

УДК 535.37

О.М. ЖАРКОВА, Ю.П. МОРОЗОВА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ЗОНДОВ ПРИ ОЦЕНКЕ ПОЛЯРНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ¹

Предложен метод оценки полярности ряда растворителей с использованием флуоресцентных зондов продана (6-пропионил-2-диметиламин нафталин) и лаурдана (6-додеканоил-2-диметиламин нафталин). Изучена зависимость смещения полосы флуоресценции от различных параметров полярности растворителей (E_T^N , SA, SDP). Определены параметры E_T^N и SDP для тритона X-100. Методами квантовой химии для указанных молекул-зондов определены дипольные моменты основного и возбужденного состояния и центры специфической сольватации. Показано, что изменение дипольного момента при переходе из основного состояния в нижнее возбужденное состояние $\pi\pi^*$ -типа не является определяющим при выявлении причин значительного смещения полосы флуоресценции продана и лаурдана при смене полярности растворителя.

Ключевые слова: флуоресцентный зонд, нормализованный параметр полярности E_T^N , молекулярный электростатический потенциал.

Введение

В настоящее время известны различные шкалы параметров полярности растворителей, основанные на использовании какой-либо стандартной реакции или свойства [1–4]. Полярность растворителя оценивается и на основе спектральных данных. Райхардтом [2] была предложена шкала полярности (параметр E_T^N), полученная на основе изучения сольватохромного эффекта N-феноксипиридиний-бетаинового красителя. В соответствии с параметром E_T^N растворители делятся на три группы. Первая группа включает протонные растворители (доноры протона) $0,5 < E_T^N < 1$, вторая – полярные растворители $0,3 < E_T^N < 0,5$, третья – аполярные растворители $0 < E_T^N < 0,3$ [2]. В работе [4] на основе изучения спектральных свойств молекулы DMANF (2-N,N-dimethylamino-7-nitrofluorene) наряду с параметрами SA (кислотность) и SB (основность) предложены эмпирические шкалы поляризуемости (SP) и дипольности (SDP).

Эффекты растворителя можно разделить на два типа: специфические и неспецифические взаимодействия. Специфические взаимодействия включают в себя донорно-акцепторные взаимодействия и водородную связь. Такие взаимодействия описываются параметрами основности и кислотности. Неспецифические взаимодействия описываются параметрами поляризуемости и дипольности [2–4].

В большинстве случаев, при введении параметра полярности растворителя, шкала полярности строится на основе величин сдвигов в спектрах поглощения молекулы-зонда, полученных для разных растворителей (используются молекулы либо со значительным уменьшением, либо увеличением дипольного момента при переходе из основного в возбужденное состояние) [2, 3]. В данной работе в качестве таких молекул предложено использовать флуоресцентные зонды: лаурдан (6-додеканоил-2-диметиламин нафталин) и продан (6-пропионил-2-диметиламин нафталин) (рис. 1). При смене растворителя величины сдвигов в спектрах флуоресценции этих зондов (90–130 нм) значительно превосходят смещения длинноволновой полосы поглощения (20–22 нм).

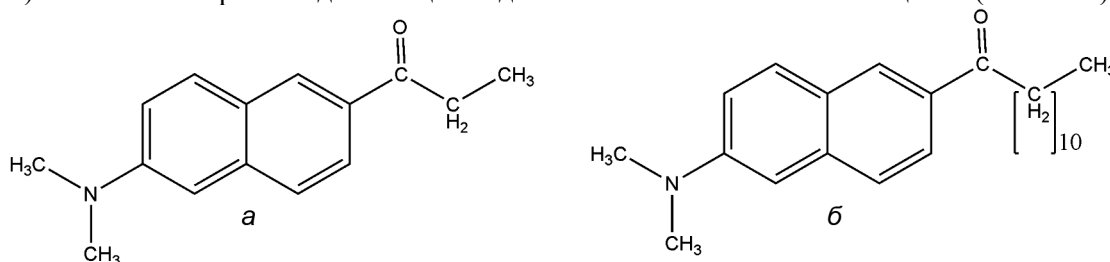


Рис. 1. Флуоресцентные зонды: а – продан; б – лаурдан

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-31408 (МОЛ_А_2012)).

Методы исследования

Электронные спектры поглощения продана и лаурдана регистрировались с помощью двухлучевого спектрофотометра Cary 5000, спектры флуоресценции – на установке СДЛ 2. В люминесцентных измерениях используется метод счёта фотонов. Коррекция спектров флуоресценции не проводилась. Используемые длины волн возбуждения 340–360 нм. Для возбуждения спектров флуоресценции использовалась лампа «НАМАМАТСУ». Все наблюдения производились при комнатной температуре. Используемые зонды фирмы «Fluka». Чистота растворителей контролировалась по спектрам флуоресценции. Оптимизация геометрии молекул проводилась методом AM1 [5] (пакет программ Chem. Office 10.0).

Квантово-химические расчёты продана и лаурдана выполнялись с помощью пакета программ, воспроизведённого на основе метода ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием) с оригинальной спектроскопической параметризацией [6]. Параметризация метода была получена на основе экспериментальных данных в «инертных» углеводородных растворителях.

Для оценки возможности специфического взаимодействия молекул с протонодонорным растворителем был использован метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [6], в котором вычисляются электростатическая энергия взаимодействия ядер и электронного распределения молекул с положительным точечным зарядом, помещённым в данную точку пространства, окружающего молекулу. Данный метод даёт количественную оценку протонакцепторной способности молекул.

Спектральные свойства молекул-зондов

Были интерпретированы спектры поглощения исследуемых зондов. Сопоставив собственные экспериментальные и теоретические данные, заметим, что спектры поглощения как продана, так и лаурдана в области от 25000–35000 см^{-1} сформированы тремя электронными переходами: два из них $\pi\pi^*$ -типа и один – $n\pi^*$ -типа (табл. 1). Для молекул-зондов получено существенное изменение величины дипольного момента при переходе из основного в наиболее разрешенное $\pi\pi^*$ -состояние (лаурдан: $\mu(S_0) = 6,3 \text{ D}$, $\mu(S\pi\pi^*) = 11,7 \text{ D}$, продан: $\mu(S_0) = 6 \text{ D}$, $\mu(S\pi\pi^*) = 11,7 \text{ D}$) (табл. 1). В работах [7–10] значения дипольного момента основного состояния продана лежат в интервале 2,9–4,7 D, а возбужденного – в интервале от 9,8 до 12,4 D. Величины дипольных моментов лаурдана варьируются в интервале от 3,8 до 4,0 D для основного и от 7,6 до 10,2 D для возбужденного состояния [11–13]. Поскольку длинноволновая область спектра поглощения как продана, так и лаурдана сформирована несколькими электронными переходами [14–16], следует отметить, что величина дипольного момента зависит от выбора состояния, принадлежащего длинноволновой полосе поглощения. Однако такое изменение дипольного момента при переходе из основного в возбужденное состояние не объясняет смещение полосы поглощения зондов при смене полярности растворителя [16].

Таблица 1

Энергии, силы осциллятора и дипольные моменты (D) молекул продана и лаурдана, полученные методом ЧПДП

Молекула	S_0	S_1			S_2			S_3		
		$E, \text{см}^{-1}$	f	μ, D	$E, \text{см}^{-1}$	f	μ, D	$E, \text{см}^{-1}$	f	μ, D
Продан	6,0	29150 $n\pi^*$	0,000	2,7	29940 $\pi\pi^*$	0,063	9,1	32470 $\pi\pi^*$	0,446	11,7
Лаурдан	6,3	29280 $n\pi^*$	0,000	2,4	30550 $\pi\pi^*$	0,037	8,3	32910 $\pi\pi^*$	0,401	11,7

В табл. 2 приведены экспериментальные значения сдвигов максимума полос поглощения и флуоресценции продана и лаурдана при переходе от гексана к изопропанолу и величины соответствующих сдвигов, оцененные согласно формуле учета общих эффектов растворителя [17, 18]. Вклад общих эффектов растворителя в сдвиг полосы поглощения продана при переходе от гексана к изопропанолу составляет ~ 40 %, а во флуоресценции ~ 30 % [14]. Остальное смещение спектров поглощения и флуоресценции зонда обусловлено влиянием специфических взаимодействий.

Таблица 2
Сдвиги полос поглощения и флуоресценции продана и лаурдана (см^{-1}) при переходе от гексана к изопропанолу, полученные на основе экспериментальных данных и оцененные по формулам учета общих эффектов растворителя

Молекула	$\Delta\nu_{\text{погл}}$ (эксперимент), см^{-1}	$\Delta\nu_{\text{погл}}$ (общие эффекты растворителя), см^{-1}	$\Delta\nu_{\text{фл}}$ (эксперимент), см^{-1}	$\Delta\nu_{\text{фл}}$ (общие эффекты растворителя), см^{-1}
Продан	1300	545	3790	1060
Лаурдан	1750	90–430	4100	160–820

Для молекулы лаурдана вклад общих эффектов растворителя – 5–25 и 4–20 % в поглощении и флуоресценции соответственно. Такой разброс объясняется сложностью в определении радиуса лаурдана в связи с различными конформациями молекулы, обусловленными длинной углеводородной цепочкой.

Отметим, что для выбранных зондов при смене полярности растворителя значительные сдвиги наблюдаются по спектрам флуоресценции (130 нм (6130 см^{-1}) – продан (гексан – вода)) (рис. 2). Так как лаурдан практически не растворим в воде, спектр

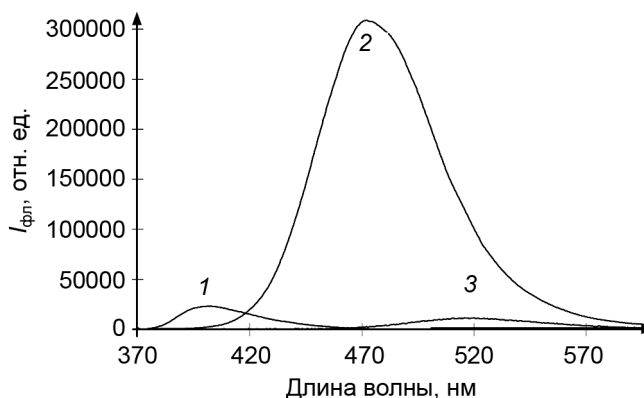


Рис. 2. Спектры флуоресценции продана: кр. 1 – гексан; кр. 2 – изопропанол; кр. 3 – вода

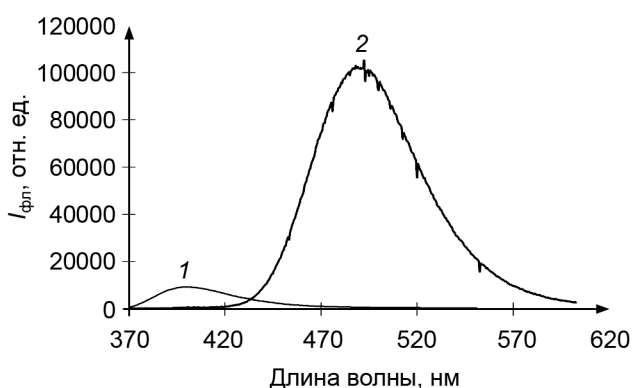


Рис. 3. Спектры флуоресценции лаурдана: кр. 1 – гексан; кр. 2 – изопропанол

флуоресценции этого зонда в воде авторами данной статьи не зарегистрирован. Для молекулы лаурдана величина сдвига в спектрах поглощения при переходе от гексана к изопропанолу 90 нм (4400 см^{-1}) (рис. 3). В спектрах поглощения величины смещения небольшие: 22 нм (1760 см^{-1}) – лаурдан (гексан – изопропанол), 22 нм (1770 см^{-1}) – продан (гексан – вода). В связи с этим, оценка полярности растворителя проводилась по спектрам испускания молекул.

Оценка центров специфической сольватации

Оценка центров взаимодействия продана и лаурдана с протонодонорным растворителем проводилась методом МЭСП [6].

Для обеих молекул в основном состоянии минимумы МЭСП (табл. 3) наблюдаются как вблизи атомов кислорода карбонильной группы, так и вблизи атома азота диметиламиногруппы. Для продана в S_0 -состоянии взаимодействие возможно и по атому углерода ароматического кольца. В нижнем возбужденном $\pi\pi^*$ -состоянии взаимодействие с растворителем как для продана, так и для лаурдана осуществляется по атому кислорода карбонильной группы. Небольшой минимум для молекулы лаурдана в этом состоянии наблюдается по атомам углерода углеводородной цепочки. Заметим, что минимумы вблизи атома кислорода локализованы в плоскости молекулы, а вблизи атомов азота и углерода углеводородной цепочки и ароматического кольца минимумы наблюдаются на расстоянии z (1,2–1,4 Å) от плоскости молекулы.

Результаты МЭСП (кДж/моль) для молекул продана и лаурдана

S_i	Атом азота		Атом кислорода		Углеводородная цепочка		Ароматический скелет	
	Продан	Лаурдан	Продан	Лаурдан	Продан	Лаурдан	Продан	Лаурдан
S_0	-95,0 $z = 1,2 \text{ \AA}$	-130,2 $z = 1,2 \text{ \AA}$	-412,0 -411,9 $z = -0,1 \text{ \AA}$	-410,9 -330,0 $z = 0 \text{ \AA}$	-	-	-64,7 $z = 1,4 \text{ \AA}$	-
$S_{2,2}$ ($\pi\pi^*$) ¹	-	-	-543,6 -459,0 $z = 0 \text{ \AA}$	-531,5 -455,1 $z = 0 \text{ \AA}$	-	-18,00 $z = 1,2 \text{ \AA}$	-	-

Примечание. ¹Результаты МЭСП приведены для состояния S_2 ($\pi\pi^*$), так как состояние S_1 $\pi\pi^*$ -типа. При переходе к геометрии возбужденного состояния наблюдается инверсия и нижнее состояние становится $\pi\pi^*$ -типа.

Таким образом, в возбужденном состоянии основным центром специфического взаимодействия, который отвечает за значительный сдвиг в спектрах флуоресценции молекул-зондов, является атом кислорода карбонильной группы.

Оценка полярности растворителя

На основании собственных экспериментальных исследований и известных литературных данных [17, 18] для молекул продана и лаурдана были построены зависимости максимумов полос флуоресценции в различных растворителях от величины нормализованного параметра полярности растворителя E_T^N , предложенного в [2, 3] (рис. 4 и 5). В обоих случаях наблюдается линейная зависимость. Таким образом, параметр полярности E_T^N включает в себя влияние и универсальных, и специфических взаимодействий с растворителем для молекул лаурдана и продана. По этим зависимостям был определен параметр полярности E_T^N для тритона X-100. Его величина составила 0,38. В известной нам литературе параметр полярности этого растворителя не приводится. Максимумы полос флуоресценции продана и лаурдана в тритоне X-100 составили 456 и 460 нм соответственно.

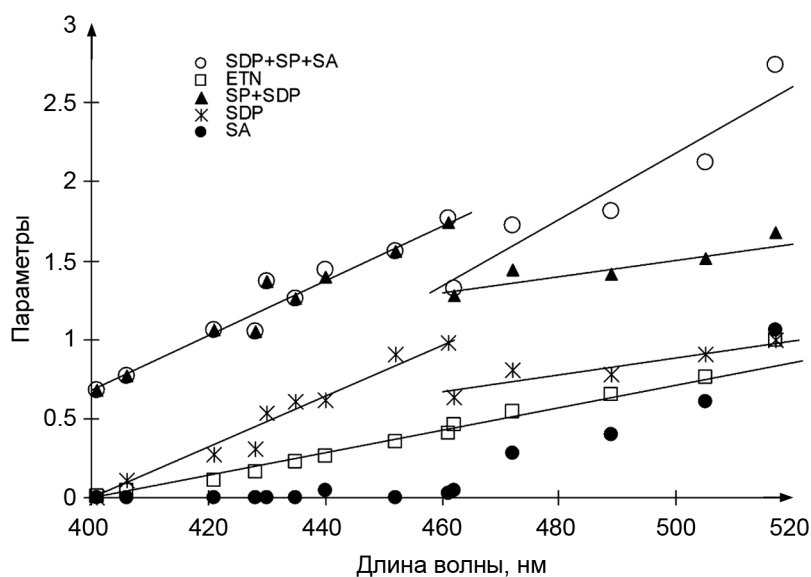


Рис. 4. Зависимость максимумов полос флуоресценции продана для ряда растворителей от параметров полярности E_T^N , SDP, (SDP+SP), SA, (SDP+SP+SA)

Перейдем к рассмотрению зависимостей $\lambda_{\text{фл}}$ от параметров полярности, рекомендованных в [4].

Зависимость максимумов полос флуоресценции продана от нормализованного параметра SDP, представленного в [4], показала, что полученная кривая делится на два участка (см. рис. 4). Область флуоресценции от 400 до 460 нм принадлежит полярным и аполярным растворителям (гексану, триэтиламину, бензолу, диоксану, хлорбензолу, этилацетату, хлороформу, ацетону, диметилформамиду). Область от 460 до 520 нм соответствует протонным растворителям (ацетонитрилу, метанолу, этанолу, изопропанолу, воде). Используя данную шкалу, параметр SDP для тритона составил 0,85.

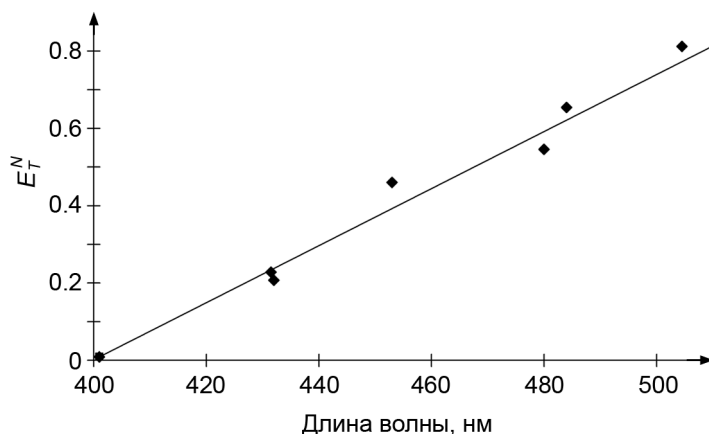


Рис. 5. Зависимость максимумов полос флуоресценции лаурдана для ряда растворителей от параметра полярности E_T^N

Сумма параметров SP и SDP должна описывать вклад общих эффектов растворителя в сдвиг максимума полосы флуоресценции зонда. Для молекулы продана эта зависимость (рис. 4) аналогична зависимости SDP от $\lambda_{\text{фл}}$, т.е. делится на два участка, которые соответствуют протонным и апротонным растворителям.

Зависимость максимума полосы флуоресценции продана от параметра полярности SA, также делится на два участка (см. рис. 4): в области от 400–460 нм лежат растворители, не обладающие кислотными свойствами (параметр SA близок к 0), в области от 460–530 нм зависимость линейная, она описывает протонодонорные растворители.

Определенной зависимости $\lambda_{\text{фл}}$ от параметра SB для молекулы продана не наблюдается. Это объясняется тем, что в молекуле продана, как и в молекуле лаурдана, отсутствуют центры, реагирующие на параметр «основность растворителя» – SB.

Зависимость положения максимума полосы флуоресценции зонда от суммы всех используемых в [4] растворителей должна отражать вклад общих эффектов растворителя и специфических взаимодействий в смещение полосы. Зависимость $\lambda_{\text{фл}}$ от суммы параметров SDP, SP и SA можно разделить на два участка (см. рис. 4). Сопоставив её с зависимостью $\lambda_{\text{фл}}$ продана от (SP+SDP), отметим: в области от 400–460 нм существенных изменений не происходит, так как в этом случае значения SA малы, в области от 460–530 нм увеличивается угол наклона кривой, но зависимость остаётся линейной. Добавление параметра SB в сумму (SA+SDP+SP) приводит к зависимости, которую нельзя назвать линейной или разделить на линейные участки.

Для молекулы лаурдана зависимости сдвига максимумов полос флуоресценции от параметров из [4] аналогичны данным, представленным для продана.

Таким образом, флуоресцентные зонды (продан и лаурдан) могут применяться для оценки полярности растворителя при использовании в качестве параметров полярности параметра E_T^N либо суммы параметров SA, SDP и SP из [4].

Заключение

Для того чтобы исследовать свойства растворителей, необходимо иметь «стандартную» молекулу, т.е. молекулу с определенными физическими и спектроскопическими характеристиками. Этим свойствам удовлетворяет ароматическая молекула, содержащая как донорные, так и акцеп-

торные группы, способная к межмолекулярным взаимодействиям и имеющая значительное изменение дипольного момента при переходе из основного в возбужденное состояние. В данной работе в качестве таких молекул предложены зонды продан и лаурдан. Оба зонда являются акцепторами протона. Количественная характеристика протоакцепторной способности этих молекул дана с помощью метода МЭСП. И продан, и лаурдан имеют значительные (5,4–5,7 D) изменения дипольного момента при переходе из S_0 в S_{1l}^* . Дана количественная оценка вклада универсальных взаимодействий (4–30 %) в сдвиг полосы флуоресценции исследуемых зондов.

Таким образом, в работе предложен метод оценки полярности ряда растворителей с использованием флуоресцентных зондов продана и лаурдана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
2. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. – М.: Мир, 1991. – 760 с.
3. Reichardt C. Solvents and solvent effects in organic chemistry. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2003. – 629 p.
4. Catalan J. // J. Phys. Chem. B. – 2009. – V. 113. – No. 17. – P. 5951–5960.
5. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. – М.: Солон-Пресс, 2005. – 536 с.
6. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. – Новосибирск: Наука, 1997. – 232 с.
7. Catalan J., Perez P., Laynez J., et al. // J. Fluorescence. – 1991. – No. 1. – P. 215–225.
8. Bunker C.E., Bowen T.L., and Sun Y. -P. // Photochem. Photobiol. – 1993. – V. 58. – P. 499–508.
9. Balter A., Nowak W., Pawelkiewicz W., et al. // Chem. Phys. Lett. – 1988. – V. 143. – P. 565–573.
10. Baumann W., Nagy Z., Maiti A.K., et al. // Elsevier Science Publishers: Amsterdam. – 1992. – P. 211–229.
11. Брозис М., Козыра К.А., Томин В.И. // Журн. прикл. спектр. – 2002. – Т. 69. – № 3. – С. 412–414.
12. Brozis M., Tomín V.I., and Heldt J. // Chem. Phys. – 2003. – V. 58a. – P. 109–117.
13. Брозис М., Томин В.И., Хелд Ю. // Журн. прикл. спектр. – 2002. – Т. 69. – № 5. – С. 589–591.
14. Artukhov V.Ya., Zharkova O.M., and Morozova Ju.P. // Spectrochim. Acta A. – 2007. – V. 68. – P. 36–42.
15. Морозова Ю.П., Жаркова О.М., Балакина Т.Ю. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 5. – С. 79–84.
16. Морозова Ю.П., Жаркова О.М., Балакина Т.Ю. и др. // Журн. прикл. спектр. – 2009. – Т. 76. – № 3. – С. 334–341.
17. Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy. – New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 2nd ed., 1999. – 698 p.
18. Лаквич Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. – М.: Мир, 1986. – 496 с.

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

Поступила в редакцию 15.12.11.