

УДК 539.19

ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ФЛУОРОНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

© 2012 г. Е. А. Слюсарева*, Ф. Н. Томилин*^{***}, А. Г. Сизых*, Е. Ю. Танкевич*,
А. А. Кузубов*, С. Г. Овчинников*^{***}

*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

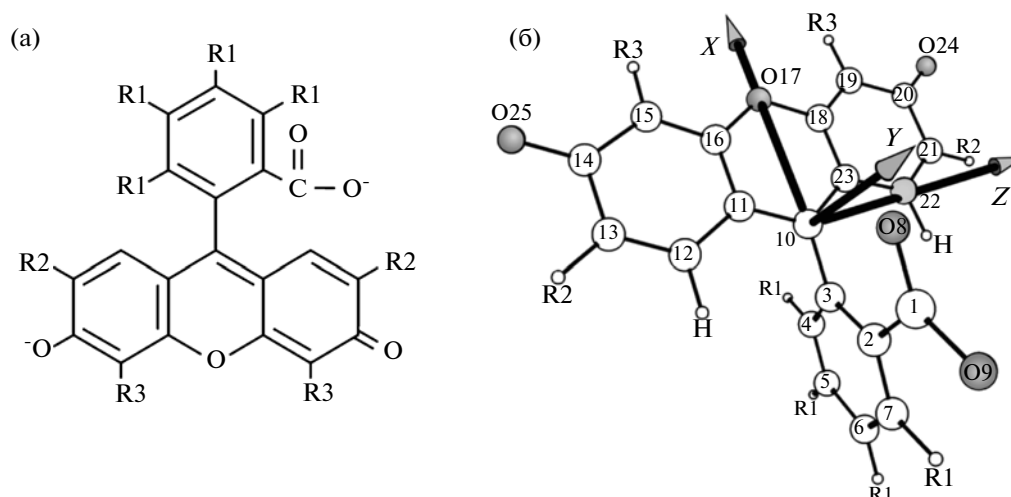


Рис. 1. Структурная формула и пространственная структура флуоронов: а) – флуоресцеин ($R_1 = R_2 = R_3 = H$), 4'5'-дибромфлуоресцеин ($R_1 = R_2 = H, R_3 = Br$), эозин ($R_1 = H, R_2 = R_3 = Br$), эритрозин ($R_1 = H, R_2 = R_3 = I$), бенгальский розовый ($R_1 = Cl, R_2 = R_3 = I$); б) – конформер 1.

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 ± 1	513 ± 1	523 ± 1	530 ± 1	557 ± 1
$\lambda_{F, \max}$, нм	520 ± 1	539 ± 1	544 ± 1	551 ± 2	575 ± 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 ± 78	940 ± 72	738 ± 70	719 ± 101	562 ± 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–I₄Cl₄–Fl), а именно “красное” смещение спектров и уменьшение стоксова сдвига. Наблюдается наиболее сильное изменение указанных характеристик при переходе от I₄–Fl к I₄Cl₄–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⁻ в плоскости моноцикла для всех красителей, кроме I₄Cl₄–Fl, для которого наиболее выгодной оказалась конформация 2 (плоскость группы COO⁻ перпендикулярна плоскости моноцикла). Разность энергии двух конформеров для разных флуоронов составляет 8–20 кДж/моль). Оба конформера принадлежат группе симметрии C_s. 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 I₄Cl₄–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 Br₂–Fl и Br₄–Fl (одинаковый заместитель Br), а также I₄–Fl и I₄Cl₄–Fl (одинаковый заместитель I) показало следующее. Для атомов C(18), C(19), C(20), C(21), молекул I₄–Fl и I₄Cl₄–Fl частичные электронные заряды равны. В связи с замещением атомами брома частичные заряды для молекул Br₂–Fl и Br₄–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, Br₂–Fl, Br₄–Fl, I₄–Fl имеют близкие значения для каждого атома углерода в ряду флуоронов. Отличие зарядов на тех же атомах углерода молекулы I₄Cl₄–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⁻. Значения частичных зарядов в вакууме и метаноле оказались близки (различия не более

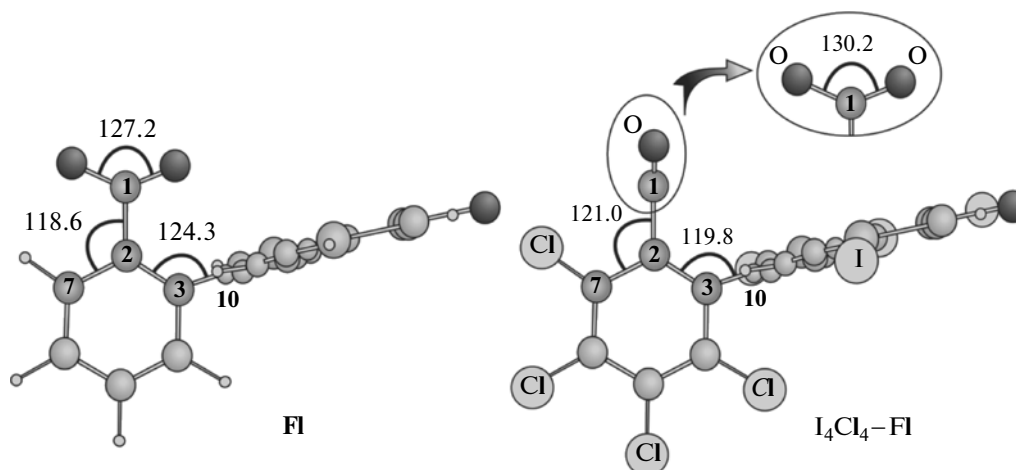


Рис. 2. Изменение пространственной структуры флуоронов в метаноле в основном электронном состоянии.

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

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 Br₂-Fl и $-0.07 e^-$ для Br₄-Fl, заряд на заместителе R2 молекулы Br₄-Fl равен $-0.12 e^-$. Заряды атомов R3 и R2 молекулы I₄-Fl ($-0.02 e^-$ и $-0.08 e^-$) больше, чем у молекулы I₄Cl₄-Fl ($0.01 e^-$ и $-0.05 e^-$ соответственно). Величины зарядов на атомах хлора лежат в пределах $-0.02\text{--}-0.04 e^-$. Для молекул в

растворе заряды на атомах заместителей увеличиваются примерно на $0.02\text{--}0.06 e^-$.

Пространственная структура флуоронов при переходе от Fl к I₄Cl₄-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 α с ребром C(10)–O(17). Смысл углов β и γ виден из рис. 3, где для молекулы Br₄-Fl приведено взаимное расположение приблизительно плоских фрагментов трицикла, а также плоскостей моноцикла и группы COO⁻. В ряду Fl–I₄Cl₄-Fl не наблюдается систематического изменения углов. Следует отметить, что конформационные изменения, связанные с переходом в возбужденное состояние, в I₄Cl₄-Fl меньше, чем в остальных красителях.

3.3. Дипольные моменты, вероятности переходов и электронные спектры флуоронов

Постоянные дипольные моменты флуоронов основного μ^0 и возбужденного μ^* 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		
		α , град	β , град	γ , град
Fl	Основное	182.4	94.3	0
	Возбужденное	166.1	79.4	0
Br ₂ -Fl	Основное	181.2	94.9	0
	Возбужденное	159.1	75.5	0
Br ₄ -Fl	Основное	180.2	95.2	0
	Возбужденное	181.3	55.2	32.7
I ₄ -Fl	Основное	178.2	95.2	0
	Возбужденное	184.6	97.7	41.8
I ₄ Cl ₄ -Fl	Основное	181.2	90.3	90.1
	Возбужденное	191.2	94.2	83.4

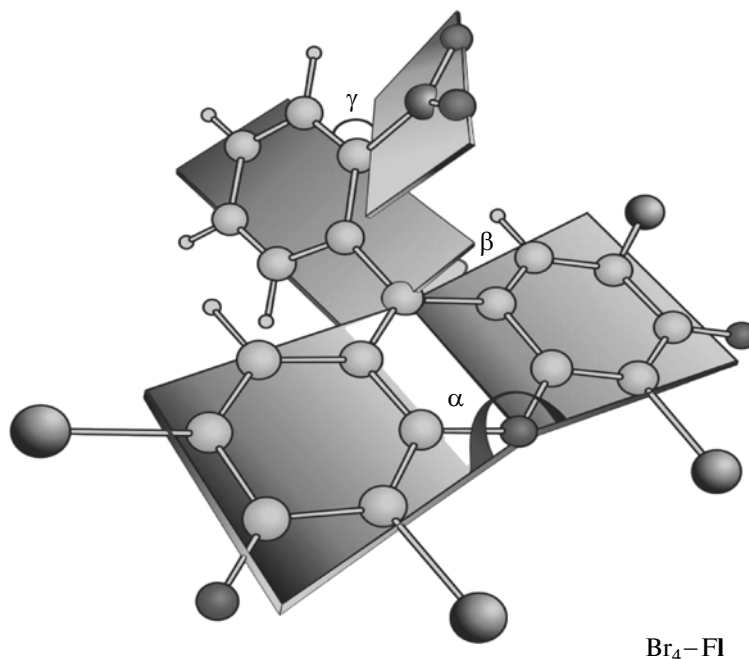


Рис. 3. Взаимное расположение плоскостей трицикла, моноцикла и группы COO⁻.

денных состояний FI и Br₂-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 ₂ -FI	Br ₄ -FI	I ₄ -FI	I ₄ Cl ₄ -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)
μ^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)
μ^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)
μ^* , 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)
μ^* , 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)
λ_a (вакуум), нм	422	430	443	447	461
λ_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 ⁻¹	1961	1866	1362	1035	300

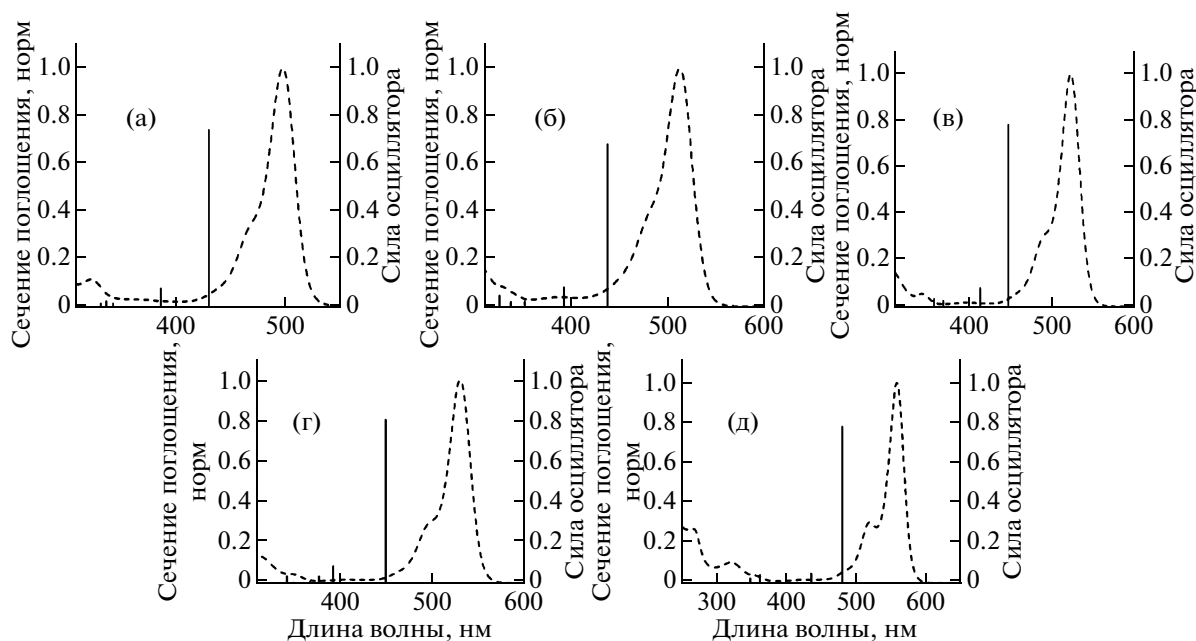


Рис. 4. Спектры поглощения флуоронов в метаноле: а) FI; б) Br₂-FI; в) Br₄-FI; г) I₄-FI; д) I₄Cl₄-FI. Сечения поглощения — штрихи (эксперимент), силы осцилляторов — сплошные вертикальные линии (расчет).

ном и возбужденном), а также в каждой из ситуаций межмолекулярного взаимодействия (вакуум, метанол) близки друг к другу. Исключением является I₄Cl₄-FI, 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 деполаризации 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 (λ_a) переходов с поглощением света ис-

пытывают “красный” сдвиг, величина которого в ряду FI–I₄Cl₄-FI составляет 2380 см⁻¹.

Волновое число электронного перехода в спектре флуоресценции в метаноле для флуорофоров FI–I₄-FI почти не меняется (21086 ± 116 см⁻¹) и лишь для I₄Cl₄-FI становится равным 20576 см⁻¹. 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 I₄Cl₄-FI (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 π – π^* -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 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 см^{-1}) и эозина Y (1670 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 см^{-1}), хорошо коррелирующий с экспериментальным результатом (2200 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 см^{-1} – эксперимент и 1345 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: O^- (в трицикле) и 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 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 см^{-1}) и экспериментально полученной (2200 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 подтверждается 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.