения флуоресценции продана используются длины волн из области длинноволновой полосы поглощения, природа которой ранее детально не рассматривалась. Длинноволновая полоса поглощения продана в экспериментальном спектре занимает значительный интервал (рис. 2). Рассмотрим переходы, которые формируют эту область поглощения ($25700\text{--}35700\text{ см}^{-1}$ ($280\text{--}390\text{ нм}$)). Приведенный спектр (рис. 2) с использованием производной спектрофотометрии (вторая производная) показывает переходы с длинами волн 374, 356, 344 и 329 нм. Сложная структура полосы поглощения наблюдается и в этаноле (рис. 2).

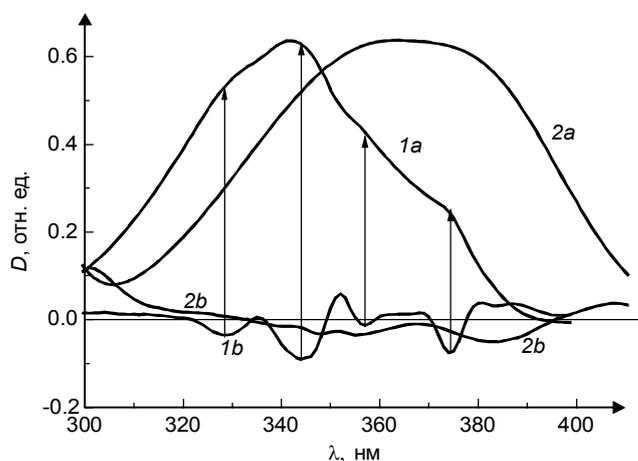


Рис. 2. Спектры поглощения продана в гексане и этаноле (кр. 1а и 2а), вторая производная спектров поглощения продана в гексане и этаноле (кр. 1б и 2б)

Оценим вклад в формирование этой экспериментальной полосы поглощения электронных переходов $S_0 \rightarrow S_i$, полученных различными расчетными методами. Авторы данной статьи проводили расчеты методом ЧПДП, а в работе [6] использованы методы DFT/CIS, ZINDO/S, AM1/CISD.

Приведём сравнительную таблицу расчётных данных методами DFT/CIS, ZINDO/S, AM1/CISD и ЧПДП для энергии E (нм), силы осциллятора переходов f и дипольных моментов μ (Д) электронных состояний молекулы продана (табл. 1).

Таблица 1

Энергии, силы осциллятора, дипольные моменты молекулы продана и прона

S_i	DFT/CIS ($\mu_0 = 5,7$) [6]			ZINDO/S ($\mu_0 = 6,8$) [6]			AM1/CISD ($\mu_0 = 4,5$) [6]			$E_{\text{эксп}}$, нм	ЧПДП								
	E , нм	f	μ , Д	E , нм	f	μ , Д	E , нм	f	μ , Д		Конфигурация 1 продана ($\mu_0 = 6,00$)			Конфигурация 2 продана ($\mu_0 = 6,6$)			Конфигурация прона ($\mu_0 = 4,05$)		
											E_p , нм	f	μ , Д	E_p , нм	f	μ , Д	E , нм	f	μ , Д
S_1	371	0,27	16,0	399	0,00	2,5	346	0,07	8,3	374	360	0,00	5,1	343	0,00	2,7	349	0,00	1,3
S_2	351	0,15	16,0	339	0,01	8,6	331	0,21	9,2	356	340	0,02	8,2	334	0,07	9,1	306	0,02	4,8
S_3	317	0,00	1,0	320	0,55	15,0	284	0,03	2,7	344	326	0,01	8,2	308	0,45	12,2	275	0,17	5,6
S_4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	329	310	0,42	11,7	—	—	—	—	—	—

У молекул прона и продана примерно одинаковое положение $\pi\pi^*$ -состояний (разница между этими состояниями составляет 530–830 см^{-1}), которое согласуется с положением $\pi\pi^*$ -состояния молекулы 2-нафталинальдегида [15]. При расчетах молекулы прона рассматриваемое положение пропионильной группы соответствовало конфигурации 2 продана (рис. 3), поэтому результаты вычислений молекулы прона следует сопоставлять с данными, полученными для этой конфигурации продана.

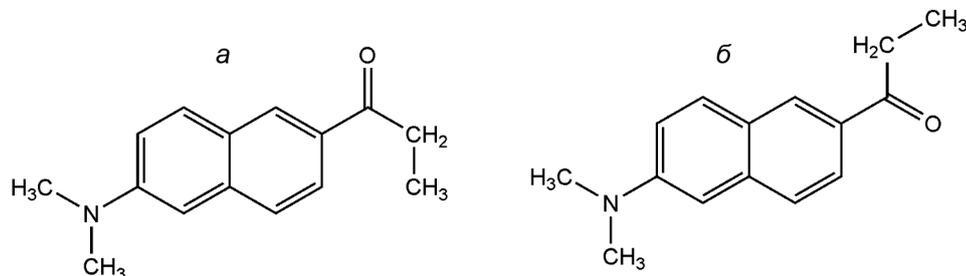


Рис. 3. Конфигурации продана

Порядок величины f , рассчитанный указанными методами, согласуется с экспериментальным значением, полученным для неразделенной на отдельные компоненты длинноволновой полосы. В гексане продан растворяется плохо, поэтому точные значения f нам оценить не удалось. Сила осциллятора была рассчитана нами для длинноволновой полосы продана в этаноле по формуле

$$f = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon_{\nu} \delta \nu,$$

где $\int \epsilon_{\nu} \delta \nu$ – интегральное поглощение; ϵ_{ν} – десятичный молярный коэффициент поглощения, его величина составила 0,28.

Проведем анализ данных табл. 1. Методом DFT/CIS для длинноволновой области продана авторы [6] получили два нижних синглетных состояния природы $\pi\pi^*$ -типа, а третье – $\pi\pi^*$ (см. табл. 1). Но распределение интенсивности в первых двух полосах не соответствует экспериментальному спектру (переходу $S_0 \rightarrow S_1$ соответствует меньшее значение силы осциллятора, по сравнению с переходом $S_0 \rightarrow S_2$). Метод ZINDO/S показывает, что нижнее состояние – $\pi\pi^*$ -типа, второе и третье – $\pi\pi^*$ -типа [6]. По силе осциллятора состояние S_2 меньше, чем S_3 примерно в 40 раз. Расчет методом AM1/CISD, как и методом DFT/CIS [6] даёт два нижних синглетных состояния природы $\pi\pi^*$ -типа, а третье – $\pi\pi^*$ (см. табл. 1). Для состояний S_1 и S_2 в этом случае наблюдается обратное распределение сил осциллятора по сравнению с методом DFT/CIS [6] и сдвиг в область меньших длин волн.

Результаты расчета длинноволновой полосы продана, вычисленные нами методом ЧПДП, представлены в табл. 1 для двух конфигураций молекулы (рис. 3). Данные конфигурации получены в результате оптимизации геометрии продана методом AM1. Оптимизация проводилась из разных точек, и обе конфигурации имеют близкие значения минимальной энергии. И в том и в другом случае нижнее состояние $\pi\pi^*$ -типа, а 2 $\pi\pi^*$ -состояния различаются по силе осциллятора примерно на порядок. Для конфигурации 1 молекулы продана длинноволновая полоса поглощения сформирована четырьмя электронными переходами: кроме состояний $\pi\pi^*$ (S_1) и $\pi\pi^*$ (S_2 , S_4) наблюдается слабо разрешенное состояние (S_3) $\sigma\pi^*$ -типа. По энергии разрешенные состояния для обеих конфигураций продана различаются незначительно.

Сравнивая результаты [6] и результаты, полученные нами методом ЧПДП, отметим, что наибольшее согласие наблюдается для данных, вычисленных методом ZINDO/S (природа нижнего синглетного состояния, энергия и соотношение сил осциллятора для $S_{\pi\pi^*}$). Однако отметим, что авторы [6] считают этот метод наименее точным. Для метода AM1, который считается одним из наиболее точных из полуэмпирических методов [16], наблюдается удовлетворительное согласие (с результатами метода ЧПДП) по положению энергетических уровней и соотношению сил осциллятора для $\pi\pi^*$ -состояний.

2. Дипольные моменты молекул продана и прона в основном и возбужденном состояниях

Следующим этапом работы было сравнение дипольных моментов, полученных различными теоретическими методами для молекулы продана.

Изменение дипольного момента продана, согласно [6], при переходе из основного в нижнее $\pi\pi^*$ -состояние составило 10,3; 3,5 и 1,9 Д при расчетах методами DFT/CIS, AM1/CISD и ZINDO/S

соответственно. Малое изменение дипольного момента (такое, как 1,9 Д) не может привести к значительному сдвигу полосы флуоресценции зонда [3]. Поскольку полоса поглощения продана сложная, следует указывать, какое состояние соответствует максимальному дипольному моменту. Согласно величине сил осциллятора и положению энергетических уровней, при сопоставлении результатов расчета с экспериментальным спектром для вычисления изменения дипольного момента при переходе из основного в возбужденное состояние следует брать значения μ для состояний S_1 , S_3 и S_2 , полученных методами DFT/CIS, AM1/CISD и ZINDO/S соответственно. Таким образом, изменение дипольного момента продана при переходе из основного в $\pi\pi^*$ -состояние составило 10,3; 4,7 и 8,2 Д при расчетах методами DFT/CIS, AM1/CISD и ZINDO/S соответственно. Это значение, полученное нами методом ЧПДП, составило 5,6 и 5,7 Д для конфигураций 1 (S_4) и 2 (S_3) соответственно.

В работах [17–20] (табл. 2) приводятся различные значения дипольных моментов молекулы продана, полученные теоретическими и экспериментальными методами. Дипольные моменты, полученные нами для состояний S_4 и S_3 , находятся в удовлетворительном согласии с данными табл. 2.

Таблица 2

Дипольные моменты для молекулы продана в основном и возбужденном состояниях

Дипольный момент	Catalan et al. ¹⁷	Bunker et al. ¹⁸	Balter et al. ¹⁹	Baumann et al. ²⁰	Конфигурация 1 продана	Конфигурация 2 продана
μ_0 , Д	4,7	2,9	3	4,7	6,0	6,6
μ_s , Д*	11,7	9,8	10,9	12,4	11,7	12,2

Примечание. μ_s – дипольный момент, который относится к возбужденному $\pi\pi^*$ -состоянию.

Для молекулы прона дипольные моменты в основном состоянии, вычисленные методами DFT/CIS, ZINDO/S, AM1/CISD [6] и ЧПДП, составили 3,3; 4,9; 3,2 и 4,05 Д соответственно. Таким образом, наличие диметиламиногруппы приводит к увеличению дипольного момента в основном состоянии примерно на 2 Д.

3. Интерпретация коротковолновой полосы продана и прона

В работе [6] приведен квантово-химический расчет спектра поглощения продана в области от 200 до 400 нм. Экспериментальный спектр поглощения продана в гексане представлен на рис. 4. В коротковолновой области спектра, согласно результатам производной спектрофотометрии, наблюдаются три глубоких минимума (281, 259 и 220 нм), два неглубоких минимума (272 и 250 нм) и три перегиба (243, 234 и 217 нм).

Отметим, что методы DFT/CIS, ZINDO/S, AM1/CISD дают десять электронных состояний в области от 200–400 нм [6], а метод ЧПДП – 20 и 16 состояний для конфигурации 1 и 2 продана соответственно (табл. 3). В области от 200–243 нм для обеих конфигураций лежат по восемь электронных переходов: два сильно и шесть слабо разрешенных. Область спектра от 243–270 нм сформирована шестью и четырьмя электронными переходами для конфигураций 1 и 2 продана соответственно. В первом случае это три разрешенных ($f > 0,1$) и три слабо разрешенных состояния, а во втором – два разрешенных ($f > 0,1$) и два слабо разрешенных состояния. В области спектра от 270–295 нм для обеих конфигураций наблюдаются только запрещенные и слабо разрешенные переходы, что не описывает спектр поглощения молекулы.

Результаты, полученные методом молекулярной динамики для продана, показав-

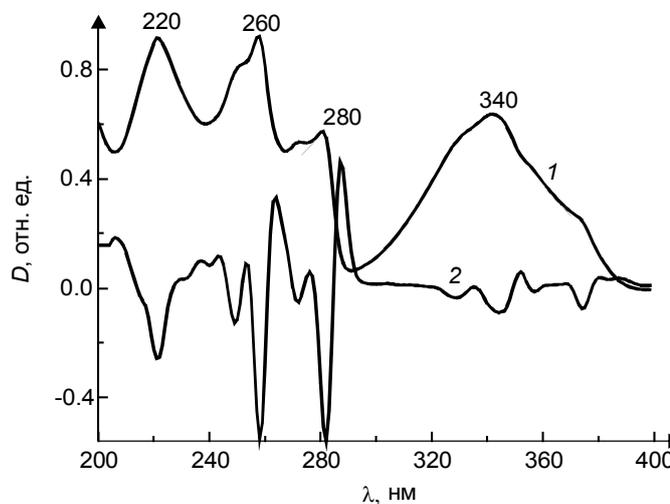


Рис. 4. Спектр поглощения продана в гексане (кр. 1), вторая производная спектра поглощения продана в гексане (кр. 2)

ли, что молекула обладает структурной нежесткостью. Для продана возможны повороты пропионильной группы на углы 0–360° [10], отклонения карбонильной группы от плоскости молекулы 0–30° [10] и повороты диметиламиногруппы 0–55° [10]. Влияние поворотов пропионильной группы было рассмотрено выше. Отклонение карбонильной группы от плоскости молекулы приводит к смещению только нижнего $\pi\pi^*$ -состояния в красную сторону. При поворотах диметиламиногруппы на углы от 30° и выше наблюдается разрешенное состояние в области 36800–37200 см^{-1} с величиной f от 0,03 до 0,22, что описывает спектр поглощения продана в диапазоне от 270–295 нм.

Таблица 3

Энергии переходов, силы осциллятора и дипольные моменты для молекул прона и продана

S_i	Конфигурация прона			Конфигурация 1 продана			Конфигурация 2 продана		
	$E, \text{см}^{-1}$	f	$\mu, \text{Д}$	$E, \text{см}^{-1}$	f	$\mu, \text{Д}$	$E, \text{см}^{-1}$	f	$\mu, \text{Д}$
S_4	40350 $\pi\sigma^*$	0,00	3,3	—	—	—	36980 $\pi\sigma^*$	0,00	8,8
S_5	42590 $\pi\pi^*$	1,00	5,2	35230 $\pi\sigma^*$	0,00	11,7	38960 $\pi\sigma^*$	0,00	7,0
S_6	42790 $\pi\sigma^*$	1,00	7,6	37300 $\pi\pi^*$	0,00	6,3	39540 $\pi\pi^*$	0,57	11,2
S_7	44480 $\pi\pi^*$	1,22	6,9	39070 $\pi\pi^*$	0,40	11,7	40820 $\pi\pi^*$	0,28	10,1
S_8	44540 $\pi\sigma^*$	1,01	3,6	39140 $\pi\sigma^*$	0,02	7,7	41480 $\pi\sigma^*$	0,00	9,5
S_9	44640 $\pi\sigma^*$	1,01	3,5	40040 $\pi\pi^*$	1,00	6,9	42670 $\pi\sigma^*$	0,00	7,5
S_{10}	45220 $\pi\pi^*$	1,05	3,8	41210 $\pi\sigma^*$	1,23	9,7	42810 $\pi\pi^*$	0,72	8,8
S_{11}	45910 $\pi\pi^*$	1,73	4,3	41690 $\pi\sigma^*$	1,00	10,8	44170 $\pi\sigma^*$	0,00	9,7
S_{12}	47160 $\pi\sigma^*$	1,00	5,4	41800 $\pi\pi^*$	1,00	7,1	44930 $\pi\pi^*$	0,30	11,2
S_{13}	47320 $\pi\pi^*$	1,00	4,2	42490 $\pi\sigma^*$	1,18	8,6	45740 $\pi\sigma^*$	0,00	7,0
S_{14}	48260 $\pi\sigma^*$	1,00	5,3	44060 $\pi\sigma^*$	1,02	9,7	46960 $\pi\pi^*$	0,02	9,1
S_{15}	49240 $\pi\pi^*$	1,11	4,2	44220 $\pi\pi^*$	1,00	8,5	47000 $\pi\sigma^*$	0,00	6,1
S_{16}	49550 $\pi\pi^*$	1,00	4,3	45215 $\pi\pi^*$	1,18	8,7	48040 $\pi\sigma^*$	0,00	6,8
S_{17}	49800 $\pi\sigma^*$	1,00	6,7	45660 $\pi\sigma^*$	1,00	6,0	—	—	—
S_{18}	—	—	—	47000 $\pi\sigma^*$	1,01	8,2	—	—	—
S_{19}	—	—	—	47430 $\pi\pi^*$	1,00	9,7	—	—	—
S_{20}	—	—	—	47780 $\pi\pi^*$	1,00	4,7	—	—	—

В спектре молекул прона и продана в области от 200–400 нм наблюдаются по шесть разрешенных ($f > 0,1$) $\pi\pi^*$ -состояний. При переходе от молекулы продана к прону для этих состояний отмечается сильное смещение (3000–4500 см^{-1}) в область больших частот. Сила осциллятора при этом уменьшается не более чем в 2 раза, кроме состояния S_6 продана. Для этого состояния величина f увеличивается в 2 раза и становится равной 1.

4. Оценка центров специфического взаимодействия продана и прона с протонодонорным растворителем

При рассмотрении зарядов на атомах в молекулах прона и продана (табл. 4) отметим, что для продана самое сильное изменение (уменьшение) заряда на атоме азота наблюдается в состоянии

Таблица 4

Заряды на атомах азота, углерода и ароматического кольца в молекуле прона и продана

Атом	Прон				Конфигурация 1 продана					Конфигурация 2 продана			
	S_0	S_1	S_2	S_3	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_0	S_1	S_2	S_3
C_1	-0,016	-0,065	0,000	0,022	-0,010	-0,059	0,022	-0,068	0,040	-0,018	-0,066	0,016	0,032
C_2	-0,018	-0,119	0,013	-0,023	0,034	-0,080	-0,009	-0,009	-0,123	-0,026	-0,141	-0,084	-0,159
C_3	-0,023	-0,111	0,000	0,030	-0,053	-0,050	-0,030	-0,059	-0,035	-0,027	-0,001	-0,023	-0,033
C_4	0,023	-0,032	0,023	0,002	-0,192	-0,105	-0,257	-0,086	-0,197	0,000	-0,036	-0,061	-0,016
C_5	0,009	-0,046	0,029	0,013	-0,070	-0,095	-0,045	-0,083	-0,056	-0,035	-0,105	-0,024	-0,043
C_6	-0,014	-0,091	0,006	0,020	0,030	-0,023	-0,028	-0,075	0,012	0,027	-0,025	-0,030	0,003
C_7	-0,028	-0,101	-0,011	0,022	-0,082	-0,148	-0,014	-0,148	0,029	-0,087	-0,158	0,010	0,032
C_8	-0,049	-0,097	-0,071	-0,021	0,138	0,039	0,131	0,102	0,111	0,140	0,042	0,138	0,127
C_9	-0,033	0,008	0,004	-0,029	-0,067	-0,130	-0,068	-0,178	-0,056	-0,057	-0,118	-0,074	-0,061
C_{10}	0,014	-0,086	0,005	-0,024	0,000	-0,079	-0,031	-0,073	-0,066	-0,014	-0,108	-0,046	-0,074
$C_{(C=O)}$	0,470	0,446	0,373	0,367	0,467	0,379	0,359	0,403	-0,197	0,471	0,437	0,368	0,357
O	-0,546	-0,034	-0,579	-0,586	-0,576	-0,284	-0,615	-0,513	-0,627	-0,562	-0,017	-0,605	-0,612
N	—	—	—	—	-0,247	-261	-0,079	-0,250	-0,037	-0,240	-254	-0,051	-0,024

$S_4(S_3)$. В этом же состоянии дипольный момент продана составляет 11,7 Д. В состоянии S_1 отрицательные заряды практически одинаковы на атомах азота и кислорода, электронная плотность увеличивается на атомах ароматического кольца. В возбужденном $\pi\pi^*$ -состоянии S_2 заряд увеличивается на атоме кислорода и значительно уменьшается на атоме азота. Для прона в состоянии S_1 ($n\pi^*$ -типа) заряд на атоме кислорода значительно уменьшается и отрицательный заряд с атома кислорода распределяется между атомами углерода C_1-C_{10} ароматического кольца. В состоянии S_2 и S_3 кислород прона становится наиболее отрицательным. Заметим, что заряды на атомах кислорода прона и продана в состоянии S_1 существенно отличаются, в отличие от состояния S_0 .

Перейдем к рассмотрению центров специфического взаимодействия прона и продана с протонодонорным растворителем (табл. 5).

Таблица 5

Значения минимумов МЭСП (кДж/моль) для центров специфического взаимодействия молекул прона и продана

Состояние	Атом азота			Атом кислорода			Ароматический скелет		
	Конф. 1 продана	Конф. 2 продана	Прон	Конф. 1 продана	Конф. 2 продана	Прон	Конф. 1 продана	Конф. 2 продана	Прон
S_0	-60,1 $z = -1,0$	-95,0 $z = 1,2$	-	-376,0 -375,7 $z = 1,7$	-412,0 -411,9 $z = -0,1$	-364,8 -363,9 $z = 0,0$	-36,5 (C_4) $z = -1,2$	-64,71 (C_4) $z = 1,4$	-
** S_2 $\pi\pi^*$ (прон) ** S_4 (S_3) $\pi\pi^*$ (продан)	-	-	-	-543,7 -510,6 $z = 1,7$	-543,58 -459,02 $z = 0,0$	-449,2 -436,3 $z = 0,0$	-120,4 (C_1) -116,2 (C_{10}) $z = 1,9$	-	-

* z – расстояние от плоскости молекулы, Å;

** значения минимума МЭСП относятся к состоянию с наибольшим переносом заряда.

Для молекулы продана и прона взаимодействие с протонодонорным растворителем происходит по атому кислорода в состояниях S_0 и $S_{\pi\pi^*}$. Для молекулы продана минимумы МЭСП в основном состоянии наблюдаются и вблизи атома азота диметиламиногруппы и атомов углерода ароматического скелета. В возбужденном $\pi\pi^*$ -состоянии для конфигурации 1 продана существуют минимумы и по ароматическому кольцу молекулы.

Схема энергетических уровней и фотопроцессов продана и прона

С учетом геометрии возбужденного состояния продана и прона, полученных по методике, изложенной в [14], построены схемы энергетических уровней, рассчитаны константы скоростей излучательных и безызлучательных процессов (рис. 5). Нижнее возбужденное состояние для продана $\pi\pi^*$ -типа, для прона – $n\pi^*$ -типа. Квантовый выход флуоресценции из S_1 нижнего состояния $2,4 \cdot 10^{-4}$, $2,9 \cdot 10^{-2}$ и $8 \cdot 10^{-6}$, из S_2 $2,2 \cdot 10^{-2}$, $1,1 \cdot 10^{-5}$ и 10^{-3} для конфигураций 1, 2 продана и прона соответственно.

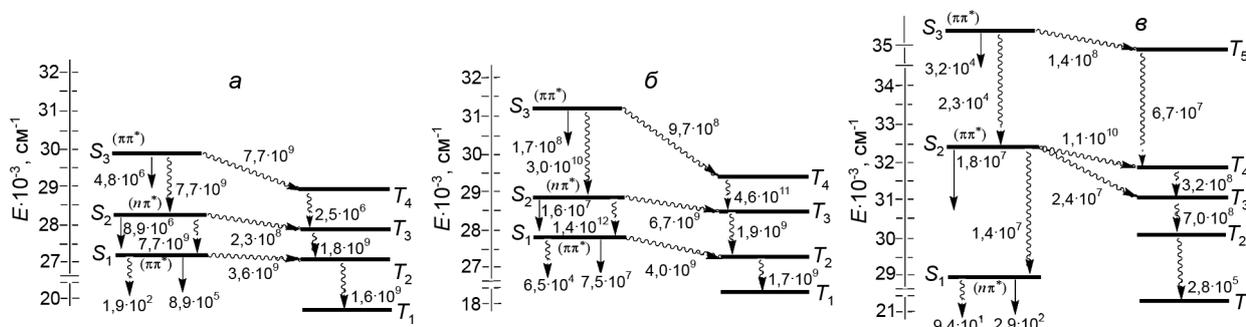


Рис. 5. Схемы энергетических уровней и фотопроцессов молекул продана конфигурации 1 (а), конфигурации 2 (б) и прона (в)

В заключение можно сделать следующие выводы:

1. В спектрах поглощения нижние возбужденные состояния для прона и продана $n\pi^*$ -типа.

2. Длинноволновая полоса поглощения продана формируется четырьмя (тремя) электронными переходами. Приведенная интерпретация длинноволновой полосы поглощения согласуется с данными, полученными методами ZINDO/S и AM1/CISD [6].
3. Протоноакцепторная способность продана, которая в состоянии S_0 определяется атомом кислорода, в зарядопереносном состоянии S_4 (S_3) – атомом кислорода и атомами углерода ароматического скелета, значительно выше, чем у прона.
4. Квантовый выход флуоресценции из состояния S_1 составляет $2,4 \cdot 10^{-4}$, $2,9 \cdot 10^{-2}$ и $8 \cdot 10^{-6}$ для конфигураций 1, 2 продана и прона соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weber G. and Farris F.G. // *Biochemistry*. – 1979. – V. 18. – No. 14. – P. 3075–3078.
2. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. – М.: Мир, 1986. – 496 с.
3. Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. – М.: Мир, 1989. – 500 с.
4. Иванова С.В., Кирпиченок Л.Н. // *Мед. новости*. – 2008. – № 12. – С. 56–61.
5. Parusel A.B.J., Schamschule R., and Köhler G. // *J. Mol. Struct. (Theoch)*. – 2001. – No. 3. – P. 253–261.
6. Parusel A.B.J., Nowak W., Grimme S., et al. // *J. Phys. Chem.* – 1998. – No. 102. – P. 7149–7156.
7. Kozuga K.A., Heldt J.R., Engelke M., and Diehl H.A. // *Spectrochim. Acta. A*. – 2005. – V. 61 – P. 1153–1161.
8. Брозис М., Томин В.И. // *Журн. прикл. спектр.* – 2003. – Т. 70. – № 4. – С. 465–468.
9. Jozefowicz M., Kozuga K.A., Heldt J.R., and Heldt J. // *Chem. Phys.* – 2005. – V. 320. – P. 7149–7156.
10. Морозова Ю.П., Жаркова О.М., Балакина Т.Ю., Артюхов В.Я. // *Журн. прикл. спектр.* – 2009. – Т. 76. – № 3 – С. 334–341.
11. Lakowich J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. – New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
12. Артюхов В.Я., Галеева А.И. // *Изв. вузов. Физика*. – 1986. – Т. 29. – № 11 – С. 96.
13. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. *Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений*. – Новосибирск: Наука, 1997. – 232 с.
14. Артюхов В.Я., Жаркова О.М., Морозова Ю.П. // *Журн. прикл. спектр.* – 2005. – Т. 72. – № 3. – С. 330.
15. Нурмухаметов Р.Н. *Поглощение и люминесценция ароматических соединений*. – М.: Химия, 1971. – 216 с.
16. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. *Компьютерная химия*. – М.: Солон-Пресс, 2005. – 536 с.
17. Catalan J., Perez P., Laynez J., and Blanco F.G. // *J. Fluoresc.* – 1991. – V. 1. – P. 215.
18. Bunker C.E., Bowen T.L., and Sun Y.-P. // *Photochem, Photobiol.* – 1993. – V. 58. – P. 499.
19. Balter A., Nowak W., Pawelkiewicz W., and Kowalczyk A. // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – V. 143. – P. 565.
20. Baumann W., Nagy Z., Maiti A.K., et al. // *Dynamics and Mechanism of Photoinduced Electron Transfer and Related Phenomena* / eds. N. Mataga, T. Okada, H. Masuhara. – Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1992. – P. 211–229.

Национальный исследовательский
Томский государственный университет, г. Томск, Россия
E-mail: jharl@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.12.11.

Титова Татьяна Юрьевна, аспирантка;
Морозова Юлия Петровна, к.ф.-м.н., доцент;
Жаркова Оксана Михайловна, к.ф.-м.н., доцент;
Артюхов Виктор Яковлевич, д.ф.-м.н., профессор;
Королёв Борис Васильевич, ведущ. электроник.