

УДК 539.19

## ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ФЛУОРОНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

© 2012 г. Е. А. Слюсарева\*, Ф. Н. Томилин\*<sup>\*\*\*</sup>, А. Г. Сизых\*, Е. Ю. Танкевич\*,  
А. А. Кузубов\*, С. Г. Овчинников\*<sup>\*\*\*</sup>

\*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

\*\*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

E-mail: ESlyusareva@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 21.06.2011 г.

Методом функционала плотности ВЗЛУР с использованием модели поляризованного континуума РСМ выполнены квантово-химические расчеты электронных спектров поглощения и флуоресценции дианионов флуоронов: флуоресцеина, дибромфлуоресцеина, эозина, эритрозина, бенгальского розового в вакууме и метаноле. Выявлены конформационные особенности структуры дианионов флуоронов (перераспределение зарядов, изменение длин связей, углов между связями), связанные с галогензамещением, переходом из основного состояния в возбужденное и сменой растворителя (вакуум—метанол). Вычислены значения длин волн поглощения и флуоресценции, постоянных дипольных моментов, дипольных моментов переходов и сил осцилляторов. Показано существование “красного” сдвига спектров поглощения и уменьшение стоковского сдвига при галогенировании флуоронов, что качественно согласуется с экспериментальными результатами.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

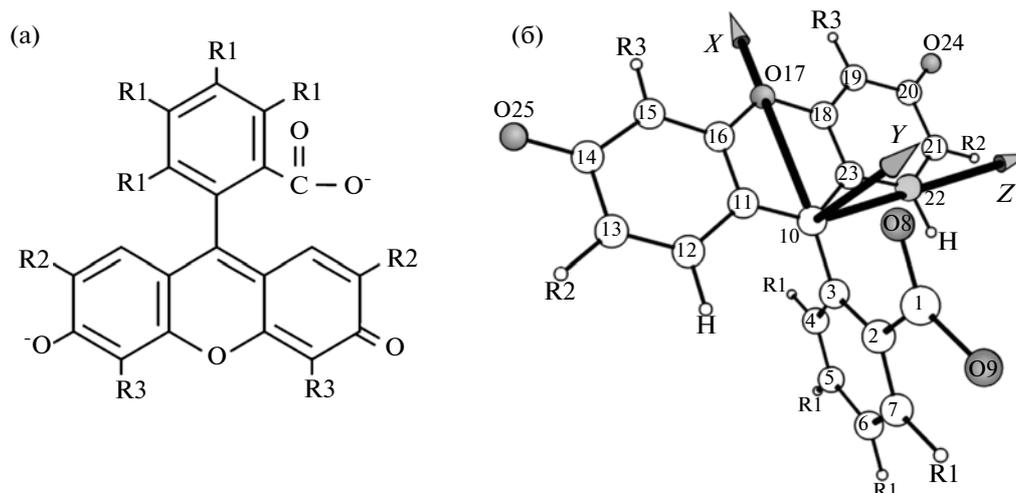
Флуороновые красители представляют собой гомологичный ряд соединений на основе флуоресцеина с постепенным замещением атомов водорода атомами галогенов (бром, хлор, йод) (рис. 1а). Интерес к исследованию растворов флуороновых красителей обусловлен их применением в качестве активных сред перестраиваемых лазеров [1], регистрирующих сред для оптической записи информации [2], а также флуоресцентных меток для исследования биологических объектов [3]. Замещение атомов водорода более тяжелыми атомами в ряду флуороновых красителей приводит к перераспределению вероятности излучательных и безызлучательных переходов, что предоставляет дополнительные исследовательские возможности при их использовании в качестве флуоресцентных зондов [4–6].

В настоящее время накоплено большое число экспериментальных данных по спектральным и фотофизическим свойствам жидких и твердых растворов флуороновых красителей. Значительное количество работ посвящено исследованию влияния растворителя на их электронные спектры [7–10]. Сольватохромный эффект приводит к небольшому “красному” сдвигу электронных спектров. Более существенным фактором изменения спектральных свойств красителей является изменение их ионной формы [11–13]. Для большинства флуороновых красителей дианионная форма обладает наиболее выраженными абсорбционными и люминесцентными свойствами, ко-

торые снижаются у анионной и нейтральной форм. Это позволяет использовать флуороновые красители в качестве ионных индикаторов [14].

Широко известно существенное снижение квантового выхода флуоресценции и увеличение констант скоростей безызлучательных переходов у флуоронов при замещении галогенами [7, 10, 15–24]. Это явление объясняется развитием интеркомбинационной конверсии за счет усиления спин-орбитального взаимодействия в молекулах, содержащих тяжелые атомы. Галогензамещение вызывает также “красное” смещение полос поглощения флуороновых красителей. В ранних работах [25, 26] проводится эмпирическое описание “красного” сдвига длинноволновой полосы поглощения при постепенном замещении атомов водорода в моноцикле и трицикле флуоронов атомами галогенов. Детальный анализ причин “красного” сдвига не проводился.

Квантово-химические расчеты являются информативными в описании электронной структуры молекул. Анализ электронных состояний и электронных спектров поглощения дианиона и моноаниона флуоресцеина методами Хартри-Фока и теории функционала плотности (DFT) ВЗРW91/6-311G позволил выявить различие в их геометрической и электронной структуре [27]. Авторы [28], используя полуэмпирический метод расчета SCF-МО-СI в приближении Паризера-Парра-Попла, определили энергетическую структуру, энергии переходов, силы осцилляторов и поляризацию переходов дианионов



**Рис. 1.** Структурная формула и пространственная структура флуоронов: а) – флуоресцеин ( $R_1 = R_2 = R_3 = H$ ), 4'5'-дибромфлуоресцеин ( $R_1 = R_2 = H, R_3 = Br$ ), эозин ( $R_1 = H, R_2 = R_3 = Br$ ), эритрозин ( $R_1 = H, R_2 = R_3 = I$ ), бенгальский розовый ( $R_1 = Cl, R_2 = R_3 = I$ ); б) – конформер 1.

ураина и эозина. Большинство работ посвящено флуоресцеину и его производным, не содержащим тяжелых атомов [29, 30], в то время как его галогенпроизводные (дибромфлуоресцеин, эозин, эритрозин, бенгальский розовый) исследованы меньше. Возможность выполнения расчетов для больших органических молекул, содержащих тяжелые атомы, связано с прогрессом вычислительной техники, достигнутым в последние годы.

В настоящей работе путем сравнения экспериментальных результатов, полученных методами электронной спектроскопии [10], и результатов квантово-химического расчета электронной структуры (зарядового распределения) выявлено влияние заместителей-галогенов на пространственную структуру и электронные спектры дианионов флуороновых красителей.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе использованы данные по электронным спектрам поглощения и флуоресценции флуоресцеина (F1), дибромфлуоресцеина ( $Br_2$ -F1), эозина ( $Br_4$ -F1), эритрозина ( $I_4$ -F1), бенгальского розового ( $I_4Cl_4$ -F1), полученные в работах [10, 24]. Как показано в работах [11–13], в основном растворителе формируется преимущественно дианионная форма красителей.

В табл. 1 представлены результаты измерения спектральных характеристик флуороновых красителей, растворенных в основном метаноле: положения максимумов длинноволновых полос поглощения ( $\lambda_{a, \max}$ ) и флуоресценции ( $\lambda_{F, \max}$ ), волновые числа электронных переходов ( $\tilde{\nu}_{00} = (\lambda_{a, \max}^{-1} + \lambda_{F, \max}^{-1})/2$ ), сечения поглощения на частоте элек-

**Таблица 1.** Спектральные характеристики флуороновых красителей в основном метаноле

| Краситель                            | F1           | $Br_2$ -F1   | $Br_4$ -F1   | $I_4$ -F1     | $I_4Cl_4$ -F1 |
|--------------------------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| Параметр                             |              |              |              |               |               |
| $\lambda_{a, \max}$ , нм             | $496 \pm 1$  | $513 \pm 1$  | $523 \pm 1$  | $530 \pm 1$   | $557 \pm 1$   |
| $\lambda_{F, \max}$ , нм             | $520 \pm 1$  | $539 \pm 1$  | $544 \pm 1$  | $551 \pm 2$   | $575 \pm 3$   |
| $\tilde{\nu}_{00}$ , $cm^{-1}$       | 19696        | 19023        | 18751        | 18508         | 17672         |
| $\sigma_{a, 00}$ , $10^{-16} cm^2$   | 1.79*        | 1.37         | 1.98         | 3.63          | 2.31          |
| $\Delta\tilde{\nu}_{St}$ , $cm^{-1}$ | $930 \pm 78$ | $940 \pm 72$ | $738 \pm 70$ | $719 \pm 101$ | $562 \pm 123$ |

\* Приведены уточненные по сравнению с [10] данные.

тронного перехода ( $\sigma_{a,00}$ ), а также величины стоксова сдвига ( $\Delta\tilde{\nu}_{St} = \lambda_{F,max}^{-1} - \lambda_{a,max}^{-1}$ ).

Следует отметить, что положения максимумов спектров поглощения и флуоресценции, указанные в табл. 1, хорошо согласуются с результатами работы [31]. Фосфоресценция в жидких растворах не проявляется благодаря эффективным процессам тушения [32]. По результатам, приведенным в таблице, следует выделить некоторые закономерности в ряду флуоронов (Fl–I<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>–Fl), а именно “красное” смещение спектров и уменьшение стоксова сдвига. Наблюдается наиболее сильное изменение указанных характеристик при переходе от I<sub>4</sub>–Fl к I<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>–Fl. Эти, а также ряд других спектроскопических явлений будут обсуждены с привлечением результатов квантово-химических расчетов.

### 3. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

#### 3.1. Методы квантово-химических расчетов

Квантово-химические расчеты характеристик дианионов флуоронов проводились с помощью метода функционала плотности B3LYP [33, 34] в базисах 6-311\*\* и 6-31\*\* программы GAMESS [35]. Для учета влияния растворителя (метанола) использовали модель поляризованного континуума (PCM) Томаса [36–39], в соответствии с которой растворенная молекула расположена в полости, ограниченной пространством атомных сфер молекулы растворителя. Для вычисления длин волн переходов в спектре поглощения использовали метод TD-B3LYP [40, 41]. Частичные электронные заряды представлены по Малликену в единицах абсолютной величины заряда электрона  $e^-$ . Расчеты проводились для синглетных состояний молекул, имеющих заряд  $-2e^-$ .

Поиск устойчивой конфигурации молекулы в основном состоянии в вакууме и в растворителе, отвечающей минимуму потенциальной поверхности, состоял в оптимизации геометрии молекулы методами B3LYP/6-311\*\* и PCM//B3LYP/6-311\*\*. Затем рассчитывались энергии переходов и их силы осцилляторов с помощью методов TD-B3LYP/6-311\*\* и PCM//TD-B3LYP/6-311\*\*. Программа GAMESS позволяет найти геометрию молекулы в возбужденном состоянии только в условиях вакуума. Поэтому сначала конфигурация молекулы в возбужденном состоянии оптимизировалась без учета растворителя. Далее находились энергии переходов флуоронов в растворителе методом PCM//TD-B3LYP/6-31\*\*.

Выбор метода B3LYP был обусловлен высокой результативностью методов функционала плотности, сравнимой с возможностями самых слож-

ных пост-хартри-фоковских приближений (например, метода конфигурационного взаимодействия).

#### 3.2. Конформация флуоронов в основном и возбужденном состояниях

Результаты расчетов показали, что молекулы флуороновых красителей в основном состоянии могут быть представлены в виде двух пространственных конформеров. Наиболее выгодна по энергии геометрия для первого конформера (рис. 1б) – расположение группы COO<sup>-</sup> в плоскости моноцикла для всех красителей, кроме I<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>–Fl, для которого наиболее выгодной оказалась конформация 2 (плоскость группы COO<sup>-</sup> перпендикулярна плоскости моноцикла). Разность энергии двух конформеров для разных флуоронов составляет 8–20 кДж/моль). Оба конформера принадлежат группе симметрии C<sub>s</sub>. В связи с этим будут приведены и обсуждены данные для половины атомов трицикла.

Замещение галогенами приводит к перераспределению зарядов на большинстве атомов молекул флуоронов. Частичные заряды на атомах кислорода в положении O(24) уменьшаются при переходе от Fl к I<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>–Fl от  $-0.5$  до  $-0.41 e^-$ . Значение заряда на гетероатоме O(17) ( $0.35$ – $0.38$ ) близко для всех замещенных флуоронов. Влияние растворителя (метанола) на частичные заряды атомов кислорода заключается в увеличении отрицательного заряда на  $0.04$ – $0.06 e^-$  на атомах O(8), O(9), O(24), в то время как для гетероатома O(17) заряд остается постоянным.

Сравнение частичных зарядов на атомах углерода молекул Br<sub>2</sub>–Fl и Br<sub>4</sub>–Fl (одинаковый заместитель Br), а также I<sub>4</sub>–Fl и I<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>–Fl (одинаковый заместитель I) показало следующее. Для атомов C(18), C(19), C(20), C(21), молекул I<sub>4</sub>–Fl и I<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>–Fl частичные электронные заряды равны. В связи с замещением атомами брома частичные заряды для молекул Br<sub>2</sub>–Fl и Br<sub>4</sub>–Fl близки только для C(18) и C(19) атомов. Частичные заряды на атомах C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), C(7), C(10), C(23), для молекул Fl, Br<sub>2</sub>–Fl, Br<sub>4</sub>–Fl, I<sub>4</sub>–Fl имеют близкие значения для каждого атома углерода в ряду флуоронов. Отличие зарядов на тех же атомах углерода молекулы I<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>–Fl обусловлено наличием атомов хлора в моноцикле. Частичные заряды на атоме C(22) различаются для всех флуоронов (диапазон изменения от  $-0.01$  до  $0.17 e^-$ ), поскольку этот атом испытывает влияние заместителя R2 и пространственно близок к группе COO<sup>-</sup>. Значения частичных зарядов в вакууме и метаноле оказались близки (различия не более

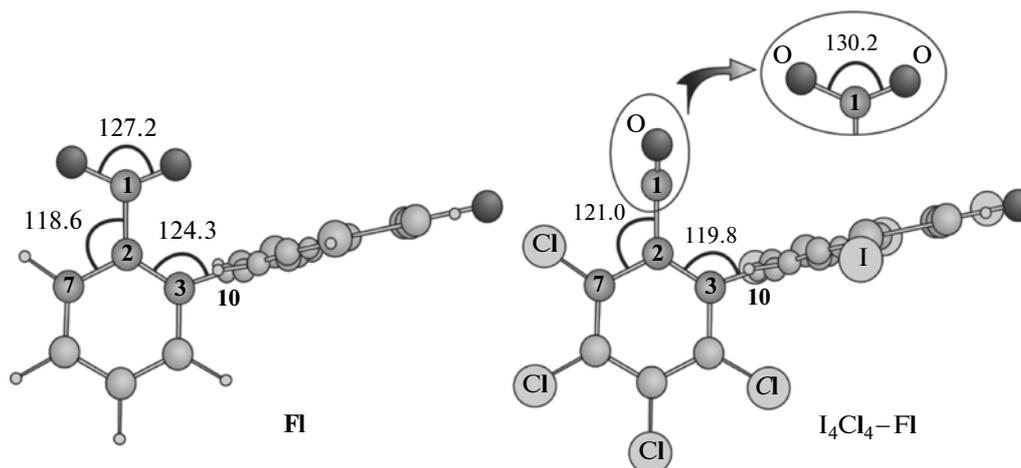


Рис. 2. Изменение пространственной структуры флуоронов в метаноле в основном электронном состоянии.

$0.02 e^-$ ) для всех атомов углерода, кроме C(1). На нем для всех красителей заряд оказался меньше на  $0.04-0.05 e^-$ .

Заряды на атомах водорода, связанных с C(19) и C(21) у Fl, равны  $0.04$  и  $0.03 e^-$  соответственно. Атомы галогенов имеют заряды, отличающиеся от зарядов на атомах водорода Fl, которые они замещают. Так, частичные заряды на атомах R3 составляют величину  $-0.1 e^-$  для Br<sub>2</sub>-Fl и  $-0.07 e^-$  для Br<sub>4</sub>-Fl, заряд на заместителе R2 молекулы Br<sub>4</sub>-Fl равен  $-0.12 e^-$ . Заряды атомов R3 и R2 молекулы I<sub>4</sub>-Fl ( $-0.02 e^-$  и  $-0.08 e^-$ ) больше, чем у молекулы I<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>-Fl ( $0.01 e^-$  и  $-0.05 e^-$  соответственно). Величины зарядов на атомах хлора лежат в пределах  $-0.02...-0.04 e^-$ . Для молекул в

растворе заряды на атомах заместителей увеличиваются примерно на  $0.02-0.06 e^-$ .

Пространственная структура флуоронов при переходе от Fl к I<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>-Fl претерпевает значительные изменения. Длины связей увеличиваются в ряду C-H, C-Cl, C-Br, C-I ( $1.09, 1.74, 1.93, 2.14 \text{ \AA}$  соответственно). Это согласуется с экспериментальными данными [42]. Существенные изменения наблюдаются для углов C(2)-C(3)-C(10), O(8)-C(1)-O(9), C(1)-C(2)-C(7) (рис. 2). Изменения в распределении зарядов и пространственной структуре молекул флуоронов являются причиной изменения их энергетической структуры и спектральных характеристик.

Рассмотрим различия в геометрии молекул флуоронов в метаноле для основного и возбужденного состояний (табл. 2). Расчет показывает, что атомы трицикла не лежат в одной плоскости, а два его приблизительно плоских фрагмента образуют двухгранный угол  $\alpha$  с ребром C(10)-O(17). Смысл углов  $\beta$  и  $\gamma$  виден из рис. 3, где для молекулы Br<sub>4</sub>-Fl приведено взаимное расположение приблизительно плоских фрагментов трицикла, а также плоскостей моноцикла и группы COO<sup>-</sup>. В ряду Fl-I<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>-Fl не наблюдается систематического изменения углов. Следует отметить, что конформационные изменения, связанные с переходом в возбужденное состояние, в I<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>-Fl меньше, чем в остальных красителях.

### 3.3. Дипольные моменты, вероятности переходов и электронные спектры флуоронов

Постоянные дипольные моменты флуоронов основного  $\mu^0$  и возбужденного  $\mu^*$  состояний представлены в табл. 3. За исключением случая основного состояния всех флуоронов и возбуж-

Таблица 2. Геометрические характеристики дианионов флуороновых красителей в вакууме в основном и возбужденном электронных состояниях

| Краситель (состояние)              |              | Угол            |                |                 |
|------------------------------------|--------------|-----------------|----------------|-----------------|
|                                    |              | $\alpha$ , град | $\beta$ , град | $\gamma$ , град |
| Fl                                 | Основное     | 182.4           | 94.3           | 0               |
|                                    | Возбужденное | 166.1           | 79.4           | 0               |
| Br <sub>2</sub> -Fl                | Основное     | 181.2           | 94.9           | 0               |
|                                    | Возбужденное | 159.1           | 75.5           | 0               |
| Br <sub>4</sub> -Fl                | Основное     | 180.2           | 95.2           | 0               |
|                                    | Возбужденное | 181.3           | 55.2           | 32.7            |
| I <sub>4</sub> -Fl                 | Основное     | 178.2           | 95.2           | 0               |
|                                    | Возбужденное | 184.6           | 97.7           | 41.8            |
| I <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> -Fl | Основное     | 181.2           | 90.3           | 90.1            |
|                                    | Возбужденное | 191.2           | 94.2           | 83.4            |

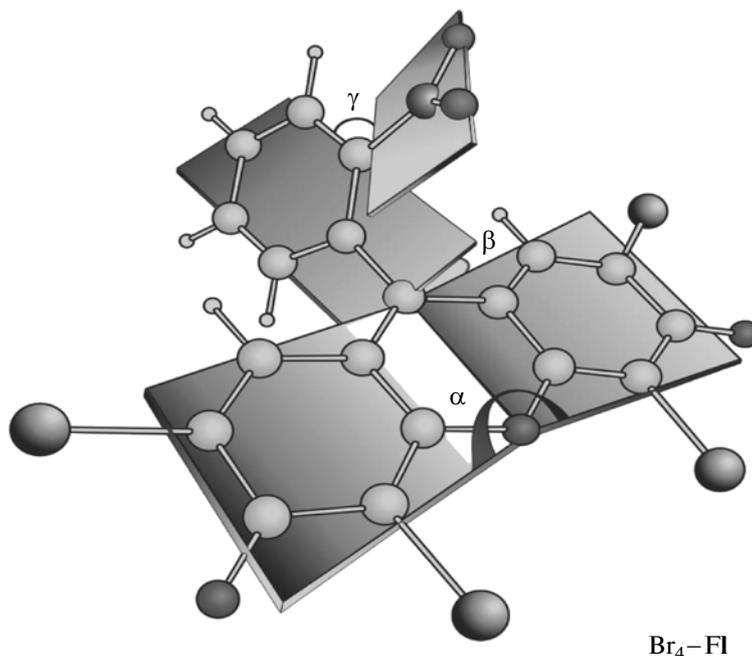


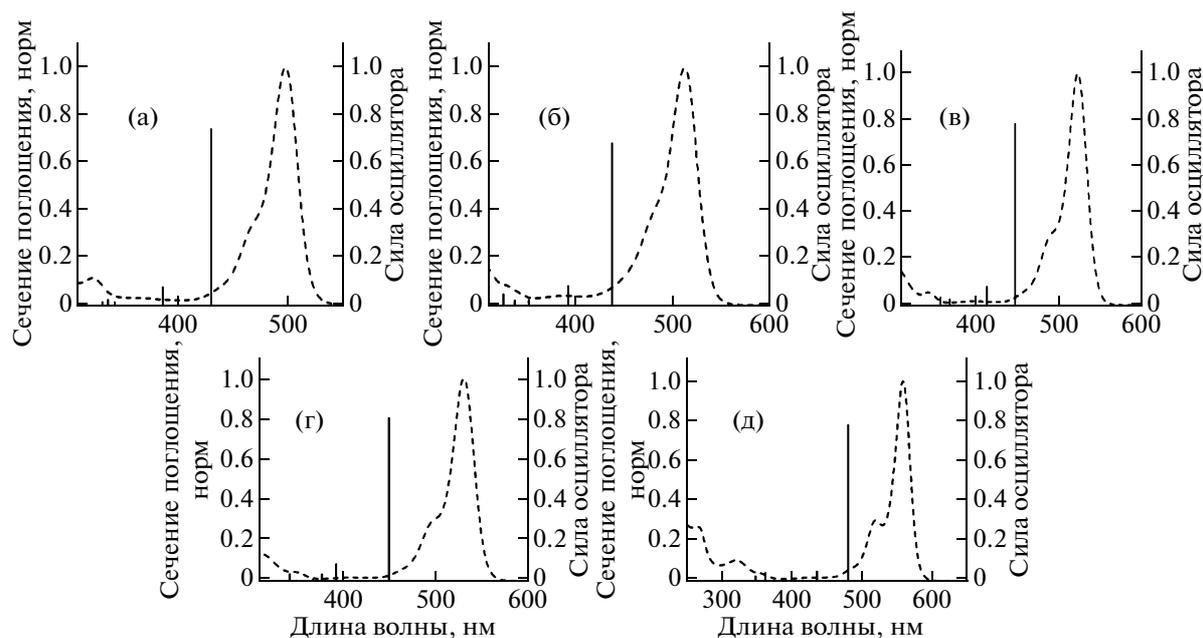
Рис. 3. Взаимное расположение плоскостей трицикла, моноцикла и группы COO<sup>-</sup>.

денных состояний FI и Br<sub>2</sub>-FI в вакууме, результирующий дипольный момент формируется путем сложения трех компонент. Наибольшей компо-

нентой для всех флуоронов является Y-компонента. Значения постоянных дипольных моментов флуоронов в разных электронных состояниях (основ-

Таблица 3. Характеристики дианионов флуороновых красителей в вакууме и метаноле

| Краситель  | FI               | Br <sub>2</sub> -FI | Br <sub>4</sub> -FI | I <sub>4</sub> -FI | I <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> -FI |
|--|------------------|---------------------|---------------------|--------------------|------------------------------------|
| Параметр   |                  |                     |                     |                    |                                    |
| $(\mu_x^0; \mu_y^0; \mu_z^0)$                        | (4.1; 7.7; 0.0)  | (4.7; 7.6; 0.0)     | (2.6; 7.9; 0.0)     | (4.7; 7.9; 0.0)    | (1.5; 7.3; 0.0)                    |
| $\mu^0$ , Д (вакуум)                                 | 8.74             | 8.92                | 8.3                 | 9.2                | 7.5                                |
| $(\mu_x^0; \mu_y^0; \mu_z^0)$                        | (6.6; 11.6; 0.0) | (2.3; 11.4; 0.06)   | (1.1; 11.9; 0.02)   | (3.2; 11.3; 0.06)  | (0.7; 11.3; 0.06)                  |
| $\mu^0$ , Д (метанол)                                | 13.3             | 11.6                | 12.0                | 11.8               | 11.3                               |
| $(\mu_x^*; \mu_y^*; \mu_z^*)$                        | (3.6; 10.4; 0.0) | (4.8; 9.7; 0.0)     | (4.2; 9.4; 2.9)     | (7.9; 8.5; 0.2)    | (1.4; 9.0; 0.0)                    |
| $\mu^*$ , Д (вакуум)                                 | 11.0             | 10.8                | 10.7                | 11.6               | 9.1                                |
| $(\mu_x^*; \mu_y^*; \mu_z^*)$                        | (5.8; 14.2; 0.0) | (2.2; 13.8; 0.04)   | (2.5; 13.2; 4.9)    | (8.2; 12.7; 0.3)   | (1.0; 13.0; 0.07)                  |
| $\mu^*$ , Д (метанол)                                | 15.4             | 14.0                | 14.3                | 15.2               | 13.0                               |
| $(d_x^a; d_y^a; d_z^a)$ , Д (вакуум)                 | (0.0; 0.0; 2.7)  | (0.0; 0.0; 2.5)     | (0.0; 0.0; 2.3)     | (0.0; 0.0; 2.4)    | (0.0; 0.0; 2.6)                    |
| $(d_x^a; d_y^a; d_z^a)$ , Д (метанол)                | (0.0; 0.0; 3.3)  | (0.0; 0.0; 3.1)     | (0.0; 0.0; 3.4)     | (0.0; 0.0; 3.5)    | (0.0; 0.0; 3.5)                    |
| $(d_x^F; d_y^F; d_z^F)$ , Д (вакуум)                 | (0.0; 0.0; 2.9)  | (0.0; 0.0; 2.8)     | (0.1; 0.2; 3.0)     | (0.1; 0.0; 3.1)    | (0.0; 0.0; 3.2)                    |
| $(d_x^F; d_y^F; d_z^F)$ , Д (метанол)                | (0.0; 0.0; 2.6)  | (0.0; 0.0; 2.5)     | (0.0; 0.3; 3.4)     | (0.1; 0.0; 3.5)    | (0.0; 0.0; 3.2)                    |
| $\lambda_a$ (вакуум), нм                             | 422              | 430                 | 443                 | 447                | 461                                |
| $\lambda_a$ (метанол), нм                            | 432              | 438                 | 447                 | 450                | 479                                |
| $f_a$ (вакуум)                                       | 0.54             | 0.45                | 0.38                | 0.39               | 0.46                               |
| $f_a$ (метанол)                                      | 0.75             | 0.68                | 0.78                | 0.81               | 0.78                               |
| $\Delta\tilde{\nu}_{St}$ (метанол), см <sup>-1</sup> | 1961             | 1866                | 1362                | 1035               | 300                                |



**Рис. 4.** Спектры поглощения флуоронов в метаноле: а) Fl; б) Br<sub>2</sub>-Fl; в) Br<sub>4</sub>-Fl; г) I<sub>4</sub>-Fl; д) I<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>-Fl. Сечения поглощения — штрихи (эксперимент), силы осцилляторов — сплошные вертикальные линии (расчет).

ном и возбужденном), а также в каждой из ситуаций межмолекулярного взаимодействия (вакуум, метанол) близки друг к другу. Исключением является I<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>-Fl, у которого постоянные дипольные моменты ниже моментов остальных флуоронов примерно на 1–2 Д за счет меньшей величины X-составляющей. Характерно, что в процессе электронного возбуждения дипольные моменты увеличиваются.

В отличие от постоянных дипольных моментов дипольные моменты электронных переходов в поглощении ( $d^a$ ) и флуоресценции ( $d^F$ ) направлены вдоль оси Z, лежащей приблизительно в плоскости трицикла флуорона. Этот результат согласуется с данными вычислений для уранина и эозина [27], а также дианиона и моноаниона флуоресцеина [28], свидетельствующими о принадлежности высшей занятой и низшей вакантной молекулярных орбиталей к атомам трицикла рассматриваемых красителей. Ориентация дипольных моментов перехода в поглощении и флуоресценции в плоскости трицикла эозина Y и эритрозина B подтверждена также экспериментами по деполяризации флуоресценции с угловым разрешением [23].

Вычисленные силы осцилляторов переходов в поглощении ( $f_a$ ) подтвердили существование интенсивных полос. Значения сил осцилляторов для длинноволновых переходов в спектрах поглощения флуоронов лежат в пределах 0.7–0.8. Длины волн ( $\lambda_a$ ) переходов с поглощением света ис-

пытывают “красный” сдвиг, величина которого в ряду Fl–I<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>-Fl составляет 2380 см<sup>-1</sup>.

Волновое число электронного перехода в спектре флуоресценции в метаноле для флуорофоров Fl–I<sub>4</sub>-Fl почти не меняется (21086 ± 116 см<sup>-1</sup>) и лишь для I<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>-Fl становится равным 20576 см<sup>-1</sup>. Стоксов сдвиг  $\Delta\tilde{\nu}_{st}$ , представленный в виде разности волновых чисел переходов в поглощении и флуоресценции, уменьшается при галогенировании флуоронов и достигает минимального значения для I<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>-Fl (в метаноле).

При смене окружения молекул флуоронов (вакуум — метанол) наблюдается увеличение постоянного дипольного момента, моментов перехода, сил осцилляторов. Для возбужденного (флуоресцентного состояния) растет постоянный дипольный момент, в меньшей мере изменяются дипольные моменты переходов и силы осцилляторов. Сольватохромный “красный” сдвиг при переходе к метанолу в спектрах поглощения и флуоресценции в ряду флуоронов изменяется немонотонно. Направление сдвига характерно для  $\pi$ – $\pi^*$ -переходов при увеличении полярности растворителя [43].

#### 4. СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Следует отметить, что величины постоянных дипольных моментов флуоресцеина в растворе метанола, найденные расчетным путем в настоя-

шей работе и работе [44], существенно выше полученных экспериментально методами Гутенхейма и Смита (для основного состояния) и спектральных сдвигов (для возбужденного состояния), однако соотношение  $\mu^0 < \mu^*$  выполняется.

Сравнение результатов расчета спектров поглощения с результатами эксперимента представлено на рис. 4. Из рисунка видно, что все расчетные спектры поглощения сдвинуты в коротковолновую область относительно положения измеренных спектров. Величина сдвига длинноволновых интенсивных полос как в спектрах поглощения, так и в спектрах флуоресценции составляет 3100–3200  $\text{см}^{-1}$  и обусловлена, по-видимому, систематической погрешностью расчета, связанной с недостаточным учетом влияния межмолекулярных взаимодействий и пренебрежением роли вибронных состояний. Аналогичная коротковолновая отстройка расчетных и экспериментальных данных зафиксирована в работах [28] для уранина (2200  $\text{см}^{-1}$ ) и эозина Y (1670  $\text{см}^{-1}$ ).

Тем не менее в рассчитанных спектрах поглощения флуоронов при переходе от Fl к  $\text{I}_4\text{Cl}_4\text{-Fl}$  наблюдается систематический “красный” сдвиг (2380  $\text{см}^{-1}$ ), хорошо коррелирующий с экспериментальным результатом (2200  $\text{см}^{-1}$ ). Наиболее сильно этот эффект выражен при переходе от  $\text{I}_4\text{-Fl}$  к  $\text{I}_4\text{Cl}_4\text{-Fl}$  (разность волновых чисел переходов в спектрах поглощения этих флуоронов составляет 836  $\text{см}^{-1}$  – эксперимент и 1345  $\text{см}^{-1}$  – расчет).

На основании анализа данных для сечения поглощения на частоте электронного перехода (табл. 1) и значений рассчитанных сил осцилляторов флуоронов в метаноле (табл. 3) можно заключить, что в ряду исследованных красителей эти величины качественно коррелируют между собой и увеличиваются в последовательности:  $\text{Br}_2\text{-Fl}$ , Fl,  $\text{Br}_4\text{-Fl}$ ,  $\text{I}_4\text{Cl}_4\text{-Fl}$ ,  $\text{I}_4\text{-Fl}$ .

Как видно из табл. 1, 3 (эксперимент, расчет соответственно), в электронных спектрах флуоронов в метаноле наблюдается стоксов сдвиг, который уменьшается в ряду  $\text{Fl-I}_4\text{Cl}_4\text{-Fl}$ . Стоксов сдвиг, наблюдаемый экспериментально, это результат протекания нескольких динамических процессов. Сюда относятся потери энергии вследствие внутримолекулярной колебательной релаксации и изменения поля межмолекулярных сил при переходе из основного электронного состояния в возбужденное. Стоксов сдвиг, полученный из квантово-химических расчетов, обусловлен только изменением формы потенциальной поверхности в возбужденном состоянии молекулы вследствие перераспределения частичных зарядов, изменения длин связей и углов между связями. Уменьшение стоксова сдвига при последовательном замещении молекул флуорофоров

более тяжелыми галогенами может быть связано с постепенным затуханием конформационных изменений молекул при электронном возбуждении, что увеличивает подобие потенциальных кривых в основном и возбужденном состояниях. Несмотря на весьма ограниченное толкование стоксова сдвига в варианте квантово-химических расчетов, наблюдается его уменьшение по мере галогенирования флуоронов, что качественно подтверждается экспериментальными данными.

Распределение зарядов на атомах кислорода определяет кислотно-основные свойства флуоронов. Дианионы флуороновых красителей в основных растворителях формируются за счет образования отрицательных зарядов на двух группах атомов:  $\text{O}^-$  (в трицикле) и  $\text{COO}^-$  (в моноцикле). Анион флуоронов может быть представлен двумя тауомерами, образованными присоединением водорода на одном из перечисленных фрагментов молекул. Многочисленные экспериментальные результаты по потенциометрическому и спектрофотометрическому титрованию [13] показали, что анион флуоресцеина в растворе диссоциирован по карбоксильной группе, в то время как анионы галогензамещенных ( $\text{Br}_4\text{-Fl}$ ,  $\text{I}_4\text{Cl}_4\text{-Fl}$ ,  $\text{I}_4\text{-Fl}$ ) диссоциированы по атому  $\text{O}^-$  трицикла. Этот результат может быть объяснен путем сравнения частичных зарядов на атомах кислорода в положении O(24) и O(9): у флуоресцеина отрицательный заряд на O(24) ( $-0.50 e^-$ ) больше, чем на O(9) ( $-0.48 e^-$ ), тогда как у остальных галогенпроизводных соотношение обратное. Так, для  $\text{Br}_2\text{-Fl}$ ,  $\text{Br}_4\text{-Fl}$ ,  $\text{I}_4\text{-Fl}$ ,  $\text{I}_4\text{Cl}_4\text{-Fl}$  заряд на O(24) меньше, чем заряд на O(9), на 0.05–0.07  $e^-$ .

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами квантово-химических расчетов выявлены конформационные изменения структуры молекул флуоронов в ряду флуоресцеин – розовый бенгальский, связанные с перераспределением частичных зарядов, вызывающих изменения длин связей и углов между связями. Найдены значения постоянных дипольных моментов, дипольных моментов переходов, сил осцилляторов и выявлено смещение положения электронных спектров поглощения (“красный” сдвиг), обусловленное как галогенированием флуоронов, так и “включением” межмолекулярного взаимодействия. Близость расчетной (2380  $\text{см}^{-1}$ ) и экспериментально полученной (2200  $\text{см}^{-1}$ ) величин “красного” сдвига положения электронного перехода в спектрах поглощения флуоронов при галогензамещении показывает, что эффект можно объяснить перераспределением частичных зарядов. Экспериментальный результат уменьшения стоксова сдвига в ряду флуоронов флуоресцеин –

розовый бенгальский качественно подтверждает квантово-химическими расчетами. Вычисленные значения постоянных дипольных моментов в основном и возбужденном электронных состояниях в метаноле являются завышенными по сравнению с экспериментальными, однако факт увеличения дипольного момента при электронном возбуждении подтверждается экспериментальными результатами. Кислотно-основные свойства дианионов флуоронов соответствуют распределению частичных зарядов на атомах кислорода. Результаты квантово-химических расчетов характеристик электронных состояний флуоронов дают в целом правильную качественную картину, и по мере расширения информативных возможностей теоретических моделей и методов можно достичь более адекватного описания экспериментальных данных.

Авторы выражают благодарность ФЦП “Кадры” ГК-П333, интеграционному проекту СО РАН № 2, межведомственному суперкомпьютерному центру РАН г. Москва МВС-100К и комплексу высокопроизводительных вычислений ИКИТ Сибирского федерального университета. Е.А. Слюсарева благодарит Германскую службу академических обменов и Министерство образования и науки РФ (программа “Михаил Ломоносов II”) за поддержку научных исследований в университете г. Регенсбург и Гельмгольц Центре г. Берлин (Германия).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазеры на красителях / Под ред. Шефера Ф.П. Пер. с англ. / под ред. Дергачевой Л.Д. М.: Мир, 1976. 329 с.
2. Dailey M.E., Manders E., Soll D.R., Terasaki M. // In Handbook of Biological Confocal Microscopy. Third edition / ed. by Pawley J.B. New York: Springer Science + Business Media, 2006. P. 381–403.
3. 3D Лазерные информационные технологии / Под ред. Твердохлеба П.Е., Новосибирск: Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, 2003. 550 с.
4. Gerasimova M.A., Szykh A.G., Slyusareva E.A. // J. Photochem. Photobiol. B. 2009. V. 97. P. 117.
5. Герасимова М.А., Сизых А.Г., Слюсарева Е.А. // Изв. вузов. Сер. Физика. 2009. Т. 52 № 12/3. С. 306.
6. Kirillova T.N., Gerasimova M.A., Nemtseva E.V., Kudryasheva N.S. // Anal. Bioanal. Chem. 2011. V. 400. № 2. P. 343.
7. Martin M. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. P. 105.
8. Fleming G.R., Knight A.W. E., Morris J.M., Morrison R., Robinson G. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4306.
9. Lam S.K., Lo D. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 35.
10. Slyusareva E., Szykh A., Penzkofer A., Tyagi A. // J. Photochem. Photobiol. A. 2009. V. 208. P. 131.
11. Sjoback R., Nigren J., Kubista M. // Spectrochim. Acta, Part A. 1995. V. 51. P. L7.
12. Martin M., Lindqvist L. // J. Luminesc. 1975. V.10. P. 381.
13. Мчедлов-Петросян Н. О. // Вестн. Харк. нац. ун-та, химия. 2004. Т. 34. С. 221.
14. Слюсарева Е.А., Герасимова М.А., Сизых А.Г. // Изв. вузов. Сер. Физика. 2011. № 4. С. 81.
15. Joshi N.B., Gangola P., Pant D.D. // J. Luminesc. 1979. V. 21. P. 111.
16. Joshi N.B., Pant D.D. // J. Luminesc. 1976. V. 14. P. 1.
17. Gratz H., Penzkofer A. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1999. V. 127. P. 21.
18. Penzkofer A., Beidoun A., Daiber M. // J. Luminesc. 1992. V. 51. P. 297.
19. Reindl S., Penzkofer A. // Chem. Phys. 1996. V. 213. P. 429.
20. Kramer M.A., Tompkin W.R., Boyd R.W. // Phys. Rev. A. 1986. V.34. P. 2026.
21. Tompkin W.R., Malcuit M.S., Boyd R.W. // Appl. Opt. 1990. V. 29. P. 3921.
22. Silberberg Y., Bar-Joseph I. // Opt. Commun. 1981. V. 39. P. 265.
23. Lettinga M.P., Zuilhof H., Van Zandvoort A.M.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 3697.
24. Penzkofer A., Tyagi A., Slyusareva E., Szykh A. // Chem. Phys. 2010. V. 378. P. 58.
25. Holms W.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1924. V. 46. P. 2770.
26. Moir J. // Trans. Royal Soc. South Africa. 1922. V. 10. P. 159.
27. Hirano K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983. V. 56. P. 850.
28. Tamulis A., Tamulienė J., Balevicius M. L., Tamulis A. // Struct. Chem. 2003. V. 14. P. 643.
29. Fabian W.M.F., Schuppler S., Wolfbeis O.S. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1996. V. 2. P. 853.
30. Spagnuolo C.C., Massad W., Miskoski S., Menendes G., Garsia N., Jares-Erisman E. // Photochem. Photobiol. 2009. V. 85. P. 1082.
31. Du H., Fuh R. A., Li J., Corkan A., Lindsey J. // Photochem. Photobiol. 1998. V. 68. P. 141.
32. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.
33. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
34. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
35. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
36. Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. // Chem. Phys. 1981. V. 55. P. 117.

37. *Miertus S., Tomasi J.* // Chem. Phys. 1982 V. 65. P. 239.
38. *Cossi M., Barone V., Cammi R., Tomasi J.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 255. P. 327.
39. *Barone V., Cossi M., Mennucci B., Tomasi J.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 3210.
40. *Gross E.K.U., Kohn W.* // Ad. Quant. Chem. 1990. V. 21. P. 255.
41. *Casida M.E.* Recent Advances in Density Functional Methods / ed. by Chang D.P. Singapore: World Scientific. 1995. P. 155.
42. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
43. Турро Н.. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967. 328 с.
44. *Acemioğlu B., Arik M., Efeoglu H., Onganer Y.* // J. Molec. Struct. 2001. V. 548. P. 165.