

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
Российский государственный университет инновационных технологий
и предпринимательства
ООО «ЛИТТ»

ИННОВАТИКА-2014

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

**X Всероссийской школы-конференции студентов,
аспирантов и молодых ученых с международным участием
23–25 апреля 2014 г.
г. Томск, Россия**

Под ред. проф. А.Н. Солдатов, доц. С.Л. Минькова

Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015

$$C = a + b \times \exp(-k_1 \times t) + c \times \exp(-k_2 \times t)$$

и протекает по двум механизмам.

Научный руководитель работы: профессор Сургутского государственного университета, д.т.н. Н.П. Горленко

Литература

1. Нехорошева А.В., Нехорошев В.П. Атактический полипропилен и некристаллические полимеры пропилена: получение, свойства и применение. Ханты-Мансийск : Полиграфист, 2008. 130 с.
2. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 619.
3. Дебелова Н.Н. Гидрофобная защита капиллярно-пористых материалов с использованием постоянного электрического тока // Вестник ТГАСУ. 2006. № 1. С. 68–73.

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СПЕКТР ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ЛАУРДАНА

Т.Ю. Титова, В.Я. Артюхов, Ю.П. Морозова

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
e-mail: tatyana.yu.titova@gmail.com*

INFLUENCE INTERMOLECULAR INTERACTIONS ON FLUORESCENCE SPECTRA OF LAURDAN

T.Yu. Titova, V.Y. Artyukhov, Ju.P. Morozova

National Research Tomsk State University

One of the most effective, informative and highly sensitive experimental methods of studying the spectral-luminescent properties is the method of fluorescent probes based on registration of changes of parameters of a special dye fluorescence (probes) depending on the physical-chemical properties of their microenvironment. The establishment of interrelation of spectral-luminescent and photophysical properties of organic compounds with the peculiarities of their electronic and structure, nature of electronically excited states is a fundamental problem of optics and spectroscopy of organic compounds.

Keywords: fluorescence probe; laurdan; quantum-chemical INDO method; software package GAMESS; model of continuum polarization IEFPCM.

Флуоресценция молекул может являться важным источником информации о процессах, протекающих в биологических системах различного строения. Благодаря тому, что флуоресцентная спектроскопия является чувствительным методом исследования, она применяется для изучения живых систем на молекулярном уровне. В большинстве случаев биологический объект содержит собственные, «естественные» флуорофоры и появляется возможность получить информацию о таком объекте посредством света. Зачастую объектом исследования являются процессы, связанные с нефлуоресцирующими молекулами. В таком случае исследуемый объект дополняют флуоресцирующими веществами – искусственными флуорофорами (флуоресцентными зондами) [1, 2].

Молекулы-зонды применяются при изучении белков, нуклеиновых кислот, мембранных структур клетки, транспорта веществ через биологические мембраны, а также структурные перестройки. Определение структурно-функциональных характеристик биологических мембран может служить информативным показателем различных физиологических и патологических состояний организма [3].

В качестве зондов обычно используют молекулы, параметры флуоресценции которых довольно резко меняются в зависимости от свойств среды. Поэтому, зная локализацию зонда в клетке, можно по параметрам его флуоресценции судить о физических свойствах непосредственного микроокружения молекулы зонда.

В данной работе изучался флуоресцентный зонд – лаурдан (6-додеканоил-2-диметиламино нафталин) (рис. 1). Молекула обладает структурной нежесткостью.

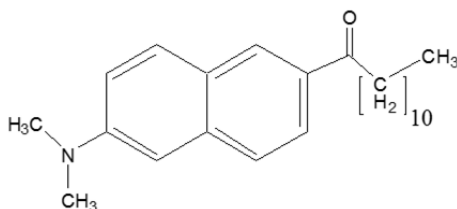


Рис. 1. Структурная формула молекулы лаурдана

Для исследования спектрально-люминесцентных свойств молекулы использовались методы квантовой химии:

1. Нестационарная теория функционала плотности (Time-Dependent density functional theory, TDDFT) (пакет программ Gamess US) [4].

2. Метод AM1 (Austin model), метод молекулярной динамики (МД) (пакет программ Chem. Office 10.0).

3. Метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием ЧПДП с оригинальной спектроскопической параметризацией (реализующий полуэмпирический метод) [5].

Квантово-химический расчет в рамках метода TDDFT/B3LYP проводился в газовой фазе и в рамках модели поляризационного континуума IEFPCM (polarizable continuum model in its integral equation formalism version) [6].

TDDFT расчеты проводились на базе вычислительного кластера СКИФ Cyberia в межрегиональном суперкомпьютерном центре Томского государственного университета. Оптимизация геометрии основного состояния молекулы описана в [7].

Для учета влияния межмолекулярных взаимодействий на спектрально-люминесцентные свойства молекулы необходимо знать как свойства самой исследуемой молекулы, так и природу растворителя. Под свойствами молекулы подразумевается информация о дипольном моменте состояний S_0 и S_1 , геометрическая структура молекулы, центры взаимодействия с растворителем. Рассматривая свойства растворителя, необходимо знать информацию об эмпирических параметрах полярности, донорных и акцепторных свойствах.

При изменении растворителя меняются молекулярные свойства, обуславливающие неспецифические (общие) и специфические взаимодействия между молекулами растворимого вещества и растворителя, определяющие сольватирующую способность растворителя. Специфические взаимодействия определяются между флуорофором и молекулами растворителя с последующим образованием водородных связей и комплексов с переносом заряда. Под общими эффектами подразумеваем те, которые зависят от показателя преломления n и диэлектрической постоянной ϵ растворителя. Как общие, так и специфические взаимодействия с молекулами растворителя могут приводить к значительным спектральным сдвигам.

При оценке влияния растворителей использовались эмпирические параметры растворителей, предложенные в [8]. В работе использовались растворители, часть которых обладает основными свойствами, а другая часть растворителей обладает и кислотными, и основными свойствами (табл. 1).

Параметр основности SB характеризует способность растворителя присоединять протон, т.е. являться акцептором водородной связи. Параметр кислотности SA характеризует донорную способность растворителя, т.е. способность отдавать протон, участвующий в водородной связи [9].

Т а б л и ц а 1

Параметры растворителей

Растворитель	μ	SA	SB	ϵ	n	Δf
Циклогексан	0	0,000	0,073	2,03	1,4262	0,002
Изопропанол	1,66	0,283	0,830	19,92	1,3772	0,276
Ацетон	2,84	0,000	0,475	20,56	1,3587	0,284
Метанол	1,65	0,605	0,545	32,66	1,3284	0,309
Этанол	1,69	0,400	0,658	24,55	1,3611	0,289
Этилацетат	1,81	0,000	0,542	6,02	1,3720	0,199
Ацетонитрил	3,92	0,044	0,286	38,8	1,3441	0,306
Тетрагидрофуран	1,63	0,000	0,591	7,32	1,4068	0,209

Примечание. ϵ – диэлектрическая проницаемость; n – показатель преломления; μ – дипольный момент (D), $\Delta f = f(\epsilon) - f(n)$.

В рамках метода TDDFT/B3LYP в газовой фазе и растворителях (в рамках IEFPCM) были рассчитаны характеристики электронных переходов и дипольные моменты для геометрии основного (табл. 2) и возбужденного (табл. 3) состояния молекулы.

В экспериментальном спектре поглощения лаурдана в гексане (рис. 2, кривая 1а) длинноволновая полоса занимает интервал $\approx 10\,000\text{ см}^{-1}$, в область которой, согласно результатам второй производной (рис. 2, кривая 1б), попадают 3 электронных $S_0 \rightarrow S_i$ перехода: 26 670 (375 нм), 28 980 (345 нм), 30 490 см^{-1} (328 нм).

Для оценки общих эффектов рассматривались растворители с близкими по величине диэлектрической проницаемостью ϵ и нулевыми по значению параметрами кислотности SA. Для оценки вклада Н-связи рассматривались пары растворителей с близкими ϵ и параметрами SB и различными значениями SA.

Т а б л и ц а 2

Результаты расчета для основного состояния молекулы

В газовой фазе, $\mu (S_0) = 6,28D$			
S_1	f	S_2	f
28 170	0,310	30 370	0,000
с учетом растворителя – циклогексан, $\mu (S_0) = 7,49D$			
27 100	0,468	30 010	0,071
с учетом растворителя – ацетон, $\mu (S_0) = 9,14D$			
26 310	0,503	29 450	0,067
с учетом растворителя – тетрагидрофуран, $\mu (S_0) = 8,76D$			
26 450	0,503	29 570	0,069
с учетом растворителя – этанол, $\mu (S_0) = 9,18D$			
26 290	0,505	29 440	0,067
с учетом растворителя – метанол, $\mu (S_0) = 9,22D$			
26 300	0,498	29 440	0,065

Результаты расчета для флуоресцентного состояния

В газовой фазе, $\mu (S_1) = 12,47D$			
S_1	f	S_2	f
25 900	0,242	29 360	0,000
с учетом растворителя – циклогексан, $\mu (S_1) = 15,08D$			
24 900	0,399	29 120	0,049
с учетом растворителя – ацетон, $\mu (S_1) = 18,71D$			
24 280	0,478	28 790	0,041
с учетом растворителя – тетрагидрофуран, $\mu (S_1) = 17,88D$			
24 380	0,468	28 860	0,044
с учетом растворителя – этанол, $\mu (S_1) = 18,79D$			
24 250	0,481	28 780	0,041
с учетом растворителя – в метанол, $\mu (S_1) = 18,91D$			
24 280	0,475	28 780	0,039

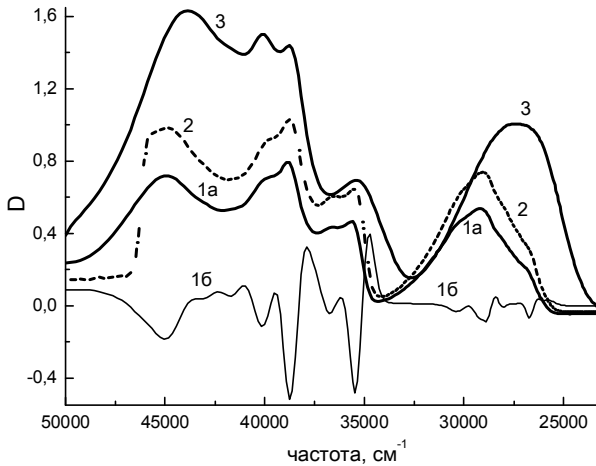


Рис. 2. Экспериментальный спектр поглощения лауридана в метаноле (3), циклогексане (2), гексане (1а) и результаты метода второй производной (1б)

Изучена флуоресценция в бинарных смесях растворителей (циклогексан + этилацетат, циклогексан + изопропанол, циклогексан + ацетон). Анализ полученных экспериментальных данных показал, что основной вклад в смещение полосы флуоресценции в бинарных смесях и гидроксилсодержащих растворах дают общие эффекты растворителя. Общий

сдвиг флуоресценции в растворителях составляет $5\,000\text{ см}^{-1}$. Величина сдвига за счет Н-связи определяется параметром кислотности спирта и в ряду изопропанол – этанол – метанол составляет $1\,140, 1\,630, 2\,020\text{ см}^{-1}$, соответственно.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-1305.2014.2

Литература

1. Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. М. : Мир, 1989. 500 с.
2. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М. : Мир, 1986. 496 с.
3. Зубрицкая Г.П., Кутько С.Г., Криштафович А.А. и др. // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия медицинских наук. 2012. № 1. С. 9–13.
4. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347–1363.
5. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. Электронно-возбуждённые состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск : Наука, 1997. 232 с.
6. Li H., Pomelli C.S., Jensen J.H. // Theor. Chem. Acc. 2003. V. 109. P. 71–84.
7. Titova T.Yu., Artyukhov V.Ya., Zharkova O.M., Morozova Ju.P. Spectral-luminescent properties of laurdan molecule // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2014. V. 124. P. 64–69.
8. Catalan J. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113, № 17. P. 5951–5960.
9. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М. : Мир, 1991. 760 с.

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭКОНОМИЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ НА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ СУВЕНИРНОЙ ПРОДУКЦИИ СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ

Е.В Трезуб, А.С. Трезуб

*Волгоградский государственный университет
e-mail: katjushka-09@mail.ru*

DEVELOPMENT OF HIGHLY ECONOMICAL TECHNOLOGY OF APPLICATION ULTRATHIN METAL FILMS ON NON-METALLIC SURFACE FOR SOUVENIRS

E.V. Tregub, A.S. Tregub

Volgograd State University

The innovative technology of application ultrathin metal films on non-metallic surface of souvenirs was considered. Its advantages were revealed. The analysis of the market was carried out.