

УДК 535.37

О.М. ЖАРКОВА, Ш.И. РАХИМОВ**, Ю.П. МОРОЗОВА****КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ЗОНДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИНА (ПРОДАН, ПРОМЕН)¹**

Проведено исследование молекулы продана и промена *ab initio* методами. Установлены геометрические структуры промена и продана в основном и возбужденном состоянии. Показано, что как спектр поглощения, так и спектр флуоресценции промена и продана сформирован несколькими конформациями молекул. Разделены вклады универсальных и специфических межмолекулярных взаимодействий в спектре флуоресценции продана при переходе от циклогексана к воде.

Ключевые слова: продан, промен, конформационные превращения, метод МД, метод TDDFT, модель IEFPCM.

Введение

Флуоресцирующие органические молекулы широко используются в биохимических исследованиях в качестве зондов для изучения физико-химических свойств растворителей, поверхностей различной физической природы, больших биологических молекул, мембран, клеток и т.д. [1]. К таким объектам относятся флуоресцентные зонды с одновременным присутствием донорных и акцепторных групп. Одним из таких зондов, на который в последние годы направлено внимание исследователей [2–13], является молекула продана (6-пропионил-2-диметиламино нафталин). Молекула продана впервые была синтезирована Вебером и Фаррисом [14]. Эта молекула обладает структурной жесткостью [7, 9, 12, 13]. Эмиссионное состояние молекулы продана неоднократно изучалось различными авторами [4–9, 15]. Однако до сих пор дискуссионным остается вопрос о существовании конформаций зонда, связанных с поворотом пропионильной группы продана на углы $\pm 90^\circ$ (O-ПСТ), и конформаций, связанных с поворотом диметиламиногруппы продана на углы $\pm 90^\circ$ (N-ПСТ) во флуоресцентном состоянии. В работах [12, 13] нами была проведена попытка оценить влияние структурной жесткости продана на спектры поглощения и флуоресценции молекулы. Однако эти результаты расчета зонда были выполнены в рамках полуэмпирических методов исследования.

Для ответа на вопрос о существовании конформаций продана, связанных с вращением диметиламиногруппы, в этой работе было проведено квантово-химическое исследование молекулы промена (6-пропионил-2-метилокси нафталин). Метоксигруппа обладает более слабыми электронодонорными свойствами, чем группа N-(CH₃)₂, поэтому промен будет менее чувствителен к растворителю, чем продан. Результаты квантово-химического исследования промена в литературе отсутствуют. В работе [15] приведены экспериментальные данные (максимумы полос) по спектрам поглощения промена, полученные для ряда растворителей. Спектры флуоресценции промена в литературе не обсуждаются.

Целью данной научной работы является квантово-химическое исследование спектральных свойств флуоресцентных зондов на основе производных нафталина – продана и промена. Для достижения поставленной цели будут решены следующие задачи: 1) установлена геометрическая структура продана и промена в основном и возбужденном состоянии; 2) исследовано динамическое поведение молекул продана и промена; 3) исследовано проявление внеплоскостных конформаций продана и промена в спектрах флуоресценции молекул; 4) разделены вклады универсальных и специфических межмолекулярных взаимодействий в спектре флуоресценции продана в полярном растворителе (вода).

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-90911-мол_снг_нр).

Методы исследования

Электронные спектры поглощения регистрировались с помощью двухлучевого спектрофотометра Cary 5000, а спектры флуоресценции – на установке для снятия спектров люминесценции СДЛ-2. Все наблюдения производились при комнатной температуре. В качестве растворителя использовался циклогексан.

Оптимизация геометрии молекул проводилась в 3 этапа. На первом этапе геометрия молекул оптимизировалась методом AM1 (Austin model) (пакет программ Chem Office 10.0). На втором и третьем этапах структура молекул рассчитывалась в рамках метода TDDFT (time-dependent density functional theory) [16] (пакет программ GAMESS US) [17]. Используемые алгоритмы: квадратичная аппроксимация QA (второй этап) и прямой метод Ньютона – Рафсона NR (третий этап) (пакет программ GAMESS US) [17]. Геометрия возбуждённого состояния молекул также рассчитывалась на основе TDDFT-метода с алгоритмами QA и NR.

Имитация молекулярных движений молекул исследовалась методом молекулярной динамики (МД) (пакет программ ChemOffice Ultra v.10.0). Длина молекулярно-динамической траектории – 70000 шагов.

Учет растворителя производился в рамках модели поляризованного континуума IEFPCM (polarizable continuum model in its integral equation formalism version [18]) (пакет программ GAMESS US) [17].

Все *ab initio* расчеты в газовой фазе и в циклогексане выполнялись на базе вычислительного кластера СКИФ Cyberia Томского госуниверситета [19], в рамках метода TDDFT с гибридным функционалом B3LYP и базисом атомных орбиталей TZV [20].

Обсуждение результатов

На начальном этапе исследования были определены геометрические структуры молекул продана и промена в основном состоянии. Геометрия молекул продана и промена в основном состоянии, соответствующая глобальному минимуму энергии, – плоская (рис. 1). Рассчитанная геометрия молекул была подтверждена частотным анализом (все вычисленные колебательные частоты – действительные). Полученная плоская геометрическая структура продана (рис. 1, а) удовлетворительно согласуется с рентгеноструктурными данными из [20]. Для промена такие данные в литературе отсутствуют.

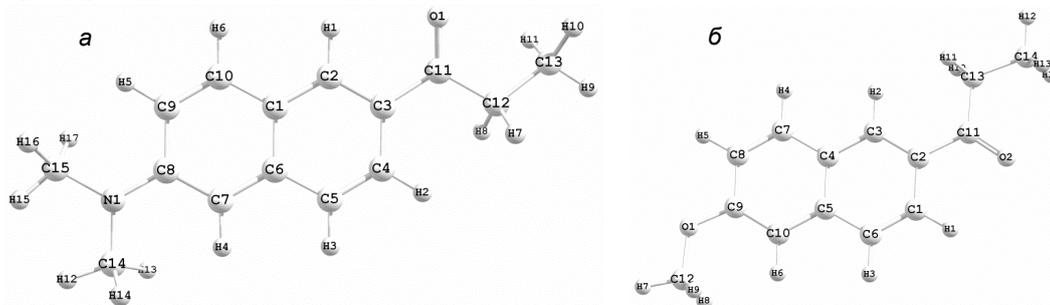


Рис. 1. Структура молекул продана (а) и промена (б), соответствующая глобальному минимуму энергии. На рисунке приведена используемая авторами нумерация молекул

Исследование динамического поведения молекулы продана в S_0 -состоянии показало, что максимальное отклонение метильных групп в диметиламиногруппе зонда от плоскости молекулы – $\pm 48^\circ$. Также наблюдаются повороты связи $C_{12}C_{13}$ на углы $\pm 180^\circ$. Максимальные углы поворота пропионильной группы зонда относительно плоскости молекулы – $\pm 89^\circ$. Результаты расчета методом МД молекулы промена в основном состоянии также показали повороты связи $C_{13}C_{14}$ на углы $\pm 180^\circ$. При этом наблюдаются вращения связи O_1C_{12} на углы $\pm 180^\circ$. Максимальные углы поворота пропионильной группы промена – $\pm 90^\circ$. Кроме того, для обеих молекул метод МД показал деформацию ароматического скелета.

В ходе исследования для продана и промена были получены устойчивые геометрические структуры молекул, соответствующие локальным минимумам энергии (рис. 2). Обе структуры неплоские. По величине полной энергии системы плоская и неплоская структуры продана различа-

ются на 548 см^{-1} . Для промена это значение составило 500 см^{-1} . Устойчивая неплоская структура продана имеет отклонения метильных групп в диметиламиногруппе от плоскости молекулы на углы -1° и -38° и связи $\text{C}_{12}\text{C}_{13}$ на угол 83° . В неплоской геометрической структуре промена связь $\text{C}_{13}\text{C}_{14}$ отклоняется от плоскости молекулы на угол 92° . Частотный спектр, рассчитанный для этих структур продана и промена, не имеет мнимых частот.

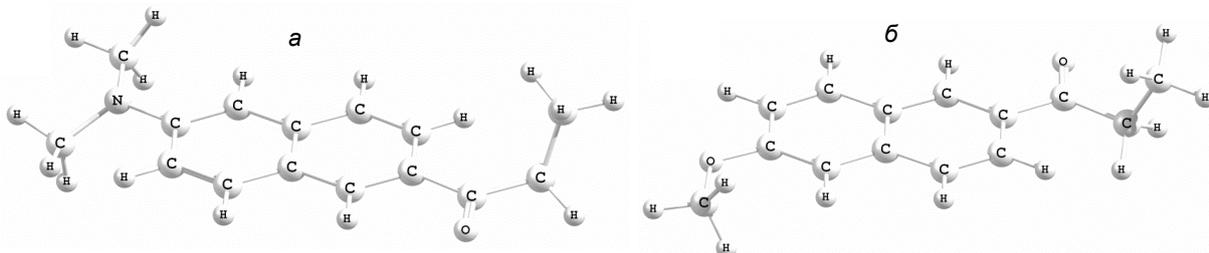


Рис. 2. Структуры молекул продана (а) и промена (б), соответствующие локальным минимумам энергии

Устойчивых геометрических структур продана и промена, связанных только с вращением метильных групп в диметиламиногруппе (или OCH_3 группы) или пропионильной группы, в основном состоянии не обнаружено. На основании этих данных, наряду с плоскими геометрическими структурами молекул, следует говорить о наличии в основном состоянии продана только конформации, связанной с поворотами связи $\text{C}_{12}\text{C}_{13}$ и N_1C_{14} (N_1C_{15})-связей в диметиламиногруппе, а в S_0 -состоянии промена только конформации, связанной с поворотами связи $\text{C}_{13}\text{C}_{14}$.

Приведем экспериментальные данные по поглощению продана и промена в неполярном растворителе (циклогексан). Экспериментальный спектр поглощения продана в циклогексане в области $25000\text{--}35000 \text{ см}^{-1}$ имеет сложную полосу, сформированную несколькими электронными переходами (рис. 3). Полуширина полосы поглощения молекулы составляет 4480 см^{-1} . Максимум поглощения промена в циклогексане 33140 см^{-1} [15]. На основании данных работы [15] длинноволновая полоса поглощения промена в циклогексане лежит в области $30000\text{--}35500 \text{ см}^{-1}$.

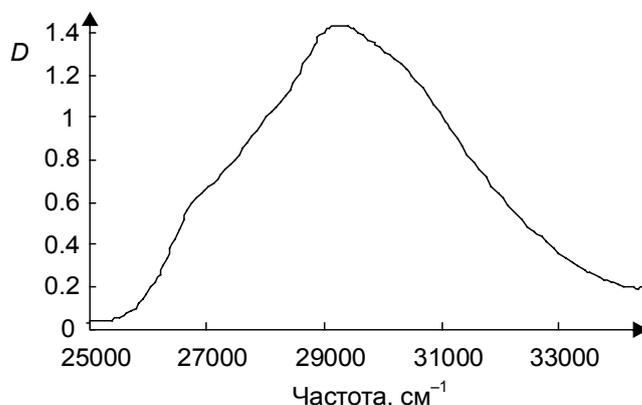


Рис. 3. Экспериментальный спектр поглощения молекулы продана в циклогексане

Сопоставим имеющиеся экспериментальные данные для исследуемых объектов с результатами квантово-химического расчета молекул. Положения энергетических уровней и силы осциллятора, вычисленные в рамках метода TDDFT/B3LYP для геометрических структур продана и промена, соответствующих глобальным и локальным минимумам энергии, приведены в табл. 1. Представленные результаты получены для расчета молекул с учетом и без учета растворителя. Учет растворителя (циклогексан) смещает разрешенные переходы в красную сторону (на величину $500\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$), а запрещенные – в синюю (на величину $100\text{--}500 \text{ см}^{-1}$). Согласно полученным данным, в длинноволновую полосу поглощения продана (рис. 3, табл. 1) и промена попадают по три перехода, причем S_1 -состояние продана – разрешенное ($\pi\pi^*$), а промена – запрещенное ($n\pi^*$). Это наблюдается как для плоских, так и для неплоских геометрических структур молекул. Таким образом, присутствие диметиламиногруппы приводит к возникновению в спектрах поглощения нижнего состояния $\pi\pi^*$ -типа, а также к росту (примерно в 2 раза) силы осциллятора нижнего $\pi\pi^*$ -состояния и смещения его в красную сторону на 4300 и 3110 см^{-1} , для плоских и неплоских геометрических

структур молекул соответственно. Вращение метильных групп и углеводородной цепочки продана приводит к смещению в красную сторону состояния $\pi\pi^*$ -типа на 1170 см^{-1} . Смещение состояний $\pi\pi^*$ -типа в синюю сторону при этом мало: 430 и 90 см^{-1} для более и менее разрешенных $\pi\pi^*$ -состояний соответственно (табл. 1). Вращение связи $C_{13}C_{14}$ углеводородной цепочки промена приводит к смещению в красную сторону состояния $\pi\pi^*$ -типа на 1050 см^{-1} , а $\pi\pi^*$ -состояния на 770 и 310 см^{-1} для S_2 - и S_3 -состояния соответственно (табл. 1).

Таблица 1

Результаты расчета энергетических уровней (E , см^{-1}) и сил осциллятора (f) молекул продана и промена (структуры соответствующие глобальному и локальному минимуму энергии) методом TDDFT/B3LYP в газовой фазе и с учетом растворителя (циклогексан)

S	Продан (глобальный)				Промен (глобальный)			
	Газовая фаза		Циклогексан		Газовая фаза		Циклогексан	
	E	f	E	f	E	f	E	f
S_1	27930 ($\pi\pi^*$)	0,286	26820 ($\pi\pi^*$)	0,430	30320 ($\pi\pi^*$)	0,000	30820 ($\pi\pi^*$)	0,000
S_2	30470 ($\pi\pi^*$)	0,068	29930 ($\pi\pi^*$)	0,091	31760 ($\pi\pi^*$)	0,120	31120 ($\pi\pi^*$)	0,232
S_3	30510 ($\pi\pi^*$)	0,011	31080 ($\pi\pi^*$)	0,000	32760 ($\pi\pi^*$)	0,071	32520 ($\pi\pi^*$)	0,068
Продан (локальный)				Промен (локальный)				
S_1	28360 ($\pi\pi^*$)	0,307	27240 ($\pi\pi^*$)	0,458	29220 ($\pi\pi^*$)	0,000	29770 ($\pi\pi^*$)	0,006
S_2	29340 ($\pi\pi^*$)	0,001	29950 ($\pi\pi^*$)	0,001	31170 ($\pi\pi^*$)	0,168	30350 ($\pi\pi^*$)	0,251
S_3	30560 ($\pi\pi^*$)	0,036	30170 ($\pi\pi^*$)	0,032	32410 ($\pi\pi^*$)	0,023	32210 ($\pi\pi^*$)	0,034

Интерпретация спектра поглощения продана ранее проводилась в [22] неэмпирическими (DFT) и полуэмпирическими (AM1 и ZNDO) методами, а в [11–13] – полуэмпирическими (INDO). Согласно [22], в длинноволновой области спектра продана также наблюдаются два $\pi\pi^*$ -и один $\pi\pi^*$ -переход. По положению состояние $S_1(\pi\pi^*)$ близко к первому длинноволновому излому в экспериментальном спектре, а $S_2(\pi\pi^*)$ отличается от максимума полосы более чем на 1000 см^{-1} . По силе осциллятора эти переходы отличаются в 1,7 раза (0,267 и 0,151) [22]. Отметим, что в [22] оптимизация продана проводилась в рамках метода AM1, а DFT-расчеты выполнены без учета растворителя. Результаты расчета методами ZNDO [22] и INDO [11–13] показывают два $\pi\pi^*$ - и один $\pi\pi^*$ -переход, причем нижнее состояние $\pi\pi^*$ -типа. В [7] приведены результаты расчета энергетических уровней молекулы продана, полученные методом TDDFT для оптимизированной на более высоком уровне геометрии молекулы. Согласно им, полоса поглощения продана в циклогексане в области $25000\text{--}34000\text{ см}^{-1}$ сформирована тремя электронными переходами (27020 см^{-1} ($f = 0,447$), 29840 см^{-1} ($f = 0,061$) (30490 см^{-1} ($f = 0,000$)). Эти данные близки к нашим результатам, представленным в табл. 1 для плоской конфигурации продана. Конфигурация продана, связанная с вращением пропионильной группы продана и углеводородной цепочки зонда, в этой работе не рассматривалась. Расчет N-ТГСТ-конформации продана в этой работе выполнен только для геометрии возбужденного состояния зонда и дает далекие от эксперимента результаты. Интерпретация спектра поглощения промена ранее не проводилась.

Таким образом, в спектр поглощения продана вносят вклад устойчивые конформации молекулы, соответствующие плоской структуре зонда и структуре с отклонением связи $C_{12}C_{13}$ на угол 83° и связи N_1C_{14} на угол -38° . Вклад в поглощение промена вносят устойчивые конформации молекулы, соответствующие его плоской структуре и структуре с отклонением связи $C_{13}C_{14}$ на угол 92° .

Проанализируем распределение эффективных зарядов в исследуемых молекулах в основном состоянии (см. табл. 2). Для плоской структуры продана значительный отрицательный эффективный заряд локализован на атомах азота и кислорода, причем на атоме азота его величина немного выше. Для неплоской структуры продана отрицательный эффективный заряд атома кислорода немного превышает соответствующее значение на атоме азота. У молекулы промена как для плоской, так и для неплоской структуры отрицательный эффективный заряд на атоме кислорода пропионильной группы немного выше, чем заряд кислорода OSN_3 -группы. При этом для обеих молекул наблюдаются значительные по величине отрицательные эффективные заряды, локализован-

ные на атомах углерода ароматического скелета, что позволяет говорить о сильной деформации ароматических колец.

Таблица 2

Распределение эффективных зарядов (по Малликену) в молекулах продана и промена в основном состоянии

№ атома	Продан (плоская структура)	Продан (неплоская структура)	Промен (плоская структура)	Промен (неплоская структура)
C ₁	0,143	0,159	-0,193	-0,201
C ₂	-0,213	-0,207	0,053	0,049
C ₃	0,032	0,049	-0,213	-0,201
C ₄	-0,185	-0,203	0,196	0,161
C ₅	-0,248	-0,247	0,217	0,229
C ₆	0,261	0,239	-0,243	-0,242
C ₇	-0,377	-0,325	-0,247	-0,213
C ₈	0,370	0,350	-0,197	-0,192
C ₉	-0,285	-0,267	0,191	0,194
C ₁₀	-0,239	-0,264	-0,340	-0,339
C ₁₁	0,145	0,136	0,141	0,141
N ₁	-0,295	-0,250	–	–
O ₁	-0,273	-0,268	-0,218	-0,217
O ₂	–	–	-0,263	-0,264

Дипольный момент μ основного состояния продана, рассчитанный в рамках TDDFT/B3LYP-метода, для плоской и неплюской структур молекулы – 5,9 и 5,3 D соответственно (табл. 3). В работах [13, 14, 22–29] значение μ продана в S_0 -состоянии варьируется в интервале от 4,0 до 7,0 D. Учет растворителя увеличивает величину дипольного момента зонда на 15–20 % (табл. 3). При переходе в нижнее возбужденное $\pi\pi^*$ -состояние дипольный момент продана увеличивается примерно в 2 раза. Дипольный момент возбужденного $\pi\pi^*$ -состояния продана по разным оценкам варьируется в интервале от 9,2 до 16,0 D [13, 14, 22–29]. Значение дипольного момента молекулы промена в основном состоянии по сравнению с молекулой продана уменьшается в 1,5 раза (табл. 3). При переходе в нижнее возбужденное $\pi\pi^*$ -состояние дипольный момент промена увеличивается в 2–2,5 раза.

Таблица 3

Дипольные моменты (μ , D) основного и возбужденных состояний, рассчитанные для плоских и неплюских структур молекул продана и промена методом TDDFT/B3LYP в газовой фазе и с учетом растворителя (циклогексан)

Продан				
Состояние	Газовая фаза		Циклогексан	
	Плоская структура	Неплоская структура	Плоская структура	Неплоская структура
S_0	5,93	5,3	6,85	6,14
$S_{\pi\pi^*}$	2,07	2,14	2,32	2,37
$S_{\pi\pi^*}$ (нижнее)	12,66	12,68	14,7	14,79
Промен				
Состояние	Газовая фаза		Циклогексан	
	Плоская структура	Неплоская структура	Плоская структура	Неплоская структура
S_0	3,67	4,61	4,19	4,61
$S_{\pi\pi^*}$	0,98	3,38	1,025	3,89
$S_{\pi\pi^*}$ (нижнее)	9,42	9,8	11,32	11,75

Следующим этапом работы было установление геометрической структуры возбужденного состояния продана и промена. Для молекул продана и промена в возбужденном состоянии обна-

ружены по две устойчивые геометрические конфигурации. Оптимизация продана и промена в нижнее $S_{\pi\pi^*}$ -состояние проводилась для геометрических структур основного состояния молекул, соответствующих устойчивым конфигурациям. Конфигурации, соответствующие глобальным минимумам энергии молекул, – плоские. Конфигурация продана, соответствующая локальному минимуму энергии, имеет отклонение от плоскости молекулы связи $C_{12}C_{13}$ на угол 108° и связи N_1C_{14} на угол 7° . Для структуры промена, соответствующей локальному минимуму энергии, наблюдается отклонение связи $C_{13}C_{14}$ на угол 99° от плоскости молекулы.

Исследование динамического поведения продана в рамках метода МД показало, что в возбужденном состоянии зонда возможны повороты метильных групп диметиламиногруппы на углы не более $\pm 42^\circ$, а пропионильной группы – на углы не более $\pm 68^\circ$. Вращение связи $C_{12}C_{13}$ на углы $\pm 180^\circ$ также имеет место. Динамическое поведение молекулы промена в основном и в возбужденном состояниях практически не меняется. Устойчивых геометрических структур продана и промена, связанных только с вращением метильных групп в диметиламиногруппе (или OSN_3 группе), или пропионильной группы в возбужденном состоянии, не обнаружено. Таким образом, во флуоресцентном состоянии молекула продана не может существовать ни в O-ТІСТ-, ни в N-ТІСТ-конформациях.

Экспериментальный спектр флуоресценции продана в циклогексане приведен на рис. 4. Максимум флуоресценции зонда в неполярном растворителе соответствует 25000 см^{-1} . Результаты метода второй производной показали, что в спектре флуоресценции продана наблюдается два электронных перехода. Расстояние между этими переходами составляет 1000 см^{-1} . В [4] с помощью временных методов показано, что спектр флуоресценции продана в гексане сформирован двумя электронными переходами, расстояние между которыми составляет 900 см^{-1} . Экспериментальные данные по спектрам флуоресценции молекулы промена в литературе отсутствуют.

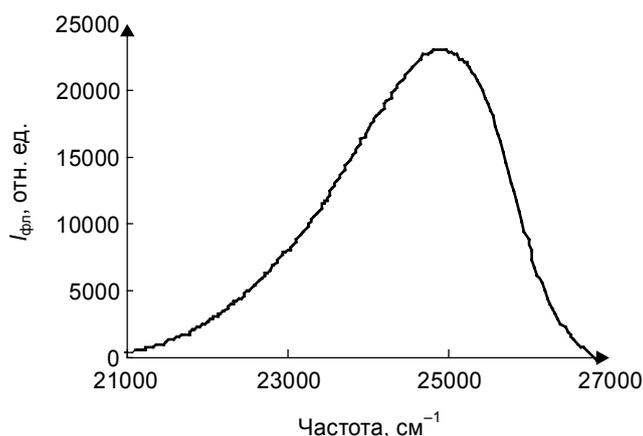


Рис. 4. Экспериментальный спектр флуоресценции молекул продана в циклогексане

В табл. 4 приведены результаты расчета энергетических уровней и сил осциллятора продана и промена, соответствующих устойчивым геометрическим структурам молекул в возбужденном состоянии. Данные получены в рамках TDDFT/B3LYP-метода в газовой фазе и с учетом растворителя (циклогексан). Согласно им, нижнее состояние продана – $\pi\pi^*$ -типа, как для плоской, так и для неплоской структуры зонда (см. табл. 4). При сопоставлении экспериментальных (рис. 4) и теоретических (см. табл. 4) результатов видно, что спектр флуоресценции продана в циклогексане сформирован $S_1 \rightarrow S_0$ -переходами, которые соответствуют устойчивым конформациям молекулы с глобальным и локальным минимумом энергии. Расстояние между этими переходами 500 см^{-1} .

Полученные данные для плоской структуры продана в возбужденном состоянии можно сопоставить с данными работы [7], в которой также был проведен расчет методом TDDFT для оптимизированной на более высоком уровне геометрии продана. Согласно им, положение S_1 -состояния продана соответствует 25730 см^{-1} (газовая фаза) и 24920 см^{-1} (циклогексан).

Для молекулы промена результаты расчета в газовой фазе как для плоской, так и для неплоской конформации молекулы в возбужденном состоянии дают два близлежащих состояния $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ -типа, причем $\pi\pi^*$ -состояние – нижнее (см. табл. 4). Учет растворителя приводит к инверсии

этих состояний. Расстояние между переходами, соответствующими устойчивым конформациям промена с глобальным и локальным минимумами энергии в циклогексане, – 820 см⁻¹ (табл. 4). Таким образом, полагаем, что спектр флуоресценции промена в циклогексане сформирован S₁→S₀-переходами, принадлежащими плоской и неплюской конформациям молекулы. На основании экспериментальных данных по спектрам поглощения промена в циклогексане ($\lambda_{\text{max}} = 33140 \text{ см}^{-1}$) [15] и результатов теоретического расчета молекулы (табл. 4) величина стоковского сдвига ~ 5500 см⁻¹.

Таблица 4

Результаты расчета энергетических уровней (E , см⁻¹) и сил осциллятора (f) молекул продана (структуры соответствующие глобальному и локальному минимумам энергии в возбужденном состоянии) методом TDDFT/B3LYP в газовой фазе и с учетом растворителя (циклогексан)

S	Продан (плоская структура)				Продан (неплюская структура)			
	Газовая фаза		Циклогексан		Газовая фаза		Циклогексан	
	E	f	E	f	E	f	E	F
S ₁	25720 (ππ*)	0,226	24690 (ππ*)	0,335	25290 (ππ*)	0,236	24190 (ππ*)	0,346
S ₂	29280 (nπ*)	0,000	28960 (ππ*)	0,081	28130 (nπ*)	0,000	28840 (nπ*)	0,001
S ₃	29490 (ππ*)	0,058	29900 (nπ*)	0,000	29490 (ππ*)	0,036	28980 (ππ*)	0,051
S	Промен (плоская структура)				Промен (неплюская структура)			
	Газовая фаза		Циклогексан		Газовая фаза		Циклогексан	
	E	f	E	f	E	f	E	F
S ₁	28600 (nπ*)	0,000	27880 (ππ*)	0,204	27440 (nπ*)	0,000	27060 (ππ*)	0,217
S ₂	28600 (ππ*)	0,127	29180 (nπ*)	0,000	27920 (ππ*)	0,15	28080 (nπ*)	0,000
S ₃	31260 (ππ*)	0,031	31070 (ππ*)	0,041	31030 (ππ*)	0,006	30850 (ππ*)	0,012

Проанализируем распределение эффективных зарядов в возбужденном ππ*-состоянии молекул продана и промена (табл. 5). Для плоской структуры продана в S_{ππ*}-состоянии, по сравнению с основным, наблюдается перенос заряда с атома азота диметиламиногруппы на атом кислорода пропионильной группы молекулы и атомы углерода ароматических колец зонда. Для неплюской структуры продана в возбужденном состоянии эффективный заряд перераспределяется с атомов углерода ароматического скелета на атом кислорода молекулы. Изменение эффективного заряда на атоме азота N(CH₃)₂-группы продана при переходе из S₀- в S_{ππ*}-состояние при этом мало. Рас-

Таблица 5

Распределение эффективных зарядов (по Малликену) в молекулах продана и промена в возбужденном ππ*-состоянии

№ атома	Продан (плоская структура)	Продан (неплюская структура)	Промен (плоская структура)	Промен (неплюская структура)
C ₁	0,160	0,159	-0,188	-0,163
C ₂	-0,306	-0,287	0,052	0,077
C ₃	0,051	0,084	-0,220	-0,270
C ₄	-0,161	-0,179	0,195	0,164
C ₅	-0,269	-0,277	0,216	0,212
C ₆	0,245	0,241	-0,239	-0,240
C ₇	-0,311	-0,306	-0,229	-0,200
C ₈	0,369	0,365	-0,203	-0,193
C ₉	-0,323	-0,316	0,200	0,200
C ₁₀	-0,259	-0,252	-0,350	-0,294
C ₁₁	0,118	0,107	0,141	0,096
N ₁	-0,246	-0,245	-	-
O ₁	-0,302	-0,307	-0,218	-0,195
O ₂	-	-	-0,278	-0,321

пределение эффективных зарядов на атомах кислорода пропионильной и OCH₃-групп в молекуле промена (плоская структура) в ππ*-состоянии изменяется мало по сравнению с основным. Для неплюской структуры промена при переходе из S₀- в S_{ππ*}-состояние наблюдается перераспределение заряда с атома кислорода OCH₃-группы на атом кислорода пропионильной группы и атомы угле-

рода ароматического скелета молекулы. При этом, как и в основном состоянии, для обеих молекул наблюдаются значительные по величине отрицательные эффективные заряды, локализованные на атомах углерода ароматического скелета, что позволяет говорить о сильной деформации ароматических колец.

На последнем этапе работы была проведена попытка разделить вклады универсальных и специфических межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в смещение полосы флуоресценции продана при смене полярности продана. В качестве неполярного растворителя мы использовали циклогексан, а в качестве полярного растворителя – воду. Экспериментальное значение величины смещения максимума полосы флуоресценции продана при переходе от циклогексана в воде составило 6110 см^{-1} [23]. Результаты проведенного расчета показали, что в рамках модели IEFPCM вклад универсальных ММВ в сдвиг полосы флуоресценции при переходе от циклогексана к воде – 740 см^{-1} ; $E(S_1) = 24690 \text{ см}^{-1}$ (продан в циклогексане (см. табл. 5)), $E(S_1) = 23950 \text{ см}^{-1}$ (продан в воде). В модели IEFPCM растворитель описывается только поляризационным континуумом с диэлектрической постоянной ϵ [18] и не учитывается влияние ряда параметров растворителя (кислотность, основность, полярность и др.) кислотных свойств растворителя. Для воды необходим учет параметра кислотности.

Заключение

В ходе работы было проведено квантово-химическое исследование спектральных свойств молекул продана и промена. Изучены проявления конформаций продана и промена в спектрах поглощения и флуоресценции молекул. Полученные результаты показали:

1. Спектр поглощения продана в длинноволновой области сформирован устойчивыми конформациями молекулы, соответствующими плоской структуре зонда и структуре с отклонением связи $C_{12}C_{13}$ на угол 83° и связи N_1C_{14} на угол -38° .

2. Спектр флуоресценции продана сформирован устойчивыми конформациями молекулы, соответствующими плоской структуре зонда и структуре с отклонением связи $C_{12}C_{13}$ на угол 108° и связи N_1C_{14} на угол -7° .

3. Спектр поглощения промена сформирован устойчивыми конформациями молекулы, соответствующими его плоской структуре и структуре с отклонением связи $C_{12}C_{13}$ на угол 92° .

4. Спектр флуоресценции промена сформирован устойчивыми конформациями молекулы, соответствующими его плоской структуре и структуре с отклонением связи $C_{12}C_{13}$ на угол 99° .

5. Согласно результатам нашего расчета, во флуоресцентном состоянии молекула продана не может существовать ни в O-TICT-, ни в N-TICT-конформациях.

6. В молекулах продана и промена в основном и возбужденном состояниях наблюдается сильная деформация ароматических колец.

6. В рамках модели IEFPCM вклад универсальных ММВ в смещение полосы флуоресценции продана при переходе от циклогексана к воде составил $\sim 12\%$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. – М.: Мир, 1989. – 500 с.
2. Parusel A.B.J., Schamschule R., and Kohler G. // J. Mol. Structure (Theoch). – 2001. – V. 544. – P. 253–263.
3. Parasassi T, Krasnowska E.K., Bagatolli L., and Gratton E. // J. Fluoresc. – 1998. – No. 4. – P. 365–373.
4. Rowe B.A., Roach C.A., Lin J., et al. // J. Phys. Chem. A. – 2008. – V. 112. – P. 13402–13412.
5. Moyano F., Biasutti M.A., Silber J.J., and Correa N.M. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 10. – P. 11838–11846.
6. Novaira M., Biasutti M.A., Silber J.J., and Correa N.M. // J. Phys. Chem. B. – 2007. – V. 111. – P. 748–759.
7. Mennucci B., Caricato M., Ingrosso F., et al. // J. Phys. Chem. B. – 2008. – V. 112. – P. 414–423.
8. Adhikary R., Barnes C.A., and Petrich J.W. // J. Chem. B. – 2009. – V. 113. – P. 11999–12004.
9. Everett R.K., Nguyen H.A.A., and Abelt C.J. // J. Phys. Chem. A. – 2010. – V. 114. – No. 14. – P. 4946–4950.
10. Kutsenko O.K., Trusova V.M., Gorbenko G.P., et al. // J. Fluoresc. – 2011. – V. 21. – P. 1689–1695.
11. Морозова Ю.П. Жаркова О.М., Балакина Т.Ю. и др. // Журн. прикл. спектр. – 2009. – Т. 76. – № 3. – С. 334–341.

12. Титова Т.Ю., Морозова Ю.П., Жаркова О.М. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 4. – С. 369–377.
13. Жаркова О.М., Морозова Ю.П., Лукашевская А.А. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 1. – С. 10–17.
14. Weber G. and Farris F.G. // *Biochemistry*. – 1979. – V. 18. – No. 14. – P. 3075–3078.
15. Catalan, J., Perez P., Laynez J., et al. // *J. Fluoresc.* – 1991. – No. 1. – P. 215–225.
16. Rosenthal J., Young E.R., and Nocera D.G. // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – P. 8668–8675.
17. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., et al. // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
18. Li H., Pomelli C.S., and Jensen J.H. // *Theor. Chem. Acc.* – 2003. – V. 109. – P. 71–84.
19. <http://skif.tsu.ru/>
20. Grimme S. and Neese F. // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 127. – P. 154116–154128.
21. Ilich P. and Prendergas F.G. // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93. – P. 4441–4447.
22. Parusel A.B.J., Nowak W., Grimme S., and Köhler G. // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102. – P. 7149–7156.
23. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. – М.: Мир, 1986. – 496 с.
24. Lakowicz J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. – New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 2nd ed., 1999. – 698 p.
25. Артюхов В.Я., Морозова Ю.П., Жаркова О.М. // *Журн. прикл. спектр.* – 2005. – Т. 72. – № 3. – С. 330–336.
26. Artukhov V.Ya., Zharkova O.M., and Morozova Ju.P. // *Spectrochim. Acta A.* – 2007. – V. 68. – P. 36–42.
27. Kawski A., Kuklinski B., and Bojarski P. // *Z. Naturforsch.* – 2000. – V. 55a. – P. 500–509.
28. Nemkovich N.A. and Baumann W. // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2007. – V. 185. – P. 26–35.
29. Zurawsky W.P. and Scarlata S.F. // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – P. 6012–6021.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

**Самаркандский государственный университет им. Алишера Навои,
г. Самарканд, Узбекистан
E-mail: moj69@mail.ru

Поступила в редакцию 02.11.12,
после доработки – 27.03.13.