

УДК 544.18, 544.17, 535.34, 535.37

DOI: 10.17223/00213411/63/8/115

*А.В. РОГОВА<sup>1</sup>, Ф.Н. ТОМИЛИН<sup>1,2</sup>, М.А. ГЕРАСИМОВА<sup>1</sup>, Е.А. СЛЮСАРЕВА<sup>1</sup>***МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ИОННЫХ ФОРМ  
ЭОЗИНА И ЭРИТРОЗИНА \***

Многоступенчатая диссоциация флуоресцеиновых красителей, широко применяемых для биомаркирования, приводит к разнообразию их ионных и таутомерных форм в широком интервале рН. В отличие от хорошо изученных спектров поглощения, спектры испускания не до конца понятны из-за их сильного перекрытия, а также переноса протона в электронно-возбужденных состояниях. Наименее изученными являются флуоресцентные свойства красителей (эозин, эритрозин), содержащих тяжелые атомы (Br, I), у которых надежно определенными считаются только характеристики дианионной формы. В рамках теории функционала плотности с помощью B3LYP-функционала с учетом неравновесной сольватации была найдена геометрия ряда ионных форм эозина и эритрозина в основном и возбужденном состояниях и рассчитаны электронные спектры. На основании выявленной линейной регрессии расчетных и экспериментальных данных для ранее разрешенных электронных спектров впервые определены максимумы спектров испускания моноанионной, нейтральной хиноидной и катионной форм красителей. Выявленные спектральные закономерности (стоксовы сдвиги) обсуждены в терминах изменения геометрии молекул и ионов в основном и возбужденном состояниях.

**Ключевые слова:** эозин, эритрозин, ионные формы, нестационарная теория функционала плотности TD-DFT, B3LYP, модель поляризованного континуума, электронные спектры, поглощение, флуоресценция.

**Введение**

Флуоресцеин и его замещенные галогенами (Br, I) гомологи (эозин, эритрозин) используются для маркирования и визуализации бесцветных систем (клеток, белков и т.д.) [1, 2], а также в качестве акцепторов и преобразователей энергии электронного возбуждения [3, 4] благодаря интенсивному поглощению в видимой области и своим флуоресцентным, фосфоресцентным и фотохимическим свойствам. В результате протекания трехступенчатой диссоциации в водных растворах флуоресцеиновые красители могут пребывать в дианионной, моноанионной, нейтральной и катионной формах и дополнительно иметь ряд таутомеров одного и того же ионного состояния. Из-за того, что протонирование/депротонирование зачастую происходит в хромофорной группе, подобные изменения самым радикальным образом сказываются на спектрах поглощения и испускания. В отличие от хорошо изученных спектров поглощения ионных форм флуоресцеиновых красителей [5–7], сложная структура спектров испускания в широком диапазоне рН еще не до конца понятна из-за многообразия этих форм, перекрытия широких спектров, а также переноса протона в электронно-возбужденных состояниях [8]. Наименее изученными являются красители (эозин, эритрозин), содержащие тяжелые атомы, у которых плохо растворима нейтральная форма и близки значения констант дианион-моноанионного и моноанион-нейтрального равновесия [5].

Один из способов изучения энергетической структуры молекул, когда экспериментальное исследование затруднено, – это квантовохимический расчет. Цель настоящей работы – определение геометрии и спектральных свойств ряда ионных и таутомерных форм эозина и эритрозина. Результаты квантовохимических расчетов с использованием нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными методом абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии в широком диапазоне рН. Анализ параметров линейной регрессии между расчетными и экспериментальными значениями позволил впервые предсказать значения пиков флуоресценции моноанионной, нейтральной и катионной форм эозина и эритрозина. Проведено сравнение спектральных свойств красителей, отличающихся заместителями-галогенами с позиции изменения пространственной структуры молекул при возбуждении.

\* Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (FSRZ-2020-0008) и при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-02-00450.

Уважаемые читатели!

Доступ к полнотекстовой версии журнала  
**«Известия высших учебных заведений. Физика»**  
осуществляется на платформе  
Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU  
на платной основе:

<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=7725>