

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 6-ДОДЕКАНОИЛ-2-ДИМЕТИЛАМИНОНАФТАЛИНА В ГОМОГЕННЫХ И БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОФЛУОРОМЕТРИИ

© 2019 г. Т. Ю. Титова^{а,*}, Ю. П. Морозова^а

^а Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

* e-mail: tatyana.yu.titova@gmail.com

Поступила в редакцию 18.09.2018 г.

После доработки 11.11.2018 г.

Принята к публикации 16.11.2018 г.

Проведена оценка роли неспецифических и специфических взаимодействий с учетом диэлектрической проницаемости, параметров основности и кислотности растворителей на флуоресцентные свойства молекулы 6-додеканоил-2-диметиламинонафталина. Предложена количественная оценка вклада водородной связи в смещение полосы флуоресценции. Влияние протонодонорных растворителей рассмотрено с образованием комплексов двух типов. При изучении процессов пересольватации в бинарных смесях (неполярный+апротонный, неполярный-протонодонорный) показана эффективность метода производной спектрофлуориметрии. Полученные данные могут представлять интерес для специалистов в области теории растворов.

Ключевые слова: межмолекулярные взаимодействия, параметры кислотности и основности, диэлектрическая проницаемость, флуоресцентный зонд

DOI: 10.1134/S0044453719060323

Проблема оценки вклада универсальных и специфических взаимодействий в спектрально-люминесцентные свойства молекул, наблюдаемых в эксперименте, — является одной из актуальных в области фотофизики и спектроскопии межмолекулярных взаимодействий. До сих пор имеется неоднозначность трактовки вкладов (универсальных и специфических взаимодействий) при изучении сольватофлуорохромии. Смена растворителя вызывает неоднозначные изменения флуоресцентных свойств молекулы в растворах, поэтому необходимо использовать подходы, основанные не только на диэлектрических свойствах растворителей и теоретических расчетах, а также на знании эмпирических параметров растворителя. Выбор молекулы лаурдана (6-додеканоил-2-диметиламинонафталин) обусловлен следующими причинами. В молекуле присутствуют электронно-донорная (диметиламино) и электронно-акцепторная (додеканоильная) группы (рис. 1); молекула характеризуется значительным электрическим дипольным моментом. Величина дипольного момента в различных литературных источниках варьируются в интервале 3.76–5 Д для основного и 7.6–19.8 Д — для возбужденного состояний [1–3].

Область флуоресценции выбранной молекулы в зависимости от окружения — 19800–25200 см⁻¹.

Молекула лаурдана обладает длинной углеводородной частью (СН₂)₁₀, с различной глубиной внедрения, которая способствует избирательности в расположении негетерогенных структурах, что играет немаловажную роль при использовании ее в качестве флуоресцентного зонда в биохимических и биофизических исследованиях [4]. Параметры флуоресценции этой молекулы связаны с многоцентровостью к образованию комплексов с растворителями. Анализ динамического поведения молекулы, проведенный авторами данной работы, показал плоскую структуру в основном и первом возбужденном состоянии, а также отсутствие О-ПСТ (поворот пропионильной

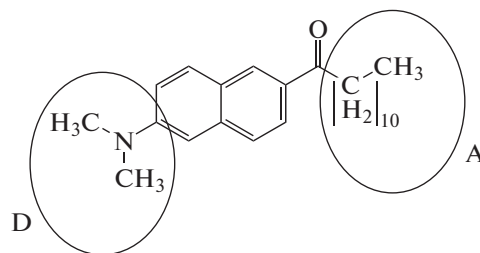


Рис. 1. Молекула лаурдан (6-додеканоил-2-диметиламинонафталин).

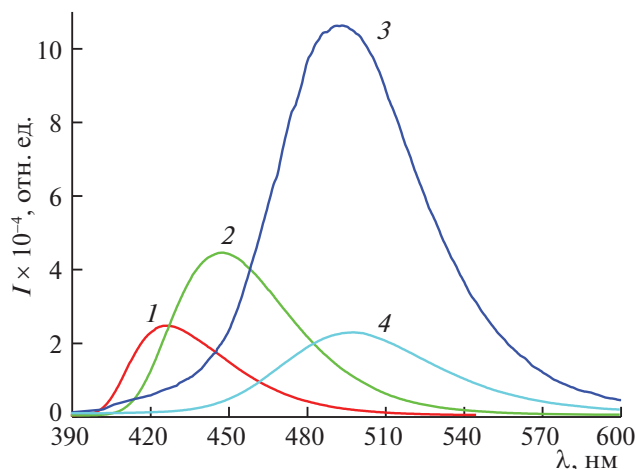


Рис. 2. Спектры флуоресценции лаурдана в диоксане (1), ацетоне (2), этаноле (3) и метаноле (4).

группы на 90°) и N-TICT (поворот диметиламиногруппы на 90°) конформаций [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование флуоресцентных свойств лаурдана проводилось как для гомогенных растворителей различной химической природы (циклогексан, ацетон, метанол, изопропанол, этанол), так и для бинарных смесей (циклогексан + изопропанол, циклогексан + этилацетат, циклогексан + ацетон).

Спектры флуоресценции регистрировались на установке для снятия спектров люминесценции СДЛ-2 [6]. В люминесцентных измерениях используется метод счета фотонов. Установка СДЛ-2, выполненная по блочному принципу, предназначена для исследования люминесценции в диапазоне от 200 до 800 нм. Источники возбуждения: HAMAMATSU и галогенная H1 лампы. Все наблюдения производились при комнатной температуре. Длина волны возбуждения выбиралась из длинноволновой полосы поглощения. Для улучшения разрешения спектров флуоресценции использовался метод производной спектрометрии [7].

Используемое вещество и растворители имели следующие степени чистоты: лаурдан (6-додеканоил-2-диметиламинонафталин) (Fluka), гексан ("ч.д.а."), изопропанол ("х.ч."), этилацетат ("ч.д.а."), ацетон ("ос.ч."), этанол (95%).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Смещение полосы флуоресценции лаурдана при переходе от циклогексана к гидроксилсодержащим растворителям составляет $4100\text{--}5100\text{ см}^{-1}$ (метанол, этанол, изопропанол, глицерин), к апротонным растворителям (ацетон, тетрагидрофуран, ацетонитрил, этилацетат) $1730\text{--}2830\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, табл. 1).

Положение полосы флуоресценции определяется как параметрами растворителя, так и изменением дипольного момента при переходе из основного в возбужденное состояние [6]:

Таблица 1. Эмпирические параметры растворителей и спектральные характеристики спектров флуоресценции лаурдана в различном окружении

Пара	Растворитель	ϵ	$f(\epsilon)$	SA	SB	$\nu_{\max}^{\text{fl}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}, \text{ см}^{-1}$	P , фактор асимметрии	$\Delta\nu, \text{ см}^{-1}$
1	Тetraгидрофуран	7.32	0.404	0.000	0.591	23150 [15]	2050	1.50	50
	Этилацетат	6.02	0.384	0.000	0.542	23200	2560	1.48	
2	Метанол	32.66	0.477	0.605	0.545	20080	2840	1.06	280
	Глицерин	42.5	0.485	0.653	0.309	19800	2630	1.06	
3	Ацетон	20.56	0.464	0.000	0.475	22370	2660	1.31	1870
	Этанол	24.55	0.470	0.400	0.658	20500	2870	1.11	
4	Ацетон	20.56	0.464	0.000	0.475	22370	2660	1.31	1270
	Изопропанол	19.92	0.463	0.283	0.830	21100	2680	1.11	
5	Ацетонитрил	38.8	0.481	0.044	0.286	22070 [15]	3130		2270
	Глицерин	42.5	0.485	0.653	0.309	19800	2630	1.06	
6	Диоксан	2.21	0.223	0.000	0.444	23470	2380	1.34	1100
	Ацетон	20.56	0.464	0.000	0.475	22370	2660	1.31	
7	Ацетонитрил	38.8	0.481	0.044	0.286	22070 [15]	3130		1990
	Метанол	32.66	0.477	0.605	0.545	20080	2840	1.06	
	Циклогексан	2.03	0.202	0.000	0.073	25200	2910	1.70	

$$\Delta v_{\text{исп}} = v_{\text{исп}}^{(1)} - v_{\text{исп}}^{(2)} = -\frac{2\mu_1^*}{\alpha_1^3 hc} (\mu_1^* - \mu_1) f(\epsilon_1) -$$

$$-\frac{2\mu_1}{\alpha_1^3 hc} (\mu_1^* - \mu_1) f(n_1) +$$

$$+\frac{2\mu_2^*}{\alpha_2^3 hc} (\mu_2^* - \mu_2) f(\epsilon_2) + \frac{2\mu_2}{\alpha_2^3 hc} (\mu_2^* - \mu_2) f(n_2),$$

где α_1, α_2 – радиусы полостей, внутри которых находится флуорофор; h – постоянная Планка; c – скорость света; μ_1, μ_2 и μ_1^*, μ_2^* – дипольные моменты флуорофора в различном окружении в основном и возбужденном состояниях, соответственно; $f(\epsilon)$ – низкочастотная поляризуемость; $f(n)$ – высокочастотная поляризуемость.

Нами были проведены квантово-химические расчеты по определению энергии переходов и дипольные моменты в основном и флуоресцентном состоянии [4, 8, 9]. Теоретические расчеты проведены методом TDDFT (time-dependent density functional theory) [10] с функционалом B3LYP и базиса атомных орбиталей TZV (пакет программ GAMESS US) [11]. *Ab initio*-расчеты проводились на базе вычислительного кластера СКИФ Cyberia в межрегиональном суперкомпьютерном центре Томского государственного университета [12]. Расчеты с учетом растворителя проведены в рамках модели поляризованного континуума IEFPCM (Polarized Continuum Model).

Дипольный момент, рассчитанный нами эмпирическим методом в ряду растворителей (циклогексан, этанол, ацетон, метанол, тетрагидрофуран), при переходе из основного в первое возбужденное состояние возрастает в 2 раза (6.4–9.2 Д и 12.5–18.9 Д соответственно) [6].

Оценка дипольного момента для возбужденного состояния на основе формулы Стокса сдвига проведена, используя формулу Липперта [13]. В качестве растворителя в расчет принимался тетрагидрофуран. Значение величины μ было выбрано из проведенного нами ранее теоретического расчета в пакете программ GAMESS для состояния S_0 (8.8 Д). При расчете учитывалось, что углеводородная цепочка является максимально скрученной и радиус полости 4.2 Å. Приближенное значение экспериментально полученного дипольного момента возбужденного состояния составило 22 Д.

Проведено сравнение энергий переходов, полученных экспериментально и теоретически в геометрии возбужденного состояния, в зависимости от величины диэлектрической проницаемости (рис. 3).

Используемые в расчетах растворители имеют значения диэлектрической проницаемости ϵ (циклогексан – 2.02, ацетон – 20.56, тетрагидрофуран – 7.32, этанол – 24.55, метанол – 32.66). На

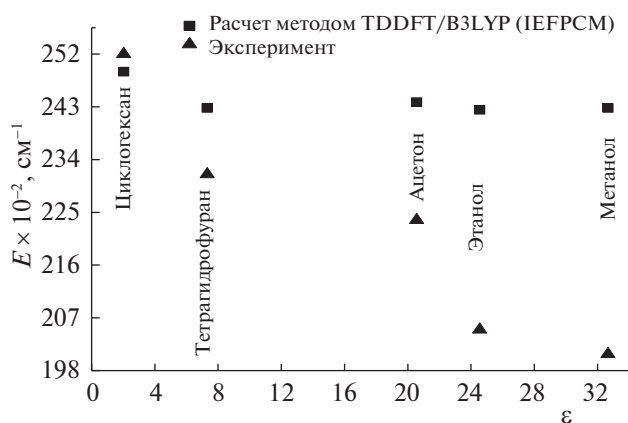


Рис. 3. Положение состояния S_1 для лаурдана в среде (и диэлектрическая проницаемость соответствующего растворителя).

рис. 3 приведена зависимость расчетных значений энергии и экспериментальных данных S_1 -состояния от величины ϵ . В интервале диэлектрической проницаемости от 2 до 7.32 происходит изменение энергии на 520 см^{-1} для геометрии возбужденного состояния молекулы. В интервале диэлектрической проницаемости от 8 до 33 энергия перехода изменяется незначительно (150 см^{-1}), что связано с величиной $f(\epsilon)$, которая практически не изменяется и в среднем имеет значение 0.453 (табл. 1). Значительная разница в энергии, полученной экспериментально и теоретически, наблюдается для полярного растворителя (4200 см^{-1}), а наименьшая – для циклогексана (300 см^{-1}) (рис. 3).

Перейдем к рассмотрению полученных экспериментальных данных по спектрам флуоресценции. Форма полосы флуоресценции определяется характеристиками: полуширина $\Delta\nu_{1/2}$, фактор асимметрии. Полосы флуоресценции в протондонорных растворителях симметричны и асимметричны в растворителях с основными свойствами (табл. 1).

Для наглядности растворители в табл. 1 распределены по парам, обсуждаемые в работе далее. Параметр ϵ – диэлектрическая проницаемость, функция $f(\epsilon)$ – низкочастотная поляризуемость, $f(n)$ – высокочастотная поляризуемость, SA – параметр кислотности, SB – параметр основности, P – фактор асимметрии ($P = (\lambda_{\text{max}} - \lambda_2) / (\lambda_1 - \lambda_{\text{max}})$, где λ_1 и λ_2 – значение длин волн между точками полосы флуоресценции, в которых интенсивность равна половине максимальной), $\nu_{\text{max}}^{\text{fl}}$ – максимум флуоресценции. Параметры SA и SB приведены по данным статьи [14].

На рис. 4 представлена зависимость максимума полосы флуоресценции лаурдана в раствори-

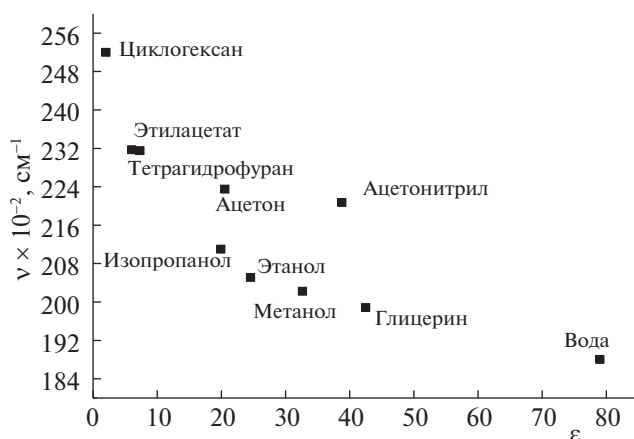


Рис. 4. Зависимость максимума спектра флуоресценции лаурдана в различных средах от диэлектрической проницаемости (ϵ).

телях с различными параметрами (основности, кислотности) от диэлектрической проницаемости (табл. 1). Полученная зависимость условно разбивается на две группы.

В первой группе оказались растворители, обладающие кислотными и основными свойствами (изопропанол, этанол, метанол, глицерин). Вторая группа содержит растворители с основными свойствами (ацетонитрил, ацетон, тетрагидрофуран, этилацетат).

Перейдем к рассмотрению флуоресцентных данных с учетом параметров кислотности SA и основности SB растворителей. Обратимся к табл. 1, где проведено разделение растворителей по парам. Для первой пары растворителей с близкими значениями ϵ , SB и SA максимумы полос совпадают (табл. 1). Для второй пары растворителей с отличными параметрами SB разница в максимумах полос — 280 см^{-1} , т.е. выходит за пределы ошибки эксперимента. Но в этом случае отличаются ϵ и SB . Относительно ϵ заметим, что в формулу для сдвига полос входит $f(\epsilon)$, значения которой для этих растворителей близки. Для 3, 4, 5, 7-пар растворителей разница в максимумах полосы флуоресценции $1270\text{--}2270 \text{ см}^{-1}$. Во всех четырех примерах протонодонорные растворители образуют водородную связь с молекулой лаурдан.

Определение возможных центров взаимодействия с протонодонорными растворителями, было проведено при помощи метода молекулярного электростатического потенциала (МЭСП). Электронное возбуждение в состоянии $\pi\pi^*$ типа за счет перераспределения электронной плотности приводит к уменьшению заряда на атоме азота (со значения -0.218 к величине -0.096) и увеличению на атоме кислорода (-0.620) по сравнению с основным состоянием (-0.574) [8]. Рассматриваемое флуоресцентное состояние является зарядо-

переносным. Группа $C=O$ является наиболее сильным акцептором во флуоресцентном состоянии по сравнению с основным состоянием.

Во всех рассмотренных случаях (пары 3, 4, 5, 7 (табл. 1)) с образованием H -связи, наименьший сдвиг для пары номер 4. Это связано с самым малым параметром SA и высоким значением SB .

Наиболее близким приближением к оценке вклада H -связи в смещение полосы флуоресценции является 3-пара. Величина сдвига за счет H -связи 1870 см^{-1} . Если принять во внимание пару 7 и 5, то можно отметить величину вклада за счет водородной связи $1990\text{--}2270 \text{ см}^{-1}$ (различие в SB), при разнице в параметре $SB \sim$ в 2 раза. Для пары 6 (ацетон—диоксан) разница между максимумами составляет 1100 см^{-1} . Это результат резкого увеличения ϵ (на порядок) или $f(\epsilon)$ в 2 раза. Сдвиг относительно циклогексана для лаурдана в ацетоне 2830 см^{-1} : возможно сдвиг за счет $\epsilon \sim \sim 1100 \text{ см}^{-1}$, за счет влияния параметра $SB \sim 1730 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, при исследовании зависимости спектров флуоресценции лаурдана для кислотно-основного растворителя необходимо учитывать кроме общепринятого параметра (диэлектрическая проницаемость), еще два: кислотность и основность. Для растворителей с основными свойствами: диэлектрическую проницаемость и основность.

Для оценки вклада водородной связи в смещение полосы флуоресценции необходимо рассмотрение пар растворителей, для которых величина диэлектрической проницаемости ϵ по величине близки, но один из них обладает кислотными свойствами, т.е. растворитель должен образовывать с лаурданом водородную связь, а второй растворитель только основными свойствами, т.е. параметр $SA = 0$. Полученное нами значение 1870 см^{-1} не является точным, так как не удалось подобрать растворители с одинаковыми параметрами SB .

Перейдем к рассмотрению флуоресцентных свойств лаурдана в бинарных растворителях: циклогексан+этилацетат, циклогексан+ацетон; циклогексан+изопропанол. Разгорание флуоресценции в смеси наблюдается как для полярной компоненты, способной к образованию H -связи, так и без образования последней. При добавке второй компоненты 10%, для изопропанола интенсивность возрастает в 26 раз, для этилацетата в 7 раз (рис. 5). Разгорание наблюдается и для ацетона.

В бинарных смесях при увеличении концентрации полярной компоненты наблюдается bathochromic сдвиг. Как правило, при изучении полярности среды на спектры флуоресценции $\pi\pi^*$ -типа речь идет о возрастании константы скорости внутренней конверсии (правило энергетического

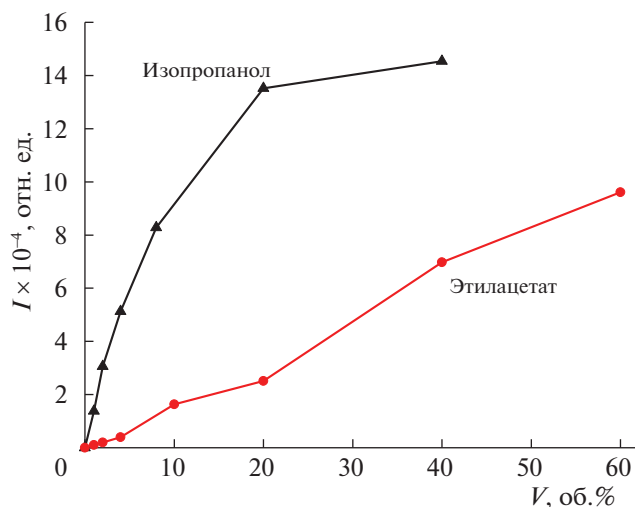


Рис. 5. Интенсивность полосы флуоресценции и объемный процент полярного компонента (V).

интервала) [16, 17], т.е. уменьшение интенсивности флуоресценции. Для лаурдана отмечаем разгорание флуоресценции с увеличением полярности среды, т.е. межмолекулярные взаимодействия (ММВ) лаурдана со средой уменьшают константу скорости безызлучательного перехода.

Для лаурдана наблюдается фосфоресценция при температуре 77 К в этаноле ($19050\text{--}17860\text{ см}^{-1}$), т.е. нельзя исключить возможность интеркомбинационной конверсии.

Исходя из наблюдаемого разгорания флуоресценции лаурдана в бинарных растворителях предполагаем, что ММВ лаурдана с полярными добавками уменьшает константы скоростей безызлучательных переходов.

Изменение полярности среды при изучении флуоресцентных свойств органических молекул с карбонильной группой может вызвать как увеличение вероятности безызлучательной конверсии, так и ее уменьшение [17]. Молекулы с карбонильной группой, флуоресцентное состояние которых обусловлено внутримолекулярным переносом заряда, при взаимодействии с этанолом в работе [18] разделены на три группы: 1) молекулы испытывают тушение флуоресценции. Безызлучательная дезактивация в протонных растворителях эффективнее, чем та, которая следует из закона энергетического интервала для апротонных растворителей; 2) молекулы, флуоресценция которых испытывает существенный красный сдвиг; 3) молекулы, для которых зависимость энергетического интервала на безызлучательную дезактивацию в протонных растворителях не отличается от апротонных.

Разница в тушении флуоресценции, по мнению авторов [18], при взаимодействии флуоро-

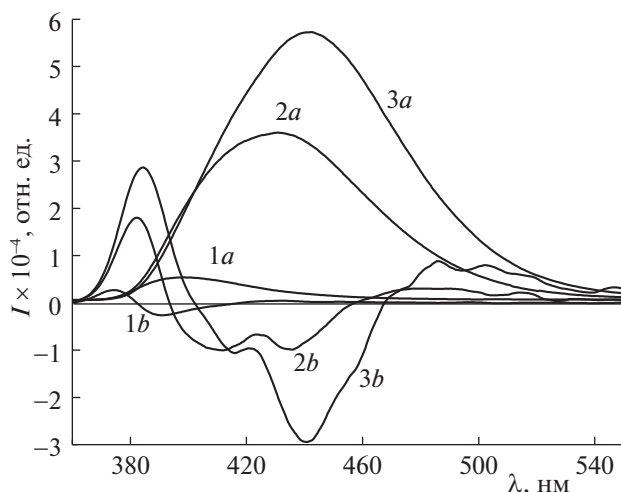


Рис. 6. Спектры флуоресценции лаурдана в смеси циклогексан + изопропанол (%) ($1a$ — 0%, $2a$ — 2%, $3a$ — 4%, $1b$, $2b$, $3b$ — соответствующие вторые производные).

форов со спиртами связана с изменением заряда на карбонильном кислороде и возможным изменении жесткости молекул при образовании Н-связи.

Исследуемая молекула лаурдан относится ко второй группе. Водородная связь лаурдана со спиртом приводит к большему разгоранию флуоресценции, чем комплексообразование с апротонными растворителями.

Полоса флуоресценции лаурдана в бинарных смесях с увеличением концентрации полярной компоненты смещается в красную сторону, увеличивается ее полуширина. Так, для смеси циклогексан+изопропанол до определенной концентрации (до 4%) изопропанола увеличивается полуширина (до 3880 см^{-1}) и наблюдается переход от широкого контура к более узкому симметричному (полуширина 2700 см^{-1}) (рис. 6).

По экспериментальным спектрам флуоресценции проследить за процессом пересольватации молекулы в бинарных растворителях невозможно: можем указать только смещение полосы флуоресценции, изменение ее полуширины и интенсивности в максимуме. Для лучшего выявления характерных особенностей экспериментальных спектров флуоресценции использовался метод производной спектрофотометрии. Два минимума в спектре второй производной на рис. 7 указывают на процесс пересольватации молекулы лаурдана (уменьшая число молекул с сольватной оболочкой из циклогексана и увеличивая число молекул в окружении изопропанола).

При 2% изопропанола в смеси наблюдается два минимума. При 4% концентрации изопропанола в спектре второй производной наблюдается перегиб в коротковолновой области и минимум в

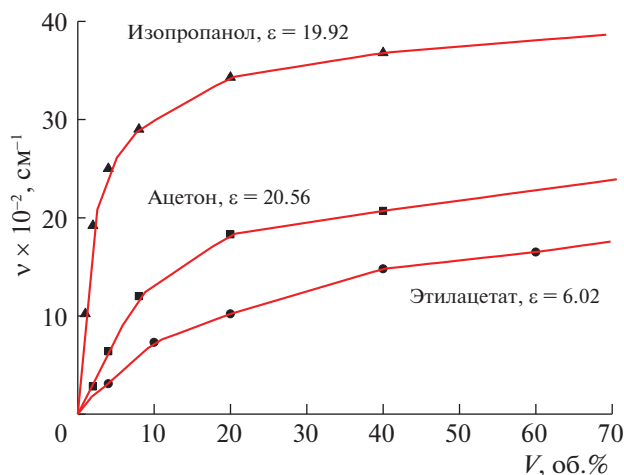


Рис. 7. Смещение полосы флуоресценции лаурдана от объемного процента полярной компоненты бинарной смеси растворителей.

длинноволновой (рис. 6). При добавлении в раствор 40% изопропанола наблюдаем один минимум в спектре второй производной.

Процесс пересольватации наблюдается и при изучении зависимости смещения полосы флуоресценции в бинарных смесях при увеличении добавки полярной компоненты. Наиболее значительное смещение наблюдается до 20% полярной компоненты (рис. 7).

Таким образом, вклад неспецифических взаимодействий в смещение полосы флуоресценции 2830 см⁻¹, специфических (водородная связь) 1870 см⁻¹ (этанол). Сольватифлюорохромию лаурдана необходимо рассматривать с учетом диэлектрической проницаемости, параметров кислотности и основности растворителей. Межмолекулярные взаимодействия молекулы лаурдан средой меняют соотношение мономолекулярных процессов. В случае бинарных растворителей (неполярный+полярный) возрастает роль излучательных переходов. На безызлучательные каналы дезактивации флуоресцентного состояния лаурдана образование Н-связи более существенно, чем комплексообразование лаурдана, обусловленное параметром основности растворителя. Возможно при выяснении причин разгорания флуоресценции лаурдана в дальнейшем следует учесть и влияние фактора жесткости молекулы на безызлучательные процессы дезактивации.

Работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии физического факультета.

В статье использованы результаты, полученные в ходе выполнения проекта (№ НУ 8.1.20.2018 Л), в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brozis M., Kozyra K.A., Tomin V.I., Heldt J. // J. Appl. Spectroscopy. 2002. V. 69. № 3. P. 480.
2. Брозис М., Томин В.И., Хелд Ю. // Журн. прикл. спектроскопии. 2002. Т. 69. № 5. С. 589–591.
3. Kowski A., Kuklinski B., Bojarski P., Diehl H. // Z. Naturforsch. 2000. V. 55a. P. 817.
4. Titova T.Yu., Artyukhov V.Ya., Zharkova O.M., Morozova Ju.P. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2014. V. 124. P. 64.
5. Жаркова О.М., Титова Т.Ю., Морозова Ю.П. и др. // Изв. высш. учебных заведений. Физика. 2013. Т. 56. № 5. С. 75.
6. Морозова Ю.П., Жаркова О.М., Королёв Б.В. Спектрально-люминесцентные свойства многоатомных молекул и межмолекулярные взаимодействия. Учебное пособие Томск: ТГУ, 2006. 136 с.
7. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов / В. Шмидт. М.: Техносфера, 2007. 368 с.
8. Титова Т.Ю., Морозова Ю.П., Жаркова О.М. Спектрально-люминесцентные свойства флуоресцентных зондов лаурдан и продан. Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2017. 125 с.
9. Титова Т.Ю., Морозова Ю.П., Королев Б.В. // Изв. вузов. Физика. 2016. Т. 59. № 5. С. 61.
10. Rosenthal J., Young E.R., Nocera D.G. // Inorganic Chemistry. 2007. V. 46. № 21. P. 8668.
11. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Computational Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
12. URL: <http://skif.tsu.ru>
13. Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy. New York: Kluwer Academic, 1999. 698 p.
14. Catalan J. // J. Phys. Chem. B. 2009. № 113. P. 5951.
15. Jozefowicz M., Kozyra K.A., Heldt J.R., Heldt J. // Chem. Phys. 2005. V. 320. P. 45.
16. Balter A., Nowak W., Pawelkiewicz W., Kowalczyk A. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 143. P. 565.
17. Павлович В.С. // ЖПС. 2004. Т. 71. № 3. С. 331.
18. Morimoto A., Yatsuhashi T., Shimada T. et al. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 45. P. 10488.