

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ  
ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ  
В ИЗУЧЕНИИ СОЛЬВАТОФЛУОРОХРОМИИ**

**Учебно-методическое пособие**



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ  
ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ  
В ИЗУЧЕНИИ СОЛЬВАТОФЛУОРОХРОМИИ**

**Учебно-методическое пособие**  
по курсу «Спектральные методы анализа»  
для студентов физического факультета  
(направления подготовки 030302 – Физика,  
030402 – Физика. Фундаментальная и прикладная физика)

Томск  
Издательский Дом Томского государственного университета  
2019

РАССМОТРЕНО И УТВЕРЖДЕНО методической комиссией физического факультета

Протокол № 12-19 от «19» декабря 2019 г.

Председатель МК ФФ М.А. Баньщикова

Спектроскопия в УФ- и видимой областях спектра (электронная спектроскопия) входит в число стандартных методов, успешно применяемых в аналитических исследованиях на протяжении многих десятилетий. Это нашло своё отражение в лабораторном практикуме Межмолекулярная спектроскопия 2010 г. Предмет данного пособия – извлечение информации о межмолекулярных взаимодействиях из явления сольватохромии и сольватофлуорохромии. Рассмотрены практические аспекты использования сольватохромии и сольватофлуорохромии флуоресцентных зондов для оценки общих эффектов растворителя и специфических взаимодействий.

Учебное пособие предназначено для магистрантов и аспирантов физических и химических специальностей, представляет интерес для преподавателей вузов и специалистов, работающих в области фотофизики молекул, теории растворов, биофотоники, материаловедения.

СОСТАВИТЕЛИ: *Т.Ю. Титова, Ю.П. Морозова, В.Н. Черепанов*

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b>	4
<b>1. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ</b>	5
1.1. Спектроскопические параметры полярности растворителей	5
1.2. Макро- и микровоздействие растворителя	8
1.3. Спектрально-люминесцентные свойства органических молекул с карбонильной группой	11
1.4. Водно-мицеллярные среды и их применение в спектроскопии	13
<b>2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	18
2.1. Введение	18
2.2. Подготовка к работе	18
2.3. Требования мер охраны труда при выполнении работы	19
2.4. Ультрафиолетовая и видимая спектроскопия	19
2.5. УФ-спектрометр Cary 5000. Устройство и принцип работы	21
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1</b> Исследование Н-связанных комплексов флуоресцентного зонда (продан) с различными донорами протонов (с алифатическими спиртами различной протонодонорной способностью)	25
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2</b> Активация флуоресценции зонда (лаурдан) полярным растворителем	28
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3</b> Флуоресценция лаурдана в организованных средах	29
<b>ЛИТЕРАТУРА</b>	33

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Знание физической природы межмолекулярных взаимодействий (ММВ) требуется при решении широкого круга задач физики, химии, биологии. Межмолекулярные силы непосредственно не измеряют ни в одном эксперименте. Одним из основных источников информации являются спектроскопические измерения. До сих пор важной проблемой является оценка вклада универсальных и специфических взаимодействий в суммарные эффекты, наблюдаемые в экспериментальных спектрах.

В пособии рассмотрена роль общих эффектов растворителя и специфических взаимодействий на флуоресцентные характеристики молекул-зондов, которые находят широкое применение в современных медико-биологических исследованиях. Моделирование окружения зондов осуществлялось растворителями с различными свойствами: диэлектрической проницаемостью, донорной и акцепторной способностью, их бинарными смесями и микрогетерогенными средами.

Учебное пособие базируется на курсах лекций по молекулярной спектроскопии, фотофизике и фотохимии молекул, квантовой химии, теоретической фотоники и межмолекулярным взаимодействиям.

Цель учебного пособия: углубленное изучение возможностей методов электронной спектроскопии через решение ряда научно-практических задач. Задания к лабораторным работам приближены к исследовательскому уровню. Спектральные исследования выполняются на современном спектральном оборудовании.

# 1. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

## 1.1. Спектроскопические параметры полярности растворителей

Фотофизика межмолекулярных взаимодействий (ММВ) – одно из важных направлений фотофизики конденсированного состояния вещества. Работы в этом направлении начаты в 50-х годах XX столетия. Целью являлась попытка дать физическую интерпретацию экспериментального материала по влиянию среды (растворители, матрицы) на оптические спектры соединений различных классов [1, 2].

Изменение цвета соединений в различных растворителях, вызванное смещением полосы поглощения, получило название сольватохромии [1]. Красное смещение под влиянием растворителя называют положительной сольватохромией, а противоположное (синее) – отрицательной сольватохромией [1]. Однако, даже у тех соединений, полоса поглощения которых мало чувствительна к природе растворителя, полоса флуоресценции, а, следовательно, цвет флуоресценции может тем не менее испытывать значительные сдвиги, приводя к явлению, которое называется сольватифлуорохромией [1]. В некоторых случаях смещение полосы флуоресценции может достигать несколько тысяч  $\text{см}^{-1}$  при несравненно меньшем смещении полосы поглощения.

На основе явления сольватохромии были введены параметры полярности растворителей. Первая обширная спектроскопическая шкала полярности растворителей была предпринята Косовером в 1958 г. [3]. Косовер назвал параметром полярности растворителя  $Z$  молярную энергию электронного перехода с внутримолекулярным переносом заряда  $E_T$  (выраженную в  $\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинийодида:

$$E_T = h\nu N_A = 2.859 \cdot 10^{-3} \nu \equiv Z,$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – волновое число фотона, индуцирующего электронное возбуждение ( $\text{см}^{-1}$ ),  $N_A$  – число Авогадро.

Параметры  $Z$  изменяются в диапазоне от  $94.6 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  (вода) до приблизительно  $60 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  (изооктан). Первоначально были определены параметры  $Z$  21 чистого растворителя и 35 их бинарных смесей, а также растворов некоторых электролитов и поверхностно-активных веществ, затем перечень был расширен до 45 чистых растворителей [3].

Однако оказалось, что определение параметров  $Z$  связано с рядом затруднений практического характера. Димрот и Райхардт предложили параметр полярности растворителей  $E_T(30)$ , основанный на зависимости энергии электронного перехода от растворителя, которому соответствует

полоса длинноволнового поглощения сольватохромного N-феноксипиридинийбетаинового красителя (НФБ) [3]. Преимущество бетаинового красителя в том, что для него зависящая от растворителя полоса поглощения расположена в области более длинных волн, что позволяет регистрировать сольватохромный эффект в достаточно широком диапазоне: от  $\lambda=810$  нм (дифениловый эфир,  $E_T(30)=35.3$  ккал·моль<sup>-1</sup>), до  $\lambda=453$  нм (вода,  $E_T(30)=63.1$  ккал·моль<sup>-1</sup>). Отметим, что параметры  $E_T(30)$  имеют размерность ккал·моль<sup>-1</sup>, что не согласуется с величинами, выраженными в единицах СИ [3, 4]. Был введен нормализованный параметр  $E_T^N$  [3].

Величина параметра полярности  $E_T^N$  изменяется в интервале от 0 (тетраметилсилан) до 1 (вода). Согласно  $E_T^N$ , растворители условно делят на три группы: протонные растворители (доноры водородной связи) с  $E_T^N \approx 0.5 \div 1.0$ , полярные растворители с  $E_T^N \approx 0.3 \div 0.5$  и третья – аполлярные растворители при значениях  $E_T^N \approx 0.0 \div 0.3$ .

Камлет, Тафт и др. предложили такие параметры как  $\beta$ -основности,  $\alpha$ -кислотности растворителей и  $\pi^*$ - параметр полярности и поляризуемости растворителей, используя метод сольватохромного сравнения [5–7]. Параметр основности характеризует способность растворителя присоединять протон, т.е. являться акцептором водородной связи. В противоположность ему параметр кислотности характеризует донорную способность растворителя, т.е. способность отдавать протон, участвующий в водородной связи. Оба эти параметра изменяются в диапазоне от 0 до 1.

Параметр  $\pi^*$  отражает влияние растворителей на электронный переход  $\pi\pi^*$  в различных нитроароматических соединениях (4-нитроанизоле, N,N-диэтил-3-нитроанилине, 4-метокси- $\beta$ -нитростироле, 1-этил-4-нитробензоле, N-метил-2-нитро-*n*-толуидине, N,Nn-диэтил-4-нитроанилине и 4-диметиламинобензофеноне). Таким образом, была создана усредненная  $\pi^*$ -шкала полярности и поляризуемости растворителей, отражающая их относительную способность стабилизировать заряд или биполярную структуру за счёт своей диэлектрической проницаемости. Нормализованный параметр  $\pi^*$  стандартных растворителей изменяется в диапазоне от 0 (циклогексан) до 1 (диметилсульфоксид).

Свэн и др. [8] предложили уравнение, с помощью которого можно описать все эффекты растворителей, которое содержит два взаимодополняющих параметра свойств растворителей  $A_j$  и  $B_j$ , характеризующих способность растворителя сольватировать анионы и катионы и названных ацитностью и базитностью растворителей соответственно [3].



$$A = A_0 + \alpha_i A_j + \beta_i B_j.$$

В этом уравнении  $A_j$  и  $B_j$  характеризуют растворитель  $j$ , а  $A$  и  $A_0$ , а также коэффициенты множественной регрессии  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  определяются только изучаемым растворенным веществом  $i$ , причем константы  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  отражают чувствительность характеристики  $A$  вещества  $i$  к изменению природы растворителя. Свэн и др. предложили использовать суммы параметров  $A_j$  и  $B_j$  ( $A_j + B_j$ ) для оценки сольватации анионов и катионов [8]. Параметр ( $A_j + B_j$ ) следует рассматривать как меру полярности растворителей, если под полярностью понимать его общую сольватирующую способность.

В 2009 г Каталан [9] рассмотрел в своей работе 164 индивидуальных растворителя с известными значениями диполярности и разработал общую, многопараметрическую шкалу для описания свойств растворителя и математически сформулировал следующим образом:

$$A = A_0 + bSA + cSB + dSP + eSdP,$$

где величина  $A$  описывает зависимость растворителя от физико-химических свойств;  $A_0$  – свойства в газовой фазе; параметры  $SA$  (параметр кислотности),  $SB$  (параметр основности),  $SP$  (параметр поляризуемости) и  $SdP$  представляют собою независимые, но дополняющие параметры растворителя при взаимодействии молекула-растворитель. При этом коэффициенты  $b, c, d, e$  – описывают чувствительность свойства  $A$  к различным взаимодействиям молекулы с растворителем. Каталан ввел новый параметр для растворителей  $SdP$  (диполярность). Диполярные растворители сочетают в своей структуре свойства полярных и неполярных растворителей (например, этанол, глицерин).

Параметр диполярности – это дополнительный параметр к трем хорошо известным параметрам:  $SA, SB, SP$ . По мнению автора, предложенная эмпирическая схема, основанная на четырех шкалах, возможно, предскажет поведение любого растворителя и облегчит объяснение эффекта растворителя. Эта схема была применена к сольватохромному анализу поведения некоторых хромофоров: антрацен, лазерный краситель пиромитен 567, индол.

Заметим, что при выборе шкалы для объяснения спектрального поведения конкретной молекулы – необходимо знать свойства исследуемой молекулы (распределение электронной плотности, дипольный момент, геометрию молекулы в основном и возбужденном электронных состояниях).

Параметры (шкалы) ряда растворителей приведены в табл. 1.

К достоинствам эмпирического подхода параметров растворителя можно отнести значительный охват экспериментального материала и возможность более эффективного выбора растворителей при формировании сольватной оболочки молекулы. Но остается проблема выбора наилучшего параметра

растворителя при решении конкретной задачи.

Таблица 1

Эмпирические параметры некоторых растворителей

	вода	гексан	ацетон	этанол	метанол	изопропанол	нитрометан	ацетонитрил	триэтиламин	пропанол
$E_T^N$	1	0.009	0.355	0.654	0.762	0.546	0.481	0.460	0.043	0.617
$\pi^*$	1.09	-0.08	0.71	0.54	0.60	0.48	–	0.75	0.14	0.52
$A_j+B_j$	2.00	–	1.06	1.11	1.25	1.03	1.31	1.22	0.27	1.08
$a$	1.17	0	0.08	0.83	0.93	0.76	–	0.19	0	0.78
$\beta$	0.47	0	0.48	0.77	0.62	0.95	–	0.31	0.71	–
SA	1.062	0.000	0.000	0.400	0.605	0.283	0.078	0.044	0.000	0.367
SB	0.025	0.056	0.475	0.658	0.545	0.830	0.236	0.286	0.885	0.782
SP	0.681	0.616	0.651	0.633	0.608	0.633	0.710	0.645	0.660	0.658
SdP	0.997	0.000	0.907	0.783	0.904	0.808	0.954	0.974	0.108	0.748

Различные действия среды, вызывающие смещение уровней молекулы, могут быть разбиты на 2 основные группы: макровлияние растворителей (общие эффекты растворителей) и микровоздействия (специфические взаимодействия). Перейдем к их характеристикам.

## 1.2. Макро- и микровоздействие растворителя

Макровоздействие растворителя на спектр было замечено еще Кундтом (1878г). Смещение максимума полосы поглощения определяется величиной дисперсии показателя преломления растворителя:

$$\Delta\nu_{cm} = -C_0 \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1},$$

$$C_0 = \frac{e^2}{8\pi^2 mc} \cdot \frac{f_e}{\nu_0 r^3}.$$

Здесь  $\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$  – высокочастотная поляризуемость молекул,  $e$ ,  $m$ ,  $c$ ,  $\pi$  – универсальные постоянные,  $\nu_0$  – частота электронного перехода в вакууме,  $f_e$  – сила осциллятора перехода. Высокочастотная поляризуемость растет с увеличением показателя преломления, поэтому становится понятным красное смещение максимума полосы поглощения для неполярных растворителей.

Правило Кундта резко нарушается в полярных растворителях, особенно для полярных молекул. Смещение  $\Delta\nu$  имеет большую величину, чем для

растворителей со сходным строением, но не содержащих дополнительных заместителей. При этом для растворителя кроме показателя преломления необходимо принять во внимание его электростатические свойства как диэлектрика. Преимущество диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) по сравнению с ранее проводимыми критериями полярности растворителей связано с простотой электростатических моделей сольватации, и поэтому диэлектрическая проницаемость стала полезной мерой сольватации.

Для описания физических свойств растворителя ( $\epsilon$ ,  $n$ ) на электронные спектры молекул существует ряд формул [1, 10–12]. Рассмотрим формулу Липперта [13]:

$$v_{\text{полл}} - v_{\text{фл}} = \frac{2}{hc} \cdot \left( \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \cdot \frac{(\mu^* - \mu)^2}{\alpha^3} + \text{const.}$$

Согласно теории Онзагера окружение молекулы представляется как сплошная среда, характеризующая суммарными макроскопическими физическими свойствами: величиной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и показателя преломления  $n$ ,  $h$  – постоянная Планка;  $c$  – скорость света;  $a$  – радиус полости, внутри которой находится исследуемая молекула;  $v_{\text{полл}}$  и  $v_{\text{фл}}$  – частоты, соответствующие поглощению и испусканию в  $\text{см}^{-1}$ ,  $\mu$  и  $\mu^*$  – дипольные моменты исследуемой молекулы в основном и возбужденном состояниях,  $(v_{\text{полл}} - v_{\text{фл}})$  – величина стокова сдвига. Величина  $\left( \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right)$  называется ориентационной

поляризуемостью и отвечает за спектральные сдвиги, обусловленные как переориентацией диполей растворителя, так и перераспределением электронной плотности в молекулах растворителя.

Приведем стоковы сдвиги для модельной молекулы с  $v_{\text{max}}=28571 \text{ см}^{-1}$ ,  $\mu-\mu^*=20\text{Д}$ ,  $\alpha=4\text{\AA}$  [11] (табл. 2).

Таблица 2

Стоковы сдвиги для случая общего влияния растворителя

растворитель	$\epsilon$	$n$	$\Delta f$	$\Delta v_{\text{стокс}}, \text{ см}^{-1}$	$v_{\text{фл}}^{\text{max}}, \text{ см}^{-1}$ ( $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}, \text{ нм}$ )
гексан	1.874	1.372	0.001	35	28539 (350.4)
метанол	33.1	1.326	0.310	9940	18829 (531.1)

В неполярном растворителе получился очень маленький сдвиг, но даже в неполярных растворителях в эксперименте не наблюдается такого незначительного различия между максимумом поглощения и флуоресценции. Процесс флуоресценции происходит после дезактивации возбужденных колебательных уровней. В результате поглощение и испускание сдвинуты по крайней мере на величину колебательной энергии.

Согласно Лаковичу [11] данная величина  $1500 \text{ см}^{-1}$ , и это значение соответствует  $\text{const}$  в формуле для стокова сдвига. Учет этой величины сместит максимум флуоресценции для модельной молекулы в гексане на 370 нм, а в метаноле к 577 нм.

Объяснение такого сдвига в метаноле связывается с большой ориентационной поляризуемостью  $\Delta f$  метанола. Если примем во внимание параметр поляризуемости растворителя SP Каталана, то для гексана -0.616, для метанола -0.608, т.е. причина скорее не в поляризуемости молекулы растворителя, а в существовании микровоздействия растворителя на модельную молекулу.

Перейдем к микровоздействию растворителя. Предлагавшиеся формулы для смещения полосы флуоресценции от макрохарактеристик растворителя не всегда оправдывались. Отсутствие влияния диэлектрической постоянной растворителя проявляется, например, в том, что в формамиде ( $\epsilon=109.5$ ), метаноле ( $\epsilon=32.6$ ) и масляной кислоте ( $\epsilon=3$ ) наблюдается одинаковое смещение полосы флуоресценции для замещенных фталимида [1]. Использование параметров растворителя, введенных в 2009 году Каталаном, позволяет объяснить этот эффект близкими по величине константами кислотности: метанол -0.603, формамид -0.549, масляная кислота -0.571.

Растворители, содержащие гидроксильные группы (спирты), дают низкочастотные смещения при построении эмпирической шкалы. Если в нейтральном растворителе (гексан) растворенное соединение имеет колебательную структуру полос поглощения и испускания, то в гидроксильных растворителях она полностью размывается. Доказательством образования ассоциатов из молекул растворителя и растворенного соединения являются большие смещения полос флуоресценции относительно нейтрального растворителя (гексан, гептан, циклогексан) при незначительной добавке молекул растворителя, способного вступать в водородную связь [1]. Например, добавление 0.25% бутанола к гексановому раствору аминопроизводных фталимида смещает спектры флуоресценции на 2000–4000  $\text{см}^{-1}$  в сторону меньших частот, это 70% смещения при переходе от гексана к бутанолу. Аналогичную чувствительность к добавке спирта проявляет спектр флуоресценции ацетилантрацена [1], 2-анилинонафталина [11]. Такие незначительные добавки не изменяют диэлектрическую проницаемость и показатель преломления. Объяснение состоит в образовании водородной связи между группой ОН-спиртов и протоноакцепторными группами исследуемых молекул. Введение в гексановый раствор растворителя, который образует со спиртами более сильную водородную связь (пиридин, диоксан, ацетон, эфиры) возвращает спектр флуоресценции к спектру в гексане без добавки спиртов.

Описанные значительные смещения в спектрах флуоресценции – более тонкая характеристика ближайшего окружения, чем спектры поглощения, что важно для учета влияния природы растворителя на фотохимические реакции, инициируемые возбужденными молекулами.

Наличие специфических взаимодействий растворитель-флуорофор можно определить, используя зависимость  $\Delta\nu_{\text{стокс}}$  от  $\Delta f$ . Так, для 1-аминонафталина эта зависимость будет линейной для апротонных растворителей ( $SA=0$ ). Точки для растворителей (н-пропанол, метанол, формамид) находятся вне этой зависимости. Этим растворителям соответствует значительная величина параметра  $SA$  (для н-пропанола  $SA=0.367$ , метанола  $0.605$ , формамида  $0.549$ ), т.е. растворители способны к образованию водородной связи. Более детальные спектральные проявления водородной связи изложены в [12] на стр. 98–117.

Явление сольватофлуорохромии и сольватохромии остается в центре внимания многочисленных исследований с помощью современных экспериментальных и теоретических методов [14, 15]. Это определяется, прежде всего, получением важной информации о силе и природе межмолекулярных взаимодействий.

До настоящего времени имеются две точки зрения: одна – об определяющей роли ММВ дипольной природы в процессах сольватации и комплексообразования органических молекул, вторая – о решающей роли в указанных процессах ММВ специфического характера [16]. Поэтому до сих пор стоит проблема количественной оценки вклада общих и специфических эффектов при рассмотрении фотофизики ММВ.

В последнее время широкое распространение получило применение флуоресцентных методов для анализа функциональных характеристик биологических систем на микроуровне [17], при этом внимание сосредоточено на живых клетках, клеточных мембранах. Для этой цели синтезируются специальные молекулы-флуоресцентные зонды [18].

В пособии для выполнения лабораторных работ предлагаются флуоресцентные зонды продан (6-пропинил-2-диметиламинонафталина) и лаурдан (6-додеканоил-2-диметиламинонафталин), имеющие донорную (диметиламино) и акцепторную (додеканоильную) группы.

### **1.3. Спектрально-люминесцентные свойства органических молекул с карбонильной группой**

Кетонная (карбонильная) группа с фотохимической точки зрения один из важнейших хромофоров. Эта группа активна фотохимически, но вполне устойчива термически. Карбонильная группа поглощает в ближней ультрафиолетовой области и может быть возбуждена селективно в присутствии других химических групп. При возбуждении карбонила, его

$\pi\pi^*$ -состояния претерпевают химические изменения с высокой эффективностью. Продукты образуются в результате четырех первичных реакций:  $\alpha$ -расщепление, отрыв атома водорода, образование комплекса с переносом заряда и элиминирования  $\alpha$ -заместителей [19]. Реакцией элиминирования называется процесс отщепления от молекулы органического соединения атома или атомных групп без замены их другими.

Спектрально-люминесцентные свойства некоторых кетонов приведены в табл. 3. Данные приведены согласно Дж.Гиллет и Беккеру [19, 20].

Таблица 3

Спектрально-люминесцентные свойства кетонов

кетон	ацетофенон C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>	бензофенон (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CO	ацетон CH <sub>3</sub> -C(O)-CH <sub>3</sub>
$\nu_{\phi_{\pi}}$ , см <sup>-1</sup>	27500	26580–26270	30140
$\nu_{\phi}$ , см <sup>-1</sup>	26000	24050–24400	26500
$\tau_{\phi_{\pi}}$	–	–	$2 \cdot 10^{-9}$
$\tau_{\phi}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$5.4-8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}-10^{-5}$
$\phi_{\phi_{\pi}}$	~0	~0	$10^{-3}$
$\phi_{\phi}$	0.9	0.9	очень слабая
$\kappa_{st}$	–	$10^{10}-10^{11}$	$5 \cdot 10^7$
$\phi_{st}$	0.99	1	–
$\Delta E_{cm}$ , см <sup>-1</sup>	1500	2130	3640

Алифатические кетоны флуоресцируют очень слабо, фосфоресценция их также слаба, но она наблюдается в застеклованных матрицах при низкой температуре, иногда в полимерных матрицах при температуре, близкой к комнатной [19]. В противоположность алифатическим кетонам ароматические кетоны не флуоресцируют ввиду эффективной интеркомбинационной конверсии. Выход триплетов для большинства ароматических кетонов равен 1, это объясняется наличием близко расположенного  $T(\pi\pi^*)$ -состояния. В работе [21] показано, что спин-орбитальное взаимодействие между состояниями различной орбитальной природы примерно в 100 раз сильнее, чем между состояниями одинаковой орбитальной природы.

У алифатических кетонов  $\pi\pi^*$ -триплетные состояния лежат выше  $\pi\pi^*$  синглетных. Для ацетона константа скорости интеркомбинационной конверсии равна  $5 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup>, а для бензофенона –  $10^{11}$  с<sup>-1</sup>. Отметим еще и

величину щели между  $S_1$  и  $T_1$ -состояниями: для бензофенона это 25 кДж/М, а для ацетона 42 кДж/М.

#### 1.4. Водно-мицеллярные среды и их применение в спектроскопии

Наиболее распространенным способом изменения спектрально-люминесцентных свойств органической молекулы является изменение свойств среды (окружения молекулы). Самым простым способом является использование смесей растворителей (неполярный растворитель+полярный растворитель, вода+полярный растворитель), что приводит к созданию сред с различными донорно-акцепторными и диэлектрическими свойствами [1, 22]. Для биохимических и биофизических исследований эти среды непригодны, т.к. ферменты теряют в них свою активность [23]. Принципиально другой путь открывает применение мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ). Водные растворы ПАВ при определенных условиях представляют ультрамикрорегерогенные системы (организованные среды), возникающие в результате самоорганизации дифильных молекул ПАВ с образованием супрамолекулярных систем (мицелл), способных солюбилизовать молекулы и влиять на межмолекулярные взаимодействия (ММВ) и фотофизические процессы в молекулах [24].

Мицеллярные растворы ПАВ являются ценными средами для проведения различных химических реакций. Даже занимая не более одного процента от общего объема раствора, среды на основе ПАВ способны коренным образом менять характер протекания различных процессов [24]. Более того, организованные среды на основе ПАВ являются экологически безопасной альтернативой токсичным органическим растворителям [25].

Организованные среды на основе ПАВ применяются в атомно-эмиссионной спектроскопии [26]. Основные достижения, связанные с применением мицелл и микроэмульсий в пламенной и электротермической атомной спектроскопии, состоят: а) в 1.5–4-кратном увеличении интенсивности аналитического сигнала; б) уменьшении интенсивности фонового сигнала; в) увеличении селективности определения, упрощении пробоподготовки образцов и уменьшении времени анализа; г) расширении интервала водородного показателя [27].

Жидкие нанообъекты применяются в аналитической химии с конца 70-х годов 20 века и позволили улучшить метрологические характеристики спектрофотометрических, флуорометрических [28] и других методов анализа [29] и разработать их новые варианты [30–33].

Спектральные изменения и аналитические эффекты в люминесценции оказались более значительны, чем в фотометрии. В ряде случаев достигнуто 100- и 1000-кратное увеличение интенсивности аналитического сигнала [34].

ПАВы находят применение при изучении флуоресценции при комнатной температуре [35]. В работах [35, 36] изучена возможность избирательного определения полиароматических углеводородов (пирен, антрацен, без[а]антрацен, флуорен, фенантрен, нафталин, хризен, флуорантен), при их совместном присутствии методами флуорометрии и фосфорометрии в мицеллярных растворах додецилсульфатанатрия при комнатной температуре.

Рассмотрим типы ПАВ и их основные характеристики. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – органические соединения, имеющие дифильное строение. Иначе говоря, их молекулы имеют в своём составе полярную часть, гидрофильный компонент (функциональные группы –  $\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NO}_2$  и др.), и неполярную (углеводородную) часть, гидрофобный компонент (рис. 1). Самым распространённым примером ПАВ является обычное мыло, синтетические моющие средства, а также спирты, карбоновые кислоты и т. д. Молекулы, собираясь на границе раздела фаз и погружая гидрофильную часть в воду, изолируя от воды гидрофобную, собираются на границе раздела фаз. Это вызвано амфифильностью (дифильностью) молекул.



гидрофильная часть                      гидрофобная часть

Рис. 1. Схематическое изображение молекулы ПАВ

Молекулы ПАВ делят на ионные (ионогенные) и неионные (неионогенные), в зависимости от природы полярной группы и ее способности к электролитической диссоциации. Ионогенные ПАВ диссоциируют в воде на ионы, а неионогенные ПАВ – нет. Действие ПАВ, по большей части, обусловлено диспергирующим и эмульгирующим эффектами.

Неионогенные ПАВ являются наиболее быстро развивающимся классом ПАВ. Данные ПАВ находят самое широкое применение в первую очередь как хорошие моющие средства. Кроме того, в текстильной промышленности они применяются в качестве добавок, предотвращающих статическую электризацию синтетических волокон.

Некоторые ПАВ содержат основные и кислотные группы. В зависимости от условий они проявляют свойства или анионных, или катионных ПАВ. Именно поэтому называются амфолитными ПАВ. К анионным ПАВ относятся следующие соединения: карбоновые кислоты и их соли, алкиларилсульфонаты, алкилсульфонаты, алкилсульфаты. Анионные ПАВ



являются наиболее дешевыми и достаточно практичными, поэтому они занимают доминирующее положение среди ПАВ, производимых в мире [37]. К катионным ПАВ относятся алифатические и ароматические амины и их соли, четвертичные аммониевые основания и их соли, пиридиновые соединения. Катионные ПАВ используют в качестве антистатиков, бактерицидных и дезинфицирующих средств.

ПАВ делятся на два больших класса, в зависимости от физико-химического механизма действия в растворе [37, 38]:

- 1) истинно-растворимые в воде;
- 2) коллоидно-растворимые (мицеллообразующие).

К истинно растворимым в воде ПАВ относятся вещества, имеющие недостаточно развитый углеводородный радикал (низкие жирные кислоты и их соли) или недостаточно сильную гидрофильную группу (спирты, амины). Истинно растворимые ПАВ не проявляют стабилизирующих свойств и являются слабыми смачивателями и слабыми пенообразователями. Мицеллообразующие ПАВ в растворе выше некоторой (определенной для каждого вещества) «критической» концентрации образуют мицеллы, то есть, агрегаты из длинноцепочечных дифильных молекул или ионов ПАВ [39].

Мицеллы – организованные агрегаты большого числа молекул ПАВ. Для того чтобы ПАВ могло образовывать мицеллы в растворах, оно должно удовлетворять следующим требованиям:

- 1) иметь достаточно большой углеводородный радикал;
- 2) обладать достаточно сильной полярной группой.

До настоящего времени не существует единой точки зрения о виде и форме мицеллы. Общепринятыми являются следующие представления. В мицелле из отдельных молекул ПАВ образуются так называемые мицеллы Гартли. Эти мицеллы представляют собой сферические агрегаты. Внутренняя их часть - углеводородные радикалы, а полярные группы молекул ПАВ обращены в водную фазу. Диаметр таких мицелл равен удвоенной длине молекулы ПАВ (рис. 2а). Сферические мицеллы могут содержать от 20 до 100 молекул. При добавлении в раствор ПАВ электролитов, число агрегации увеличивается. Это явление объясняется тем, что электролиты уменьшают силы электрического отталкивания в поверхности мицелл. Размер мицелл неионогенных ПАВ обычно больше, чем ионогенных.

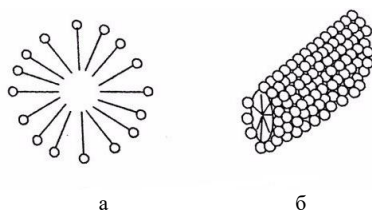


Рис. 2. Мицеллы: а – сферические; б – цилиндрические

Если увеличить концентрацию ПАВ в растворе, то размер мицелл увеличится и углеводородные цепи расположатся в них более параллельно друг другу. Мицеллы стремятся принять цилиндрическую, пластинчатую форму (рис. 2б). Такие мицеллы термодинамически устойчивы. Называются они мицеллами Мак-Бэна.

Любая молекула ПАВ «живет» в мицелле короткий промежуток времени. Между мицеллами происходит постоянный обмен молекулами. Мицеллы характеризуются числом молекул или ионов ПАВ, образующих мицеллу.

В последнее время в химическом анализе часто применяется термин «мицеллярные системы», который является более широким относительно мицелл. Мицеллярные системы представляют собой гидрофильные коллоидного размера ансамбли нескольких десятков дифильных молекул или ионов мицеллообразующих ПАВ (дисперсная фаза), распределенных в общей массе водного или неводного растворителя (дисперсионная среда). Концентрация ПАВ и присутствие в растворе посторонних веществ и электролитов, оказывают значительное влияние на форму мицеллярных систем [40].

Однако наиболее важной характеристикой ПАВ, использующейся при рассмотрении всех вопросов их практического применения, является критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). ККМ называют концентрацию, при которой начинают образовываться мицеллы. Методы определения ККМ основаны на резком изменении физико-химических свойств растворов ПАВ при мицеллообразовании.

На величину ККМ оказывает влияние природы ПАВ, то есть соотношение их гидрофобных и гидрофильных свойств.

Солубилизация является важнейшим свойством ПАВ, которое, как и мицеллообразование, связано с гидрофобными взаимодействиями. Солубилизация – это явление резкого повышения растворимости в воде малополярных органических соединений в присутствии ПАВ.

Солубилизация начинается тогда, когда концентрация ПАВ достигает уровня ККМ. В результате солубилизации образуются практически прозрачные термодинамически равновесные растворы. Процесс

солюбилизации является динамическим. Вещество, растворяющееся в растворах ПАВ, называется солюбилизатом (субстратом).

Локализация субстрата в мицелле является очень важным моментом. В большинстве случаев она определяется видом взаимодействия ПАВ и солюбилизата. Благодаря электростатическому взаимодействию с заряженными группами ПАВ ионные соединения могут удерживаться в мицелле. В остальных случаях имеют место водородные связи и гидрофобные взаимодействия.

В случае неионогенных ПАВ молекулы солюбилизата не проникают вглубь мицелл, а располагаются в их периферической части, между изогнутыми оксиэтиленовыми цепями, образуя водородную связь с эфирным атомом кислорода. Неполарные углеводороды, которые содержат поляризуемые электроны (например, ароматические соединения), располагаются ближе к полярной группе ПАВ, но не проникают вглубь мицеллы, в то время как алканы находятся в ядре мицеллы. Соединения с амфифильным строением располагаются в мицеллах так, что их углеводородные цепи направлены внутрь мицелл, а полярные группы – в водную фазу.

Солюбилизацию применяют в фармакологии, в аналитической химии, в текстильной промышленности для повышения растворимости красителей в воде, а также в производстве полимеров. Данное явление позволяет исследовать кислотно-основные или иные свойства соединений, нерастворимых в воде. Транспорт водонерастворимых веществ по кровеносной системе в организме человека и животных происходит благодаря солюбилизации.

В пособии при выполнении лабораторной работе предлагается использовать неионогенное поверхностно-активное вещество тритон X-100.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Введение

В лабораторных работах исследуются электронные спектры поглощения и испускания флуоресцентных зондов (продан, лаурдан) в различных средах:

а) гомогенные растворители: неполярные, полярные (протонодонорные, апротонные);

б) их бинарные смеси;

в) организованные среды – вода+ПАВ.

Спектры поглощения регистрируются на двухлучевом спектрометре Cary 5000, описание и порядок работы приведены в данном пособии. Спектры флуоресценции регистрируются на автоматизированной установке на базе СДЛ-2. Описание и порядок работы приведены в учебном пособии [40]. Спектры регистрируются при комнатной температуре. Для приготовления растворов используются: аналитические весы HR-60, лабораторная посуда, набор микропипеток, дозаторов, кварцевые кюветы толщиной слоя 1 см.

### 2.2. Подготовка к работе

1. Познакомиться с экспериментальными установками (Cary 5000, СДЛ-2).

2. Используемые для измерений кюветы, имеющие одинаковую рабочую длину, должны иметь одинаковое пропускание при заполнении одним раствором.

3. Рабочие поверхности кювет должны перед каждым измерением тщательно протираться и подготавливаться.

4. При установке кювет в держатель нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей (ниже уровня жидкости в кювете).

5. Проверить на наличие загрязнений или капель раствора на рабочих поверхностях кюветы, которые приводят к получению неверных результатов измерений.

6. Помнить, что жидкость наливается в кюветы примерно на  $\frac{3}{4}$  высоты.

7. Рекомендуется закрывать кюветы крышками.

8. а) Подготовить раствор сравнения, по отношению к которому производятся измерения. Это могут быть: холостой раствор; контрольный раствор; растворитель, в котором выполняется эксперимент. Промыть кювету дистиллированной водой или растворителем. Наполнить чистую кювету дистиллированной водой или другим растворителем, являющимся раствором сравнения, протереть кювету с наружной стороны салфеткой, чтобы удалить отпечатки пальцев или капельки жидкости.

б) Подготовить кювету с исследуемым веществом. Промыть вторую кювету изнутри небольшим количеством исследуемого раствора для анализа. Наполнить кювету исследуемым раствором и оботрите ее салфеткой снаружи.

### **2.3. Требования мер охраны труда при выполнении работы**

1. При выполнении работы руководствоваться правилами техники безопасности в лаборатории.

2. До начала выполнения работ ознакомиться с инструкцией по эксплуатации, назначением, устройством и подготовкой к работе прибора.

3. При обнаружении неисправностей или ненормальностей в работе (например, перерыве подачи напряжения), обнаружении повреждения электроприборов и электропроводки-необходимо немедленно прекратить работу, отключить напряжение, обратиться к преподавателю или лаборанту и приступать к работе только после устранения неполадок.

4. При перерыве в работе, а также при монтажных работах (замена источника излучения) на приборе сеть должна быть отключена.

5. При выполнении работ необходимо знать пожарную и токсичную опасность исследуемых веществ и растворителей.

6. При отборе жидкостей пипетками пользоваться специальными грушами.

7. Запрещается сливать и сбрасывать в канализацию отходы исследуемых и используемых веществ. Их следует собирать в специальные ёмкости.

8. Материал кювет, из которого изготовлена химическая посуда, должна строго соответствовать характеру выполняемой работы.

9. После окончания работы необходимо отключить электрооборудование, привести в порядок рабочее место.

### **2.4. Ультрафиолетовая и видимая спектроскопия**

УФ- и видимая спектроскопия решает несколько задач:

1. Задачи количественного анализа. В этом направлении использование достаточно широко [41–43]. Высокая чувствительность метода позволяет оценить количество действующего вещества, высвободившегося из лекарственной формы в растворяющую среду. УФ- спектрофотометрия применяется и для определения специфических примесей в лекарственных веществах [44, 45]. Метод используется при определении теста «растворение», принятого государственной фармакопеей для твердых лекарственных препаратов [46]. Лабораторные работы по количественному анализу многоатомных органических соединений отражены в пособии [12] в п.4.4, 4.5.1–4.5.6 и [47] в п.2.4.2.

2. Задачи качественного анализа или идентификации как известных, так и неизвестных веществ. Проводить идентификацию какого-то неизвестного вещества, опираясь на его спектр в ультрафиолетовой или видимой области, рискованно и практически невозможно. Этот метод часто служит хорошим дополнением и в сочетании с другими методами (ИК-, КР- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрия), способствует надежной идентификации и установлению строения исследуемых веществ. Для анализа и идентификации некоторых ионов (лантаноиды) и органических молекул (ароматические углеводороды) рассматриваемый метод может играть решающую роль. При качественном анализе необходимо исследовать спектры пробы в широкой области длин волн, при различных концентрациях, а иногда и в различных растворителях. При этом определяют не только положение максимумов всех полос, но и их интенсивности. Качественный анализ по спектрам поглощения отражен в лабораторных работах [12] в п.4.3.1, 4.3.2.

3. Структура вещества по спектру. Поскольку характер поглощения вещества обусловлен его структурой, можно сделать некоторые выводы о структуре для определенных соединений, но требуются дополнительные экспериментальные методы (ИК-, КР-, ПМР-спектроскопия), поскольку широкие полосы поглощения в электронных спектрах (полуширина тысячи  $\text{см}^{-1}$ ), ограничивают это применение. Практическое значение при определении структуры приобрели хромофоры, в которых имеет место сопряжение. Сопряженные системы отличаются длинноволновым и очень интенсивным поглощением. В современном фармакопейном анализе [44] применение УФ-спектрофотометрии в целях определения подлинности веществ, имеющих в структуре систему сопряженных связей, является обязательным, но ввиду малой селективности рассматривается как дополнительный метод в блоке испытаний. При наличии прогрессии в полосе поглощения разница между соседними электронно-колебательными переходами дает частоту колебаний молекулы в возбужденном электронном состоянии. Отметим, что валентные колебания с участием атома водорода, как правило, не проявляются в электронных спектрах.

4. Получение информации о фотофизических характеристиках молекулы: схема энергетических уровней молекулы, определение характеристик электронных переходов и электронных состояний молекулы, что отражено в лабораторных работах [12] п.1.9, 1.10, 4.1, 4.2.

5. Получение информации о межмолекулярных взаимодействиях. Чувствительность электронных спектров поглощения к ММВ находит применение при изучении сольватации молекул в бинарных растворителях, ассоциации молекул, что отражено в лабораторных работах [12] п.3.7, 3.8.

Возможности перечисленных выше применений значительно шире у флуоресцентной спектроскопии:

1. выше чувствительность количественного анализа на два, три порядка;
2. возможности качественного анализа шире, т.к. можно менять длину волны возбуждения;
3. как и в случае спектров поглощения, структуру вещества определять рискованно;
4. возможности по определению фотофизических характеристик молекул шире по сравнению со спектрами поглощения, но не все вещества флуоресцируют;
5. флуоресценция-эффективный метод исследования динамических процессов в растворах.

Абсорбционная спектроскопия может дать информацию об усредненных характеристиках основного состояния молекул, поглощающих свет. Флуоресцентная спектроскопия-эффективный метод исследования, представляющий интерес для фотофизиков, фотохимиков, биологов. Временной диапазон между поглощением света и его испусканием достаточен для протекания ряда процессов: столкновение с тушителем, образование комплексов с молекулами растворителя, диффузия, переориентация окружения молекулы с измененным дипольным моментом. Эти динамические процессы приводят к изменению характеристик флуорофора (квантовый выход, времена жизни, спектр испускания). Это отражено в работах [12] в п.2.5, 2.9.

Предлагаемые в пособии лабораторные работы должны способствовать углубленному пониманию экспериментального материала, получаемого из электронных спектров поглощения и флуоресценции при исследовании межмолекулярных взаимодействий.

Лабораторные работы позволят магистру закрепить полученные знания в области спектроскопии и фотофизики сложных органических молекул и оценить роль методов спектроскопии в решении прикладных задач.

### **2.5. УФ-спектрофотометр Cary 5000. Устройство и принцип работы**

В УФ-спектрофотометрии подготовка образца сводится к приготовлению раствора соответствующей концентрации. Поскольку спектрофотометрический метод является высокочувствительным, фотометрируют растворы с очень малой концентрацией  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  г/мл. Программное обеспечение прибора позволяет получить спектры, представленные в шкалах «оптическая плотность поглощения» и «длина волны (нм)».

Основы электронной спектроскопии отражены в [43, 48, 49].

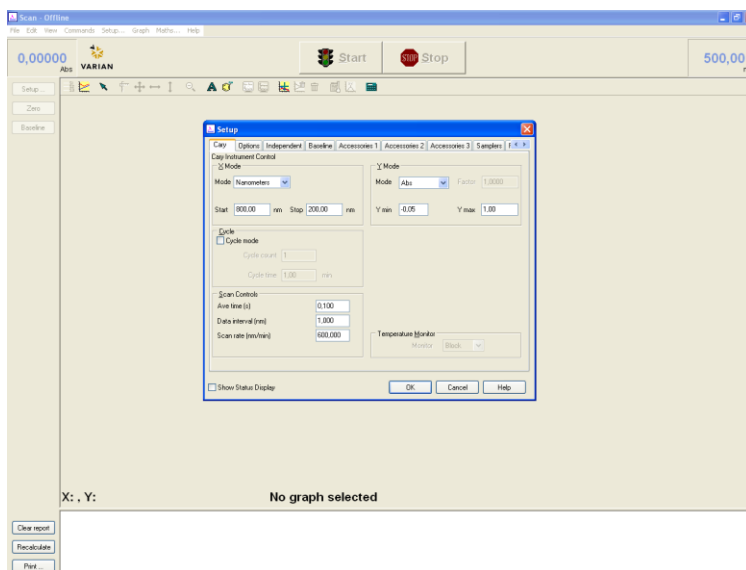
При выполнении предлагаемых лабораторных работ используется УФ-спектрофотометр Cary 5000 (рис. 3). Многопрофильный прибор, предназначенный для решения задач любой сложности: от простейших рутинных анализов до неспецифических многоуровневых исследований. Программное обеспечение позволяет проводить измерения оптической плотности твердых и жидких проб; коэффициента отражения; возможность сканирования пленок в режиме пропускания.



Рис. 3. Двухлучевой прибор Cary 5000

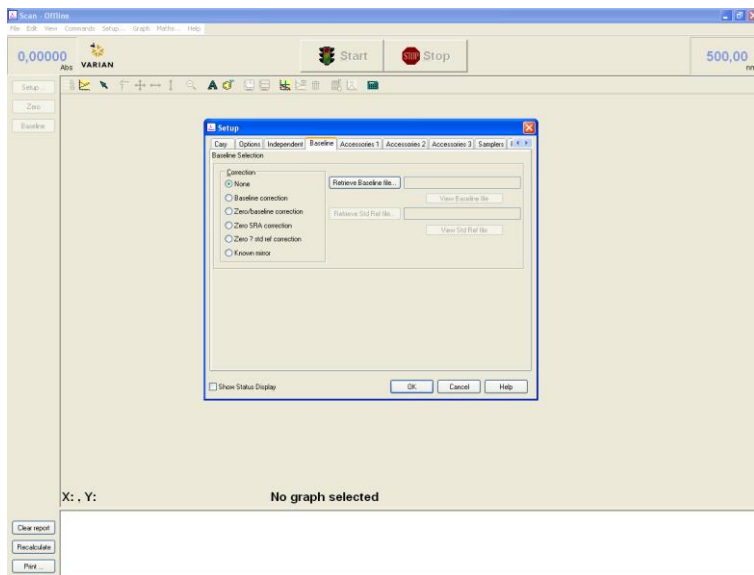
Процесс работы на приборе осуществляется следующим образом:

1. Включить компьютер, затем прибор для прогрева (60 мин).
2. На панели инструментов открыть ярлык «Cary Scan».
3. Задать параметры регистрации в пункте «Setup»:



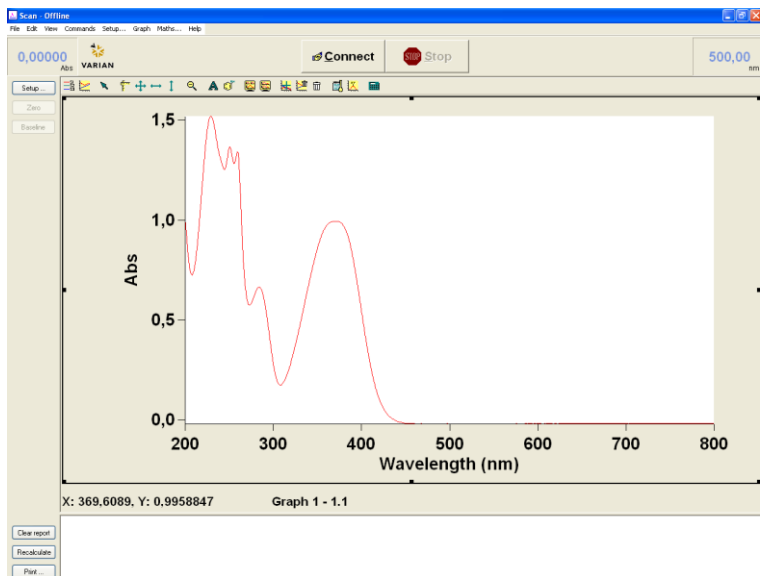


4. Провести запись базовой линии. Выбрать «baseline correction», а затем на верхней панели нажать «Start»:



5. Заполнить кюветы растворителем и раствором, открыть кюветный отделение, поставить кюветы соответствующим образом: в дальний кюветный держатель кювета с растворителем, в ближний-кювета с раствором. Закрыть кюветное отделение. Нажать «Start».

6. Записать спектр. Используя курсив, получить значения «X», «Y», которые характеризуют «длина волны» и «оптическая плотность поглощения» соответственно:



В табл. 4 указаны наиболее важные характеристики УФ-спектрофотометра Cary 5000.

Таблица 4

#### Характеристики прибора

Оптический диапазон	175–3300 нм
Спектральное разрешение	$\leq 0.048$ нм в УФ $\leq 0.2$ нм (БЛИК)
Ширина щели	Программируемая, от 0.01 нм до 5.00 нм с шагом 0.01 нм (УФ-Вид); от 0.04 до 20 нм с шагом 0.01 нм (БЛИК)
Оптика	Двулучевая Шварцшильда, на основе высокоотражающих оптических компонентов с диэлектрическим кварцевым покрытием
Монохроматор	Два наклонных монохроматора Литтроу 2x400 мм
Источник света	Галогенный (W) с кварцевым окошком (Вид), дейтериевый (УФ)
Скорость сканирования	2000 нм/мин (УФ-Вид), 8000 нм/мин (БЛИК)
Точность установки длины волны	$\pm 0.08$ нм (УФ/видимая область) $\pm 0.4$ нм (ближняя ИК область)

Установка для изучения спектров люминесценции СДЛ-2 (её назначение, технические данные, принцип действия) подробно описан в [40] в п.14.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

### Исследование Н-связанных комплексов флуоресцентного зонда (продан) с различными донорами протонов (с алифатическими спиртами различной протонодонорной способностью)

Цель работы: исследовать характер изменения спектров поглощения и флуоресценции зонда в зависимости от донорной способности спиртов и их диэлектрической проницаемости. Оценить смещение полосы флуоресценции и поглощения за счет Н-связи.

Объекты исследования: молекула продан (6-пропинил-2-диметиламинонафталина) (рис. 4) в различных растворителях (табл. 5).

#### Задание

1. Оценить величину стоксова сдвига.
2. Построить зависимость  $\lambda_{fl}^{max}$  от диэлектрической проницаемости для всех приведенных в табл. 5 растворителей.
3. Оценить сольватационное смещение для молекулы в спектрах поглощения и флуоресценции относительно инертного растворителя.
4. Построить зависимость  $\lambda_{fl}^{max}$  от параметров кислотности для протонодонорных растворителей.
5. Оценить энергию водородной связи продана с молекулами этанола.
6. Сформулировать требование к оценке вклада водородной связи в спектрах поглощения и флуоресценции (обратить внимание на распределение зарядов и принять во внимание основные, кислотные и кислотно-основные свойства растворителей).
7. Сделать выводы о смещении полосы флуоресценции и поглощения за счет общих эффектов растворителя и за счет водородной связи.
8. Написать отчет.

При выполнении работы принять во внимание имеющиеся данные по молекуле продан.

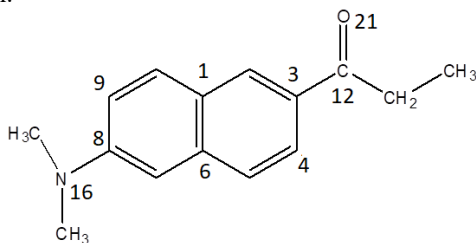


Рис. 4. Структура молекулы продан

В табл. 5 приведены данные по спектрам поглощения и флуоресценции ( $\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$  и  $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$ ) молекулы продана [50] в гомогенных растворителях. Соответствующие значения диэлектрической проницаемости были заимствованы из [9], а параметры SA и SB из [51]. Значение  $f(\epsilon)$  вычислено по формуле Кирквуда-Онзагера [11].

Таблица 5

**Сольватохромия и сольватофлуорохромия продана и параметры растворителя**

растворитель	параметр SA	параметр SB	$\epsilon$	$f(\epsilon)$	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$ (нм/см <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$ (нм/см <sup>-1</sup> )
циклогексан	0.000	0.073	2.02	0.202	343.2 / 29140	392.4 / 25480
триэтиламин	0.000	0.885	2.42	0.243	344.0 / 29070	404.0 / 24750
этилацетат	0.000	0.542	6.02	0.384	347.8 / 28750	429.9 / 23260
диоксан	0.000	0.444	2.21	0.223	347.8 / 28750	427.5 / 23340
бензол	0.000	0.124	2.28	0.230	349.6 / 28600	417.2 / 23970
ацетон	0.000	0.475	20.56	0.464	350.8 / 28510	446.7 / 22390
пропионитрил	0.030	0.365	27	0.472	351.4 / 28460	449.7 / 22240
ацетонитрил	0.044	0.286	36.2	0.479	252.2 / 28390	455.6 / 21950
циклогексанон	0.000	0.482	16.1	0.454	353.0 / 28330	443.3 / 22560
анизол	0.084	0.299	4.33	0.344	352.5 / 28370	428.5 / 23340
хлорбензол	0.000	0.182	5.62	0.377	353.6 / 28280	425.1 / 23520
дихлорметан	0.040	0.178	8.9	0.420	353.9 / 28260	439.8 / 22740
вода	1.062	0.025	78.3	0.490	356.8 / 28030	527.5 / 18960
хлороформ	0.047	0.071	4.7	0.355	354.9 / 28180	434.3 / 23020
бензонитрил	0.047	0.281	25.2	0.470	355.8 / 28100	448.1 / 22320
1-октанол	0.299	0.923	9.95	0.428	358.0 / 27930	476.4 / 20990
диметилсульфоксид	0.072	0.647	49	0.484	358.5 / 27890	464.5 / 21530
2-пропанол	0.283	0.830	18.3	0.460	360.5 / 27740	479.8 / 20840
метанол	0.605	0.545	32.6	0.477	361.4 / 27670	502.7 / 19890
1-пропанол	0.367	0.782	20.45	0.464	360.6 / 27730	486.8 / 20540
1-бутанол	0.341	0.809	17.1	0.457	362.0 / 27620	484.4 / 20640
этанол	0.400	0.658	24.3	0.469	362.4 / 27590	493.3 / 20280
этиленгликоль	0.717	0.534	37.7	0.480	375.8 / 26610	513.9 / 19460
нитрометан	0.078	0.236	38.6	0.480	–	452.9 / 22080
2-бутанол	0.000	0.520	18.5	0.460	352.2 / 28390	424.8 / 23540
толуол	0.000	0.128	2.38	0.239	348.7 / 28680	416.0 / 24040

При выполнении заданий принять во внимание величины дипольных моментов зондов в основном и возбужденном состояниях молекулы продана (табл. 6), распределение электронной плотности в основном и возбужденном состоянии (табл. 7), результаты применения МЭСП (табл. 8).

Таблица 6

**Дипольные моменты молекулы продана в основном и возбужденном состояниях,  
полученные рядом авторов различными методами**

	Catalan <sup>[50]</sup>	Bunker <sup>[52]</sup>	Balter <sup>[53]</sup>	Baumann <sup>[54]</sup>	ЧПДП <sup>[55]</sup>	TDDFT/B3LYP <sup>[55]</sup>
$\mu_0$ (Д)	4.7	2.9	3	4.7	6.0	6.85
$\mu_s$ (Д)*	11.7	9.8	10.9	12.4	11.7	14.7

*Примечание:  $\mu_s$  – дипольный момент, который относится к возбужденному состоянию ( $\pi\pi^*$ )*

Таблица 7

**Распределение заряда в основном и возбужденных состояниях для плоской структуры  
молекулы продана (оптимизированная геометрия) [55]**

	N <sub>16</sub>	O <sub>21</sub>	C <sub>12(C=O)</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>1</sub>
$S_0$	-0.247	-0.576	0.467	0.000	-0.067	-0.082	0.030	-0.070	-0.010
$S_1$ ( $\pi\pi^*$ )	-0.261	-0.009	0.379	-0.079	-0.130	-0.148	-0.023	-0.095	-0.059
$S_2$ ( $\pi\pi^*$ )	-0.079	-0.611	0.359	-0.031	-0.068	-0.014	-0.028	-0.045	0.022
$S_3$ ( $\pi\sigma^*$ )	-0.250	-0.513	0.403	-0.073	-0.178	-0.148	-0.075	-0.083	-0.068
$S_4$ ( $\pi\pi^*$ )	-0.037	-0.627	-0.197	-0.066	-0.056	0.029	0.012	-0.056	0.040

Таблица 8

**Значения минимумов МЭСП (кДж/моль) для геометрии основного состояния  
молекулы продана вблизи атомов кислорода и азота [55]**

Состояние	Атом азота	Атом кислорода
$S_0$	-220.0	-397.63
	$z = -1.2$	-396.11 $z = 0.0$
$S_1, \pi\pi^*$	-225.95	-97.95
	-147.37 $z = 1.3$	-459.0 $z = 2.0$
$S_2, \pi\pi^*$	–	-543.6
		-459.0 $z = 0.0$
$S_4, \pi\pi^*$	–	-416.8, $z = 1.0$
		-543.7, $z = 1.7$

*Примечание:  $z$ -расстояние от плоскости молекулы (Å)*

### Вопросы к лабораторной работе

1. Основные свойства электронных состояний молекулы.
2. Какие хромофорные группы входят в молекулу продана?
3. Как влияет сопряжение хромофорных групп на электронный спектр поглощения.
4. По каким признакам можно идентифицировать полосу  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в спектре поглощения.

5. Как отражается образование водородной связи на положение  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов?

6. Энергия водородной связи.

7. Зависимость  $\nu_{\text{погл}}$  и  $\nu_{\text{фл}}$  от свойств растворителя ( $\epsilon$  и  $n$ ). Роль свойств молекулы (дипольный момент, радиус Онзагера) в определении частоты поглощения и испускания молекулы.

8. Метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) для оценки специфических межмолекулярных взаимодействий [56 (стр. 67–70)].

9. Почему в табл. 5 отсутствуют данные по спектру поглощения продана в нитрометане?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

### Активация флуоресценции зонда (лаурдан) полярным растворителем

Объекты исследования: молекула лаурдан (6-додеканоил-2-диметиламинонафталин) (рис. 5), гомогенные (гексан, циклогексан, 2-пропанол, этилацетат, ацетон) и бинарные (неполярный+полярный) растворители.

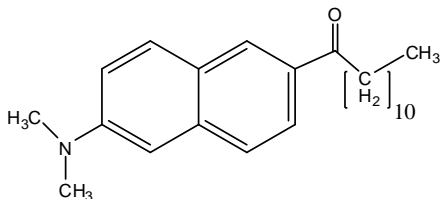


Рис.5. Структура молекулы лаурдан

Цель работы: изучить влияние полярного растворителя на эффективность флуоресценции лаурдана в бинарных смесях (неполярный+полярный растворитель).

### Задание

1. Приготовить раствор лаурдана в неполярном (гексан, циклогексан), протондонорном (2-пропанол), апротонном (этилацетат или ацетон (на выбор преподавателя)) растворителях.

2. Подобрать концентрацию лаурдана для регистрации спектров поглощения и флуоресценции.

3. Сохраняя концентрацию лаурдана постоянной, приготовить серию растворов с различными добавками полярных растворителей. Зарегистрировать спектры флуоресценции.

4. Провести анализ зависимости интенсивности флуоресценции в максимуме полосы от концентрации добавки полярного растворителя.

Сделать вывод о соотношении констант скоростей: константа скорости флуоресценции и константа скорости внутренней конверсии. Какова роль безызлучательных переходов?

5. Используя метод второй производной для полученных спектров флуоресценции определить, при какой концентрации полярной добавки происходит переход к сольватной оболочке, состоящей из молекул полярного растворителя.

6. Определить величины смещения полосы флуоресценции в протондонорном и протонакцепторном растворителях относительно гексана. Объяснить их различные величины, используя свойства растворителей.

7. Провести анализ, как меняется состав сольватной оболочки лаурдана в возбужденном состоянии по сравнению с заданным составом растворителя.

8. Написать отчет.

### **Вопросы к лабораторной работе**

1. Основные фотофизические процессы в молекулах.

2. Почему правило зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции является приближенным?

3. Какие внутренние и внешние факторы влияют на квантовый выход флуоресценции?

4. Методы разделения сложного спектрального контура на составляющие.

5. Как образуются широкие полосы поглощения и флуоресценции многоатомных молекул?

6. Реабсорбция флуоресценции. Какой метод измерения флуоресценции следует использовать при регистрации спектра флуоресценции?

7. Способы изменения сольватной оболочки флуорофора.

8. Влияние водородной связи на спектральные свойства алифатических и ароматических кетонов.

### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3**

#### **Флуоресценция лаурдана в организованных средах**

Цель работы: изучение особенностей спектров флуоресценции лаурдана в водно-мицеллярных растворах (ВМР) относительно гомогенных растворителей. Оценка диэлектрической проницаемости окружения зонда в ВМР.

Объекты исследования: молекула лаурдан (6-додеканоил-2-диметиламинонафталин), тритон X-100 (рис. 6), вода, этанол.

Тритон X-100 – вязкое при комнатной температуре вещество. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) тритона X-100:  $2 \cdot 10^{-5}$  М– $6.8 \cdot 10^{-5}$  М, радиус сферической мицеллы – 5 нм. Тритон X-100 имеет в составе молекулы гидрофобный (4-третоктилфенол) (1) и гидрофильный фрагменты (2) и является модельной системой при изучении биологических объектов. Данная молекула является неионогенным детергентом и улучшает растворимость многих белков в водных буферных растворах, при этом не влечет за собой их денатурацию, сохраняя вторичную и третичную структуру.

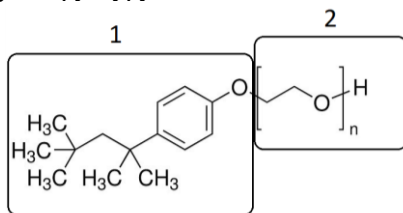


Рис.6. Структура молекулы тритон X-100

Концентрация мицелл в растворе рассчитывается по следующей формуле:

$$C_{миц} = \frac{C_{ПАВ} - C_{ККМ}}{A},$$

где  $C_{ПАВ}$  – концентрация ПАВ,  $C_{ККМ}$  – концентрация ККМ,  $A$  – число агрегации (150).

### Задание

1. Приготовить водно-мицеллярный раствор с концентрацией тритона X-100, превышающей ККМ на два порядка (берем навеску тритон X-100 в химическом стакане объемом, больше  $100 \text{ см}^3$ , добавляем воду до  $100 \text{ см}^3$ ).

2. Приготовить раствор лаурдана в ВМР (навеска лаурдана 2–3 мг на  $10 \text{ см}^3$  раствора).

3. Приготовить раствор лаурдана в тритоне X-100 (навеска лаурдана 2–3 мг на  $10 \text{ см}^3$  тритона X-100).

4. Приготовить раствор лаурдана в этаноле (2–3 мг на  $10 \text{ см}^3$  растворителя).

5. Использовать еще один способ приготовления раствора лаурдана в ВМР: сохраняя объем лаурдана в тритоне X-100 постоянным, приготовить разбавленные растворы в ВМР (разбавление в 25, 50, 100 и 200 раз).

6. Выбрать длину волны возбуждения из области спектра поглощения лаурдана ( $\sim 3800 \text{ \AA}$ ) и зарегистрировать спектры флуоресценции для растворов, приготовленных в пп. 2–5. Примечание: при измерении спектров



флуоресценции подобрать ширину щелей монохроматоров таким образом, чтобы максимальное значение интенсивности не превышало  $10^6$  фотонов в секунду. Проверить, что при выбранных условиях регистрации флуоресценций воды и тритона X-100 можно пренебречь.

7. Для растворов лаурдана в тритоне X-100 и этаноле изучить зависимость спектров флуоресценции от длины волны возбуждения (3800–4000 Å).

8. Данные по спектрам флуоресценции представить в виде таблицы с колонками:  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $J_{\text{max}}$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$ , P,  $C_{\text{лаурдан}}$ ,  $C_{\text{мицелл}}$ .

9. Сравнить спектры лаурдана в ВМР со спектрами в гомогенных растворителях (этанол, ацетон) (табл. 9). При анализе контура полос флуоресценции использовать метод второй производной. Сделать выводы.

10. Используя данные по флуоресценции в гомогенных растворителях [57], определить полярность окружения лаурдана в ВМР.

11. Написать отчет.

Таблица 9

**Спектральные характеристики спектров поглощения и флуоресценции лаурдана в различных растворителях [55]**

растворитель	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$ , (нм / $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_{1/2}$ , $\text{cm}^{-1}$	P, фактор асимметрии
гексан, циклогексан	396 / 25200	2610	1.52
		2910	1.70
изопропанол	474 / 21100	2680	1.11
ацетон	447 / 22370	2660	1.31
тритон X-100	459 / 21740 448 / 22320	1900	1.62
метанол	498 / 20080	2840	1.06
этанол	488 / 20500	2870	1.11
этилацетат	431 / 23200	2560	1.48
ацетонитрил	453 / 22070*		
глицерин	505 / 19800	2630	1.06
тетрагидрофуран	432 / 23150*	-	-
<i>Примечание * – Данные по спектрам поглощения и испускания лаурдана в ацетонитриле и тетрагидрофуране заимствованы из [57]. Фактор асимметрии оценивался по [48].</i>			

### Контрольные вопросы

1. Классификация ПАВ.
2. Строение мицеллы (анионоактивные, неионогенные ПАВ).
3. ККМ, способы определения.
4. Солюбилизация неполярной молекулы в анионоактивном ПАВ.

5. Как проявляется солубилизация органической молекулы с нежесткой структурой в спектрах флуоресценции в водном растворе анионоактивного и неионогенного ПАВ.

6. Методы разделения сложного контура полосы флуоресценции [43, 58].

7. Гидрофобные взаимодействия.

8. Применение ПАВ в спектральном анализе.

9. Какие хромофорные группы входят в состав молекулы тритон X-100.

10. В какой области длин волн поглощает и флуоресцирует тритон X-100.

11. Способы изменения сольватной оболочки молекулы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.
2. Сольватохромия. Проблемы и методы / Под ред. Н.Г. Бахшиева. Л.: Изд-во Ленингр. Ун-та, 1989. – 320 с.
3. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 760 с.
4. Reichardt C. Solvents and solvent effects in organic chemistry. Weinheim: Willey-VCH, 2003. 630 p.
5. Migron Y., Marcus Y. Polarity and Hydrogen-bonding ability of some binary aqueous-organic mixtures // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. Vol. 87. № 9. P. 1339–1343.
6. Kamlet M.J., Abboud J.L., Abraham M.H., Taft R.W. Linear solvation energy relationships. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters:  $\rho^*$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$ , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation // J. Org. Chem. 1983. Vol. 48. № 17. P. 2877–2887.
7. Reta M., Cattana R., Silber J.J. Solvatochromic parameters for nonaqueous binary mixtures between n-hexane and 2-propanol, tetrahydrofuran and ethyl acetate // J. Solution Chem. 2001. Vol. 30. № 3. P. 237–252.
8. Swain C.G., Swain M.S., Powell A.L., Alunni S. Solvent effects on chemical reactivity. Evaluation of anion- and cation-solvation components // J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol. 105. №3. P.502–513.
9. Catalan J. Toward a Generalized Treatment of the Solvent Effect Based on Four Empirical Scales: Dipolarity (SdP, a New Scale), Polarizability (SP), Acidity (SA), and Basicity (SB) of the Medium // J. Phys. Journal of Physical Chemistry B. 2009. № 113. P. 5951–5960.
10. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 263 с.
11. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с
12. Булдаков М.А., Жаркова О.М., Майер Г.В., Морозова Ю.П., Королёв Б.В., Сеница Л.Н., Черепанов В.Н. Молекулярная спектроскопия. Лабораторный практикум: учебное пособие. Томск: ТГУ, ТМЛ-Пресс, 2010. 416 с.
13. Lippert E. Spectroskopische bestimmung des dipolmomentes aromatischer verbindungen im erstenangeregten singluettzustand // J. Electrochem. Soc. 1957. Vol. 61. P. 962–969.
14. Кириллова Е.А., Маряхина В.С. Методы спектрального анализа: учебное пособие. Оренбург: Оренбургский гос. ун-т, 2013. 105 с.
15. Бородин О.О., Ильяшенко Р.Ю., Дорошенко А.О. 5-[4-(*n*-диметиламино)фенил]-2-(4-пиридил)-1,3-оксазол как флуоресцентный зонд для

мониторинга микрогетерогенных сред // Химия гетероциклических соединений. 2014. №3. С.413–423.

16. *Бахшиев Н. Г.* Введение в молекулярную спектроскопию. Л.: ЛГУ, 1987. 216 с.

17. *Свечкарев Д.А., Карпушина Г.В., Дорошенко А.О.* Синтез и спектральные свойства новых люминесцентных соединений с реакцией внутримолекулярного фотопереноса протона - производных 2-(1С-метилизохинолон-1(2Н)-4-ил)- 3 - гидроксихромена // Органическая химия и спектроскопия. 2007. Вып. 15 (38). №770. С.201–207.

18. *Добрецов Г.Е.* Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. М.: Мир, 1989. 500 с.

19. *Гиллет Дж.* Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах. М.:Мир, 1988. 435 с.

20. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Беккера Г.О. и Ельцова А.В.Л.: Химия, 1976. С. 384.

21. *El-Sayed M.A.* Spin—Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics // J.Chem.Phys, 1963. Vol. 38. №12. P. 2834–2838.

22. *Бахшиев Н.Г.* Фотофизика диполь-дипольных взаимодействий: процессы сольватации и комплексообразования. С.-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2005. 500 с.

23. *Вережников В.Н.* Организованные среды на основе коллоидных поверхностно-активных веществ: учебно-методическое пособие /Под ред. Валинкиной И.Г. Воронеж.: Издательский дом ВГУ. 2008. 74 с.

24. *Водолазкая Н.А., Исаенко Ю.В., Гога С.Т.* Ультрамикрогетерогенные системы, их влияние на кислотно-основные равновесия и сольватохромные свойства индикаторов: учебно-методическое пособие. Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2006. 64 с.

25. *Мчедлов-Петросян Н.О.* Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Х.: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. 326 с.

26. *Саввин С. Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251 с.

27. *Неудачина Л.К., Петрова Ю.С.* Применение поверхностно-активных веществ в анализе: учебное пособие. Екатеринбург: Издательство Уральского ун-та, 2017. 76 с.

28. *Жигалова Е.Б., Морозова Ю.П.* Спектральные свойства оксазиновых красителей и их протонированных форм // Журн. физ. химии. 1985. Т.59. №7. С. 1712–1715.

29. *Штыков С. Н., Горячева И. Ю.* Люминесцентная аналитическая спектроскопия в микрогетерогенных супра- и надмолекулярных

самоассоциирующихся организованных средах// Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83. № 4. С. 698–703.

30. *Штыков С.Н.* Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1018–1028.

31. *Штыков С.Н.* Наноаналитика: проблемы концепции и метрологии // Вестник ННГУ. 2013. № 5. С.55–60.

32. *Дячук О.А.* Твердофазная люминесценция полициклических ароматических углеводородов в условиях адсорбционного модифицирования целлюлозы: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Дячук Ольга Александровна. Саратов. 2006. С. 150.

33. *Стид Дж. В., Этвуд Дж.Л.* Супрамолекулярная химия: пер. с англ. В 2 т. М.: ИКЦ «Академкнига». 2007. Т.1. 480 с.

34. *Мажуль В.М., Галец И.В., Черновец Т.С.* Триптофановая флуоресценция при комнатной температуре белков изолированных мембран эритроцитов человека // ЖПС. 2009. Т.76. №2. С. 267–272.

35. *Мажуль В.М., Зайцева Е.М. Шавловский М.М., Поварова О.И., Кузнецова И.М., Туроверов К.К.* Фосфоресценция при комнатной температуре аморфных агрегатов и амилоидных фибрилл // Цитология. 2005. Т.47. №11. С.978–986.

36. *Рехарская Е.М., Чухаркина А.П., Поленова Т.В., Борзенко А.Г.* Фотометрическое определение азотных гетероциклов в лекарственных препаратах // Вестник Моск.ун-та. Серия 2. Химия. 2005. Т.46. №1. С.49–54.

37. *Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 532 с.

38. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия: учебник для бакалавров. 7-е изд., испр. и доп. М.: Издательство. Юрайт, 2013. 444 с.

39. *Абрамзон А.А., Боброва Л.Е., Зайченко Л.П. и др.* Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: справочник. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1984. 392 с.

40. *Морозова Ю.П., Жаркова О.М., Королёв Б.В.* Спектрально-люминесцентные свойства многоатомных молекул и межмолекулярные взаимодействия: учебное пособие. Томск.: ТГУ, 2006. 136 с.

41. *Пентин Ю.А., Вишков Л.В.* Физические методы исследования в химии. М.: Мир, ООО "Издательство АСТ", 2003. 683 с.

42. *Камалова Д.И., Салахов М.Х.* Методические указания к выполнению лабораторных работ по молекулярной спектроскопии. Учебно-методическое издание для студентов четвертого курса Института физики. Казань, 2014, 20 с.

43. *Шмидт В.* Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, 2007. 368 с.

44. *Арзамасцев А.П., Яскина Д.С.* Ультрафиолетовые и инфракрасные спектры лекарственных веществ. М.: Изд-во Медицина, 1975. 151 с.
45. *Тыжигирова В.В., Филитова С.Ю.* Применение ИК и УФ-спектроскопических методов в фармацевтическом анализе: учебное пособие / Под ред. Федосеевой Г.М., Шаглаева Н.С. Иркутск: Изд-во ИГМУ, 2010. 73 с.
46. The International Pharmacopoeia. 4-th ed. Vol.1-2, including First Suppl. WHO, Geneva, 2008.
47. *Морозова Ю.П., Титова Т.Ю., Зятыков Д.О.* Методы УФ-и УК-спектроскопии в анализе лекарственных препаратов и растительных масел. Томск: Изд-во Томского гос. Ун-та, 2017. 45 с.
48. *Свердлова О. В.* Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. 248 с.
49. *Вязьмин С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В.* Электронная спектроскопия органических соединений: учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2011, 43 с.
50. *Catalan J., Perez P., Laynez J., Blanco F.G.* Analysis of the solvent effect on the photophysics properties of 6-propionyl-2-(dimethylamino)naphthalene (PRODAN) // Journal of Fluorescence. 1991. Vol. 1. № 4. P. 215–223.
51. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
52. *Bunker C.E. Bowen T.L., Sun Y.P.* A Photophysical study of solvatochromic probe 6-Propionyl-2-(N,n-Dimethylamino)-naphthalene (Prodan) in solution // Photochemistry and Photobiology. 1993. Vol. 58. № 4. P. 499–505.
53. *Balter A. Nowak W., Pawelkiewicz W., Kowalczyk A.* Some remarks on the interpretation of the spectral properties of prodan // Chemical Physics Letters. 1988. Vol. 143. P. 565–570.
54. *Baumann W. Nagy Z., Maiti A.K., Reis H., Rodrigues S.V., et al.* Dynamics and mechanism of photoinduced electron transfer and related phenomena // Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1992. P. 211–229.
55. *Титова Т.Ю. Морозова Ю.П., Жаркова О.М.* Спектрально-люминесцентные свойства флуоресцентных зондов лаурдана и продана. Томск: Изд. Дом Томского госуд. ун-та, 2017. 112 с.
56. *Майер Г.В. Артюхов В.Я., Копылова Т.Н., Кузнецова Р.Т., Риб Н.Р. и др.* Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск : СО РАН, 1997. 230 с.
57. *Jozefowicz M., Kozyra K.A., Heldt J.R., Heldt J.* Effect of hydrogen bonding on the intramolecular charge transfer fluorescence of 6-dodecanoyl-2-dimethylaminonaphthalene // Chemical Physics. 2005. Vol. 320. P. 45–53.
58. *Слюсарева Е.А., Герасимова М.А., Слюсаренко Н.В.* Оптическая спектроскопия: сложные молекулы: учебное пособие. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2018. 116 с

*Издание подготовлено в авторской редакции*

Отпечатано на участке цифровой печати  
Издательского Дома Томского государственного университета  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, тел. (3822) 529-849.  
E-mail: [rio.tsu@mail.ru](mailto:rio.tsu@mail.ru)

Заказ № 4183 от «23» декабря 2019 г. Тираж 50 экз.











