

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XII Международной конференция студентов и молодых ученых

21–24 апреля 2015 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

XII International Conference of students and young scientists

21–24 April, 2015

Томск 2015

УДК 50(063)
ББК 20л0
П27

Перспективы развития фундаментальных наук [Электронный П27 ресурс] : сборник трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых (Томск, 21–24 апреля 2015 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 1556 с.

ISBN 978-5-4387-0560-4

Сборник содержит труды участников XII Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». Включает доклады студентов и молодых ученых, представленные на секциях «Физика», «Химия», «Математика», «Биология и медицина», «Наноматериалы и нанотехнологии», «Технология», «Конкурс архитектурных работ», «IT-технологии и электроника».

Предназначен для студентов, аспирантов, молодых ученых, преподавателей в области естественных наук и высшей математики.

УДК 50(063)
ББК 20л0

Редакционная коллегия

И.А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент ТПУ.
Г.А. Воронова, кандидат химических наук, доцент ТПУ.
С.А. Поробова, инженер ТГАСУ.

ISBN 978-5-4387-0560-4

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ,
электронный текст, 2015

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО
ЗОНДА 4-ДИМЕТИЛАМИНОХАЛКОНА**

М.В. Гагина, О.М. Жаркова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Ю.П. Морозова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: mari.gatina@mail.ru

**THE SOLVENT EFFECTS AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF FLUORESCENT PROBE
4-DIMETHYLAMINOCHALCONE**

M. V. Gatina, O.M. Zharkova

Scientific Supervisor: Associate Professor. PhD. Yu.P. Morozova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: mari.gatina@mail.ru

***Annotation.** The 4-dimethylaminochalcone (DMCH) is nonrigidity molecule. The four conformations of probe were obtained for ground and fluorescent states. The energies and dipole moments of the ground and fluorescent states were calculated for received conformations in cyclohexane and acetone. The effect of dipole-dipole interactions and hydrogen bonding on fluorescent state is considered. It was shown that fluorescent properties depend on acidic and basic parameters of the solvent. The fluorescence quantum yield is equal to 0.2–0.1 in solvents with basic parameters and 0.01–0.004 in solvents forming a hydrogen bonding with DMCH. The molecular system DMCH in homogenous solvents (cyclohexane, ethanol) is heterogeneous.*

Введение.

4 -диметиламинохалкон (ДМХ) – один из первых флуоресцентных зондов, используемый для изучения протеинов, биологических мембран, белков.[1] В настоящее время 4-диметиламинохалкон широко применяется в клинической диагностике.[2] Интерес к этой молекуле обусловлен чрезвычайно высокой чувствительностью ее флуоресцентных параметров к свойствам микроокружения. Целью работы было изучение влияния растворителя на фотофизические свойства флуоресцентного зонда ДМХ.

Методы исследования

Исследование молекулы ДМХ проводилось с использованием экспериментальных и теоретических методов. В качестве экспериментальной методики регистрировались спектры поглощения и флуоресценции молекулы 4-диметиламинохалкона. Электронные спектры поглощения регистрировались с помощью двухлучевого спектрофотометра Cary 5000. Спектры флуоресценции регистрировались на установке для снятия спектров люминесценции СДЛ-2, с регистрацией в режиме счета фотонов. Исследуемое вещество: 4-диметиламинохалкон (C₁₇H₁₇NO), фирма SIGMA-ALDRICH (Германия). Используемые растворители: гексан, ацетон, этанол – 95 %, тритон X-100 – BioXtra. В качестве теоретических методов использовались: метод молекулярной механики, метод молекулярной динамики (пакет программ Chem. Office Ultra V.10.0), метод нестационарной теории функционала плотности

(Time-Dependent Density Functional Theory, TDDFT). Расчеты выполнялись на базе вычислительного кластера СКИФ Cyberia в межрегиональном суперкомпьютерном центре Томского госуниверситета.

Обсуждение результатов.

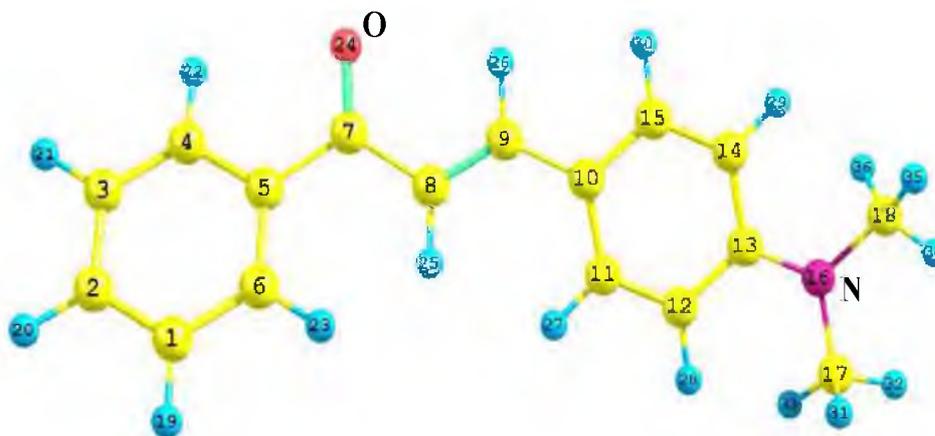


Рис. 1. Структурная формула 4-диметиламинохалкона

ДМХ имеет три электрофильных центра: карбонильную группу (C7-O24), диметиламиногруппу (C18-N16-C17) и двойную связь (C8-C9).

В ходе работы было показано, что молекула ДМХ является структурно нежесткой. В основном состоянии S_0 для молекулы ДМХ имеет место 4 конформации, соответствующие структурам зонда с углами поворота: $\beta(C6-C5-C7-C8) = 18,2^\circ$ - Конформация «А», $\beta(C6-C5-C7-C8) = 157,9^\circ$ - Конформация «В», $\beta(C9-C8-C7-O24) = 153,7^\circ$ - Конформация «С», $\beta(C8-C9-C10-C11) = 164,9^\circ$ - Конформация «D». В возбужденном S_1 состоянии для молекулы ДМХ имеет место 4 конформации, соответствующие структурам зонда с углами поворота: $\beta(C6-C5-C7-C8) = 22,9^\circ$ - Конформация «А'», $\beta(C6-C5-C7-C8) = 176,1^\circ$ - Конформация «В'», $\beta(C9-C8-C7-O24) = 130,5^\circ$, Конформация «С'», $\beta(C8-C9-C10-C11) = 162,3^\circ$ - Конформация «D'».

Для молекулы ДМХ в циклогексане характерно значительное изменение дипольного момента при переходе из основного состояния в возбужденное: состояние S_0 7.73–8.55 Д, для S_1 состояния μ^* типа 20,52 – 21.77 Д и для μ^* типа – 4.91 Д.

В инертном растворителе гексане область полосы флуоресценции составляет 400 – 540 нм. Максимум полосы флуоресценции ~ 436 нм. Отметим, что в гексане наблюдается слабая флуоресценция. Приведенный расчёт показал, что для молекулы 4-диметиламинохалкона в геометрии возбужденного состояния для инертного растворителя возможны четыре конформации (табл.1).

Таблица 1

Положение энергетических уровней (нм) и силы осциллятора (f) ДМХ в возбужденном состоянии с учетом растворителя (циклогексан)

S	Конформация «А*»		Конформация «В*»		Конформация «С*»		Конформация «D*»	
	E, нм	f						
S_1	463	0,001	459	0,682	485	0,324	461	0,103

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Сопоставляя результаты эксперимента и расчета, заметим, что флуоресценция ДМХ в гексане обусловлена по крайней мере двумя излучательными центрами.

На структурную нежесткость молекулы оказывает влияние вязкость растворителя. Таким вязким растворителем является тритон X-100. Область экспериментальной полосы флуоресценции в полярном растворителе тритоне X-100 составляет 450 – 650 нм, $\lambda_{\text{max}} = 516$ нм. Контур полосы простой и узкий. Квантовый выход флуоресценции высокий[2]. В данном растворителе преобладает плоская конформация.

Область экспериментальной полосы флуоресценции в полярном растворителе ацетоне 490 – 598 нм. Максимум полосы флуоресценции ДМХ в ацетоне 519 нм. При различной концентрации ДМХ в ацетоне 10^{-4} М, 10^{-5} М, 10^{-6} М спектры пересекаются в одной точке, равной 507 нм, следовательно, имеется не один центр испускания.

Область экспериментальной полосы флуоресценции в полярном растворителе этаноле соответствует 450 – 670 нм. Максимум полосы флуоресценции молекулы составляет 543 нм. Полоса флуоресценции в этаноле сложная, возможно, сформирована несколькими конформациями.

Смещение полосы флуоресценции от циклогексана к этанолу составляет $4500 - 4600 \text{ см}^{-1}$. Это смещение обусловлено диполь-дипольными взаимодействиями и специфическими (водородная связь). Для оценки вклада каждого вида взаимодействия подбирали бинарный растворитель (неполярный + полярный) с одинаковой диэлектрической проницаемостью, но разными параметрами кислотности: этанол=0,4, ацетон=0, т.е. наличие водородной связи и ее отсутствие. Анализ смещения полосы флуоресценции двух смесей относительно конформаций молекулы ДМХ в циклогексане дает величину сдвига за счет водородной связи $1700 - 1400 \text{ см}^{-1}$.

Квантовый выход флуоресценции ДМХ равен 0,1 – 0,2 для основных растворителей и 0,001 – 0,004 для растворителей, образующих водородную связь с молекулой зонда.

Заключение

1. Флуоресценция ДМХ в гомогенных растворителях (гексан, циклогексан, этанол) носит гетерогенный характер.
2. При значении диэлектрической проницаемости бинарных смесей $\sim 2,5$ образование водородной связи дает сдвиг $1700-1400 \text{ см}^{-1}$.
3. Флуоресцентное состояние пл^* типа наблюдается только для одной конформации

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов – М.: Мир, 1989. – 500 с.
2. Сакович Р.А. Квантово-химическое моделирование электронного возбуждения и релаксации в молекуле флуоресцентного зонда 4-диметиламинохалкона Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. – Москва, 2014 – 24 с.