

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА

На правах рукопису

САНІН ЕДУАРД ВІТАЛІЙОВИЧ

УДК 547.81+544.15+544.174.2

СПЕКТРАЛЬНІ І КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ БІС-ХРОМОФОРНИХ
СИСТЕМ З МІЖФРАГМЕНТНИМ ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДУ

02.00.04 – фізична хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Науковий керівник:
Рошаль Олександр Давидович
к.х.н. с.н.с.

Харків – 2015

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В.Н. КАРАЗИНА

На правах рукописи

САНИН ЭДУАРД ВИТАЛЬЕВИЧ

УДК 547.81+544.15+544.174.2

СПЕКТАЛЬНЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА БИС-
ХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМ С МЕЖФРАГМЕНТНЫМ ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
Рошаль Александр Давыдович
к.х.н. с.н.с.

Харьков – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	6
ВВЕДЕНИЕ	8
РАЗДЕЛ 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Основные положения теории хромофоров. Бис-хромофорные системы	14
1.2 Строение и свойства хромофорных фрагментов ЦП и КБП. Природа переходов в исследуемых хромофорных фрагментах	21
1.2.1 Циннамоильный фрагмент	21
1.2.2 Дегидрацетовая кислота	25
1.2.3 Кумариновый фрагмент	30
1.2.4 Катионы бензопирилия	32
1.3 Методы отнесения полос в электронных спектрах, оценка количественных характеристик МПЗ	39
1.3.1 Теоретические методы отнесения переходов и оценки эффективности МПЗ	39
1.3.2 Экспериментальные методы оценки эффективности МПЗ	42
1.4. Сольватохромные и сольватофлуорохромные эффекты среды	44
Выводы к разделу 1	51
РАЗДЕЛ 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	52
2.1 Объекты исследования	52
2.2 Подготовка растворителей	53
2.3 Спектрофотометрические и спектрофлуориметрические методы исследования	55
2.4 Приготовление полимерных матриц исследуемых красителей	57
2.5 Калибровка шкалы полярностей полимеров	57
2.6 Методы квантово-химических расчетов для оптимизации геометрии и отнесения полос в электронных спектрах циннамоилпиронов	57
2.7 Отнесение полос в электронных спектрах исследуемых соединений	59
2.8 Диффрактометрический анализ строения КБП	60
2.9 Методика измерения времен жизни фазово-модуляционным методом	60

2.10 Определение констант протолитических равновесий производных ЦП	62
2.11 Оценка констант протолитических равновесий ЦП в возбужденном состоянии по методу Ферстера	64
РАЗДЕЛ 3. СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА	
ЦИННАМОИЛПИРОНОВ И ИХ ВИНИЛОГОВ	65
3.1 Электронное строение и спектральные свойства протолитических форм циннамоилпиронов.....	65
3.1.1 Электронная структура и геометрия ЦП в основном состоянии. Природа полос поглощения	65
3.2 Сольватохромные и сольватофлуорохромные свойства циннамоилпиронов.....	75
3.2.1 Сольватохромные и сольватофлуорохромные свойства ЦП в жидких средах	75
3.2.2 Построение шкалы полярности для полимерных сред	80
3.2.3 Сольватохромные и сольватофлуорохромные свойства циннамоилпиронов в полимерных матрицах.....	82
3.3. Фотохимические и фотофизические процессы в молекулах циннамоилпиронов.....	87
3.3.1 Фотохимические процессы в молекулах ЦП	88
3.3.2 Фотофизические процессы в молекулах ЦП.....	95
Выводы к разделу 3	100
РАЗДЕЛ 4 СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КУМАРОИЛ-БЕНЗОПИРИЛИЕВЫХ КАТИОНОВ	
4.1 Структура кумароил-бензопирилиевых катионов в основном и возбужденном состояниях.....	102
4.2 Строение КБП в кристаллическом состоянии.....	110
4.3 Влияние растворителя на МПЗ и спектральные свойства КБП катионов....	116
4.4 Спектральные свойства КБП солей.....	120
4.4.1 Сольватохромные эффекты КБП катионов.....	124
Выводы к разделу 4	138

РАЗДЕЛ 5 ПРИМЕНЕНИЕ БИС-ХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМ	139
5.1 Использование бис-хромофорных систем на основе ЦП с низкой чувствительностью к полярности растворителя	139
5.2. Использование производных КБП для определения белков в водных растворах	140
Выводы к разделу 5	142
ВЫВОДЫ	143
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	145

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

λ_{abs}	- длина волны максимума полосы поглощения (нм);
λ_{fl}	- длина волны максимума полосы флуоресценции (нм);
$\Delta\nu_{\text{St}}$	- Стоксов сдвиг флуоресценции (см^{-1});
$\Delta\Delta\nu_{\text{St}}$	- изменение Стоксового сдвига при переходе от полярной среды к не полярной;
μ	- дипольный момент молекулы (D);
ϕ	- квантовый выход флуоресценции (%);
S_1^{FC}	- возбужденное нерелаксированное состояние Франка-Кондона;
τ_{f}	- время жизни флуоресценции (нс);
k_{f}	- константа скорости излучательной дезактивации электронно-возбужденного состояния (с^{-1});
k_{d}	- константа скорости безызлучательной дезактивации электронно-возбужденного состояния (с^{-1});
k_{ISC}	- константа безызлучательной дезактивации электронно-возбужденного состояния путем интеркомбинационной конверсии (с^{-1});
k_{chem}	- константа химической реакции в электронно-возбужденном состоянии;
Y	- константа Кирквуда – показатель полярности в уравнении Коппеля – Пальма;
P	- показатель поляризуемости в уравнении Коппеля – Пальма;
E	- показатель электрофильности в уравнении Коппеля – Пальма;
B	- показатель нуклеофильности в уравнении Коппеля – Пальма (см^{-1});
L	- константа Липперта;
$E_{\text{barr}}^{\text{G}}$	- барьер вращения молекулы в основном состоянии (кДж/моль);
$E_{\text{barr}}^{\text{E}}$	- барьер вращения молекулы в возбуждённом состоянии (кДж/моль);
ε	- коэффициент молярного поглощения ($\text{см}^{-1} \times \text{л} \times \text{моль}^{-1}$);
pK_{a}	- отрицательный логарифм константы диссоциации;
N	- нейтральная форма;

A	- анионная форма;
C	- катионная форма, образованная по атому кислорода;
D	- дикатионная форма;
ESP	- электростатический потенциал молекулы;
Cin	- циннамоильный фрагмент;
POPOP	- 1,4-бис(5-фенилоксазолил-2)бензол;
DA	- дегидрацетовый фрагмент;
ЦП	- циннамоилпирон;
КБП	- ион 2-(3-кумароил)бензопирилий;
БП	- ион бензопирилия;
ПЗ	- перенос заряда;
МПЗ	- межфрагментарный перенос заряда;
ЧЛВ	- числа локализации возбуждения;
ЧПЗ	- числа переноса заряда;
МО	- молекулярная орбиталь;
ВЗМО	- высшая заполненная молекулярная орбиталь;
НСМО	- низшая свободная молекулярная орбиталь;
ФАГА	- функционально-аналитическая группировка атомов;
E_t(30)	- показатель эмпирической шкалы полярности Райхарта.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Интенсивно окрашенные и флуоресцирующие вещества – хромофоры и флуорофоры – имеют исключительно важное научное и практическое значение. Спектрально активные в ультрафиолетовом и видимом диапазонах вещества используют в качестве красителей, оптических отбеливателей, биологических маркеров. Большое значение хромофоры и флуорофоры имеют для исследования строения и свойств поверхностей в гетерогенных системах – от оценок полярности, вязкости, электрического заряда биологических мембран в клетках и клеточных органеллах до контроля качества металлических полированных поверхностей и физико-химических свойств гранул катализаторов. Все вышеназванные области применения обуславливают постоянный интерес к синтезу и исследованию спектрально-флуоресцентных свойств различных новых классов органических красителей.

Особый интерес представляют системы с внутримолекулярным переносом заряда. Последний может не только влиять на спектральное поведение исследуемых соединений, но и быть причиной формирования в спектрах новых полос поглощения и испускания, проявляющих повышенную чувствительность к параметрам окружающей среды.

В данной работе были изучены бис-хромофорные красители, состоящие из двух хромофорных фрагментов, между которыми возможен перенос заряда (МПЗ) при возбуждении. Для исследований были выбраны две новые бис-хромофорные системы на основе производных α -пирона. Первая из них – циннамоил- α -пирон (ЦП) - включает хромофорный фрагмент дегидрацетовой кислоты – производного α -пирона, поглощающего при 360-370 нм, и циннамоильный фрагмент, характерный для производных коричных альдегидов и халконов. В зависимости от заместителя поглощение, обусловленное этим фрагментом, наблюдается в широком интервале длин волн – от 380 до 600 нм. Исследованные производные циннамоилпирона отличаются не только различными заместителями в

циннамоильном фрагменте, но и длиной полиметиновой цепи, что позволяет анализировать ее вклад в спектральные свойства исследуемых соединений.

Производные ЦП имеют основные и кислотные центры, поэтому в зависимости от pH раствора они могут существовать в виде нескольких протолитических форм, существенно отличающихся друг от друга по электронному строению, и, соответственно, по спектральным свойствам. Поэтому, помимо исследования переноса заряда между фрагментами и связанного с ним спектрального поведения исследуемых ЦП, были также изучены кислотно-основные свойства соединений данного класса.

Другой класс соединений, содержащих α -пироновый фрагмент – производные кумароилбензопирилия (КБП) – устойчивые органические катионы. Эти соединения включают бензопирилиевый фрагмент, широко распространенный природный хромофор, поглощающий в интервале 460 – 600 нм и отвечающий за красную и синюю цветовую гамму цветов и фруктов. Второй фрагмент – кумарин - часто используют как основу для синтеза флуоресцентных метчиков и зондов, излучающих в широком интервале длин волн.

Соли кумароилбензопирилия обычно существуют в виде одной протолитической формы, находящейся, как полагали ранее, в двух ротамерных формах. Перенос заряда между кумариновым и бензопирилиевым фрагментами обуславливает высокую спектральную чувствительность подобных систем к полярным и нуклеофильным свойствам растворителя, что делает их перспективными при разработке красителей и зондов для биологических исследований.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнялась в рамках государственной бюджетной темы № 0110U000582 «Молекулярные системы с фотопереносом протона и заряда как основа для создания сенсорных материалов» и проекта УНТЦ № 3795 «Внедрение мультиплексных аналитических систем для контроля загрязненности окружающей среды и медицинской диагностики с использованием классификационных красителей».

Цель исследования. Диссертация посвящена выявлению зависимости спектрально-флуоресцентных свойств нейтральных и заряженных бис-хромофорных систем с межфрагментным переносом заряда на основе α -пирона от их электронного строения, влияния заместителей и параметров окружения.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

- Оценить распределение заряда между фрагментами молекул исследуемых бис-хромофорных систем в основном и возбужденном состояниях и величины межфрагментного переноса заряда при возбуждении и релаксационных процессах в исследуемых соединениях.
- Провести сольватохромные и сольватофлуорохромные исследования соединений с использованием регрессионного анализа зависимостей их спектральных характеристик от параметров окружения. Установить взаимосвязь между спектральными свойствами исследуемых бис-хромофоров и их электронным строением, а также процессами межфрагментного переноса заряда.
- Исследовать кислотно-основные равновесия протолитических форм исследуемых соединений в основном и возбужденном состояниях, установить электронное строение протолитических форм и локализацию в них хромофорных и флуорофорных фрагментов.
- Оценить возможность практического использования изучаемых бис-хромофорных систем.

Объект исследования: межфрагментный перенос заряда в бис-хромофорных системах и связанные с ним спектральные эффекты в конденсированных средах.

Предмет исследования: спектрально-флуоресцентные свойства и электронное строение производных и винилогов циннамоилпиронов, а также производных кумароилбензопирилиевых солей.

Методы исследования: электронная спектроскопия, хроматография, спектрометрия ^1H , ^{13}C ЯМР, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, квантово-химические расчеты с использованием полуэмпирических методов и методов *ab initio*.

Научная новизна полученных результатов.

1. Впервые проведено исследование спектральных характеристик циннамоилпиронов и их винилогов в широком диапазоне pH, установлены количественные характеристики равновесий между их протолитическими формами в основном и возбужденном состояниях. Проведен анализ электронного строения циннамоилпиронов, установлена локализация хромофорных фрагментов в исследуемых молекулах. Проведены расчеты распределения заряда между спектрально активными фрагментами молекул, оценена эффективность межфрагментного переноса заряда при их возбуждении и в процессе структурной релаксации.
2. Впервые проведен многофакторный регрессионный анализ сольватохромных и сольватофлуорохромных свойств циннамоилпиронов и их винилогов в растворителях и полимерных матрицах различной природы. Изучена взаимосвязь между спектральным поведением и электронным строением исследуемых соединений, в частности, оценено влияние межфрагментного переноса заряда на количественные характеристики поглощения и эмиссии света.
3. Впервые проведены структурные и спектральные исследования заряженных бис-хромофорных систем на основе катиона бензопирилия. С использованием дифрактометрических и квантово-химических методов изучено строение кумароил-бензопирилиевого катиона в конденсированном состоянии. Проведен конформационный анализ исследуемых молекул.
4. Проведен теоретический анализ электронного строения производных 3-кумароилбензопирилия, в частности, проделана количественная оценка перераспределения электронной плотности между фрагментами в основном и возбужденном состояниях. Установлена взаимосвязь между спектральными свойствами исследуемых соединений и полученными теоретическими параметрами, характеризующими взаимодействие между хромофорами.
5. Впервые изучена природа полос поглощения и испускания производных кумароилбензопирилия. Проанализировано влияние заместителей в кумариновом и бензопирилиевом фрагментах на спектральные свойства соединений.

Исследованы сольватохромные и сольватофлуорохромные эффекты кумароилбензопирилиевых солей в растворах. Проведен анализ влияния неспецифической и специфической сольватации на межфрагментный перенос заряда и спектральные свойства соединений. Проведено моделирование нуклеофильных комплексов кумароилбензопирилия с молекулами растворителя.

Практическое значение полученных результатов. Установленные зависимости спектральных характеристик исследуемых молекул от параметров среды показали, что аминопроизводные и винилогиды циннамоилпирона, а также дизамещенные производные кумароилбензопирилия могут быть использованы в качестве флуоресцентных зондов. Также был предложен набор производных циннамоилпиронов, которые могут быть использованы в качестве классификационных красителей для маркировки пластмасс.

Эксперименты с биологическими системами показали, что интенсивность флуоресценции гидроксипроизводных кумароилбензопирилиевых солей в присутствии белков повышается в 60 раз. Это дает возможность использовать изучаемые соединения для обнаружения полипептидов и протеинов в водных растворах.

Личный вклад соискателя. Основной объем теоретической и экспериментальной работы выполнены соискателем лично. Постановка задач исследования и обобщение полученных результатов осуществлялись совместно с руководителем работы к.х.н., с.н.с. Рощалем А.Д. Дифрактометрический анализ проводил научный сотрудник PhD. Wera M.; Измерение ^1H , ^{13}C ЯМР спектров проводились научным сотрудником на базе PhD. Brozowski K. Масс-спектры были измерены старшим сотрудником PhD. Loboński L. Все эти измерения проводились на базе химического факультета Гданьского университета. Тиханов Д. принимал участие в подготовке полимерных пленок и подготовке статей. Производные циннамоилпиронов были предоставлены группой к.х.н. Яременко Ф.Г. Институт проблем эндокринной патологии им. В. Я. Данилевского НАМНУ. Производные кумароилбензопирилиевых солей были синтезированы ранее в НИИ химии ХНУ им. В. Н. Каразина к.х.н. Новиковым А. И.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы были обнародованы на конференциях: VIIth Scientific International Conference in Chemistry “Kiev-Toulouse”; Kiev, 2013; 15th International symposium of students and young mechanical engineering., Gdansk, 2012; XIV Конференция молодых ученых и студентов-химиков южного региона Украины с международным участием., Одесса., Украина., 2012; Central European Conference on Photochemistry., Bad Hofgastein, Austria., February 5-9, 2012; VIth International Chemistry Conference Toulouse-Kyev., 2011; Russian-Ukrainian-Polish Conference on Molecular Interactions, Jastarnia, Poland, 2009; Vth Scientific Joint Conference in Chemistry "Kiev – Toulouse, Kiev, Ukraine, 2009.

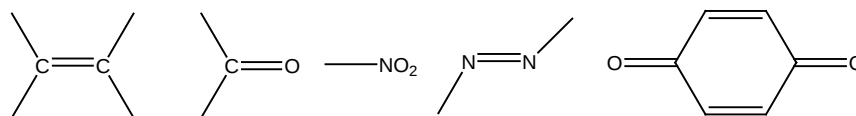
Публикации. По результатам диссертации опубликовано 8 статей в специализированных научных изданиях и 7 тезисов докладов на международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 156 страницах печатного текста. Она состоит из 5 разделов. Список использованных литературных источников насчитывает 111 наименований. Работа содержит 56 рисунков и 44 таблицы.

РАЗДЕЛ 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Основные положения теории хромофоров. Бис-хромофорные системы

Основой для возникновения теории хромофоров была интенсивно развивающаяся отрасль химии красителей в XIX веке. Необходимо было создать теорию, связывающую структуру вещества с его спектральными свойствами. В разделе «Цвет углеродистых веществ» своей книги [1] А. Бутлеров отметил, что соединения, имеющие в своей структуре группировку NO_2 , обычно имеют желтый цвет. Позже К. Либерман и К. Гребе высказали предположение о связи окраски вещества с его ненасыщенностью. В 1876 году Отто Николас Витт предложил теорию хромофоров, согласно которой цвет соединения обусловлен группировками атомов, содержащими двойные связи:



Эти группы он назвал хромофорами, а вещества, содержащие их, – хромогенами. Было показано, что увеличение π -системы за счет роста числа сопряженных двойных связей сдвигает поглощение вещества в красную область спектра.

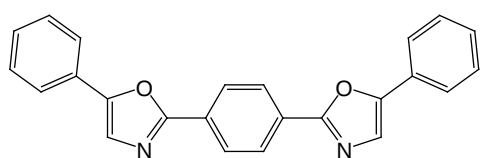
Группировки, обладающие неподеленной парой электронов, способные встраиваться в сопряженную систему и выступать в роли донора ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$) либо акцептора (NO_2 , $\text{C}=\text{O}$) электронной плотности, были названы ауксохромами. Такие заместители благодаря мезомерному влиянию на хромофор способны увеличивать его коэффициент экстинкции и смещать полосы поглощения в спектрах.

Для современного количественного описания хромофорной теории применяют числа локализации возбуждения (ЧЛВ) и числа переноса заряда (ЧПЗ), описанные далее в разделе 1.3.

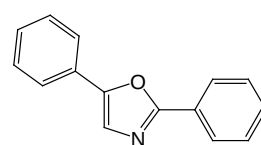
С накоплением экспериментального материала и созданием теоретической базы возникла теория хромофоров, которая актуальна и в настоящее время.

Комбинирование хромофоров и ауксофоров в различных сочетаниях, изменение характера связей между ними позволяют варьировать окраску, а также цвет и интенсивность свечения органических хромофоров (флуорофоров). Соединения, имеющие в своей структуре два хромофорных фрагмента, называются бис-хромофорными системами. Такие системы можно условно разделить на несколько групп: системы с сопряженными хромофорными фрагментами, поликонденсированные бис-хромофорные системы, системы с несопряженными хромофорными (флуорофорными) группировками, пространственно затрудненные бис-хромофорные системы, бис-хромофорные системы ионного строения. Рассмотрим некоторые из них.

К числу симметричных бис-хромофорных систем с сопряженными хромофорами относится широко применяемый сцинтилляционный материал – 1,4-бис(5-фенилоксазолил-2)бензол (РОРОР). Систему РОРОР можно рассматривать состоящей из двух молекул 2,5-дифенилоксазола(РРО) с общей фениленовой группой. Молекула РРО имеет длинноволновый максимум поглощения при 313 нм, а максимум флуоресценции при 355 нм.



1,4-бис(5-фенилоксазолил-2)бензол (РОРОР)



2,5-дифенилоксазола (РРО)

Рис. 1.1. Примеры систем с сопряженными слабосвязанными хромофорами.

При переходе к бис-хромофорной системе наблюдается батохромный и батофлуорофорный сдвиг спектральных показателей на ~ 60 нм, квантовый выход флуоресценции при этом уменьшается на 10%. Кватернизация оксазольного цикла приводит к тому, что эти вещества становятся хорошо растворимы в воде, что практически не влияет на область поглощения и испускания этих молекул [2].

Сопряженные бис-хромофорные системы, несимметричного строения обладают значительным разнообразием структур и бóльшим количеством цветов и оттенков в широкой спектральной области. Соединения такого типа широко используются в качестве сместителей спектров в жидких сцинтилляторах [3], компонентов электрохемилюминесцентных композиций [4], активных сред лазеров с перестраиваемой частотой излучения [5, 6]. Нарушение симметрии молекулы РОРОР при введении в один из крайних бензольных фрагментов электронодонорного заместителя, такого как диметиламино группа, приводит к батотхромному сдвигу его полосы флуоресценции на 42 нм и увеличению квантового выхода флуоресценции с 41% до 52%. Введение в систему РОРОР еще одного

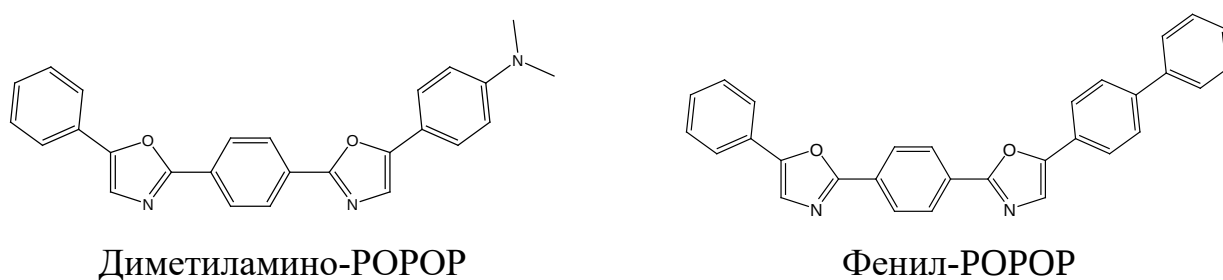
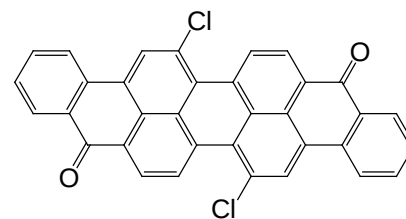


Рис. 1.2. Структурные формулы Диметиламино-РОРОР и Фенил-РОРОР.

фенильного звена приводит к повышению квантового выхода до 52% и батохромному сдвигу полосы испускания на 15 нм. Также известно, что замещение одного из оксазольных колец в молекуле РОРОР на 1,3,4-оксадиазола сопровождается гипсохромным сдвигом флуоресценции на 10 нм, но в то же время квантовый выход такого соединения возрастает до 57% [7].

Поликонденсированные бис-хромофорные системы представляют собой молекулы, где оба хромофора участвуют в образовании полициклической системы. Такие молекулы обладают более длинноволновым испусканием, чем каждый из хромофоров в отдельности. Соответствующие соединения широко используются для окраски полимеров. Так, например, дихлоризовиолантрон, симметричный поликонденсированный бихромофор применяют для окраски полистирола [8]. Такая система

состоит из двух молекул 1-хлорбензантрона, каждая из которых в 3 и 4 положениях как бы заменена группировкой с разветвленной π -системой. В таком положении она также сопряжена с «внешней» СО группировкой, что обуславливает снижение энергии $\pi\pi^*$ -состояния до уровня необходимого для появления флуоресценции у карбонилсодержащих соединений.



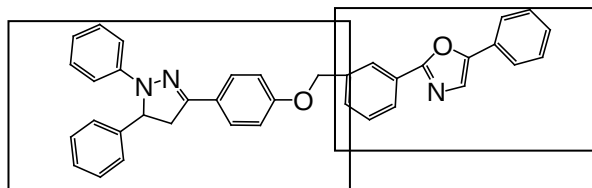
Дихлоризовиолантрон

При рассмотрении систем с несопряженными хромофорами можно отметить, что их спектральные свойства в большинстве случаев близки к монохромоформным соединениям. Этот факт связан с наличием в таких молекулах «изолирующих» мостиков между хромофорами. Следует, однако, отметить, что благодаря индуктивному эффекту и эффекту поля близкорасположенные изолированные фрагменты могут влиять на спектральные свойства друг друга.

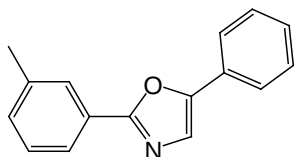
Особый научный и практический интерес представляют системы с несопряженными хромофорами несимметричного строения. В молекулах многих из них возможен внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения от коротковолнового к длинноволновому хромофору. Этот перенос более эффективен, чем в смеси моно-флуорофоров донора и акцептора, что хорошо видно на примере соединений 3-(4-(3-(5-фенилоксазол-2-ил)-бензилокси)фенил)-1,5-дифенил-4,5-дигидро-1Н-пиразола и донорноакцепторной пары, из которых он состоит: 5-фенил-2-мета-толилоксазола и 3-(4-метоксифенил)-1,5-дифенил-4,5-дигидро-1Н-пиразола. «Изолирующим» мостиком в данном случае является оксиметиленовая группа.

Изучение такой структуры показало, что при возбуждении в области, где преимущественно поглощает донорный фрагмент, иными словами, вещество **A**, полоса флуоресценции донора отсутствует и проявляется только испускание акцепторной группы, значительно превосходящей по интенсивности собственную флуоресценцию свободного вещества **B**. Это свидетельствует о переносе энергии в этой молекулярной системе. Показано, что в эквимолекулярной смеси соединения **A** и **B** при тех же

условиях перенос энергии отсутствует [9]. Сравнение коэффициентов переноса энергии от жидких к твердым средам показывает увеличение переноса в 3 раза.

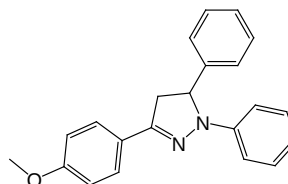


3-(4-(3-(5-фенилоксазол-2-ил)бензилокси) фенил)-1,5-дифенил-4,5-дигидро-1Н-пиразол



5-фенил-2-мета-толилоксазол

(A)



3-(4-метоксифенил)-1,5 -дифенил-4,5-дигидро-1Н-

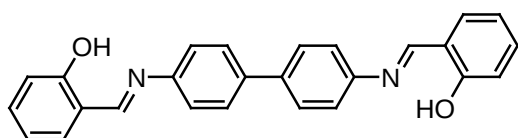
пиразол (B)

Рис. 1.3 Сочетание хромофорных фрагментов 5-фенил-2-мета-толилоксазол (A) и 3-(4-метоксифенил)-1,5 -дифенил-4,5-дигидро-1Н-пиразол (B) в молекуле 3-(4-(3-(5-фенилоксазол-2-ил)бензилокси) фенил)-1,5-дифенил-4,5-дигидро-1Н-пиразола.

К системам с несопряженными хромофорами относятся молекулы с кросс-сопряжением, где невозможность взаимодействия обусловлена подключением хромофоров к карбонильной группе или нахождения в геминальных положениях метиленовой группы. К данному классу бис-хромофорных систем также относятся производные циннамоилпиранов, переносу заряда в которых посвящена часть настоящей работы.

Молекулы с пространственно затрудненными хромофорами возникают вследствие нарушения планарности структуры, что существенно влияет на их спектральные свойства. Такое влияние наглядно проявляется в рядах соединений, где связывающей группировкой между двумя хромофорами является бифенил. На примере дисалицилальпроизводных бензидина видно, что уплощение молекулы за счет образования флуорена (на месте дифенила) приводит к батохромному сдвигу полос поглощения на 20 нм. Введение одной, а еще лучше двух метильных

групп в о-положение относительно бифенильной связи в одно или разные ядра приводит к существенному сдвигу максимума длинноволновой полосы поглощения в область коротких волн. Это говорит о том, что пространственное затруднение связано не только с взаимным расположением заместителей в фенильных кольцах, но и расположением каждого бензольного ядра относительно атома водорода соседнего бензольного фрагмента [10]. Введение в 2,2'-положения в бифенильной системы дихлор- и дифторзаместителей показывает влияние размера атомов одинаковой электронной природы на спектральные свойства молекул такого типа.



2,2'- {бифенил-4,4'-ди-ил-бис
[нитрил (E) метилилиден]}
дифенол

Введение двух атомов хлора приводит к значительно большему смещению длинноволновой полосы поглощения в область коротких длин волн, чем введение двух атомов фтора, что обусловлено стерическими затруднениями, приводящими

к разуплощению молекулы [11, 12, 13].

Такие системы как бифенилы, а также полифенилы называют молекулами со слабо сопряженными хромофорами. В основном состоянии угол между двумя фенильными кольцами составляет $\varphi \approx 20-30^\circ$ [14, 15], что приводит лишь к частичному ослаблению π -сопряжения. Однако в таких системах геометрия основного и возбужденного состояния может в значительной степени отличаться. Так на примере α -фенилнафталина и β -фенилнафталина известно [16], что в основном состоянии α -изомера угол между фрагментами составляет $\varphi = 50^\circ$ и $\varphi = 32^\circ$, и $\varphi = 23^\circ$ и $\varphi = 1^\circ$ – у β -изомера. Данные значения изменения углов между фрагментами хорошо коррелируют с величинами Стоксовых сдвигов этих соединений – 5620 и 6630 см^{-1} соответственно.

К системам со слабо сопряженными хромофорами относят и кумароил-бензопирилиевые соли. О них и пойдет речь в следующих разделах.

Помимо классических бис-хромофорных систем существуют квази-системы, строго говоря, не являющиеся бис-хромофорными, а представляющие собой ионные равновесия двух монохромофорных форм разного заряда. Примером такого типа соединений может быть тозилат 1-метил-4(5-(4-метоксифенил) оксазолил-2)пиридиния и натрия 4-(5-(4-

метоксифенил)оксазол-2-ил) бензолсульфонат, представляющие собой соответственно катион и анион.

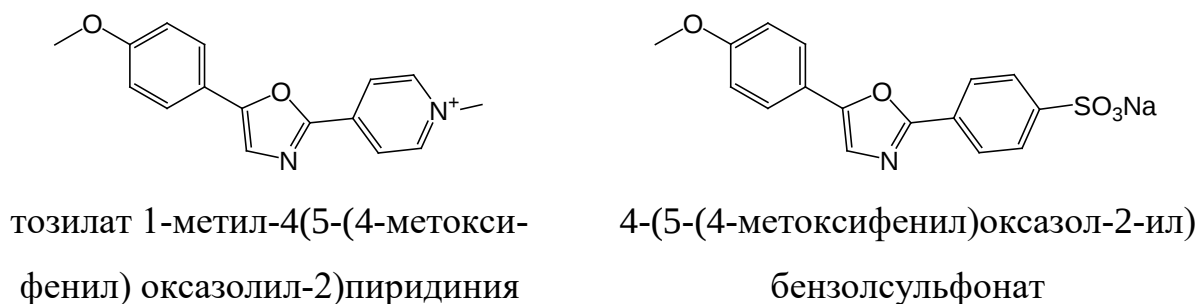


Рис. 1.4. Пример квази-системы, где два монохромоформных фрагмента находятся в ионном равновесии.

Длинноволновая полоса такой системы обусловлена поглощением катиона, т.к. практически полностью повторяет такую же полосу в монохромоформном аналоге. Спектральные свойства катионной части в значительной степени чувствительны к заместителю в пара-положении бензольного фрагмента. При переходе от H к OMe наблюдается сдвиг максимума длинноволновой полосы поглощения с 375 нм до 408 нм, максимум флуоресценции смещается в длинноволновую область на 105 нм в этаноле. В отличие от катионного, спектральные свойства анионного фрагмента не так сильно зависят от заместителя в этом положении. При рассмотрении того же ряда заместителей наблюдается батохромный сдвиг всего на 15 нм, а полоса флуоресценции смещается в красную область спектра на 30 нм. Присутствие в таких системах двух хромофоров, соответствующих катиону и аниону, при перекрывании длинноволновой полосы акцептора (катиона) со спектром флуоресценции донора (аниона) приводит к возможности межйонного переноса энергии электронного возбуждения.

Использование перечисленных выше бис-хромоформных систем позволяет получать большое разнообразие красителей с параметрами поглощения, люминесценции, переносом энергии возбуждения и двухполосной флуоресценцией.

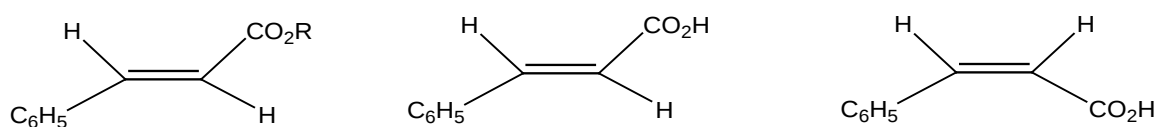
1.2 Структура и свойства хромофорных фрагментов ЦП и КБП. Природа переходов в исследуемых хромофорных фрагментах

Как было отмечено ранее, объекты, выбранные для исследования, бис-хромоформные системы, состоящие из циннамоильного, пиронового, кумаринового и бензопирилиевого фрагментов, каждый из которых имеет собственный набор спектрально-активных орбиталей, ответственных за формирование длинноволновых переходов в электронных спектрах. Выбранные для исследования объекты относятся к системам со слабо сопряженными или разделенными (через карбонильную группу) хромофорами. Сами по себе данные хромофорные системы широко известны в природе и нашли применение во многих областях науки, техники и медицины.

Ниже рассмотрены структурные особенности, спектральные свойства и распространенность хромофоров, входящих в состав исследуемых соединений.

1.2.1 Циннамоильный фрагмент

Циннамоильный фрагмент является структурной частью коричной кислоты. Как и коричная кислота (3-фенилпропеновая кислота, β -фенилакриловая кислота), он существует, главным образом, в более устойчивой трансформе.



транс-циннамат транс-коричная кислота цис-коричная кислота

Рисунок 1.5 Геометрические изомеры коричной кислоты

Соединения, имеющие в молекулах циннамоильный фрагмент, по химическим свойствам также мало отличаются от коричной кислоты: окисляются в смесь производных бензойной и уксусной кислот, восстанавливаются до гидрокоричной кислоты и ее эфиров, легко присоединяют галогены. При длительном освещении циннамоил-содержащие соединения димеризуются, превращаясь в смесь производных труксилловой и труксиновой кислот. Введение циннамоильного фрагмента в молекулы

может осуществляться путем реакций с различными производными коричной кислоты, а также гидрированием производных фенилпропионовой кислоты [17].

Циннамоильный фрагмент широко распространен в природе обычно в виде упомянутых далее халконов и их производных. Циннамоильные производные встречаются в 9 семействах растений как в виде агликонов, так и в гликозидной форме. Нередко входят в состав хромофорных комплексов, обуславливающих окраску цветов.

Издавна были известны в виде пигментов из цветков сафлора красильного (жёлтый кармамон — 2,4,4'5-тетраоксихалкон-6-гликозид, красный кармамон — 4,4'-диокси-4'6,7-хинохалкон-6-гликозид). Сведения об их химическом строении и принадлежности

к флавоноидам получены в 1910 г., а более детальное изучение структуры проведено в 1930-х гг. Вместе с ауронами эти соединения получили название «антохлоры».

Важнейшие химические и физико-химические свойства циннамоильного фрагмента обусловлены наличием в его молекуле протяженной π -системы. Распределение π -электронной плотности в данном фрагменте показывает, что в результате взаимного влияния виниленовой и карбонильной группы в пропионовой цепи наблюдается существенная поляризация этиленовой цепи. Связь S-цис-конформера циннамоильной системы поляризована в значительно большей степени, чем в случае S-транс-конформера. Это говорит об усилении взаимодействия между карбонильной и этиленовой группой в случае S-цис-формы.

Широко известный объект, включающий циннамоильный фрагмент и близкий по строению к исследуемым циннамоилпиронам — молекула халкона. Карбонильная группа в данной системе является частью не только циннамоильного фрагмента, но и непосредственно сопряжена с бензольным кольцом, образуя «бензальдегидную», «бензоильную» систему. Сопряжение карбонильной группы циннамоильного фрагмента с фенилом приводит к значительному увеличению на ней π -электронной плотности. Молекулярные орбитали халкона практически полностью локализованы либо на бензоильном, либо на циннамоильном фрагментах, и по распределению

электронной плотности соответствуют орбиталям коричневого альдегида и бензальдегида.

В спектрах поглощения халкона за длинноволновую полосу отвечает запрещенный по перекрыванию $n \rightarrow \pi^*$ переход. Полоса, соответствующая $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу, проявляется в более коротковолновой области. Она обусловлена локальным «циннамоильным» электронным переходом, сопровождающимся внутрифрагментарным переносом заряда с бензольного кольца на карбонил через пропеновый мостик [18].

Возбужденное состояние данного фрагмента можно представить в виде резонансной структуры – биполярного иона (рис. 1.6).

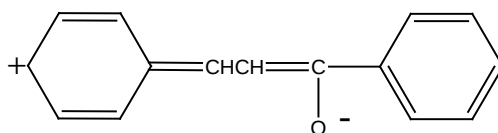


Рисунок 1.6. Цвиттер-ионная резонансная структура молекулы халкона.

Незамещенный халкон не имеет флуоресценции, что связано с высокой вероятностью интеркомбинационной конверсии из нижнего $S_{\pi\pi^*}$ - в $T_{\pi\pi^*}$ -состояния, а также не фосфоресцирует из-за большой вероятности процесса цис/транс-изомеризации, успешно конкурирующего с фосфоресценцией из $T_{\pi\pi^*}$ -состояния [19]. Введение в 4-ое положение бензольного кольца циннамоильного фрагмента халкона электронодонорного заместителя приводит к снижению энергии нижнего возбужденного синглетного состояния (рис. 1.4), что является следствием увеличения вклада резонансной структуры хиноидного типа. В результате наблюдается уменьшение вероятности процесса безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения путем цис/транс-изомеризации, и, как следствие, общее возрастание способности к люминесценции [20].

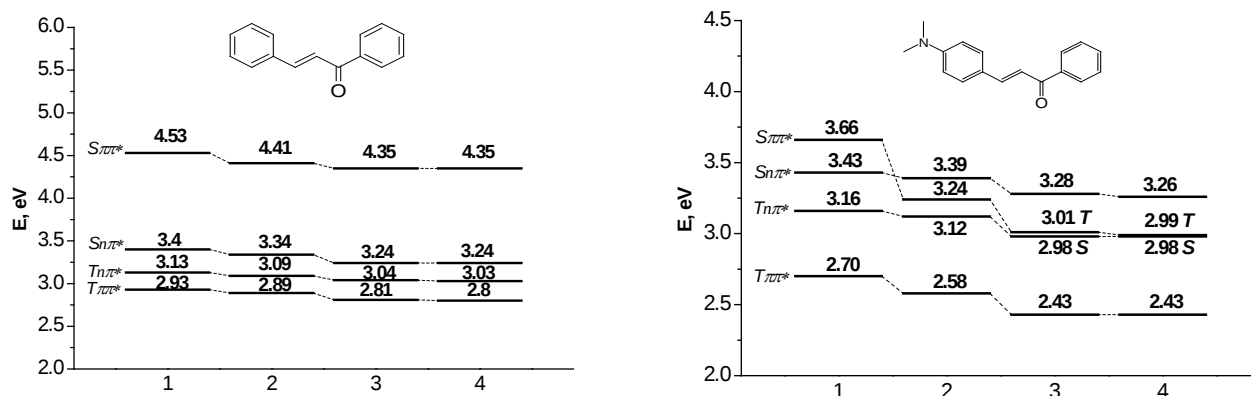


Рис. 1.7. Зависимость энергии $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ состояний от полярности растворителя. где, ϵ – диэлектрическая проницаемость, 1 - молекула халкона в вакууме, 2 - молекула халкона в циклогексане, 3 - молекула халкона в ацетоне, 4 - молекула халкона в диметилформамид.

Интересно, что введение диметиламиногруппы в пара-положение другого фенильного радикала бензоильного фрагмента не приводит к появлению флуоресценции. По-видимому, кроме достаточно сильного донорно-акцепторного взаимодействия, необходимо наличие более длинной цепи сопряженных двойных связей между диметиламино- и карбонильной группой.

Исследование спектров поглощения и люминесценции диметиламинохалкона показывает, что при увеличении полярности окружения его полосы сдвигаются в длинноволновую область спектра, причем смещения полосы поглощения и флуоресценции отличаются. Полоса флуоресценции смещается на 3800 см^{-1} при переходе от раствора в гептане к раствору в диметилформамиде, притом, что полоса поглощения смещается на 2000 см^{-1} . Квантовый выход флуоресценции в диметилформамиде существенно возрастает и достигает для таких соединений 60%. Диметиламинохалконы имеют положительную сольватохромию, при возбуждении дипольный момент этих молекул увеличивается. Для основного состояния он составляет $-17,53 \cdot 10^{-30}\text{ Кл}\cdot\text{м}$, а для первого электронного возбужденного состояния - $37 \cdot 10^{-30}\text{ Кл}\cdot\text{м}$. Возрастание дипольного момента при возбуждении свидетельствует об увеличении

полярности и, следовательно, об усилении внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия. Этот эффект считается основной причиной возрастания квантового выхода флуоресценции при увеличении полярности растворителя и обуславливает большее длинноволновое смещение полосы флуоресценции относительно сдвига полосы поглощения. Показано, что донорно-акцепторное взаимодействие возрастает с увеличением цепи сопряженных двойных связей [18].

1.2.2 Дегидрацетовая кислота

В исследуемых циннамоилпиранах циннамоильный фрагмент соединен с остатком дегидроцетовой кислоты 3-ацетил-4-гидрокси-6-метил-2-оксо-2Н-пиран (DA) – природным соединением поликетидного строения [21]. DA широко используется в промышленном синтезе клопидола и как кокцидиостатический агент. Небольшие количества DA применяют в качестве консерванта для фруктов и овощей, стабилизатора пластмасс, а также в медицине: так, производное дегидроацетовой кислоты – эласнин – является специфическим ингибитором эластазы лейкоцитов человека, участвующим в воспалительных процессах, таких как эмфизема легких [22]. Также DA применяют для синтеза новых интересных гетероциклических соединений [23]. В силу своего строения дегидрацетовая кислота имеет несколько реакционных центров (Рис. 1.8.). Нуклеофил может реагировать с карбонильным фрагментом ацетильной группы, находящейся в 3-ем положении пиранового цикла, с атомом углерода метильной группы в 6-ом положении, с карбонильной группой в положении 2, а также карбонильным

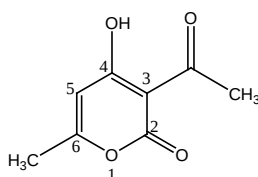


Рис. 1.8. Структура дегидрацетовой кислоты

атом углерода в положении 4. В свою очередь, электрофил может взаимодействовать с атомом углерода в положении 3 и 5. Структурно дегидрацетовая кислота является производным α -пирона: соединения, молекулы которых имеют в своем составе шестичленный гетероцикл, содержащий один атом кислорода и пять sp^2 -гибридизованных атомов углерода [24].

Структура пирона может быть представлена двумя изомерными формами, α и γ , каждая из которых может быть изображена в виде двух резонансных канонических форм (рис. 1.9.) [24].

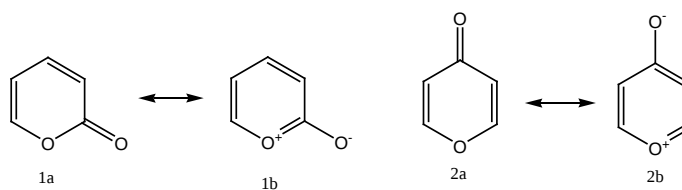


Рис. 1.9. Изомерия пиранов

При наличии в положении 4 и 6 пиронного цикла гидроксильной группой возможна α/γ – таутомерия:

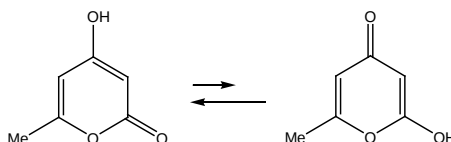


Рис. 1.10. Таутомерия гидроксипиранов.

Обычно равновесие между α и γ – таутомерами сильно смещено в сторону α -пироновой формы [25]. Например, среди природных соединений такое равновесие характерно для 2-гидроксиизофлавона, обнаруженного в некоторых растениях, и присутствующих там, как правило, в виде кумаринового таутомера (Рис. 1.11.)

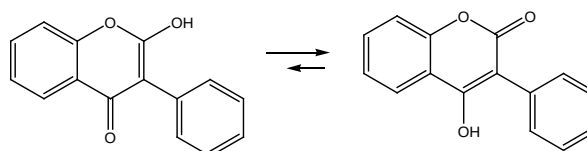


Рис. 1.11. Таутомеры 2-гидроксиизофлавона

Наличие у дегидрацетовой кислоты ацетильной группы делает возможным наличие не только α и γ – пирановых, но и дополнительно трех других изомеров.

Производными дегидрацетовой кислоты являются циннамоилпироны (ЦП) – соединения, в 3 положении пиронового цикла которых находится циннамоильный фрагмент. Впервые упоминания о получении таких соединений встречаются в работе Гале [26], где проводилась конденсация Кляйзена-Шмидта в спиртовом растворе. Позже Уилей [27] и Бэрч [28] провели эту реакцию в хлороформе и в пиридине в присутствии небольших количеств пиперидина. Синтез по методике Бэрча дает смесь транс- и цис-изомеров ЦП, однако они легко отделяются вследствие их разной растворимости в бензоле. В настоящее время ЦП получают по следующей схеме (Рис. 1.12):

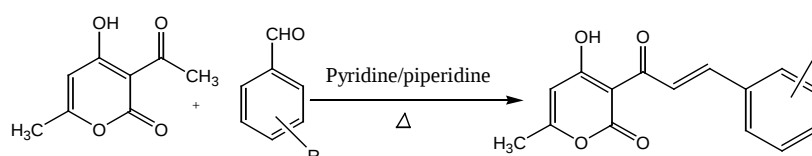


Рис. 1.12. Схема синтеза молекулы ЦП

Известно, что ЦП проявляют биологическую активность. Кроме того из-за наличия протяженной π -системы спектральное поведение ЦП могло бы зависеть от параметров окружения.

Как следует из рисунка 1.12. по структуре циннамоилпироны похожи на молекулы халкона и имеют подобное электронное строение. Как и дегидрацетовая кислота, ЦП могут теоретически существовать в виде пяти различных таутомеров (Рис. 1.10.).

Для определения преобладающей таутомерной формы циннамоилпиронов авторами работы [29] были сделаны квантово-химические расчеты термодинамических характеристик 10 различных производных ЦП. При этом учитывались не только электронные и стерические эффекты заместителей циннамоильного фрагмента, но и влияние полярности растворителя.

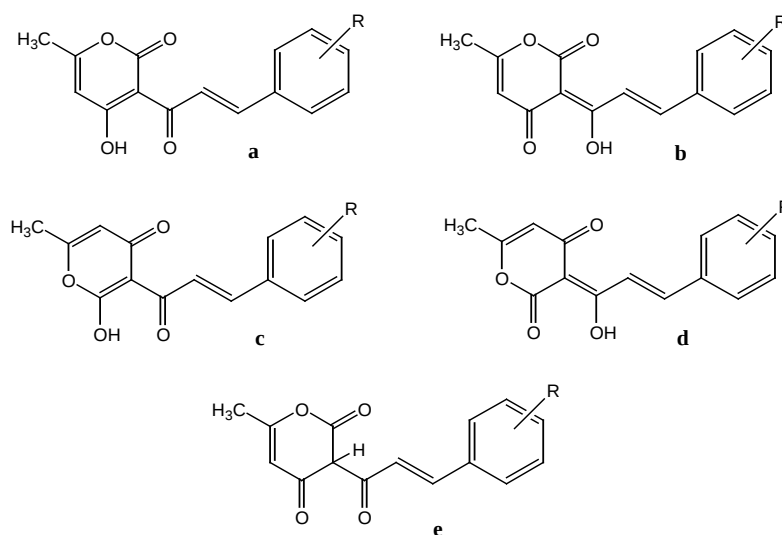


Рис. 1.13. Таутомерные формы ЦП.

Оценка относительной устойчивости таутомеров была сделана с помощью теоретических значений энергий образования Гиббса, полученных полуэмпирическим методом RM1 для сред высокой и низкой полярности.

Было показано, что таутомеры **a** и **b** (на рисунке 1.13.) обладают минимальными значениями ΔG_f и, соответственно, являются наиболее устойчивыми. Присутствие остальных форм в смеси таутомеров не является возможным, поскольку их значения ΔG_f на 3 ккал/моль больше, чем таковые для таутомера **a**.

Сравнительная оценка соотношения таутомеров **a** и **b** в их смеси показала, что преобладающим является α -пироновый таутомер **a**. Однако какое-то количество γ -пиронового таутомера **b** может все же присутствовать в случае незамещенного соединения и соединений с электронодонорными заместителями. Рост полярности среды дополнительно смещает равновесие в сторону α -пиронового таутомера.

Объяснение смещения равновесия между таутомерными формами **a** и **b** в растворителях различной полярности может быть основано на сравнении дипольных моментов таутомеров. Согласно полученным данным α -пироновая таутомерная форма **a** имеет больший дипольный момент, чем γ -пироновый таутомер **b**.

Данные, полученные для винилогов ЦП, свидетельствуют о том, что удлинение полиметиновой цепи, а также нарушение ее планарности за счет введения метильной группы не оказывает существенного влияния на равновесие между таутомерными формами.

Полученные теоретически данные хорошо согласуются с результатами ЯМР высокого разрешения, указывающими на наличие в растворах лишь одной α -пироновой таутомерной формы. Сопоставив результаты квантово-химических расчетов и данные ЯМР-спектров ЦП, а также проанализировав данные, полученные для дегидроацетовой кислоты, авторы [29] заключили, что все циннамоилпироны, изучаемые в данной работе, находятся в растворах в виде α -пироновой таутомерной формы.

В спектрах поглощения циннамоилпирона, халкона и дегидрацетовой кислоты полосы, лежащие при 220-230 нм относятся к поглощению карбонильных групп и обусловлены переходами $n \rightarrow \pi^*$ типа. Введение электронодонорного заместителя в пароположение бензольного кольца приводит к батахромному сдвигу полос на 15-25 нм, что связано с увеличением донорного-акцепторного взаимодействия в системе.

Циннамоилпироны, как и дегидрацетовая кислота в своей структуре содержат функционально-аналитическую группировку атомов (ФАГА), включающую гидроксильную группу в 4-ом положении и ацетильную группу в 3-ем положении. Наличие такой ФАГА объясняет протекание реакции комплексообразования ЦП с ионами лантанидов (Ln), ступенчатые константы которых сопоставимы с таковой для традиционных β -дикетонатов [30]. Наличие данной ФАГА обуславливает аномальные кислотно-основные свойства соединений из-за образования внутримолекулярной водородной связи, наличие процесса миграции протона в электронно-возбужденном состоянии, кето-енольной таутомерии, которые можно исследовать путем анализа спектров поглощения и испускания, присущих данным системам.

1.2.3 Кумариновый фрагмент

Кумарин представляет собой α -пирон конденсированный с бензольным кольцом, структурно относящийся к лактонам и, в данном случае, являющийся лактоном о-гидроксикоричной кислоты. Впервые был выделен в 1822 году, а синтезирован в 1868 году Перкином [31] посредством конденсации о-гидроксibenзальдегида с ангидридами кислот в присутствии ацетата натрия.

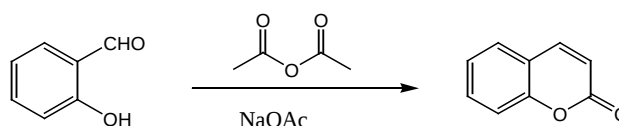


Рис. 1.14. Схема синтеза молекулы кумарина.

Многие производные кумарина, как было показано, являются антикоагулянтами, иммуностимуляторами. Кумарины являются также естественными компонентами многих растений и эфирных масел и используются для лечения таких заболеваний, как рак, бруцеллез и ревматические болезни, а также для предотвращения спазмов. Некоторые производные используются как флуоресцентные метчики и красители для лазеров [32]. Кроме того, аминотилкумарин ацетат (АМСА) является флуоресцентным маркером, который используется для маркировки антител и лектинов [33].

Среди соединений, интенсивно флуоресцирующих в кристаллах, можно отметить 3-фенил-7-ацетокси-, 3-фенил-7-метокси-, 3-карбоэтокси-7-метокси-, 3-карбокси-7-метокси-, 3-карбоэтокси-7-метокси-8-метил-кумарины [34].

В спектрах поглощения простейших производных кумарина зачастую наблюдается две полосы обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами с максимумами в области 270 - 280 и 310 - 350 нм. Введение электронодонорной группы в положение 4 и 7 сопровождается батохромным и батофлуорохромным сдвигом, причем сольватохромия в большей степени характерна для длинноволновой полосы поглощения. При стандартных условиях кумарин не обладает свечением, но при снижении температуры до 77 К в полярных растворителях появляется относительно слабая полоса

флуоресценции и интенсивная длинноволновая полоса флуоресценции с временем жизни $\tau=0,45\text{с}$ [35]. Такое спектральное поведение связано с наличием запрещенного длинноволнового $n\rightarrow\pi^*$ перехода локализованного на карбонильной группе.

В работе [36] показано, что максимум поглощения 7-гидроксикумарина (Рис. 1.15) находится при 323 нм (рН 4.0). Введение электронодонорных заместителей в положения 3 и 4 существенно не влияет на нахождение полосы поглощения (сдвиг составляет ~ 15 нм), в то время как изменение рН окружения

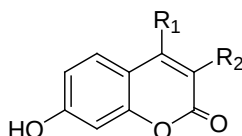


Рисунок 1.15. Структурная формула 7-гидроксикумарина.

где R_1 и $R_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Ph}$.

сдвигает полосу поглощения в длинноволновую область на ~ 45 нм, что связано с диссоциацией фенольной группы в основном состоянии. Максимум флуоресценции производных 7-гидроксикумарина находится при 455 ± 15 нм. При диссоциации фенольной группы его положение практически не меняется. Стоксов сдвиг таких соединений составляет $\sim 9000 \text{ см}^{-1}$ и уменьшается при переходе к более высоким рН.

Электронодонорные заместители в большинстве случаев увеличивают квантовый выход кумаринов, что хорошо видно в случае 7-замещенных производных, для которых установлена зависимость флуоресцентных параметров от разности энергии $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -состояний. С усилением электроннодонорных свойств заместителя эта разность увеличивается. Среди интенсивно светящихся производных кумарина следует отметить 5,6-бензокумарин и 4-метил-7-диметиламинокумарин (Рис. 1.16 б). Увеличение π -системы у первого и взаимодействие



Рис. 1.16. Структурные формулы 5,6-бензобумарина (а)
и 4-метил-7-диметил-аминокумарина (б)

диметиламино группы у последнего ведет к снижению $\pi\pi^*$ -уровня и приводит к повышению квантового выхода этих соединений. Введение электроноакцептора в 4-ое положение 7-диметиламино замещенного кумарина также приводит к батохромному сдвигу полос поглощения и флуоресценции, что связано с усилением электроноакцепторного влияния на карбонильную группу, которая взаимодействует с электронодонорным заместителем в положении 7 ароматического ядра. 4-метил-7-диметиламинокумарин имеет две интенсивные полосы поглощения, которые находятся на 237 и 354 нм, и одну полосу поглощения с коэффициентом молярного погашения примерно 5-7 раз меньше, чем у остальных двух, максимум которой находится при 294 нм. Известно, что эта полоса претерпевает гипсохромный сдвиг на 10 нм при переходе от хлороформа к метанолу, что связано с наличием водородных связей в молекуле растворителя [37].

Для того, чтобы сместить полосы поглощения и флуоресценции в желтую, оранжевую и даже красную область, в молекулы 7-гидрокси-, 5,6-бензо- и 7-диметиламино кумаринов в положение 3 вводят бензозоил-2-радикалы. Введение в 4-ое положение кумарина данных производных электроноакцепторной цианогруппы приводит к батохромному и батофлуорохромному сдвигу. Максимумы поглощения и флуоресценции такого красителя с бензотиазольной группировкой в ацетоне лежат при 520 нм и 625 нм, соответственно [38].

1.2.4 Катионы бензопирилия

Бензопирилиевые (БП) катионы представляют собой заряженный ароматический пирилиевый цикл, конденсированный с бензольным кольцом. БП

могут существовать в двух изомерных формах α',β' -бензопирилий и β',γ -бензопирилий (Рис. 1.17):



Рис. 1.17. Структурные формулы α',β' -бензопирилий (I) и γ -бензопирилий (II)

Химические свойства этих структур существенно различаются вследствие фенольного характера кислорода в соединении I и «кетонного» – в соединении II. Известно, что соединение II, в отличие от первого, может обменивать гетероатом кислорода на другие гетероатомы, а также может быть превращен в замещенный нафталин. Для соединений первого типа характерны реакции с нуклеофильными агентами по 2-му и 3-му положениям пирилиевого цикла и, в случае, если они заняты, по 4-му положению. Взаимодействие гетероцикла с электрофилами не известны. Среди превращений солей пирилия и бензопирилия различают реакции с сохранением пиранового кольца, его раскрытием, а также реакции рециклизации с образованием новых циклических систем [39].

Реакции первого типа включают превращение заместителей, связанных с пирилиевым кольцом, и присоединение нуклеофильного агентов в положения 2, 4 и 6 с образованием α - или γ -аддуктов либо продуктов их окисления. Реакции с раскрытием цикла, характерные для α -аддуктов, протекают, как правило, через нестабильные промежуточные продукты, которые могут подвергаться гидролитическому расщеплению или изомеризоваться.

Соли пирилия синтезируют из соединений, содержащих пирановый цикл, или конденсационными методами - ацилированием олефинов или метил (метилен) кетонов, конденсацией метолкетонов с альдегидами, diketонами, ортоэфирами и ацеталями [40].

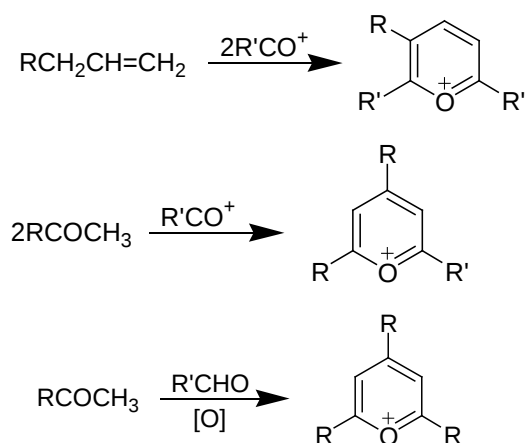


Рис. 1.18 Схемы синтеза пирилевых солей.

Такие соединения с 2- и 6- фенилзамещенными положениями имеют максимум длинноволновой полосы поглощения в дихлорметане при 412 нм, соответствующий переходу $\pi\pi^*$ типа и максимум флуоресценции при 457 нм. Квантовый выход таких производных пирилия составляет 13%. Введение метильных групп в 3 и 5 – положения приводит к увеличению Стоксового сдвига, что происходит за счет гипсохромного сдвига максимума полосы поглощения на 25 нм. Квантовый выход флуоресценции при этом падает в 10 раз [41]. В бинарном растворе дихлорметан – ацетонитрил при увеличении доли первого наблюдается смещение максимума длинноволновой полосы поглощения с одновременным, в начале, увеличением, а потом уменьшением коэффициента экстинкции. Такое поведение молекул в бинарных смесях указывает на образование ассоциатов в виде ионных пар $\text{K}^+\text{A}^-\dots\text{K}^+\text{A}^-$.

Соли пирилия – это промежуточные продукты в органическом синтезе, фотосенсибилизаторы, ингибиторы коррозии, фото- и термохромные соединения.

Соли бензопирилия, как и соли пирилия, получают химической модификацией пиронов, а также путем конденсации:

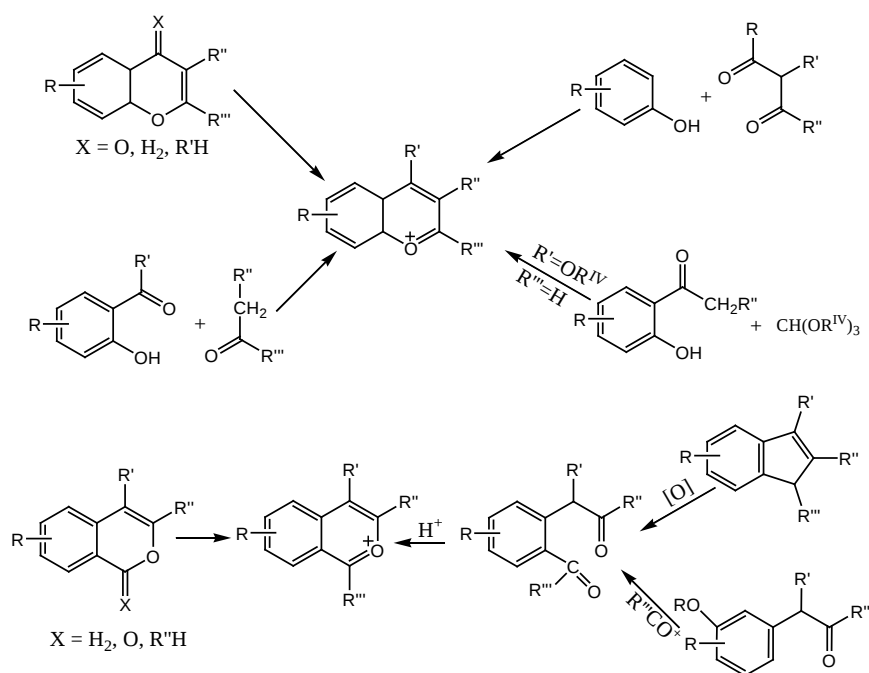


Рис. 1.19. Схема синтеза бензопирилиевых солей.

Соли бензопирилия - ингибиторы коррозии, фото- и термохромы, сенсibilizаторы, люминофоры. Некоторые соли бензопирилия используются в синтезе изохинолиновых оснований и пирановых алкалоидов [42].

Одними из важнейших производных бензопирилиевых солей являются полигидроксизамещенные соли 2-фенилбензопирилия – Соли флавилия, называют также антоцианидинами, и являются широко распространенными природными соединениями. Такие соединения распространены в растениях, где

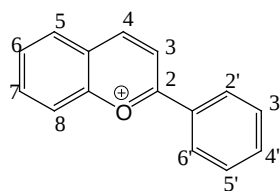


Рисунок 1.20. Структурная формула фенилбензопирилиевого катиона.

они отвечают за окраску цветов, фруктов и листьев [43]. Для изучения таких соединений и их аналогов есть несколько причин. В первую очередь они могут быть использованы в промышленности в качестве пищевых красителей и добавок. Другое применение эти красители находят в производстве пигментов, т.к. индивидуальное выделение последних из природных материалов является затруднительным [44]. Еще одна важная сфера применения таких соединений - окрашивание полимеров. В зависимости от положения и количества гидрокси- и метоксизаместителей, вводимых в ион флавилия, максимум их длинноволновой полосы поглощения изменяется в интервале от 388 до 546 нм [45].

Спектральные свойства антоцианидинов существенно зависят от растворителя и кислотности среды. В частности, изменение рН может приводить к существенным структурным превращениям, что вызывает заметные изменения окраски раствора, вплоть до полного ее исчезновения. Так, например, 4'-метоксифлавилиевые соли имеют семь изомерных форм [46], существующих в различных интервалах рН (Рис. 1.21). Из схемы видно, что при рН = 1 существует только одна катионная форма, которая при повышении рН до значения 4 превращается в производное халкона. Данный процесс, протекающий с раскрытием цикла, сопровождается гипсохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения на 100 нм. Параллельно с этим происходит еще и процесс цис/транс-сизомеризации. При последующем повышении рН происходит образование анионной формы производного халкона, а когда рН достигает значения 7, то обычно образуются еще 2 формы, одна из которых также является анионом.

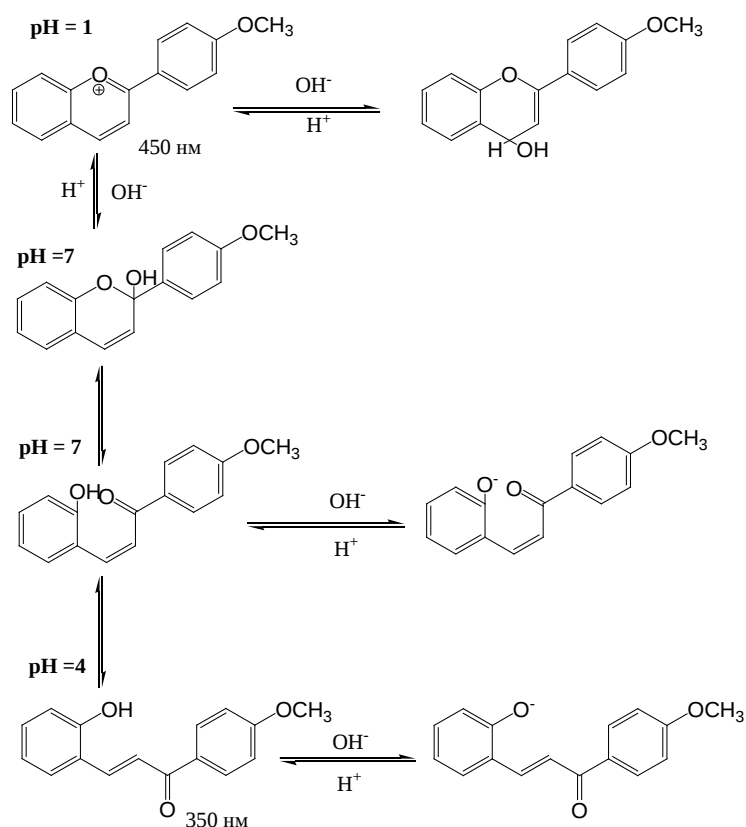


Рис. 1.21. Схема кислотно-основных превращений 4'-метоксифлавилиевых солей.

Подробный анализ спектральных свойств флавилиевых солей показывает, что полосы поглощения данных солей значительно зависят от электронодонорных свойств заместителя. Чем сильнее электронодонорный заместитель, тем больше сдвиг длинноволновой полосы поглощения в красную область.

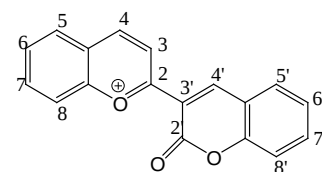


Рисунок 1.22. Структурная формула кумаройлбензопирилевой соли.

Батохромный сдвиг больше выражен, если электронодонорные заместители находятся в положениях 4'- и 7. Так известно, что для незамещенного флавилиевого катиона в дихлорметане максимум длинноволновой полосы поглощения находится при 404 нм. Введение электроно-донорной диметиламино-группы в 4'-положение приводит к батохромному сдвигу на 130 нм, введение той

же группы в положение 7 сдвигает длинноволновую полосу на 120 нм. Присутствие обеих диметиламиногрупп и в 4'- и в 7- положениях приводят к смещению полосы поглощения на 200 нм в красную область, что может быть связано с мезомерными эффектами заместителей. Аннелирование бензольного кольца в положения 5 и 6 приводит к существенно меньшему батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения – до 60 нм. Данный эффект показывает спектральные изменения обусловленные увеличением π -системы.

Интересными аналогами антоцианидинов являются кумароилбензопирилевые (КБП) соли. Одним из факторов, вызывающих интерес к данным соединениям, является больший размер π -системы КБП по сравнению с флавилиевыми солями. С другой стороны, хотя два хромофора непосредственно связаны друг с другом, каждый из них имеет собственный набор спектрально активных орбиталей, отвечающий за длинноволновые электронные переходы. Поэтому такую систему можно характеризовать как бис-хромофорную.

Формально КБП очень похожи на флавилиевые соли, однако они отличаются на одну группировку «C=C» между бензопирилевым и фенильным фрагментами, и таким образом являются винилогами катионов флавилия. В данном случае молекула стабильно находится в E-конфигурации относительно C=C фрагмента, т.к. она закреплена лактонным циклом. Увеличение размера π -системы приводит к тому, что длинноволновая полоса поглощения у КБП находится при 474 нм. Введение электронодонорной диметиламиногруппы в 7'-положение кумаринового фрагмента приводит к батохромному сдвигу на 170 нм. Введение этой же группы в положение

7 бензопирилевого фрагмента приводит к смещению полосы поглощения в область длинных волн на 180 нм. Как и в случае флавилиевого катиона длинноволновая полоса поглощения кумароилбензопирилевых солей при введении в 5, 6 – положение бензопирилевого фрагмента бензольных колец сдвигается в красную область незначительно – на 40 нм. КБП, имеющие диэтиламиногруппу в положении 7 и 7', имеют длинноволновую полосу поглощения при 670 нм, что примерно на 70 нм больше, чем у 3-фенил замещенного бензопирилия.

Сравнительный спектральный анализ КБП и флавилиевых солей показывает, что длинноволновая полоса поглощения в спектрах имеет одинаковую природу и обусловлена $\pi\pi^*$ переходом. Увеличение π -системы приводит к батохромному сдвигу, величина которого зависит от силы электронодонорного заместителя в положениях 7 и 7' в случае кумароилбензопирилиевых солей, и 7 и 4', в случае солей флавилия. При переходе от неполярного дихлорметана к более полярному ацетонитрилу наблюдается гипсохромное смещение максимума длинноволновой полосы поглощения, и оно тем больше, чем больше π -системы молекулы. Квантовые выходы таких соединений также в значительной степени зависят от заместителей в боковых фрагментах и полярности среды. При переходе от менее полярных к более полярным растворителя квантовые выходы большинства таких структур падают [47].

1.3 Методы отнесения полос в электронных спектрах, оценка количественных характеристик МПЗ

1.3.1 Теоретические методы отнесения переходов и оценки эффективности МПЗ

Существует несколько основных методов отнесения полос в электронных спектрах (в первую очередь в спектрах поглощения). В простых системах или в системах с изолированными хромофорами часто бывает достаточно визуализированного анализа локализации орбиталей и весовых коэффициентов матрицы конфигурационного взаимодействия.

Наглядная модель наблюдаемых электронных переходов как «скачков» между заполненными и вакантными орбиталями описана в работе [48]. В рамках такого подхода

проводится общая классификация электронных переходов в соответствии с типом МО (σ , π , n , σ^* , π^* , ...), участвующих в возбуждении. «Фрагментарную природу» или локализацию одноэлектронных переходов можно качественно оценивать исходя из метода «молекул в молекуле», т.е. разбивать систему на фрагменты, например, А и В, и «конструировать» орбитали «объединенной молекулы» из МО ее частей ϕ_i^A , ϕ_j^A , ϕ_i^B , ϕ_j^B . С помощью энергетических корреляционных диаграмм в некоторых случаях удастся

установить качественное соответствие между ϕ^{A-B} и ϕ^A , ϕ^B . При этом естественным образом возникает понятие о локальных переходах (${}^A\phi_i^{A-B} \rightarrow {}^A\phi_j^{A-B}$, ${}^B\phi_i^{A-B} \rightarrow {}^B\phi_j^{A-B}$) и межфрагментных переходах или переходах с переносом заряда (${}^A\phi_i^{A-B} \rightarrow {}^B\phi_j^{A-B}$, ${}^B\phi_i^{A-B} \rightarrow {}^A\phi_j^{A-B}$) [49].

Сопоставление энергий, полученных таким образом “экспериментальных” МО для молекул-фрагментов А и В, позволяет (при условии их слабого взаимного возмущения) по приведенной выше схеме рассуждений выяснить характер переходов (внутрифрагментный и межфрагментный) в наблюдаемом спектре объединенной молекулы А-В. Кроме того, удастся определить орбитальную природу переходов $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, и т.д. Анализ бис-хромофорных систем, систем с переносом заряда тесно связан с изучением межфрагментных переходов.

В разделе 1.1 были описаны наиболее распространенные бис-хромофорные системы. Для исследований, описанных в настоящей работе, наибольший интерес представляют молекулы, где оба хромофора локализованы на одном структурном фрагменте, например, в упомянутых поликонденсированных системах, а также молекулы с хромофорами на отдельных, но сопряженных системах. Степень связанности, или, иначе говоря, степень сопряжения зависит от структурных факторов: угла между фрагментами и природы заместителей. Степень электронного взаимодействия фрагментов, действие взаимных индуктивных и мезомерных эффектов может быть оценена количественно, путем теоретической и экспериментальной оценки степени межфрагментарного переноса заряда.

Оценка переноса заряда имеет важное практическое значение, поскольку позволяет получить представление о взаимном возмущающем влиянии хромофорных фрагментов (взаимном эффекте ауксохрома) и о поведении переходов с межфрагментарным переносом заряда, что необходимо для адекватного предсказания цветности и люминесцентных характеристик бис-хромофорных красителей.

Чаще всего теоретическую оценку переноса заряда между фрагментами проводят вычислением разности зарядов на одном из фрагментов молекулы в стартовом равновесном и конечном нерелаксированном состояниях. Так для

переходов в спектрах поглощения ПЗ вычисляют как разность зарядов на фрагменте Франк-Кондоновском возбужденном и основном состояниях.

Недостатком такого подхода является невозможность правильно оценить степень ПЗ в системах, где происходит не односторонний ($A \rightarrow B$ или $B \rightarrow A$), а одновременный противоположный перенос заряда $A \rightleftharpoons B$.

Кроме того, в конденсированных молекулах и системах со слабосвязанными хромофорами установить локализацию хромофоров и фрагментов, ответственных за флуоресценцию вещества, зачастую значительно тяжелее из-за сложности ароматической системы. В этом случае часто прибегают к альтернативному методу: анализу чисел локализации возбуждения (ЧЛВ) и чисел переноса заряда (ЧПЗ) [50].

Этот способ «структурно-химического» описания $\phi_i \rightarrow \phi_j$ состоит в предварительном анализе особенностей («неравномерности») распределения коэффициентов $c_{\mu}^i \rightarrow c_{\mu}^{j'}$ и их квадратов при μ -АО для ϕ_i, ϕ_j . Поскольку физический смысл $c_{\mu 2}^i$ - вероятность нахождения электрона на μ -атоме i -орбитали, то величина $I_A^i = \sum_{\mu 2} c_{\mu 2}^i \cdot 100\%$ описывает вероятность нахождения электрона на фрагменте A , т. е. локализацию МО на A . То же справедливо для любой вакантной МО. В случае молекул с определенной химической структурой, когда преимущественная локализация орбиталей на отдельных частях молекулы ярко выражена, можно относить МО к тому или иному «типу локализации» [51].

Для описания перераспределения электронной плотности при возбуждении $\phi_i \rightarrow \phi_j$ на фрагментах A и B молекулы $A-B$ учитывают все возможные варианты полного переноса электрона. (т.е. переносы заряда (ПЗ) типа $A \rightarrow A$, $B \rightarrow B$, $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$) на основе которых, затем, рассчитывают числа локализации возбуждения – ЧЛВ.

Для каждого атома μ или фрагмента A вводят величину $L_A^{i \rightarrow j}$, представляющую собой сумму всех ЧПЗ на данный атом (фрагмент) и всех ЧПЗ с этого атома (фрагмента); в частности, для молекулы $A-B$.

$$L_A^{i \rightarrow j} = 1/2 (I_A^i + I_A^{j'}) \quad (1.1)$$

Величины $L_{\mu}^{i \rightarrow j}$ или $L_A^{i \rightarrow j}$ называют числами локализации возбуждения (ЧЛВ) на атоме μ или фрагменте A .

$L_A^{i \rightarrow j}$ в равной мере учитывают локализацию A как на заполненной, так и на вакантной орбитали. Вклад фрагмента A в переход $\varphi_i \rightarrow \varphi_j$ оказывается малым при малой локализации φ_i и φ_j на A и большим при высоком значении l_A хотя бы для одной из этих МО.

Просуммировав значения $l_{A \rightarrow A}$ и $l_{B \rightarrow B}$ или в отдельности $l_{A \rightarrow B}$ и $l_{B \rightarrow A}$, можно получить индекс, показывающий в процентах или долях единицы, в какой мере перенос заряда данного перехода носит внутриффрагментный характер, а в какой мере - межфрагментный характер [52].

1.3.2 Экспериментальные методы оценки эффективности МПЗ

Не существует точных экспериментальных методов, позволяющих рассчитать количество заряда переносимое между фрагментами. Однако существует подход описания переноса заряда с точки зрения донорно-акцепторного взаимодействия.

Понятие электронного перехода с межфрагментным внутримолекулярным переносом заряда вводится по аналогии с межмолекулярным ПЗ и определяется как переход, сопровождающийся переносом заряда между двумя локальными электронными системами, одна из которых является донором электронной плотности, а другая – акцептором внутри одной молекулы. Исходя из этого определения, следует, что для объяснения полос межфрагментного ПЗ будут справедливы законы применимые к полосам переходов с межмолекулярным ПЗ. Для последних справедливо соотношение:

$$h\nu_{\text{МПЗ}} = I_D - E_A - W \quad (1.2)$$

где $\nu_{\text{МПЗ}}$ – частота максимума полосы с ПЗ;

I_D – потенциал ионизации донора;

E_A – энергия сродства к электрону акцептора;

W – величина, характеризующая степень взаимодействия компонентов комплекса.

При условии того, что в бис-хромофорной системе электронные хромофорные фрагменты донора и акцептора приближенно независимы, т.е. $W \cong 0$, то для переходов с ПЗ будет справедливо выражение:

$$h\nu = I_D - E_A \quad (1.3)$$

где $\nu_{пз}$ – частота максимума полосы в парах;

I_D и E_A – относятся к донорной и акцепторной системам внутри одной молекулы.

Экспериментально потенциалы ионизации и энергии сродства к электрону определяют для отдельных фрагментов бис-хромофорной системы. Например, для исследуемых в настоящей работе соединений энергетические параметры определяют для фрагментов, описанных в разделе 1.2. Для получения I_D и E_A используют разнообразные экспериментальные, например, фотоэлектронные и ионизационные методы [53]. Также I_D и E_A могут быть рассчитаны методом квантовой химии. В этом случае речь идет о комбинированных методах.

Кроме уравнения характеризующего донорно-акцепторное взаимодействие, при отнесении переходов с ПЗ необходимым является выполнение уравнения.

$$|\vec{\Delta\mu}| \cong |\vec{D}| \quad (1.4)$$

где $\vec{\Delta\mu}$ – разность дипольных моментов в основном и возбужденном состоянии;

$\vec{D}$ – дипольный момент перехода, который определяется по интенсивности соответствующей полосы.

Данное уравнение может оказаться недостаточным для описания бис-хромофорных систем, поскольку, например, в случае $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода в полярных сопряженных системах имеет место значительное изменение дипольного момента при возбуждении. Однако, используя оба критерия можно достаточно точно описать систему, с одной стороны, с точки зрения спектральных параметров

перехода, а с другой стороны – с точки зрения важнейших физико-химических параметров молекулы, определяющих ее энергетические свойства и электронное строение в основном и возбужденном состояниях. Данный метод позволяет дать экспериментальную оценку сольватохромным и сольватофлуорохромным свойствам системы с внутримолекулярным переносом заряда [54].

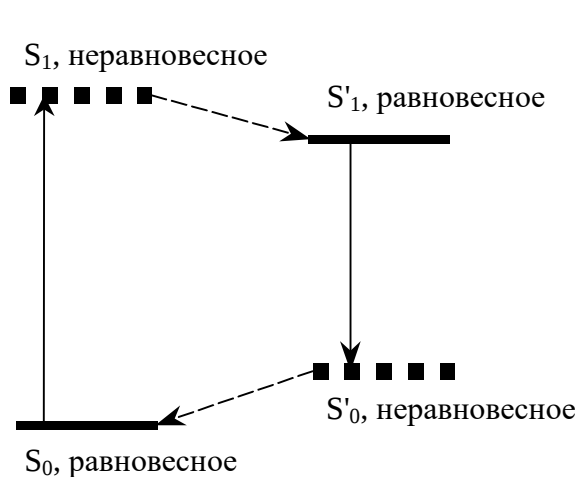
1.4. Сольватохромные и сольватофлуорохромные эффекты среды

Наличие сольватохромных и сольватофлуорохромных эффектов (смещение полос поглощения и испускания вещества в растворах при переходе от одного растворителя к другому) отображает характер взаимодействия хромофора либо системы хромофоров, также флуорофора или системы флуорофоров с окружающей средой и является важным эффектом для установления их электронного строения. Данные спектральные эффекты имеют большое практическое значение, поскольку именно благодаря сольватохромии и сольватофлуорохромии существует возможность создания лазеров с переменной длиной волны излучения и зондов для биофизических исследований.

Полярность и поляризуемость среды – один из основных параметров, влияющих на полосы поглощения и испускания, соответствующие различным хромофорам и флуорофорам. Гипсохромные и батохромные смещения полос в спектрах являются результатом взаимодействий дипольных моментов хромофоров и флуорофоров с электрическими полями, индуцированными окружающим их растворителем. Кроме того, сдвиг полос может зачастую происходить под влиянием электрофильности или нуклеофильности окружения, т.е. являться результатом специфического химического взаимодействия спектрально активных фрагментов молекул с одной или несколькими молекулами растворителя [55].

В общем случае излучение флуоресценции обычно происходит при длинах волн больших, чем те, которые отвечают поглощению. Такая разница в энергии между процессами поглощения и излучения называется Стоксовым сдвигом и обычно составляет от 1000 до 14000 см^{-1} . К изменению Стоксова сдвига могут приводить

различные релаксационные процессы или химические реакции, протекающие в возбужденном состоянии. Релаксационные эффекты при взаимодействии квантов света с молекулами хромофора могут быть описаны в рамках четырехуровневой схемы Яблонского – Непорента [56].



Непосредственно после поглощения кванта света возбужденная молекула имеет неравновесную конфигурацию ядер и, в большинстве случаев, также и неравновесное распределение молекул растворителя в ближайших сольватных оболочках. За время жизни возбужденного состояния устанавливаются

равновесные конфигурации ядер возбужденной молекулы (структурная релаксация) и молекул растворителя (сольватная релаксация), в результате чего происходит снижение энергии возбужденного состояния. Таким образом, разница в энергии между процессами поглощения и излучения, называемая Стоксовым сдвигом, является результатом нескольких динамических процессов. Сюда относятся: процессы, связанные с изменением структуры молекулы в возбужденном состоянии, а также сольватная релаксация, заключающаяся в:

- поляризации растворителя – перераспределении электронной плотности в окружающих молекулах растворителя, вызванном изменением дипольного момента хромофорного фрагмента при возбуждении и флуорофорного фрагмента – при переходе в основное состояние;
- переориентации молекул растворителя вокруг возбужденного диполя;
- специфическом взаимодействии между хромофором / флуорофором и растворителем – образовании или разрушении водородных связей, комплексов с переносом заряда, нуклеофильных комплексов.

При изучении этих явлений, прежде всего, отдают предпочтение подходу, в котором влияние растворителя на электронные спектры (флуоресценции и поглощения) делят на общее и специфическое. Под общими (неспецифическими) эффектами

подразумевают эффекты, которые зависят от показателя рефракции и диэлектрической проницаемости – физических постоянных, отражающих подвижность электронов в молекуле растворителя и дипольный момент этих молекул. Специфическое влияние растворителя связано с химическим взаимодействием между спектрально активным фрагментом (хромофором, флуорофором) и молекулами растворителя. Как общее, так и специфическое влияние растворителей может привести к значительным спектральным сдвигам. Разделение этих эффектов на две категории является удобным ввиду разной природы спектральных сдвигов. Можно считать, что общие эффекты не зависят от конкретной химической структуры молекул растворителя, а определяются строением хромофора (флуорофора). Взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества влияет на разницу энергий между основным и возбужденным состояниями. В случае преобладания неспецифических взаимодействий эта разница в энергии зависит от показателя преломления и диэлектрической проницаемости растворителя и может удовлетворительно описываться уравнением Липперта:

$$\nu_a - \nu_f = \Delta F(\mu_1 - \mu_0)^2 / hca^3 + \text{const} \quad (1.5)$$

где h – постоянная Планка;

c – скорость света;

a – радиус полости в растворителе, внутри которой находится флуорофор;

ΔF – величина ориентационной поляризуемости (константа Липперта), которая зависит от диэлектрической проницаемости и коэффициента преломления среды;

ν_a и ν_f – волновые числа, отвечающие максимумам поглощения и излучения (см^{-1});

$\mu_1 - \mu_0$ – скалярная разность дипольных моментов молекулы в основном и возбужденном состояниях.

Хотя уравнение является лишь приближенным, в апротонных растворителях существует удовлетворительная корреляция между рассчитанными значениями затрат энергии и параметрами растворителя.

Для расчета векторной разности между дипольными моментами μ_0 и μ_1 , а также угла между ними можно использовать уравнения Бахшиева [57, 58] Они более точно описывают зависимость общих эффектов растворителя от угла между дипольными моментами хромофора в основном и флуорофора в возбужденном состоянии. Уравнения имеют следующий вид:

$$\tilde{\nu}_a = C_1^a \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \cdot \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) + C_1^a \cdot P_a \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \tilde{\nu}_a^0 \quad (1.6)$$

$$\tilde{\nu}_s = C_2 \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} + C_2 \cdot P_s \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \tilde{\nu}_s^0 \quad (1.7)$$

$$\Delta \tilde{\nu}_{st} = \Delta C_{af} \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \cdot \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) + \Delta C_{af} \cdot P_{af} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \Delta \tilde{\nu}_{st}^0 \quad (1.8)$$

$$\mu_1 = \sqrt{\mu_0^2 - C_2 \cdot hca^3} \quad \text{и} \quad (1.9)$$

$$\Delta \mu = \sqrt{0.5 \cdot \Delta C_{af} \cdot hca^3} \quad (1.10)$$

$$\mu_1 \cdot \cos \Theta = \mu_0 - \frac{C_1^a \cdot hca^3}{2\mu_0} \quad (1.11)$$

$$\cos \Theta = \frac{1}{2\mu_0\mu_1} \cdot \left[(\mu_0^2 + \mu_1^2) - \frac{f \cdot \Delta C_a}{2C_2} \cdot (\mu_0^2 - \mu_1^2) \right] \quad (1.12),$$

где a – радиус полости, занимаемой флуорофором;

ε – диэлектрическая проницаемость среды;

$\tilde{\nu}_a$ – положение длинноволнового максимума поглощения (см^{-1});

$\tilde{\nu}_s$ – полусумма волновых чисел положения максимумов полос поглощения и флуоресценции;

$\Delta \tilde{\nu}_{st}$ – Стоксов сдвиг флуоресценции (см^{-1});

μ_0 и μ_1 – дипольные моменты молекулы в основном и возбужденном состояниях соответственно;

Θ – угол между векторами дипольных моментов μ_0 и μ_1 ,

$\Delta \mu$ – скалярная разность между векторами μ_0 и μ_1 ,

C_1^a , C_2 , ΔC_{af} , P_a , P_s , P_{af} – промежуточные коэффициенты из уравнений (1.6) – (1.8) к уравнениям (1.9) – (1.12).

Димрот и Райхарт предложили эмпирический параметр полярности растворителя $E_T(30)$, основанный на смещении положения длинноволновой полосы поглощения сольватохромного N-феноксипиридинийбетаинового красителя (рис.3.3) при переходе от одного растворителя к другому. В соответствии с уравнением (1.13) параметр $E_T(30)$ данного растворителя равен энергии электронного перехода (выраженный в ккал×моль⁻¹) бетаинового красителя в этом растворителе.

$$E_T \text{ (ккал·моль}^{-1}\text{)} = h\nu N_A = 2.859 \cdot 10^{-3} \nu \text{ (см}^{-1}\text{)} \equiv Z \quad (1.13)$$

где h – постоянная Планка;

ν - волновое число фотона, индуцирующего электронное возбуждение;

N_A – число Авогадро;

Например, параметр Z метанола равен 83,6.

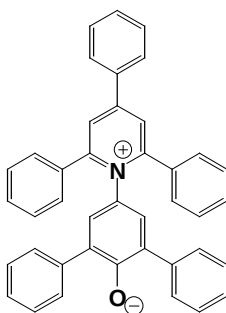


Рис. 1.23 Молекула N-феноксипиридинийбетаинового красителя.

Основное преимущество данного красителя в том, что чувствительная к полярности растворителя полоса поглощения расположена в более длинноволновой области, что позволяет регистрировать сольватохромный эффект в более широком диапазоне – от $\lambda = 810$ нм (дифениловый эфир; $E_T(30) = 35,3$ ккал× моль⁻¹) до $\lambda = 453$ нм (вода, $E_T(30)=63,1$ ккал×моль⁻¹). Поскольку большая часть этого диапазона приходится на видимую область спектра, ее можно оценить визуально

Бетаиновый краситель, используемый для создания шкалы Райхардта чувствителен не только к неспецифическим взаимодействиям, таким как полярность среды, но и к некоторым специфическим взаимодействиям, в частности, с -ОН группой, поэтому шкала Райхардта отражает изменение двух параметров среды: полярности и электрофильности [59].

Более высокая селективность фотометрического сигнала достигается путем использования других шкал – шкалы удельной проводимости среды (ϵ), поляризуемости (Р) и Липперта (L). Шкала Липперта учитывает не только полярность среды, но и ее поляризуемость, что позволяет оценить общий вклад молекул растворителя в процессе. Для растворителей, имеющих низкую электрофильность, параметры шкал Райхардта и Липперта линейно коррелируют между собой. Однако для сред с высокой электрофильностью (спирты, органические кислоты) более правильное представление о полярности среды дает шкала Липперта. Уравнение для расчета константы Липперта приведено в разделе 1.4 под номером (1.5).

Для описания сольватохромных эффектов с учетом всех видов взаимодействий используют систему параметров, объединенных в уравнение Коппеля – Пальма [60] Общее уравнение для количественного описания эффектов среды записывается в виде:

$$\lg k = \lg k_0 + yY + pP + eE + bV \quad (1.14)$$

где k – спектральный параметр в растворителе;

k_0 – спектральный параметр в газовой фазе (где $Y = P = E = V = 0$), коэффициенты y , p , e , b вычисляются на основе экспериментальных данных с использованием регрессионного анализа и характеризуют влияние каждого свойства растворителя на спектральный характер;

Y , P , E и V – параметры уравнения, описывающие свойства растворителя:

- Параметр полярности (Y) связан с диэлектрической проницаемостью растворителя ϵ (функция Кирквуда)

$$Y = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (1.15)$$

- Параметр поляризуемости (P) связан с показателем преломления растворителя n

$$P = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (1.16)$$

- Общая электрофильность (E), зависящая от эмпирического параметра Райхарда-Димрота (E_T) [59]

$$E = E_T - aY - bP - c \quad (1.17)$$

- Параметр общей нуклеофильности (N), который определяется смещением полосы колебания гидроксигруппы в ИК спектрах фенола в присутствии растворителя.

Для установления вкладов различных типов сольватационных взаимодействий в общий эффект среды также используется метод линейного соотношения свободных энергий сольватации и базирующаяся на его основе шкала Камлета-Тафта [61]. В данном случае изменения спектральных свойств можно выразить как функцию сольватохромных параметров растворителя π^* , α и β .

$$\nu = \nu_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta \quad (1.18)$$

где π^* – параметр, характеризующий полярность и поляризуемость растворителя;

α – кислотность растворителей как доноров водородной связи;

β – основность растворителей как акцепторов водородной связи;

s, a, b – коэффициенты, являющиеся мерой чувствительности растворенного вещества по отношению к параметрам растворителя;

ν и ν_0 – это максимум поглощения в растворителе и в циклогексане – среде, приближающейся к нулевым показателям α , β и π^* .

Выводы к разделу 1

Литературные данные, приведенные в данном разделе, показывают, что хромофоры, входящие в состав исследуемых соединений: кумариновый, бензопирилиевый, дегидрацетовая кислота и циннамоильный фрагмент, хорошо известны на протяжении многих лет и детально исследованы. Тем не менее, бис-хромофорные системы, состоящие из вышеупомянутых фрагментов, исследованы недостаточно или вообще не изучались, что говорит о новизне проведенных исследований.

РАЗДЕЛ 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Объекты исследования

Структуры исследуемых бис-хромофорных систем представленные на рис. 2.1:

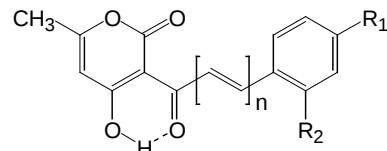
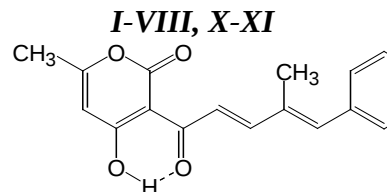
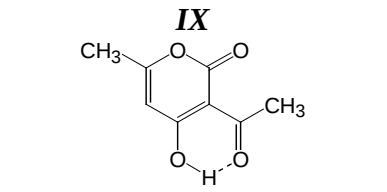
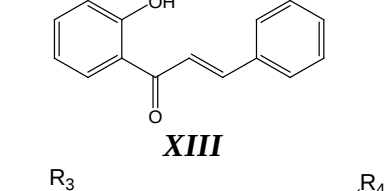
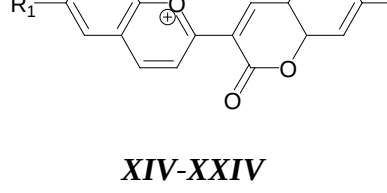
	№	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	n
	I	H	H	—	—	1
	II	H	OCH ₃	—	—	1
	III	OCH ₃	H	—	—	1
	IV	H	OCHF ₂	—	—	1
	V	OCHF ₂	H	—	—	1
	VI	N(CH ₃) ₂	H	—	—	1
	VII	морфолинил	H	—	—	1
	VIII	H	H	—	—	2
	IX	H	H	—	—	2
	X	H	H	—	—	3
	XI	N(CH ₃) ₂	H	—	—	2
	XII	Дегидрацетовая кислота (DA)		—	—	
	XIII	—	—	—	—	1
	XIV	H	H	H	H	—
	XV	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	H	H	—
	XVI	N(CH ₃) ₂	H	H	H	—
	XVII	H	N(CH ₃) ₂	H	H	—
	XVIII	OH	OH	H	H	—
	XIX	OH	H	H	H	—
	XX	H	OH	H	H	—
	XXI	OMe	H	C ₆ H ₁₃	—	—
	XXII	H	OMe	—	C ₆ H ₁₃	—
	XXIII	OMe	OMe	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	—
	XXIV	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	—

Рис 2.1. Структуры исследуемых бис-хромофорных систем.

Перхлораты кумароилбензопирилия были синтезированы в НИИ химии университета В.Н. Каразина по методике [62,63]. Циннамоилпироны I – XII были любезно предоставлены группой Яременко Ф. Г. из института эндокринологии, г. Харьков. Синтез данных соединений был проделан по методу Уилея и Берча [27, 28] и описан в разделе 1.2.2.

Все структуры были доказаны используя ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопию, масс спектры MALDI TOF. Чистота соединений была проверена методом HPLC на приборе Agilent 1100.

2.2 Подготовка растворителей

Для солватохромных и сольватофлуорохромных исследований были использованы 15 растворителей с разной полярностью, поляризуемостью, нуклеофильностью и электрофильностью. Параметры для использованных растворителей приведены ниже в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Физические параметры растворителей*

Растворитель	Параметры Коппеля-Пальма					Параметры Камлета-Тафта		
	Y	P	L	B	E	α	β	π^*
Ацетонитрил	0.480	0.175	0.306	160	5.2	0.19	0.40	0.75
Дихлорметан	0.422	0.203	0.218	23	2.7	0.13	0.10	0.82
Тетрагидрофуран	0.407	0.198	0.210	287	0.0	0.00	0.55	0.58
Ацетон	0.465	0.180	0.284	224	2.1	0.08	0.43	0.71
Метанол	0.477	0.169	0.308	218	10.6	0.98	0.66	0.60
Изобутанол	0.407	0.198	0.209	231	7.1	0.00	0.55	0.60
Изопропанол	0.459	0.193	0.266	230	7.4	0.69	0.80	0.40
Бензонитрил	0.471	0.236	0.235	155	2.2	0.00	0.37	0.90
Нитробензол	0.479	0.242	0.236	67	2.1	0.00	0.30	1.01
Гексан	0.200	0.186	0.014	0	0.0	0.00	0.00	-0.04
n-Бутилацетат	0.360	0.193	0.167	185	1.6	0.00	0.45	0.46
Толуол	0.240	0.226	0.014	0	0.0	0.00	0.11	0.54
Трихлорэтилен	0.414	0.226	0.188	0	0.0	0.00	0.05	0.53
Хлороформ	0.356	0.210	0.146	14	3.3	0.20	0.10	0.58
Метилэтилкетон	0.461	0.187	0.274	209	0.1	0.06	0.48	0.67
Дихлорэтан-1,2	0.431	0.210	0.219	40	3.0	0.00	0.10	0.81
Диэтиловый эфир	0.345	0.178	0.167	283	0.1	0.00	0.47	0.27
Бутанон	0.461	0.187	0.278	209	2.0	0.06	0.48	0.67
Ундеканол-1	0.384	0.209	0.175	242	10	0.70	0.82	0.45

Параметры Коппеля-Пальма [64]: Y – полярность (константа Кирквуда), P – поляризуемость, L – константа Липперта, B – нуклеофильность, E – электрофильность. Параметры Камлета-Тафта [61]: π^ – полярность + поляризуемость, α и β : – кислотность и основность растворителя, соответственно.

Очистку и обезвоживание растворителей проводили по методикам, описанным в литературе [65, 66].

Ацетонитрил квалификации «ч» обезвоживали сутки над оксидом фосфора (V) и перегоняли. Дистиллят дополнительно обрабатывали безводным свежeproкаленным карбонатом калия в течение суток и перегоняли с дефлегматором с высоким флегмовым числом. Собирали фракцию с температурой кипения 81 °С. Чистоту ацетонитрила контролировали спектрофотометрически и флуорометрически [65].

Для очистки дихлорметана его промывали концентрированной серной кислотой, затем водным раствором карбоната натрия и водой, после чего сушили над хлоридом кальция. После, дистиллировали над P_2O_5 при температуре 40,8°С.

Очистку низших спиртов – метанола и этанола – проводили следующим образом. Спирт разбавляли на треть водой и добавляли твердый гидроксид калия. Смесь кипятили с обратным холодильником на протяжении двух часов, потом охлаждали ниже 40°С и приливали 10 мл 30% раствора перекиси водорода. На следующий день избыток H_2O_2 нейтрализовали концентрированным раствором сульфита натрия и отфильтровывали. Фильтрат дистиллировали на установке для фракционной перегонки.

Хлороформ промывали серной кислотой, после нейтрализовали и промывали водой. После сушили над плавленым хлоридом калия и перегоняли без доступа света во избежание образования фосгена.

Для очистки ацетона и метилэтилкетона использовали перегонку с $KMnO_4$ для удаления примесей альдегидов. После повторно дистиллировали растворители с использованием молекулярного сита 4А и K_2CO_3 .

Гексан очищали в присутствии 10%-го олеума кипячением с обратным холодильником, затем промывали водой до нейтральной среды и перегоняли над $MgSO_4$.

Очистку трихлорэтилена проводили выдерживанием растворителя над K_2CO_3 , после чего отмывали его водой до нейтральной среды, сушили над $CaCl_2$ и перегоняли, основную фракцию собирали при 87,2 °С.

При очистке толуола и бензонитрила использовали промывание серной кислотой, а после водой при температурах ниже 30 °С. Далее растворитель декантировали,

высушивали над CaCl_2 и перегоняли.

2-Пропанол и 2-бутанол кипятили с обратным холодильником над SnCl_2 во избежание образования перекисей. Далее в целях обезвоживания дистиллировали над известью. Конечная перегонка проводилась над безводным K_2SO_4 .

Для очистки и осушки *n*-бутилацетата использовали метод дистилляции над CaH_2 при 126.3°C .

Очистка тетрагидрофурана начиналась с кипячения его с 0,5%-ной суспензией Cu_2Cl_2 в течение 30 минут для удаления перекисей, после чего растворитель перегоняли. Затем растворитель кипятили с обратным холодильником над гранулами KOH , после чего, отогнанный раствор перегоняли над гидридом кальция.

Нитробензол очищали дробной кристаллизацией (т.пл. $5,76^\circ\text{C}$) и перегоняли над P_4O_{10} .

Контроль на присутствие спектрально активных примесей в процессе очистки и дистилляции растворителей проводили спектрофотометрическими и спектрофлуориметрическими методами.

2.3 Спектрофотометрические и спектрофлуориметрические методы исследования

Измерения спектров поглощения были проведены на спектрофотометрах Hitachi U3210 и PerkinElmer Lambda 35 UV/Vis Spectrometer, спектров флуоресценции – на спектрофлуориметре Hitachi F4010 и Varian Cary Eclipse, фазовые и модуляционные кривые при измерении времени жизни фазово-модуляционным методом получали на приборе ISS Chronos Fluorescence Lifetime Spectrometer с рабочей концентрацией веществ 10^{-5} – 10^{-4} моль/л и толщине поглощающего слоя 10 мм в изотермической ячейке при $t = 25^\circ\text{C}$.

Обработка спектральных кривых и расчет спектральных параметров проводили при помощи программы DTX_MAN, разработанной в НИИ химии Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина и программы Origin 5. Значения Стоксовых сдвигов ($\Delta\nu_{st}$) флуоресценции вычисляли по формуле:

$$\Delta v_{st} = v_{abs} - v_{fl}, \quad (2.1)$$

где v_{abs} и v_{fl} – волновые числа максимумов длинноволновой полосы поглощения и соответствующей полосы испускания.

Для определения дипольного момента молекул в S_1 -состоянии использовали уравнение Липперта (см. уравнение 1.5) или его развернутой формы [57, с.197]:

$$v_{abs} - v_{fl} = \frac{2}{hc} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \cdot \frac{(\mu_1 - \mu_0)^2}{a^3} + const, \quad (2.2)$$

где h – постоянная Планка;

c – скорость света в вакууме;

ε – диэлектрическая проницаемость среды;

n – коэффициент рефракции,

a – радиус полости, занимаемой флуорофором;

μ_0 и μ_1 – дипольные моменты молекулы в основном и возбужденном состояниях соответственно.

Далее на основании полученных спектральных параметров, строили график зависимости Δv_{st} от ориентационной поляризуемости растворителя Δf (константы Липперта в уравнении 1.5):

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}. \quad (2.3)$$

Исходя из величины тангенса угла наклона полученной прямой, равного

$$tg \varphi = \frac{2}{hca^3} \cdot (\mu_1 - \mu_0)^2, \quad (2.4)$$

рассчитывали $\Delta \mu = \mu_1 - \mu_0$ – разность между дипольными моментами молекулы в основном и возбужденном состояниях.

Спектральные измерения исследуемых веществ проводили в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм и с максимальной оптической плотностью раствора не более 0.2.

2.4 Приготовление полимерных матриц исследуемых красителей

Для приготовления растворов в полимерных матрицах смешивали небольшое количество концентрированных растворов циннамоилпионов в дихлорметане с растворами полимеров в органических растворителях (полистирола в толуоле или дихлорметане, полибутилметакрилата в н-бутилацетате). Полученные растворы выливали на чашку Петри и оставляли в темном месте на 3-4 дня до полного высыхания.

2.5 Калибровка шкалы полярностей полимеров

Константы Липперта для полимеров получали в две стадии. На первой стадии определяли параметры полярности полимеров в эмпирической шкале, затем строился корреляционный график зависимости между эмпирической шкалой и шкалой Липперта.

В качестве эмпирической шкалы была использована шкала Димрота-Райхарта – $E_T(30)$. Для получения значений $E_T(30)$ бетаин Райхарта вводили в растворы полимеров по методике аналогичной той, что была использована для циннамоилпионов (Раздел 2.4). Затем снимали спектры поглощения полученных пленок. Полученные максимумы поглощения пересчитывали в значения $E_T(30)$ используя зависимость этого параметра от ν_{abs} бетаина.

2.6 Методы квантово-химических расчетов для оптимизации геометрии и отнесения полос в электронных спектрах циннамоилпионов

Оптимизацию геометрии протолитических форм циннамоилпионов, расчет их дипольных моментов в основном состоянии, расчет распределения электронной плотности и термодинамические параметры протонирования проводили с использованием полуэмпирического метода RM1 [67] используя программу MOPAC 2009 [68]. Также использовался метод *ab initio* MP2 [69] с базисом cc-pVDZ [70, 71] реализованный в программе Gaussian 03 [72]. Влияние полярности среды (вода) было смоделировано с использованием метода COSMO [73] and PCM [74, 75] (для RM1 и MP2, соответственно). Распределение электронной плотности в

протолитических формах ЦП в возбужденном состоянии Франка-Кондона и заряды Маликена на 4-гидроксигруппе и α -пироновом цикле в релаксированном возбужденном S_1 состоянии были рассчитаны с использованием метода RM1/CI/COSMO [76].

Для оптимизации геометрии изолированных молекул КБП в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях использовали методы RM1 и RM1/CI, а также DFT или TDDFT [77] с функционалом электронной плотности B3LYP [78, 79] и базисом cc-pVDZ [80, 81] реализованный в программе Gaussian 09W [72]. Частотные гармонические колебания использованные далее для расчетов свободной энергии Гиббса были рассчитаны для температуры 298,15 К и стандартного давления с помощью встроенной в вычислительную программу статистической термодинамической процедуры [82]. Эффект растворителя был учтен в расчетах DFT (TDDFT) благодаря использованию метода PCM [74, 75]. Длины волн переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_1 \rightarrow S_0$, соответствующих оптимизированным геометриям основного (S_0) и возбужденного (S_1) синглетного состояния были рассчитаны с помощью методов DFT или TDDFT, соответственно [83, 84]. Расчеты матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия синглетного и триплет энергетических уровней, были сделаны методом CNDO/S CI (для построения матрицы 15×15 CI были использованы 15 однократно возбужденных конфигураций) [85]. В расчетах были учтены как вклады одноцентровых, так и вклады двойных и тройных центровых интегралов. Константы скорости интеркомбинационной конверсии k_{ST} (s^{-1}) были оценены с помощью следующего уравнения:

$$k_{ST} = 3.95 \cdot 10^{11} \sum_i |\langle S_1 | \hat{H} | T_i \rangle|^2 \cdot e^{-\frac{E_{S_1} - E_{T_i}}{5000}} = 3.95 \cdot 10^{11} \sum_i \beta_{li}^2 F_{li} \quad (2.5)$$

где, $|\langle S_1 | \hat{H} | T_i \rangle|$ и β_{li} – матричные элементы спин-орбитального взаимодействия;

E_{S_1} – энергия синглетного S_1 состояния;

E_{T_i} – энергии всех основных триплетных состояний;

F_{li} – фактор Франка-Кондона включающий перекрытие между S_1 и T_i состояниями, где наблюдается интеркомбинационная конверсия. Уравнение (2.5) было выведено из эмпирической зависимости ΔE от F [86].

2.7 Отнесение полос в электронных спектрах исследуемых соединений

Отнесение переходов в электронных спектрах исследуемых веществ проводили на основе анализа локализации молекулярных орбиталей, анализа конфигурационного взаимодействия, а также чисел локализации возбуждения и переноса заряда, кратко описанных в разделе 1.3.1 литературного обзора.

Для определения природы электронных переходов и отнесения их к полосам в экспериментальных спектрах поглощения была использована стандартная последовательность обработки и анализа данных, полученных на основе квантово-химических расчетов:

- 1) На первом этапе проводим анализ локализации орбиталей. Все молекулярные орбитали (МО) классифицировали по типу локализации, т.е. выделяли группы атомов (фрагменты), вклад атомных орбиталей которых в данную МО максимален. Этот этап позволил сделать предварительные выводы о возможных типах хромофорных фрагментов в молекуле.
- 2) Затем проводили анализ конфигурационного состава переходов $\Psi_{0 \rightarrow i} = \sum d_i \chi_{X \rightarrow Y}$: определяли квадраты величин d_i перед каждой из использованных конфигураций и выделяли те из них, где d_i^2 был максимален. Переходы считали одноэлектронными в случаях, когда одна из конфигураций в уравнении имела d_i^2 , значительно превышающий все остальные весовые коэффициенты, и больший 0,70.
- 3) Зная локализации орбиталей и конфигурационный состав переходов, выделяли фрагменты молекулы, "ответственные" за каждый переход отдельный переход - хромофорные фрагменты.

После установления природы электронных переходов в спектрах молекул проводили сопоставление экспериментальных и расчетных данных. Предварительно разделяли экспериментальные спектры на отдельные полосы. Затем, по порядку следования электронных переходов в теоретическом спектре приписывали аналогичную природу соответствующим полосам в экспериментальном спектре поглощения. При этом, рассчитанные мало- интенсивные или запрещенные переходы в процессе отнесения в расчет не принимались.

Альтернативная методика установления природы переходов в спектрах поглощения и выделения хромофорных фрагментов в исследуемых молекулах предусматривала расчеты "переходной матрицы плотности", из которой получали числа локализации возбуждения (участие каждого атома и/или фрагмента молекулы в электронном переходе) и числа переноса заряда между атомами или фрагментами молекулы при возбуждении (см. раздел 1.3.1).

Данные индексы позволяли не только независимо от орбитального анализа выделить хромофорные фрагменты для каждого перехода, но и рассчитать степень межфрагментного переноса заряда. Исходя из сопоставления экспериментальных результатов и теоретических данных для различных классов соединений предполагали, что, если числа переноса заряда больше 15%, можно считать, что исследуемый переход является переходом с переносом заряда.

2.8 Диффрактометрический анализ строения КБП

Данные рентгено-структурного анализа получали с помощью Oxford Diffraction Gemini R Ultra Ruby CCD diffractometer с графитовым монохроматическим Mo-K α излучением ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) при 295 K. Для выявления и анализа молекулярных взаимодействий использовались программы PLATON [87] и CrystalExplorer [88], а для подготовки графического представления молекулярных взаимодействий использовалась программа ORTEP-3 [89].

2.9 Методика измерения времен жизни фазово-модуляционным методом

Образец возбуждали светом, интенсивность которого модулирована по синусоидальному закону. Вследствие того, что флуоресценция это вынужденный процесс, испускание модулировано с той же круговой частотой – $\omega = 2\pi$. Из-за конечной величины времени жизни возбужденного состояния испускание отличается по фазе на угол ϕ относительно возбуждения. Кроме того, испускание демодулировано по

сравнению с возбуждением. Измеренные фазовые углы (φ) и коэффициенты модуляции (m) далее использовали для расчета модуляционного (τ^m) и фазового (τ^p) времени:

$$\tau^p = \omega^{-1} \operatorname{tg} \varphi \quad (2.6)$$

$$\tau^m = \omega^{-1} [(1/m^2) - 1]^{1/2} \quad (2.7)$$

где, $m = \frac{B/A}{b/a}$ - коэффициент демодуляции;

B/A – относительная амплитуда переменной части испускания;

b/a - относительная амплитуда переменной части возбуждения [90].

В случае однокомпонентного времени жизни флуоресценции $\tau^p = \tau^m = \tau$. Для неоднородной системы, где, как минимум, две компоненты времени жизни рассчитывали вклады каждой из компонент:

$$f_i = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_j \alpha_j \tau_j} \quad (2.8)$$

где j – это сумма всех компонентов;

α – предэкспоненциальный коэффициент;

τ – время жизни флуоресценции этих компонентов.

Данные многочастотного фазово-модуляционного анализа рассчитывали, используя нелинейные методы наименьших квадратов, в котором фактическая фаза и данные соотношение модуляции (не значения времени жизни) были установлены на различных моделях как с одной, так и с несколькими экспоненциально убывающими зависимостями. Качество аппроксимации такой системы оценивали по снижению значения χ^2 :

$$\chi^2 = \left[\sum_{i=1}^n \frac{(P_i c - P_i m)^2}{\sigma_{p,m}^2} \right] + \left[\sum_{i=1}^n \frac{(M_i c - M_i m)^2}{\sigma_{M,m}^2} \right] \quad (2.9)$$

где P и M относятся к данным фазы и модуляции, соответственно;

s и m – показывают рассчитанные и измеренные величины;

σ_P и σ_M – соответствуют стандартному отклонению измеренной фазы и модуляции соответственно;

i – количество степеней свободы;

n – количество частот, на которых были измерены все эти величины [90].

2.10 Определение констант протолитических равновесий производных ЦП

Для проведения титрования в щелочной области рН использовали водно-этанольные растворы (с соотношением вода:этанол – 2:8 v/v), содержащие исходное вещество заданной концентрации (порядка 10^{-5} моль/л), затем из полученного раствора брали три аликвоты одинакового объема – А, Б и В. В 2 отобранных (А и Б) раствора добавляли 0,1 и 2 мл КОН ($c = 0,1$ моль/л), рН третьего раствора (В) доводили кислотой до значения ~ 4 единицы. Растворы А и Б содержали исследуемое вещество в анионной форме, в растворе В данное вещество находилось в нейтральной форме. Все три раствора доводили растворителем до одинакового объема. Затем проводили титрование раствора нейтральной формы растворами, содержащим анионную форму сначала А, потом Б. Объемы титранта – от 0,005 до 2 мл вводили калиброванным дозатором. Контроль рН осуществлялся на ионометре универсальном марки ЭВ-74 с помощью стеклянного электрода марки «ЭСЛ-11Г-05», в качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный электрод. Градуировка стеклянного электрода проводилась по образцовым буферным растворам с рН 6,86; 4,01; 9,18; 12,45. После добавления каждой порции раствора титранта регистрировали спектры поглощения и испускания. Титрование проводили в спектрофлуориметрической кювете (толщина поглощающего слоя 10 мм), объем раствора исследуемого соединения был не менее 1,5 мл.

Полученные константы были скорректированы с учетом поправки на присутствие неводного растворителя. Для этанольно-водных смесей (80:20) величина поправки составляла $\delta = 0,11$.

Для проведения титрования в сильноокислой области H_0 использовали набор водных растворов серной кислоты, в которых H_0 варьировалось от 0 до -10 . Путем попарного смешения растворов в разных объемных соотношениях добивались шага титрования 0,3 единицы H_0 . В приготовленный в кювете раствор серной кислоты объемом 2 мл добавляли постоянную аликвоту раствора исследуемого вещества с концентрацией порядка 10^{-5} моль/л.

Исходные растворы кислот готовились из 98%-ной серной кислоты путем разбавления объемным методом с последующим контролем концентрации титрованием гидроксидом калия точной концентрации.

Полученные в результате спектрофотометрического титрования серии спектральных кривых обрабатывали с помощью пакета программ Spectral Data Lab, разработанного в НИИ химии. На первой стадии обработки спектров из серии кривых извлекали массивы оптических плотностей или относительных интенсивностей испускания. Каждый массив представлял собой набор «срезов» спектральных кривых, выполненный равным шагом на выбранном интервале длин волн, включающий области длинноволновых максимумов поглощения обеих форм вещества (протонированной и депротонированной).

Затем с помощью программы TITR (разработанной А. О. Дорошенко в НИИ химии при ХНУ) рассчитывали значения констант одновременно для 30 «срезов» каждой серии спектров. Константы определяли итерационным методом. В основе метода расчета констант кислотно-основных равновесий лежит подбор «теоретической» кривой, которая наиболее точно отвечает кривой, полученной экспериментально. Степень соответствия кривых определялась с помощью коэффициента корреляции между экспериментальными точками и точками, полученными теоретическим путем, а также по величине χ^2 - критерия.

2.11 Оценка констант протолитических равновесий ЦП в возбужденном состоянии по методу Ферстера

Для оценки констант протолитических равновесий в возбужденном состоянии методом Ферстера использовались значения констант, полученных для основного состояния. Значения ΔpK рассчитывались из значений частот 0-0 переходов соответствующих форм, а в случае отсутствия флуоресценции из значений частот максимумов поглощения:

$$pK_{S1} = pK_{S0} + \Delta pK \quad (2.10)$$

$$\Delta pK = N_A h \Delta \nu_{0-0} \quad (2.11)$$

где, N_A – число Авагадро;

pK_{S0} – показатель диссоциации в основном состоянии;

pK_{S1} – показатель диссоциации в возбужденном состоянии;

$\Delta pK = pK_{S1} - pK_{S0}$;

$\Delta \nu_{0-0}$ – энергия 0 – 0 перехода.

РАЗДЕЛ 3. СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЦИННАМОИЛПИРОНОВ И ИХ ВИНИЛОГОВ

3.1 Электронное строение и спектральные свойства протолитических форм циннамоилпиронов

3.1.1 Электронная структура и геометрия ЦП в основном состоянии. Природа полос поглощения

Молекулы исследуемых циннамоилпиронов можно представить состоящими из двух частей, находящихся между собой в кросс-сопряжении – дегидрацетового (DA) и циннамоильного (Cin) фрагментов. Экзоциклическая карбонильная группа принадлежит обоим фрагментам молекулы сразу.

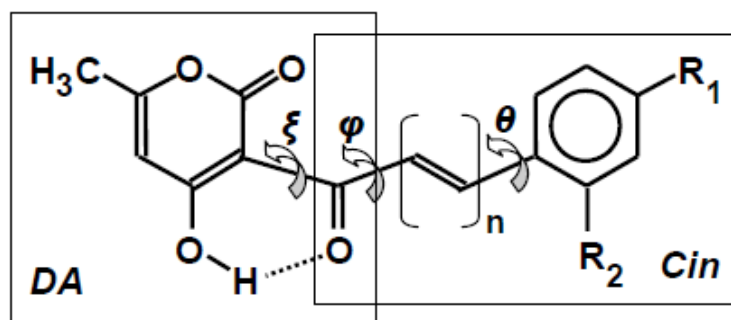


Рисунок 3.1. Структура циннамоилпиронов.

Для исследования свойств бис-хромофорных систем на основе ЦП было использовано 11 соединений, структуры которых приведены схеме 2.1 (раздел 2.1).

Для моделирования систем, содержащих α -пионовый фрагмент (раздел 1.2.2), применяли дегидрацетовую кислоту. В качестве наиболее близкой экспериментальной модели, содержащей циннамоильный фрагмент, был выбран 2-гидроксиалкон (раздел 1.2.1). Положительной особенностью данной модели является наличие внутримолекулярной водородной связи с карбонильной группировкой циннамоильного фрагмента.

В работе [29] авторами было показано, что дегидрацетовый фрагмент ЦП находится в α -пиронной таутомерной форме, поэтому проделанные нами расчеты геометрии и электронного состояния молекулы ЦП были сделаны только для этого единственного таутомера.

По данным, приведенным в таблице 3.1, дегидрацетовый фрагмент является в значительной степени планарным.

Таблица 3.1

Геометрические параметры и Малликеновские заряды на фрагментах в основном состоянии. Изменения зарядов на атомах и фрагментах при возбуждении*

		S_0			$S_0 \rightarrow S^{FC}_1$			$S_0 \rightarrow S$	ξ	φ	θ
		$q_{\text{пир}}$	$q_{\text{C=O}}$	$q_{\text{ФФ}}$	$\Delta q_{\text{пир}}$	$\Delta q_{\text{C=O}}$	$\Delta q_{\text{ФФ}}$	Δq_{O}			
I	RM1	-0.053	0.007	0.046	-0.026	0.170	-0.144	0.026	5	41	42
	MP2	-0.035	-0.081	0.116					0	1	0
II	RM1	-0.053	0.010	0.043	-0.014	0.139	-0.125	0.038	5	45	44
	MP2	-0.009	-0.118	0.127					3	1	14
III	RM1	-0.054	0.009	0.045	-0.020	0.141	-0.121	0.038	5	44	37
	MP2	-0.010	-0.119	0.129					0	1	0
IV	RM1	-0.055	0.010	0.046	-0.031	0.156	-0.125	0.033	5	44	42
	MP2	-0.005	-0.116	0.121					1	1	16
V	RM1	-0.055	0.009	0.046	0.056	0.158	-0.214	0.037	5	44	37
	MP2	-0.013	-0.120	0.133					1	3	1
VI	RM1	-0.058	0.008	0.050	0.145	0.277	-0.422	0.039	6	44	31
	MP2	-0.026	-0.127	0.153					0	1	0
VII	RM1	-0.059	0.007	0.054	0.143	0.283	-0.426	0.036	2	39	36
	MP2	-0.024	-0.126	0.154					1	1	1
VIII	RM1	-0.055	0.009	0.046	0.105	0.237	-0.342	0.035	3	46	33
	MP2	-0.017	-0.122	0.139					0	0	1
IX	RM1	-0.059	0.006	0.053	0.055	0.141	-0.196	0.044	8	35	42
	MP2	-0.015	-0.121	0.136					0	0	3
X	RM1	-0.054	0.006	0.048	0.005	0.121	-0.126	0.055	5	44	58
	MP2	-0.013	-0.121	0.134					0	4	15
XI	RM1	-0.059	0.005	0.054	0.029	0.099	-0.128	0.053	12	15	16
	MP2	-0.017	-0.116	0.141					0	0	34
XII	RM1	-0.063	0.015	0.048	0.063	0.193	-0.256	0.090	10	22	41
	MP2	-0.020	-0.124	0.148					4	5	11

* $q_{\text{пир}}$ - величина заряда на пироновом фрагменте (**DA** фрагмент без карбонильной группы), $q_{\text{C=O}}$ - величина заряда на карбонильном фрагменте, $q_{\text{ФФ}}$ - величина заряда на фенильном фрагменте и полиметиновой цепи. $\Delta q_{\text{пир}}$, $\Delta q_{\text{C=O}}$, и $\Delta q_{\text{ФФ}}$ - заряды на $q_{\text{пир}}$, $q_{\text{C=O}}$ и $q_{\text{ФФ}}$ после $S_0 \rightarrow S^{FC}_1$ возбуждения. Δq_{O} - изменение заряда на атоме кислорода гидроксильной группы после $S_0 \rightarrow S_1$ возбуждения. ξ - угол между пироновым фрагментом и карбонильной группой, φ - угол между карбонильной группой и полиметиновой цепочкой, θ - угол между полиметиновой цепочкой и фенильным фрагментом (рис. 3.1). RM1 – данные получены методом RM1/COSMO в основном

состоянии и методом RM1/CI/COSMO в возбужденном состоянии; MP2 – данные получены методом MP2/PCM в основном состоянии.

Планарность дегидрацетового фрагмента подтверждается тем, что значение торсионного угла между пионовым циклом и экзоциклической карбонильной группой лежит в пределах от 2° до 12° .

Вопрос относительно планарности циннамоильного фрагмента не совсем ясен. Согласно результатам, полученным с помощью метода RM1, циннамоильный фрагмент не является плоским. Его непланарность обусловлена существенными величинами торсионных углов между карбонильной группой, полиметиновой цепью и бензольным кольцом. С другой стороны, расчеты *ab initio* указывают на то, что большинство молекул циннамоилпионов имеют плоскую структуру.

Анализ конфигурационного взаимодействия показал, что длинноволновый переход в ЦП является одно-конфигурационным и может быть описан, как переход с ВЗМО на НСМО. ВЗМО в молекулах ЦП локализована на циннамоильном фрагменте, в то время как НСМО в основном локализована на дегидрацетовом фрагменте. Как следствие, процесс возбуждения должен сопровождаться МПЗ между циннамоильным и дегидрацетовым фрагментами. Направления переноса заряда при возбуждении для разных протолитических форм ЦП показаны на рисунке 3.2:

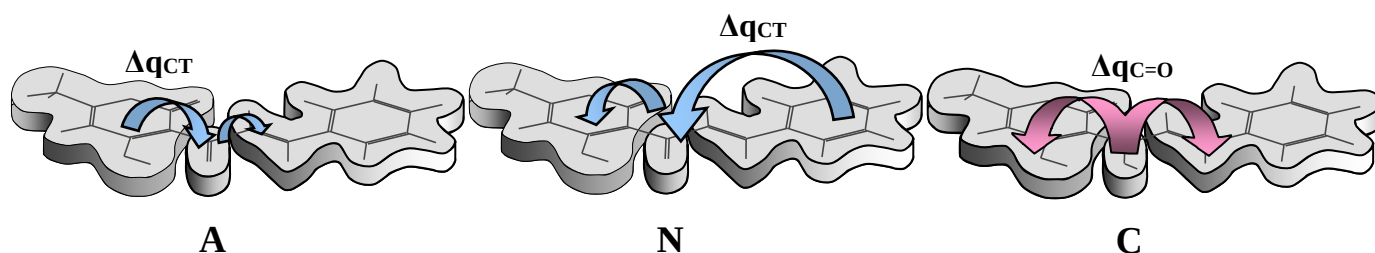


Рисунок 3.2 Направления внутримолекулярного переноса заряда при возбуждении анионной, нейтральной и катионной форм ЦП

Как следует из рисунка 3.2. основным направлением МПЗ в нейтральной протолитической форме ЦП является перенос электронной плотности с

бензольного кольца на карбонильную группу циннамоильного фрагмента через полиметиновую цепь. Оценка МПЗ для нейтральной формы ЦП может быть сделана по данным приведенным в таблице 3.1. Так, величины Δq_0 , полученные методом RM1, колеблются в небольшом интервале 0,03 - 0,09 е.

Таблица 3.2

Влияние заместителей на спектральные свойства циннамоилпиранов*

	Растворитель	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , см^{-1}	$\lg \varepsilon$, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	λ_{fl} , нм	ν_{fl} , см^{-1}	$\Delta \nu_{\text{st}}$, см^{-1}	Φ
I	Дихлорметан	357	28010	3.67	-	-	-	-
	Ацетонитрил	358	27930	3.57	-	-	-	-
II	Дихлорметан	380	26315	4.11	503	19880	6435	0.4
	Ацетонитрил	375	26665	3.22	512	19530	7135	0.6
III	Дихлорметан	383	26110	3.97	497	20120	5990	0.2
	Ацетонитрил	382	26175	3.12	505	19800	6375	0.2
IV	Дихлорметан	357	28010	3.90	-	-	-	-
	Ацетонитрил	356	28090	3.18	-	-	-	-
V	Дихлорметан	361	27700	4.04	491	20365	7335	0.1
	Ацетонитрил	359	27855	3.88	505	19800	8055	0.07
VI	Дихлорметан	476	21005	4.54	575	17390	3615	54.6
	Ацетонитрил	464	21550	3.10	591	16920	4630	1.7
VII	Дихлорметан	437	22880	3.90	575	17390	5490	42.9
	Ацетонитрил	433	23095	3.54	584	17120	5975	6.8

λ_{abs} – длина волны максимума длинноволновой полосы поглощения, ν_{abs} – волновое число максимума длинноволновой полосы поглощения, λ_{fl} – длина волны максимума флуоресценции, ν_{fl} – волновое число максимума флуоресценции, $\Delta \nu_{\text{st}}$ – Стоксов сдвиг флуоресценции, ε – коэффициент экстинкции, Φ – квантовый выход флуоресценции.

В данном разделе также проанализированы спектральные параметры ЦП в неполярном и полярном растворителях - дихлорметане и ацетонитриле, а также в водно-спиртовой среде. Основное внимание здесь обращено на влияние заместителей и длины полиметиновой цепи на спектрально-флуоресцентные свойства исследуемых соединений. Подробное описание сольватохромных свойств ЦП приведено в следующих разделах.

Как видно из таблицы 3.2, соединение **I** поглощает в диапазоне 355-360 нм и не имеет флуоресценции. Включение в *пара*-положение фенильного цикла исследуемых систем диформетоксигруппы, обладающей слабыми электроноакцепторными свойствами, не приводит к существенному изменению спектральных свойств. Однако,

соединение **V**, имеющее в диформетокси группу в *орто*-положении, обладает слабой флуоресценцией в области 490 – 510 нм с квантовым выходом менее 0,1%. Введение электронодонорных метоксигрупп (соединения **II** и **III**) приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы до 375 – 385 нм. Флуоресценция соединений **II** и **III**, как и соединения **V**, очень слабая. Однако, квантовый выход для веществ **II** и **III** выше, чем у **V** и составляет 0,2 – 0,6 %.

Обращают на себя внимание аномально высокие Стоковые сдвиги флуоресценции у соединений **II** и **III**, и **V** составляющие 6000-8000 см⁻¹. Такие значения могут означать существенную структурную релаксацию молекул в возбужденном состоянии либо протекание фотохимических процессов, таких как фототаутомеризация или цис/транс-изомеризация циннамоильного фрагмента.

Введение диметиламино и морфолинового заместителей с высокой электроно-донорной способностью (соединения **VI** и **VII**) приводит к существенному смещению длинноволновой полосы поглощения в красную область до 470-480 нм и 430-440 нм, соответственно.

В отличие от соединений **I** – **V**, длинноволновые электронные переходы в спектрах поглощения соединений **VI** и **VII** происходят с участием высших занятых молекулярных орбиталей, локализованных на атоме азота. Поэтому при возбуждении МПЗ происходит не с циннамоильного на дегидрацетовый фрагмент, а, формально, с аминогруппы циннамоильного фрагмента, что обуславливает большую протяженность переноса заряда в данных молекулах. Поскольку длинноволновые переходы **VI** и **VII** фактически имеют другой генезис, поведение соответствующих полос поглощения и их характеристики должны отличаться от всех других ЦП. В частности, длинноволновые полосы поглощения **VI** и **VII** имеют иную форму - меньшую полуширину (после разделения спектров на составные полосы) и более высокую интенсивность. Соответствующие полосы испускания **VI** и **VII** также существенно уже, чем у других ЦП.

Анализ спектральных свойств винилогов циннамоилпиранов (Рис. 3.3, таблица 3.3) показал, что удлинение полиметиновой цепи на одну двойную связь приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы примерно на 2100 см⁻¹ (30 нм),

что указывает на сходство электронного строения исследуемых соединений с халконовыми аналогами. Нарушение планарности цепи (соединение **IX**), в свою очередь, приводит к гипсохромному сдвигу примерно на 620 см^{-1} (10 нм).

Соединения с планарными (**VIII**, **X**, **XI**) и непланарными (**IX**) полиметиновыми цепями проявляют различное спектральное поведение при изменении полярности растворителя.

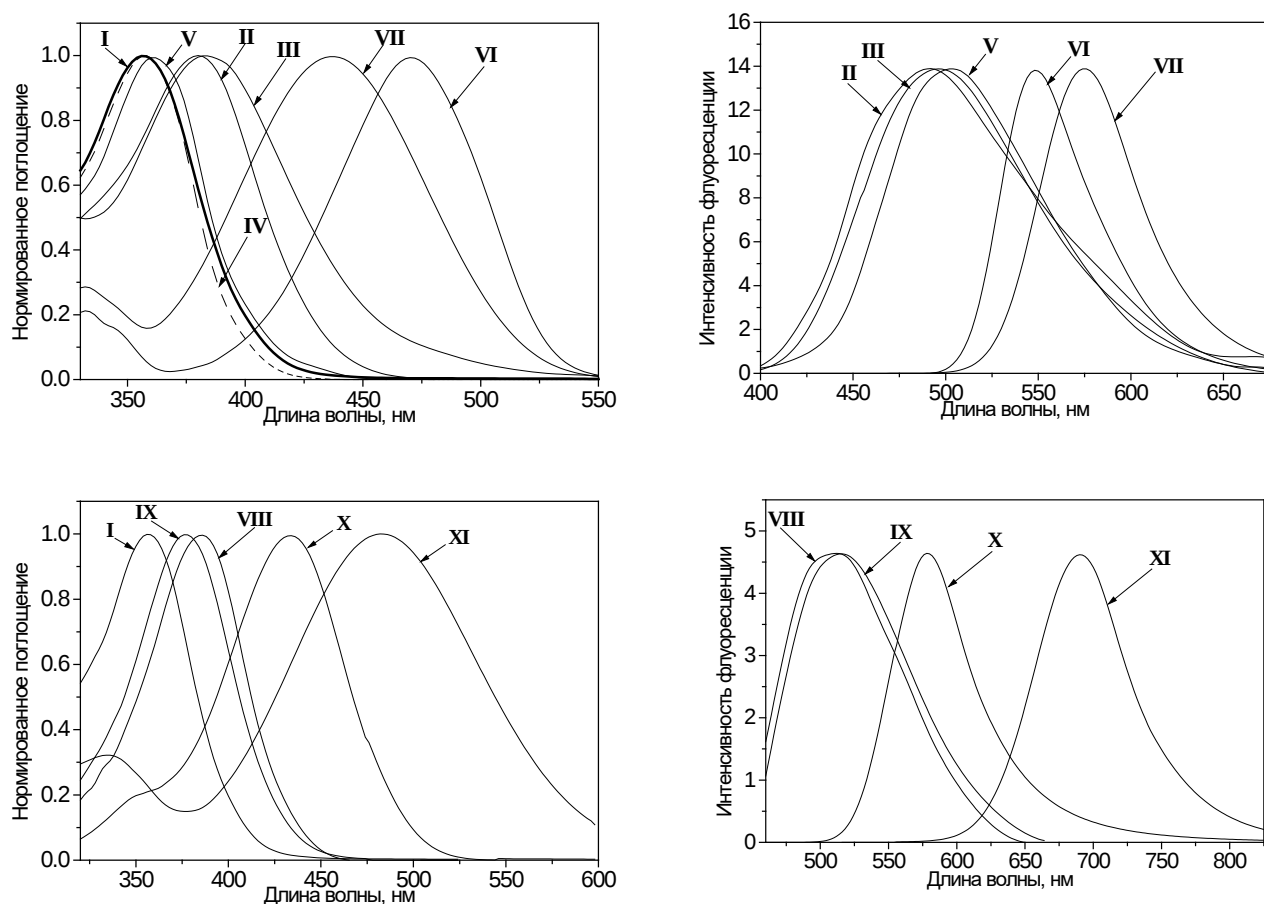


Рисунок 3.3. Нормированные спектры поглощения и флуоресценции циннамоилпиронов в дихлорметане.

Анализ данных, приведенных в таблице 3.3, позволяет сделать несколько заключений относительно этих ЦП. Так из таблицы следует, что положения максимумов спектров флуоресценции соединений с одинаковой длиной полиметиновой цепи не зависит от степени ее планарности. Следовательно, полиметиновые цепи соединений **VIII** и **XI** имеют одинаковую конформацию в

возбужденном состоянии. Учитывая тот факт, что **XI** демонстрирует больший Стоксов сдвиг, чем **VIII**, можно предположить, что структурная релаксация в возбужденном состоянии приводит к уплотнению цепи, а не наоборот.

Таблица 3.3

Влияние длины и планарности полиметиновой цепи на спектральные свойства циннамоилпиронов*

	Растворитель	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , см^{-1}	$\lg \epsilon$, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	λ_{fl} , нм	ν_{fl} , см^{-1}	$\Delta \nu_{\text{St}}$, см^{-1}	Φ
VIII	Дихлорметан	386	25905	3.81	515	19415	6490	4.10
	Ацетонитрил	370	27025	3.58	-	-	-	-
IX	Дихлорметан	377	26525	3.65	512	19530	6995	1.00
	Ацетонитрил	413	24210	3.55	-	-	-	-
X	Дихлорметан	414	24155	3.88	579	17270	6885	7.10
	Ацетонитрил	386	25905	3.57	593	16860	9045	0.52
XI	Дихлорметан	492	20325	4.01	662	15105	5220	89.0
	Ацетонитрил	482	20745	3.70	690	14490	6255	4.60

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

Также очевидно, что соединения с более длинной полиметиновой цепью более чувствительны к влиянию электронодонорных заместителей. Введение диметил-аминогруппы в циннамоилпироновую систему приводит к батохромному сдвигу флуоресценции на $2730 - 2880 \text{ см}^{-1}$ (80 – 90 нм). В случае винилогов с $n=2$ смещение полосы испускания составляет 4310 см^{-1} (50 нм). Данный спектральный эффект хорошо известен и объясняется увеличением поляризуемостью π -электронной системы молекул по мере удлинения полиметиновых цепей.

Следует отметить существенное уменьшение флуоресценции в полярных средах позволяет использовать соединения **VI**, **VII**, **X** и **XII** в качестве сенсоров для оценки полярности среды в биологических и медицинских исследованиях.

Спектральные параметры циннамоилпиронов в водно-метанольной среде представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4

Спектральные параметры протолитических форм циннамоилпиронов в водно-метанольном растворе*

	Нейтральная форма (N)			Анион (A)			Катион(C, C _N), дикатион (D)		
	$\lambda_{\text{abs, max}}$ нм	$\lambda_{\text{fl, max}}$ нм	ΔV_{St} нм	$\lambda_{\text{abs, max}}$ нм	$\lambda_{\text{fl, max}}$ нм	ΔV_{St} нм	$\lambda_{\text{abs, max}}$ нм	$\lambda_{\text{fl, max}}$ нм	ΔV_{St} нм
I	349	-	-	-	-	-	435	484	2330
II	357	-	-	353	-	-	485	517	1280
III	358	-	-	348	-	-	491	545	2020
IV	348	-	-	346	-	-	427	511	3850
V	349	-	-	345	-	-	442	512	3090
VI	466	592	4570	416	549	5820	349 398**	- 447**	- 2750**
VII	465	591	4585	413	534	5485	355 417**	- 464**	- 2430**
VIII	432	586	6080	378	537	7830	365 410**	- 510**	- 4780**
IX	363	-	-	361	-	-	471	552	3115
X	358	-	-	352	-	-	466	561	3310
XI	376	-	-	373	-	-	554	628	2130
XII	480	682	6170	432	607	6670	370 440**	- 518**	- 3420**
XIII	364	-	-	381	-	-	444	470	1250

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

Полученные значения максимумов полос поглощения совпадают с таковыми в апротонных растворителях. Большинство производных ЦП поглощают в районе 350 нм. Длинноволновые полосы поглощения ЦП с электроно-донорной метокси-группой в *орто*- и *пара*-положениях слегка смещены в красную область примерно до 360 нм. Появление в молекулах сильных электроно-донорных азотсодержащих заместителей либо удлинение полиметиновой цепи приводит к смещению длинноволновой полосы поглощения до 430 – 470 нм.

В таблице 3.4 и на рисунке 3.4 показано, что для большинства ЦП (**I-V**, **IX-XI**) диссоциация нейтральной формы сопровождается небольшим гипсохромным сдвигом длинноволновой полосы на 2-10 нм и значительным падением интенсивности данной полосы. Флуоресценция у таких ЦП в анионной форме отсутствует.

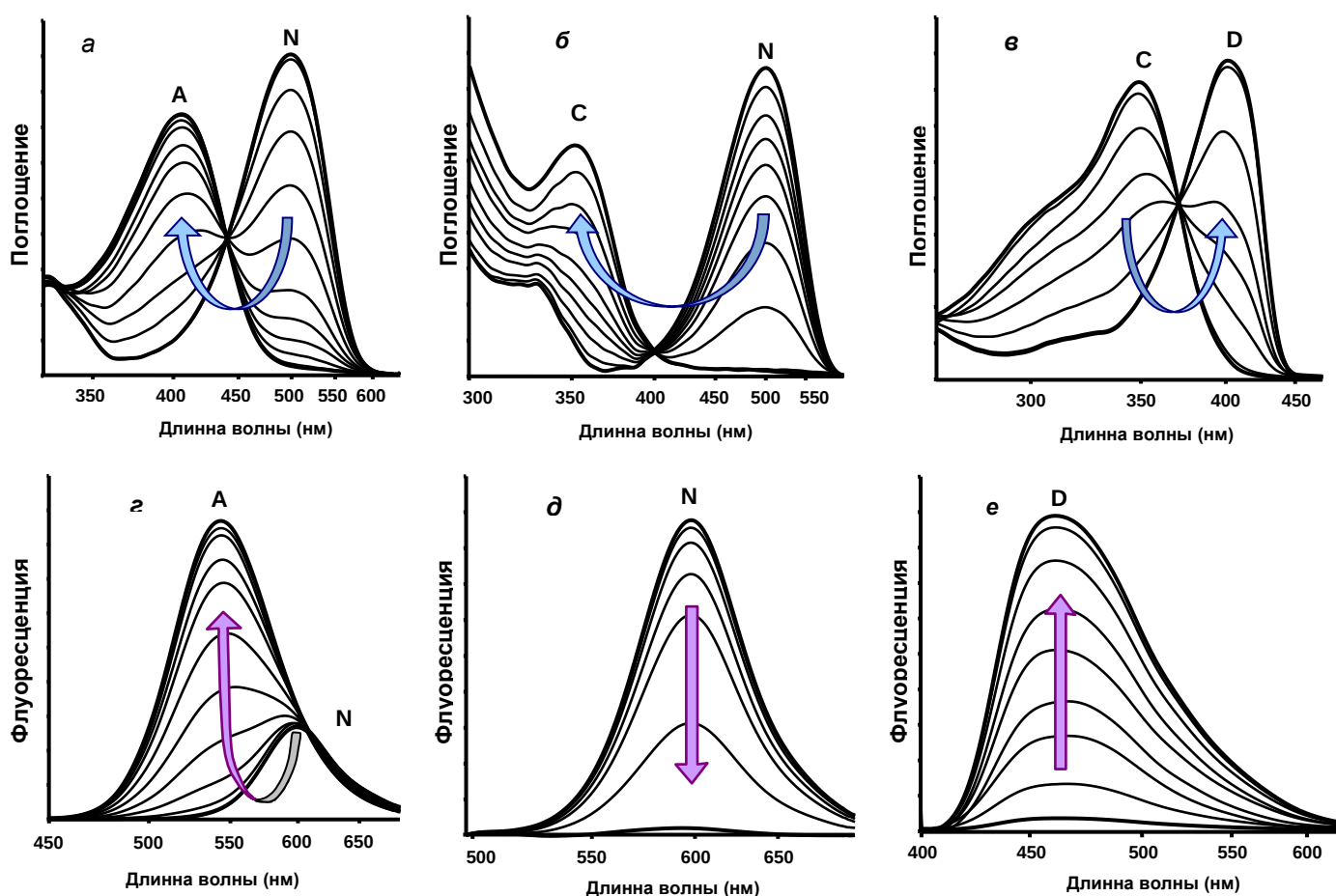


Рис. 3.4. Зависимость спектров поглощения и флуоресценции ЦП от величины pH.

Производные ЦП с азотсодержащими заместителями в боковом кольце (**VI-VIII**) демонстрируют существенный сдвиг в коротковолновую область спектра длинноволновой полосы поглощения (~ 50 нм) и флуоресценции (от ~ 45 нм до 75 нм). Интенсивность полосы флуоресценции таких анионов ЦП значительно выше, чем таковая в нейтральной форме. Такое спектральное поведение анионов ЦП можно объяснить их своеобразной геометрией и электронной структурой.

Локализация НСМО и ВЗМО в анионной форме ЦП противоположна локализации этих МО в нейтральной форме и, вероятнее всего, следует ожидать обратно направленного МПЗ с DA на C_{in} фрагмент. Однако, в силу того, что как DA, так и C_{in} не являются планарными, то в данном случае нет условий для перераспределения электронной плотности между соседними фрагментами. Данные квантово-химических расчетов показывали, что торсионный угол между пионовым фрагментом и экзоциклической карбонильной группой (ξ) колеблется в интервале $6 - 18^\circ$ (RM1) или $22 - 29^\circ$ (MP2), угол

между экзоциклической карбонильной группой и полиметиновой цепочкой (ϕ) – 38 – 53° (RM1) и 22 – 29° (MP2), и между полиметиновой цепочкой и фенильным фрагментом (θ) – 38 – 58° (RM1) или 3 – 38° (MP2).

В результате, в основном состоянии отрицательный заряд аниона ЦП локализован практически полностью на DA фрагменте (–0.968 и –0.985e полученные методом RM1/COSMO и $\sim -1.0e$ – методом MP2/PCM). Небольшой МПЗ после возбуждения имеет место только у **I-V**. Другие ЦП демонстрируют отсутствие МПЗ и даже небольшой «отток» заряда с C_{in} на DA фрагмента, что связано с влиянием электронодонорных заместителей. Природа электронного перехода с переносом заряда в сочетании с невозможностью делокализации заряда при возбуждении объясняет более высокую энергию и более низкую интенсивность электронных переходов в анионной форме ЦП относительно нейтральной. Стоит отметить очень высокие значения Стоксовых сдвигов флуоресценции **VI-VIII** и **XII** (до 7830 см⁻¹). Это предполагает существенное уплощение молекул ЦП в процессе структурной релаксации возбужденного состояния.

Образование катиона большинства ЦП (**I-V**, **IX-XII**) происходит в растворах с высокими концентрациями кислоты в диапазоне $N_0 = -3,5$ до $-5,5$. Понижение значения N_0 приводит к появлению двух полос в спектре поглощения, первая из которых сдвинута гипсохромно и имеет большую интенсивность относительно нейтральной формы. Вторая полоса появляется в длинноволновом диапазоне спектра ($\sim 430 - 550$ нм). Образование катиона ЦП также сопровождается появлением флуоресценции. Значения $\lambda_{\max, \text{abs}}$ и $\lambda_{\max, \text{fl}}$ значительно зависят от природы заместителя в фенильного фрагмента и длины полиметиновой цепи.

Производные ЦП с азотсодержащими заместителями (**VI-VIII**, **XII**) демонстрируют два последовательных изменения спектральных характеристик, относящиеся к образованию моно (C_N) и дикатионной (D_N) форм. Образование монокатиона происходит при значениях pH от $\sim 1,5$ до $\sim 2,5$; в таком диапазоне pH обычно происходит протонирование атома азота. Образование монокатиона сопровождается коротковолновым сдвигом длинноволновой полосы поглощения

и полным тушением флуоресценции. Спектральные характеристики монокатиона и отсутствие флуоресценции типичны для нейтральных форм **I–V**, что подтверждает предположение о том, что протонирование атома азота приводит к исчезновению сильного донорного заместителя в *Cin* фрагменте.

Образование D_N приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы и появлению флуоресценции. Дикатионы **VI–VIII**, **XII** поглощают и флуоресцируют в более коротковолновой области спектра, нежели монокатионы **I–V**, **IX–XI**, что также может быть объяснено влиянием большего положительного заряда на энергии соответствующих электронных переходов.

Тушение флуоресценции при $pH \sim 2$ и последующее ее появление при $H_0 \sim -6$ позволяет использовать азотсодержащие ЦП как кислотно-основные индикаторы для оценки низких pH в водных и неводных средах.

3.2 Сольватохромные и сольватофлуорохромные свойства циннамоилпирпонов

3.2.1 Сольватохромные и сольватофлуорохромные свойства ЦП в жидких средах

Результаты анализа спектральных характеристик ЦП показали, что аминопроизводные данных соединений имеют интенсивную флуоресценцию, изменяющуюся при переходе от одного растворителя к другому.

В данном разделе основное внимание уделено исследованию сольватохромных и сольватофлуорохромных свойств производных ЦП. Как было отмечено ранее для этой цели использовали ряд растворителей различной полярности: толуол, дихлорметан, бензонитрил, ацетонитрил, бутилацетат, ацетон, метанол, метилэтилкетон. Изначально снимали спектры поглощения и флуоресценции в трех средах – ацетонитриле и дихлорметане (табл. 3.2 раздел 3.1.1), а также в толуоле. В случае, если наблюдались изменения спектральных характеристик, эксперимент продолжали с использованием большего числа растворителей.

Полученные спектральные данные для соединений **I**, **VI**, **VII**, **VIII**, **X**, **XI** приведены в таблицах 3.5 - 3.9 и 3.2, соответственно. Как было показано ранее,

незамещенное производное с одной двойной связью в полиеновой цепи **I** не проявляет сольватохромных свойств и не имеет флуоресценции. В то же время при охлаждении до температуры жидкого азота данное соединение начинает люминесцировать со Стоксовым сдвигом полосы испускания 11000 см^{-1} . Природа данного явления рассмотрена в разделе 3.3.2, посвященном фотофизике ЦП в возбужденном состоянии.

Введение электронодонорной диметиламиногруппы (соединение **VI**) приводит к смещению длинноволновой полосы поглощения **VI** в красную область спектра и к возгоранию флуоресценции. Как следует из таблицы 3.5, спектры поглощения не чувствительны к параметрам окружения: положения длинноволновой полосы в растворителях разной природы практически не изменяются. Положения полос испускания не зависят от электрофильных и нуклеофильных свойств растворителей, при этом наблюдается линейная зависимость положений максимумов полос и Стоксовых сдвигов флуоресценции от величин констант Липперта, характеризующих полярность растворителя. При удлинении полиеновой цепи также наблюдается появление люминесценции, что, как уже было отмечено, связано с увеличением размера π -системы.

У соединения **X** полоса поглощения находится при 24210 см^{-1} (413 нм) и также практически не чувствительна к полярности среды. При этом полоса испускания смещается в красную область от 19000 до 17250 см^{-1} (525 - 580 нм); Стоксовы сдвиги изменяются в диапазоне $5000 - 6500\text{ см}^{-1}$.

При удлинении структуры полиеновой цепи на еще одну двойную связь (соединение **VIII**) наблюдается гипсохромный сдвиг полосы поглощения. **VIII** поглощает при 25900 см^{-1} (386 нм), сдвиг полосы в различных средах – 725 см^{-1} (10 нм). Максимум полосы испускания находится при 20000 см^{-1} (500 нм) и, в отличие от других ЦП, не меняется в зависимости от полярности среды.

Таблица 3.5

Сольватохромные характеристики соединения VI*

Растворитель	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , нм	λ_{fl} , нм	ν_{fl} , нм	$\Delta\nu_{\text{St}}$, см ⁻¹
Толуол	470	21275	548	18245	3030
Дихлорметан	482	20745	580	17240	3505
Бензонитрил	488	20490	593	16860	3630
Изоамиловый спирт	470	21275	588	17005	4270
Метилэтилкетон	478	20920	586	17065	3855
Ацетон	477	20960	588	17005	3955
Метанол	480	20830	593	16860	3970

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.6

Сольватохромные характеристики соединения VII*

Растворитель	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , нм	λ_{fl} , нм	ν_{fl} , нм	$\Delta\nu_{\text{St}}$, см ⁻¹
Толуол	432	23150	556	17990	5160
Дихлорметан	438	22830	576	17360	5470
Бензонитрил	446	22420	591	16920	5500
Ацетонитрил	435	22990	595	16810	6180
Метилэтилкетон	440	22725	587	17035	5690
Ацетон	436	22935	588	17005	5930
Метанол	438	22830	593	16860	5970
Бутилацетат	432	23150	570	17540	5610

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.7

Сольватохромные характеристики соединения VIII*

Растворитель	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , нм	λ_{fl} , нм	ν_{fl} , нм	$\Delta\nu_{\text{St}}$, см ⁻¹
Толуол	388	25770	500	20000	5770
Дихлорметан	386	25910	498	20080	5830
Диоксан	386	25910	496	20160	5750
Ацетон	383	26110	498	20080	6029
Ацетонитрил	382	26180	501	19960	6220
Бутилацетат	384	26040	496	20160	5880

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.8

Сольватохромные характеристики соединения X*

Растворитель	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , нм	λ_{fl} , нм	ν_{fl} , нм	$\Delta\nu_{\text{St}}$, см ⁻¹
Толуол	417	23980	526	19010	4970
Дихлорметан	413	24210	540	18520	5690
Диоксан	413	24210	558	17920	6290
Ацетон	410	24390	560	17860	6530
Ацетонитрил	413	24210	564	17730	6480
Метанол	413	24210	580	17240	6970
Бутилацетат	406	24630	535	18690	5940

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.9

Сольватохромные характеристики соединения XI*

Растворитель	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , нм	λ_{fl} , нм	ν_{fl} , нм	$\Delta\nu_{\text{St}}$, см ⁻¹
Толуол	482	20750	612	16340	4410
Дихлорметан	488	20490	664	15060	5430
Бензонитрил	500	20000	688	14535	5465
Ацетонитрил	480	20830	690	14490	6340
Метилэтилкетон	485	20620	675	14815	5805
Ацетон	483	20700	679	14730	5970
Метанол	490	20410	690	14490	5920
Бутилацетат	478	20920	645	15500	5420

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

Увеличение длины полиметиновой цепи (таблица 3.6) не приводит к какому-либо существенному изменению поглощения циннамоилпирона **VII** (сдвиг 360 – 500 см⁻¹ (10-15 нм)) по отношению к веществу **VI**, при этом длина волны максимума флуоресценции смещается в зависимости от растворителя на 525 – 3750 см⁻¹ (50 - 100 нм). Анализ зависимости длин волн максимумов флуоресценции и Стоксовых сдвигов от константы Липперта демонстрирует большую чувствительность винилога к параметрам окружения.

Морфолиновое производное циннамоилпирона отличается от соединения **VI** степенью включения атома азота в π -систему циннамоильного фрагмента (таблица 3.9). Максимумы полос поглощения данного соединения сдвинуты примерно на 2625 см^{-1} (50 нм) гипсохромно относительно таких же полос диметиламинопроизводного. Это свидетельствует о меньшем сопряжении атома азота морфолинового цикла с остальной молекулой.

Максимумы полос в спектрах флуоресценции соединения **VII** находятся примерно в том же диапазоне, что и у соединения **IV** – $16800 - 17800 \text{ см}^{-1}$ (560 – 595 нм). Это говорит о сходстве электронного строения флуорофоров соединения **VI** и **VII**. Можно предположить, что в возбужденном состоянии происходит изменение угла между морфолиновым циклом и фенильным кольцом, в результате чего сопряжение между атомом азота и циннамоильным фрагментом восстанавливается. В пользу такого вывода свидетельствует большее значение Стоксового сдвига флуоресценции соединения **VII** по сравнению с **VI** ($4900 - 5920$ и $3020 - 3940 \text{ см}^{-1}$, соответственно) [91].

Сравнение спектральных свойств соединений **VI** и **XI**, и **VI** и **VII** позволяет сделать вывод, что природа заместителя в положении 4 оказывает значительно большее влияние на спектральные свойства, чем длина полиметиновой цепи.

Расчет изменения дипольного момента при возбуждении ($\Delta\mu$) по уравнению Липперта показал, что для большинства молекул эта величина составляет 2,3-5,6 Дебая, что сравнимо с величинами дипольных моментов, рассчитанных для основного состояния (μ_0) (таблица 3.10). Как показано в таблице, дипольный момент при возбуждении возрастает в 2-4 раза. Для расчет $\Delta\mu$ по уравнению Липперта необходимо было использовать радиус Онзагера. В качестве данного параметра был использован среднегеометрический радиус молекулы, рассчитанный полуэмпирическим квантово-химическим методом RM1 после предварительной оптимизации геометрии молекул [92].

Приведенные в таблице данные показывают, что флуоресцентные свойства молекул ЦП проявляют высокую чувствительность к полярности окружения, кроме того, у всех пяти флуоресцентных соединений рост полярности растворителя приводит к значительному падению интенсивности свечения. Системы с такими лабильными

флуоресцентными характеристиками могут быть использованы в качестве индикаторов полярности для органических сред или биологических объектов.

Так, смещение полос флуоресценции, а вместе с ним и Стоксовых сдвигов при изменении полярности среды соответствуют $525 - 1800 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 3.10

Изменение дипольного момента циннамоилпиронов в растворителях*

Соединение	Онзагеровский радиус, Å	$\Delta v_{\text{St,min}} - \Delta v_{\text{St,max}}$ ($\Delta \Delta v_{\text{St}}$), см^{-1}	$\Delta \mu$, Д	μ_0 , Д	μ_1/μ_0
I	2.08	—	—	2.62	—
II	397	4970 – 6530 (1560)	5.58	2.23	3.50
III	3.46	5745 – 6220 (525)	2.33	2.10	2.11
IV	3.52	5745 – 6220 (525)	3.64	1.15	4.17
V	3.69	4410 – 6340 (1830)	3.49	1.98	2.76
VI	3.61	4900 – 6160 (1260)	4.19	2.03	3.06

* $\Delta \Delta v_{\text{St}}$ – изменение Стоксового сдвига при переходе от полярной среды к не полярной.

3.2.2 Построение шкалы полярности для полимерных сред

Сравнение спектрального поведения циннамоилпиронов в твердых и жидких растворах может дать дополнительную информацию о электрических свойствах этих молекул. Используя величины констант Липперта и изменения Стоксовых сдвигов флуоресценции исследуемых веществ в полимерах и жидких растворах, можно оценить влияние сольватной релаксации на изменение дипольного момента молекул при возбуждении.

Поскольку константы Липперта для полимеров неизвестны, для их определения использовалась методика описанная в разделе 1.4. Полученные значения в шкале Райхарта – $E_T(30)$ для полимеров приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11

Оценка параметров полярности для бетаина в полимерах

Полимер	$\lambda_{\text{abs}}(\text{бетаин}), \text{нм}$	$E_{\text{T}}(30)$	L
Полиэтиленвинилацетат	850	33,8	0,019
Полистирол	845	34,0	0,025
Полиметилметакрилат	657	43,7	0,304
Сополимер винилхлорида с венилиденхлоридом	744	39,3	0,176
Перхлорвиниловая смола	636	44,83	0,337
Бутилметакрилат	599	46,71	0,391
Поливинилиденфторид	595	46,91	0,397
Поливинилбутираль	583	47,53	0,415

Как следует из таблицы полистирол и полиэтиленвинилацетат имеют низкое значение $E_{\text{T}}(30)$, что характерно для низкополярных сред, а полиметилметакрилат – более высокое, типичное для сред средней полярности.

Следующим этапом, было сопоставление эмпирической шкалы Райхарта с физической шкалой Липперта, учитывающей как полярность, так и поляризуемость окружения.

Поскольку шкала Райхарта описывает не только полярность, но и электрофильность среды, для сопоставления шкал были взяты растворители, не имеющие активных электрофильных групп.

Экспериментальная зависимость $E_{\text{T}}(30)$ от L приведена на рис. 3.5.

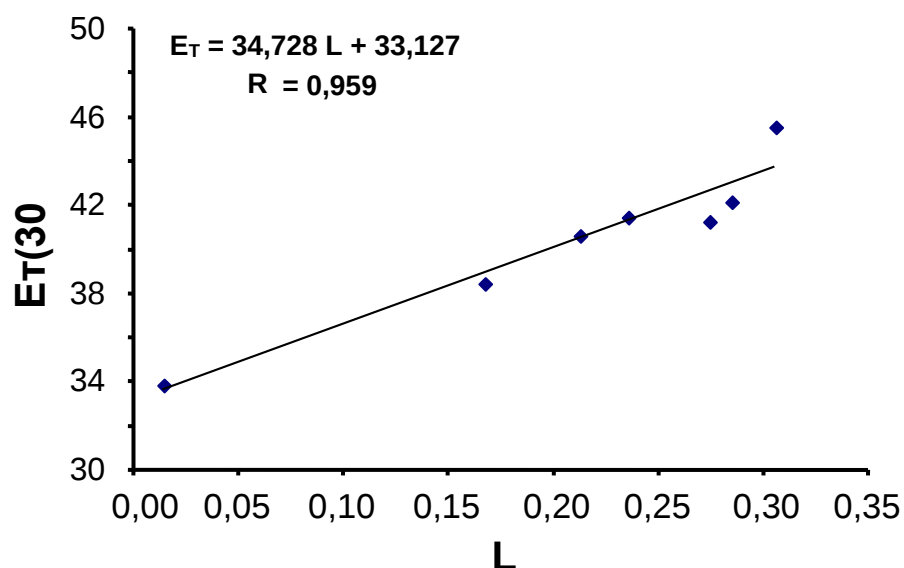


Рисунок 3.5. Корреляция между шкалами полярности Липперта и Райхарта.

Как следует из рисунка точки $E_T(30) = f(L)$, нанесенные на график, демонстрируют линейную зависимость с высоким коэффициентом корреляции.

Используя приведенное на рисунке уравнение – $E_T(30) = 34.728 L + 33.127$ были рассчитаны величины констант Липперта для полимеров. Полученные значения L приведены в таблице 3.11. Сравнение этих значений с таковыми для растворителей показало, что сополимер полиэтиленвинилацетат имеет полярность близкую к таковой для диоксана, полистирол по полярности близок к *o*-ксилолу, а полиметилметакрилат – к ацетону и метанолу.

Как показывает анализ величин L , полимеры образуют три группы, значительно отличающиеся по полярности. Потому из-за «кучного» расположения точек зависимость спектральных параметров от констант Липперта не может быть получена с достоверной точностью и представленные далее данные имеют оценочный характер.

3.2.3 Сольватохромные и сольватофлуорохромные свойства циннамоилпиронов в полимерных матрицах

Как было отмечено выше для исследования сольватохромных и сольватофлуорохромных свойств производных ЦП в полимерных матрицах использовался ряд полимеров, отличающихся по полярности: полиметилметакрилат, полиэтиленвинилацетат, полистирол, сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом, перхлорвиниловая смола, полибутилметакрилат, поливинилиденфторид, поливинилбутираль. Спектральные свойства некоторых флуоресцентных ЦП приведены ниже в таблицах 3.12–3.14.

Как следует из приведенных данных, удлинение полиметиновой цепи приводит к смещению длинноволновой полосы в спектрах поглощения в красную область на 900 см^{-1} (30 нм), а частичное выведение атома азота из сопряжения (соединение **VII**) практически не меняет максимум полосы поглощения.

Таблица 3.12

Сольватохромные характеристики соединения VI *

Полимер	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , нм	ν_{fl} , нм	λ_{fl} , нм	$\Delta\nu_{\text{St}}$, см ⁻¹
Полиметилметакрилат	469	21320	615	16260	5060
Полиэтиленвинилацетат	469	21320	610	16390	4930
Сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом	457	21880	566	17670	4210
Полистирол	469	21320	610	16390	4930
Перхлорвиниловая смола	465	21505	560	17855	3650
Полибутилметакрилат	457	21880	548	18250	3630
Поливинилиденфторид	476	21010	564	17730	3280
Поливинилбутираль	467	21410	557	17950	3460

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.13

Сольватохромные характеристики соединения VII*

Полимер	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , нм	ν_{fl} , нм	λ_{fl} , нм	$\Delta\nu_{\text{St}}$, см ⁻¹
Полиметилметакрилат	440	22730	545	18350	4380
Полиэтиленвинилацетат	434	23040	550	18180	4860
Сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом	472	21185	564	17730	3455
Полистирол	437	22880	540	18520	4360
Перхлорвиниловая смола	468	21370	556	17985	3385
Полибутилметакрилат	460	21740	543	18415	3325
Поливинилиденфторид	461	21690	548	18250	3440
Поливинилбутираль	466	21460	554	18050	3410

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.14

Сольватохромные характеристики соединения **XI** *

Полимер	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , нм	ν_{fl} , нм	λ_{fl} , нм	$\Delta\nu_{\text{St}}$, см ⁻¹
Полиметилметакрилат	490	20410	620	16130	4280
Полиэтиленвинилацетат	490	20410	615	16260	4150
Сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом	510	19610	643	15550	4060
Полистирол	490	20410	600	16670	3740
Перхлорвиниловая смола	503	19880	647	15455	4425
Полибутилметакрилат	453	22075	575	17390	4685
Поливинилиденфторид	488	20490	639	15650	4840
Поливинилбутираль	488	20490	626	15970	4520

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

С другой стороны, полоса испускания производного, содержащего морфолиновый фрагмент, смещена относительно соответствующей полосы соединения с диметиламиногруппой в паразположении бензольного фрагмента на 1400 см⁻¹ (60 нм). Это факт свидетельствует о том, что в отличие от жидких растворов, при возбуждении восстановление сопряжения между атомом азота и циннамоильным фрагментом наблюдается в меньшей степени. Таким образом, можно заключить, что более конденсированная полимерная матрица отчасти препятствует протеканию структурной релаксации соединения **VII**.

Величины изменений Стоксовых сдвигов **VI**, **VII**, **XI** при переходе от неполярных жидких и твердых сред к средам большей полярности приведены в таблице 3.15. В качестве неполярных сред выбраны толуол и полистирол, в качестве более полярных – полиметилметакрилат и бутилацетат, имеющие похожие эфирные группы.

Таблица 3.15

Изменения Стоксовых сдвигов ЦП при переходе от полярной среды к не полярной *

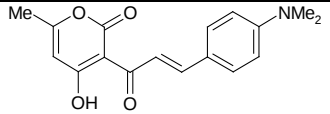
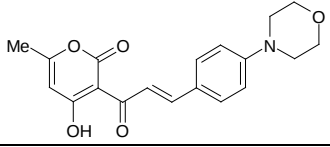
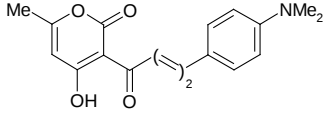
	$\Delta\nu_{St}, \text{см}^{-1}$		$\Delta\Delta\nu_{St}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{St}, \text{см}^{-1}$		$\Delta\Delta\nu_{St}, \text{см}^{-1}$
	толуол	бутилацетат		полистирол	перхлорвиниловая смола	
VI	3020	5560	2540	4930	3640	-1290
VII	4900	5560	660	4365	3380	-985
XI	4410	5400	990	3740	4440	700

* $\Delta\nu_{St}$ - Стоксов сдвиг, $\Delta\Delta\nu_{St}$ – изменение Стоксового сдвига при переходе от полярной среды к не полярной.

На примере соединений **VI**, **VII**, **XI** (табл. 3.17) видно, что структурная релаксация в возбужденном состоянии приводит либо к понижению дипольного момента молекул циннамоилпиранов, либо не влияет существенно на электрические свойства молекул. Поэтому рост Стоксовых сдвигов флуоресценции данных соединений в полярных растворителях обусловлен дополнительной поляризацией молекулы в процессе сольватной релаксации.

Таблица 3.16

Тангенсы угла наклона корреляционных прямых $\Delta\nu_{St} = f(L)$

Вещество		$\text{tg}\alpha, \text{см}^{-1}$	
Структура	№	в жидких растворителях	в полимерных матрицах
	VI	3056 (0.86)*	-3800 (0.98)*
	VII	3756 (0.88)*	-2455 (0.82)*
	XI	5887 (0,93)*	2445 (0.84)*

* коэффициенты корреляции прямой.

Таблица 3.17

Изменение дипольного момента циннамоилпиронов в растворителях и полимерах

	<i>VI</i>	<i>XI</i>	<i>VII</i>
$\Delta\mu_{\text{растворитель}}$	3.64	5.42	4.19
$\Delta\mu_{\text{полимер}}$	4.10	3.49	-3.39
$\Delta\Delta\mu$	7.74	1.93	7.58

На рисунках 3.6 – 3.8 показаны зависимости Стоксовых сдвигов флуоресценции ЦП *VI*, *VII* и *XI* в жидких средах и полиметиновых матрицах. Тангенсы углов наклона ($\text{tg}\alpha$) собраны в таблице 3.16, а величины дипольных моментов, рассчитанные из $\text{tg}\alpha$ - в таблице 3.17.

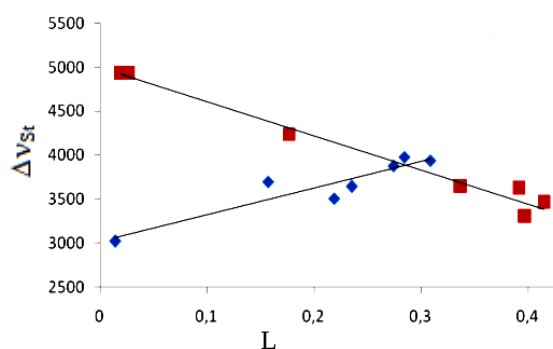


Рисунок 3.6 Зависимость Стоксового сдвига соединения *VI* от константы Липперта в растворах и полимерных матрицах

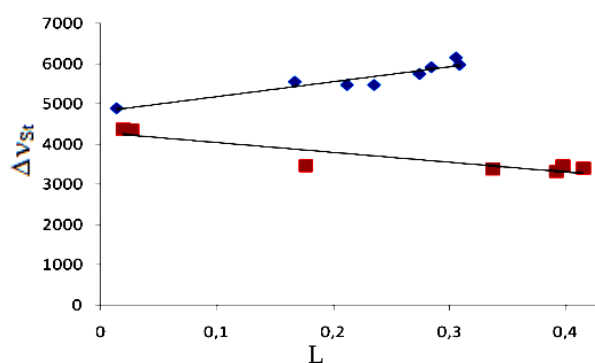


Рисунок 3.7 Зависимость Стоксового сдвига вещества *VII* от константы липерта в растворах и полимерных матрицах

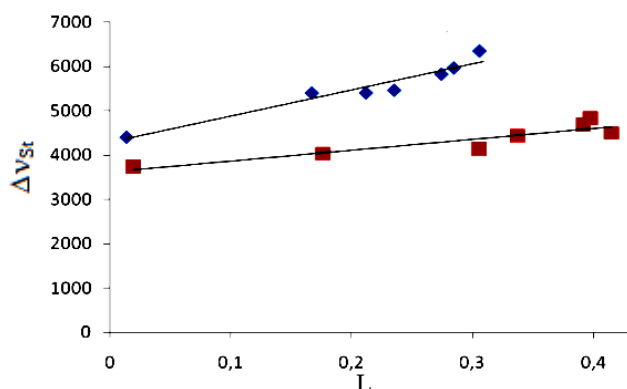


Рисунок 3.8 Зависимость Стоксового сдвига соединения **XI** от константы Липперта в растворах и полимерных матрицах

Для соединений **VI**, **VII** и **XI** четкая зависимость $\Delta\nu_{st}$ от L получена не была, однако все точки на графике образовали две области, соответствующие полярным и не полярным средам.

Более слабая зависимость флуоресцентных свойств циннамоилпиранов от полярности среды в полимерных матрицах позволяет использовать циннамоилпиранов в качестве классификационных красителей, т.е. красителей предназначенных для маркирования полимеров и пластмасс.

3.3. Фотохимические и фотофизические процессы в молекулах циннамоилпиранов

Проведенный в предыдущих разделах анализ спектральных свойств ЦП показал, что данные соединения могут быть разделены на две группы. ЦП, имеющие нейтральные либо слабые электронодонорные заместители в боковом фенильном цикле, не флуоресцируют в жидких растворителях и в полимерных матрицах независимо от полярности среды. Соединения с сильными электронодонорными заместителями интенсивно флуоресцируют в неполярных растворителях [29], однако при увеличении полярности среды квантовый выход данных соединений резко падает. В полимерных матрицах флуоресценция ЦП остается интенсивной независимо от полярности среды, что важно при использовании данных соединений для маркирования полимеров.

Для того чтобы понять причины тушения флуоресценции ЦП и объяснить

зависимость спектральных свойств последних от параметров среды, была предпринята попытка смоделировать фотофизические процессы, происходящие в молекулах ЦП в возбужденном состоянии.

3.3.1 Фотохимические процессы в молекулах ЦП

Различие спектральных свойств циннамоилпиронов может объясняться несколькими причинами, обусловленными протеканием фотофизических и фотохимических процессов в возбужденном состоянии. Наиболее вероятными являются следующие фотохимические процессы:

- перенос протона от гидроксильной группы в α -пироновом фрагменте на экзоциклическую карбонильную группу. Гидроксигруппа образует прочную внутримолекулярную водородную связь, образующую шестичленный цикл. Перенос протона в таких условиях наблюдается у значительного количества соединений.
- перенос протона от гидроксильной группы в α -пироновом фрагменте на эндоциклическую карбонильную группу и образование таутомерного γ -пирона. Данный вид таутомерии протекает при участии молекул растворителя и характерен для 4-гидроксикумаринов и 2-гидроксиизофлавонов.
- транс/цис фотоизомеризация, характерная для полиметиновых цепей в халконах, цианиновых красителях и других соединениях.

Оценка вероятности переноса протона может быть проведена как экспериментальными, так и теоретическими методами. В последнем случае, информация может быть получена путем сравнения зарядов на атомах кислорода ЦП в основном и возбужденном состояниях. Фотоперенос протона возможен, если при возбуждении происходит значительное понижение отрицательного заряда на атоме кислорода гидроксильной группы (донора протона), что говорит об увеличении ее кислотности, и одновременное увеличение отрицательных зарядов на атомах кислорода карбонильных групп (акцепторов протона), что соответствует росту их основности. Первой стадией переноса протона является

диссоциация гидроксильной группы, поэтому увеличение ее кислотности является необходимым условием для фотопереноса протона.

В таблице 3.18 приведены величины зарядов на атомах кислорода в основном и возбужденном состояниях, рассчитанные полуэмпирическим методом RM1. Учет влияния водной среды на распределение электронной плотности в молекулах ЦП был проведен при помощи метода COSMO. При переходе в возбужденное состояние наблюдается увеличение отрицательного заряда на атомах кислорода и гидроксигруппы, и карбонильных фрагментов. Это говорит о том, что возбуждение приводит к росту основности карбонильных фрагментов, и, одновременно, существенному падению кислотности гидроксильной группы, что делает невозможным перенос протона.

Экспериментальную оценку возможности переноса протона осуществляли путем сравнения констант диссоциации и протонирования ЦП в основном и возбужденном состояниях. Определение pK_a в основном состоянии проводили путем титрования в широком интервале pH/H_0 . Оценка pK_a в возбужденном состоянии была сделана на основании метода Ферстера. Схема равновесий представлена на рис. 3.9.

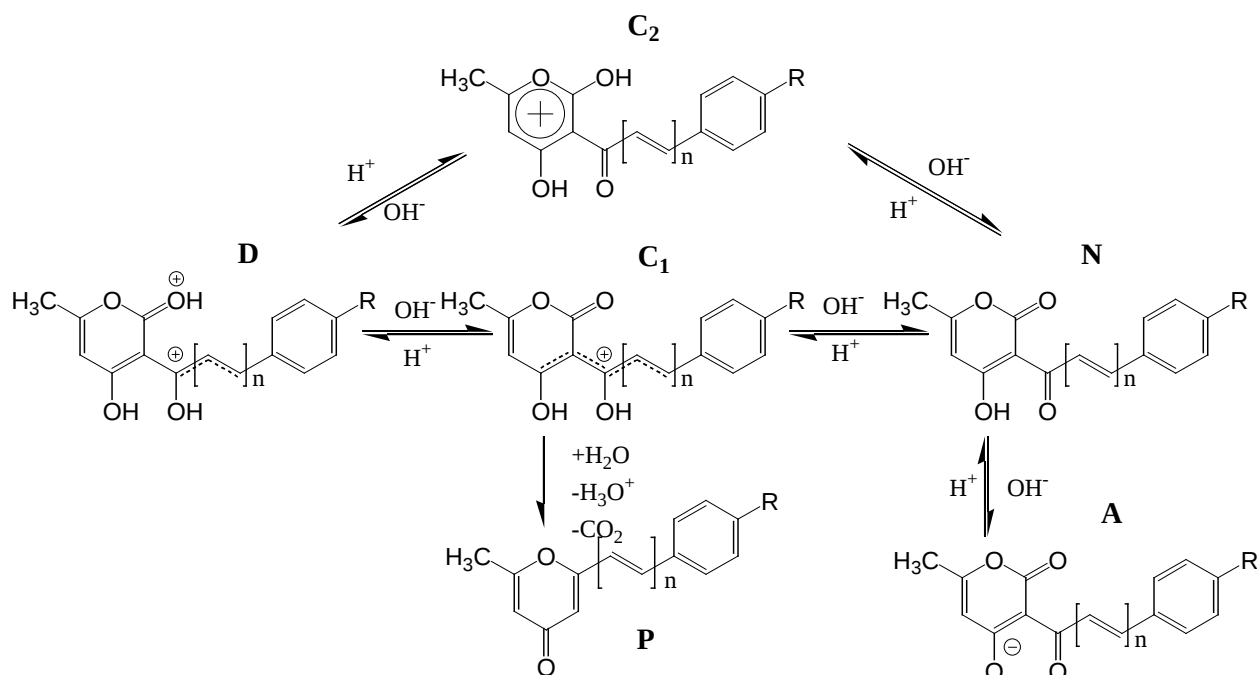


Рис 3.9. Схема протолитических равновесий ЦП *I* – *V*, *VIII* – *X* в интервале от $pH = 12$ до $H_0 = -7.0$

Таблица 3.18

Маллиkenовские заряды на атомах кислорода гидроксильной и карбонильных групп

	Гидроксильная группа		Эндоциклический карбонильный фрагмент		Экзоциклический карбонильный фрагмент	
	S ₀	S ₁	S ₀	S ₁	S ₀	S ₁
I	–0.296	–0.336	–0.414	–0.455	–0.455	–0.485
II	–0.297	–0.336	–0.420	–0.494	–0.455	–0.513
III	–0.298	–0.331	–0.414	–0.494	–0.455	–0.512
IV	–0.297	–0.337	–0.413	–0.493	–0.454	–0.502
V	–0.297	–0.331	–0.414	–0.498	–0.455	–0.504
VI	–0.298	–0.334	–0.415	–0.424	–0.458	–0.548
VII	–0.299	–0.338	–0.414	–0.422	–0.458	–0.550
VIII	–0.298	–0.330	–0.413	–0.427	–0.456	–0.540
IX	–0.299	–0.368	–0.420	–0.446	–0.458	–0.494
X	–0.297	–0.356	–0.415	–0.420	–0.455	–0.492
XI	–0.299	–0.351	–0.422	–0.423	–0.459	–0.517
XII	–0.261	–0.385	–0.422	–0.445	–0.453	–0.573

Титрование циннамоилпиранов в основных средах позволило наблюдать образование аниона в результате диссоциации гидроксильной группы. Титрование в кислой области pH/N_0 показало, что большинство ЦП образуют только одну монокатионную форму, следовательно, протонированию подвергается только одна из карбонильных групп. Производные ЦП с азотсодержащими заместителями (**VI–VIII, XII**) имеют дополнительный нуклеофильный центр – атом азота, поэтому их протонирование происходит в два этапа, первый из которых – образование аммониевого иона (рис. 3.10). Полученные величины констант приведены в таблице 3.19.

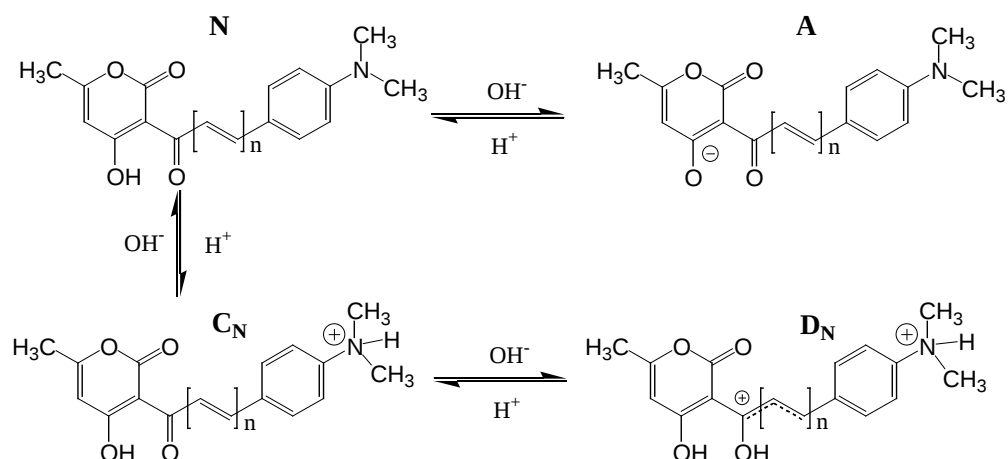


Рис 3.10. Схема протолитических равновесий ЦП **VI**, **VII**, **XI** в интервале от $\text{pH} = 12$ до $\text{H}_0 = -7.0$

Данные, приведенные в таблице, указывают на рост основности карбонильных фрагментов и снижение кислотности гидроксильной группы в возбужденном состоянии, что полностью соответствует результатам, полученным квантово-химическими методами. Зоны pH/H_0 , при которых существуют катионные, нейтральные и анионные формы ЦП, представлены на рисунке 3.11.

Таблица 3.19

Константы диссоциации циннамоилпиранов в основном и возбужденном состояниях *

	$\text{pK}_{\text{a},1}$	$\text{pK}_{\text{a},1}^*$	$\text{pK}_{\text{a},2}$	$\text{pK}_{\text{a},2}^*$	$\text{pK}_{\text{a},3}$	$\text{pK}_{\text{a},3}^*$
I	7.59 ± 0.12	7.8			-4.72 ± 0.21	1.2
II	7.79 ± 0.05	8.5			-4.60 ± 0.16	4.4
III	7.84 ± 0.06	8.0			-4.36 ± 0.11	3.4
IV	7.80 ± 0.09	7.6			-4.64 ± 0.09	3.3
V	7.52 ± 0.12	8.2			-4.45 ± 0.07	3.5
VI	8.11 ± 0.02	13.7	2.06 ± 0.02	-3.4	-6.03 ± 0.28	1.4
VII	8.16 ± 0.04	13.8	2.09 ± 0.09	-3.6	-6.24 ± 0.07	2.5
VIII	8.40 ± 0.04	~ 14.0	2.08 ± 0.05	-4.9	-6.43 ± 0.09	-0.1
IX	7.74 ± 0.04	6.80			-4.18 ± 0.06	2.4
X	7.69 ± 0.05	8.7			-4.26 ± 0.09	2.5
XI	7.80 ± 0.06	8.7			-4.01 ± 0.09	5.2
XII	8.34 ± 0.08	11.3	2.18 ± 0.07	-2.7	-6.88 ± 0.13	2.1

* $\text{K}_{\text{a},1}$ описывает равновесие $\text{N} \rightleftharpoons \text{A}$ в основном состоянии, $\text{K}_{\text{a},1}^*$ описывает равновесие $\text{N} \rightleftharpoons \text{A}$ в возбужденном состоянии, $\text{K}_{\text{a},2}$ описывает равновесие $\text{C}_{\text{N}} \rightleftharpoons \text{N}$ в основном состоянии, $\text{K}_{\text{a},2}^*$

описывает равновесие $C_N \rightleftharpoons N$ в возбужденном состоянии, $K_{a,3}$ описывает равновесие $C \rightleftharpoons N$ или $D \rightleftharpoons C_N$ в основном состоянии, $K^*_{a,3}$ описывает равновесие $C \rightleftharpoons N$ или $D \rightleftharpoons C_N$ в возбужденном состоянии.

Образование таутомерных форм происходит лишь в тех интервалах pH, где возможно одновременное существование аниона и катиона. Как показано на рисунке, ни для одного ЦП области существования катионной и анионной форм не перекрываются ни в основном, ни в возбужденном состояниях. Следовательно, образование фототаутомеров не представляется возможным.

Изучение транс/цис фотоизомеризации на примере халконов [93] показало, что экспозиция их светом с длиной волны, соответствующей максимуму длинноволновой полосы поглощения, приводило к образованию цис-изомера. Поскольку полиметиновая цепь в цис-изомере является неплоской, уменьшение сопряжения в цепи при транс/цис-изомеризации сопровождалось гипсохромным сдвигом поглощения и флуоресценции. Кроме того, полиметиновые цепи обладают способностью к фотодимеризации и образованию циклобутановых производных [94]. Фотодимеризация приводит к исчезновению длинноволновых полос поглощения и полосы испускания в связи с нарушением сопряжения в полиметиновой цепи.

Для изучения фотоизомеризации использовали растворы ЦП в гексановых (неполярных) и метанольных (полярных) растворителях, а также в полистирольных (неполярных) и полиметилметакрилатных (полярных) полимерных матрицах. Так как транс/цис-изомеризация не приводит к существенному изменению объема молекулы, данный процесс может наблюдаться как в растворителях, так и в полимерных средах. Фотодимеризация невозможна без диффузии и приводит к удвоению объема молекул, поэтому этот процесс невозможен в полимерных матрицах, где перестройка молекул полимера для образования лакун большего размера не представляется возможной. Таким образом, изучение поведения ЦП при экспозиции в жидких и полимерных средах позволяет различить процессы, происходящие с молекулами в возбужденном состоянии.

Проведенные исследования показали, что ЦП, не имеющие флуоресценции, демонстрируют низкую фотоустойчивость. В процессе экспозиции в спектрах поглощения наблюдается гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения.

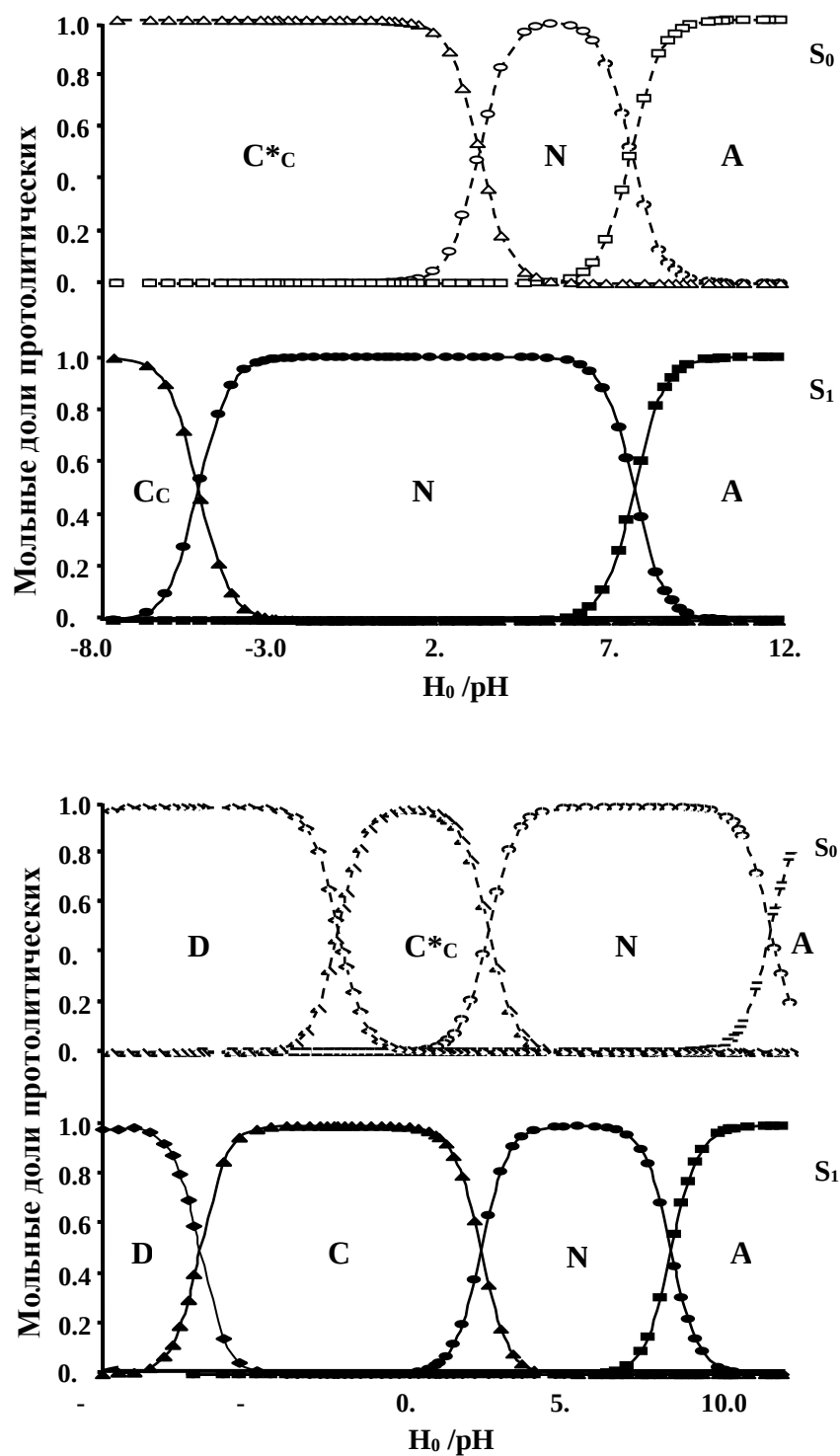


Рис 3.11. Мольные доли протолитических форм ЦП в основном (S_0) и возбужденном (S_1) состоянии при различном H_0 / pH

Сдвиг полос в коротковолновую область происходит как в жидких, так и полимерных образцах, что указывает на отсутствие процесса фотодимеризации. Образование цис-изомера происходит быстрее в полярных жидких и полимерных средах, чем в неполярных.

Флуоресцирующие циннамоилпироны имеют высокую фотоустойчивость: их поглощения и флуоресценция не изменяются в процессе экспозиции и не зависят от свойств окружения.

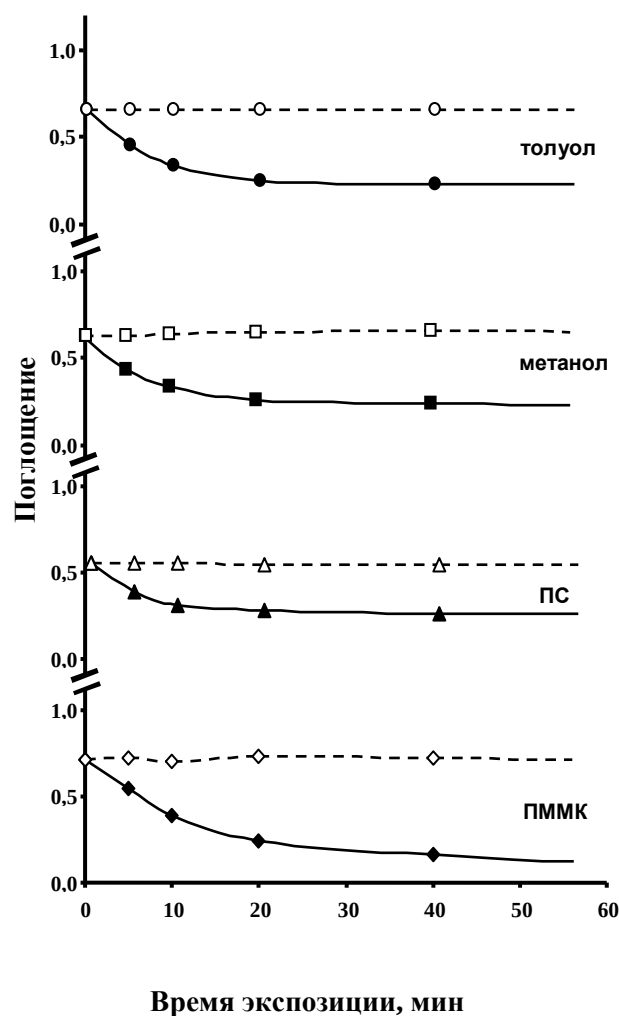


Рис 3.12. Зависимость оптической плотности в максимуме длинноволновой полосы поглощения для циннамоилпирона *I* и *VI* в жидких средах и полимерных пленках.

Поскольку известно, что транс/цис фотоизомеризация протекает через промежуточное триплетное состояние, протекание изомеризации у

нефлуоресцирующих циннамоилпиронов и отсутствие таковой у флуоресцирующих соединений указывает на наличие у ЦП *I–V*, *XI–IX* интенсивной интеркомбинационной конверсии. Очевидно, что транс/цис фотоизомеризация является медленным процессом, поэтому для ее осуществления необходимо наличие долгоживущего триплетного возбужденного состояния.

3.3.2 Фотофизические процессы в молекулах ЦП

Согласно общепринятым представлениям, отраженным в диаграмме Яблонского, возбужденная молекула благодаря быстротекущим процессам внутренней конверсии, структурной и сольватной релаксации переходит в относительно долгоживущее релаксированное возбужденное состояние, которое подвергается безызлучательной и излучательной внутренней конверсии в основное состояние, интеркомбинационной конверсии и химическим реакциям. Константы скорости соответствующих процессов обозначаются, соответственно k_f , k_d , k_{ISC} и k_{chem} .

Для анализа процессов, происходящих во флуоресцирующих молекулах *VI–VIII* и *XII*, были использованы величины коэффициентов экстинкции максимумов длинноволновых полос поглощения (ϵ_{max}), квантовых выходов (ϕ) и времен жизни (τ) флуоресценции в дихлорметане и ацетонитриле, а также полимерных матрицах (таблица 3.20).

Полученные кинетические характеристики показали, что циннамоилпироны характеризуются достаточно низкими величинами констант скорости безызлучательной дезактивации. Значения k_d в случае *VI* и *VIII* порядка $4 - 6 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ в неполярных растворителях и снижаются в 1,5 раза при увеличении полярности среды. Также более низкие значения k_d наблюдаются в более конденсированных средах. В винилоге ЦП – *XII* наблюдается обратная закономерность: наименьшие значения $k_d \sim 5.6 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ обнаружены в неполярных средах и увеличиваются с ростом полярности и конденсированности среды.

Таблица 3.20

Фотофизические характеристики флуоресцирующих циннамоилпиронов в растворах и полимерных матрицах *

ЦП	Среда	$\nu_{\text{abs}},$ см^{-1}	$\lg \epsilon_{\text{max}}$	$\Phi,$ %	$\tau,$ нс	$k_r,$ с^{-1}	$k_f,$ с^{-1}	$k_d,$ с^{-1}
VI	Дихлорметан	21010	4.54	54.6	0.77	2.06×10^8	7.09×10^8	5.90×10^8
	Ацетонитрил	21550	3.10	1.7	2.64	9.13×10^6	6.44×10^6	3.72×10^8
	Полистирол				2.08			2.75×10^8
	Пололиметилметакрилат				3.59			2.72×10^8
VIII	Дихлорметан	22880	3.90	42.9	1.42	4.98×10^7	3.02×10^8	4.02×10^8
	Ацетонитрил	23095	3.54	6.8	3.01	3.03×10^7	2.02×10^7	3.12×10^8
	Полистирол				1.94			2.13×10^8
	Пололиметилметакрилат				3.01			3.12×10^8
XII	Дихлорметан	20325	4.01	89.0	1.98	5.60×10^7	4.49×10^8	5.56×10^7
	Ацетонитрил	12790	3.70	4.60	3.70	1.27×10^7	1.24×10^7	1.46×10^8
	Полистирол				1.86			8.86×10^7
	Пололиметилметакрилат				2.80			3.45×10^8

* ν_{abs} – положение максимума полосы поглощения, ϵ_{max} – коэффициент экстинкции в максимуме полосы поглощения, Φ – квантовый выход флуоресценции, τ – время жизни флуоресценции, k_r – собственная константа излучательной дезактивации, k_f – константа излучательной дезактивации, k_d – константа безызлучательной дезактивации.

Низкие значения k_d также свидетельствуют об отсутствии значительного вклада интеркомбинационной конверсии, т.е. позволяют предположить, что $k_{\text{ISC}} < k_d$. Принимая во внимание невозможность переноса протона и отсутствие фотодимеризации у **VI–VIII** и **XII**, можно считать k_{chem} равным нулю и изобразить фотофизические процессы в виде упрощенной схемы (рис. 3.13) [29].

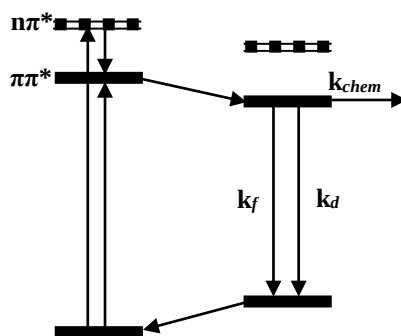


Рис. 3.13 Схема фотофизических процессов для соединений **VI–VIII** и **XII**.

Как следует из данных, представленных в таблице 3.20, падение интенсивности флуоресценции при переходе от неполярных сред к полярным объясняется в основном сольватохромными эффектами – понижением коэффициента экстинкции длинноволновой полосы поглощения с увеличением полярности окружения. Это подтверждают низкие значения внутренних констант флуоресценции k_r , рассчитанных из величин $\epsilon_{\max}$ и сопоставимые с величинами k_f .

Наличие у нефлуоресцирующих соединений *I–V*, *IX–XI* процесса фотоизомеризации, происходящей через триплетное состояние [95], свидетельствует об активации процессов интеркомбинационной конверсии.

Причина появления нового канала безызлучательной дезактивации вытекает из анализа спектральных данных. Исследования спектральных свойств циннамоилпиронов [29] показали, что способность к флуоресценции зависит от положения длинноволновой полосы поглощения. У соединений, имеющих максимум полосы поглощения в интервале 340-360 нм, флуоресценция отсутствует. Флуоресцирующие ЦП поглощают при $\lambda > 400$ нм. Соединение *IX* прекращает

Таблица 3.21

Теоретические оценки кинетических параметров спин-орбитального взаимодействия в циннамоилпиронах*

	$k_r, \text{с}^{-1}$	$k_{isc}, \text{с}^{-1}$	Взаимодействующие состояния	$\Phi_{\text{теор}}^{**}, \%$
<i>I</i>	3.57×10^5	1.21×10^{10}	$S_1 \rightarrow T_3, T_2, T_1$	0.0
<i>II</i>	1.25×10^5	3.78×10^{11}	$S_1 \rightarrow T_4, T_3$	0.0
<i>III</i>	6.29×10^4	2.33×10^{11}	$S_1 \rightarrow T_3$	0.0
<i>IV</i>	4.97×10^6	1.32×10^{11}	$S_1 \rightarrow T_4, T_3$	0.0
<i>V</i>	1.88×10^5	2.84×10^{11}	$S_1 \rightarrow T_3$	0.0
<i>VI</i>	6.15×10^8	4.86×10^9	$S_1 \rightarrow T_5, T_4, T_3$	11.2
<i>VII</i>	6.17×10^8	6.02×10^9	$S_1 \rightarrow T_5, T_4, T_3$	9.3
<i>VIII</i>	6.05×10^8	6.06×10^9	$S_1 \rightarrow T_5, T_4, T_3$	9.1
<i>IX</i>	1.54×10^6	7.03×10^{11}	$S_1 \rightarrow T_4, T_3$	0.0
<i>X</i>	2.02×10^6	2.91×10^{11}	$S_1 \rightarrow T_4, T_3$	0.0
<i>XI</i>	1.54×10^9	2.15×10^{11}	$S_1 \rightarrow T_4, T_3$	0.5
<i>XII</i>	8.98×10^8	7.34×10^8	$S_1 \rightarrow T_3$	55.0

* k_r – собственная константа излучательной дезактивации, k_{isc} – константа интеркомбинационной конверсии, $\Phi_{\text{теор}}$ – теоретический квантовый выход, ** $\Phi_{\text{теор}}$ рассчитана из допущения, что $k_r \approx k_{isc}$

флуоресцировать при гипсохромном сдвиге максимума поглощения от 385 нм до 370 нм с увеличением полярности растворителя. Такое спектральное поведение ЦП позволяет сделать заключение о наличии в спектрах запрещенного $n \rightarrow \pi^*$ электронного перехода при ~ 380 нм, ответственного за интеркомбинационную конверсию.

Результаты теоретической оценки кинетических параметров спинорбитального взаимодействия в ЦП при помощи метода CNDO/S/SOI приведены в таблице 3.21.

Сравнение данных таблицы 3.20 и 3.21 показывает, что метод CNDO/S/SOI почти на порядок завышает полученные значения. Тем не менее, сравнение теоретических значений k_r и k_{ISC} между собой позволяет сделать выводы о механизме гашения флуоресценции. В частности, у ЦП, не имеющих флуоресценции, величины k_r на 3-4 порядка меньше, чем у флуоресцирующих соединений. Такие низкие показатели k_r характерны для $\pi\pi^*$ переходов, что подтверждает экспериментальные наблюдения. Величины k_{ISC} у **II–V**, **IX–XI** почти на 2 порядка выше, чем у **VI–VIII** и **XII**, таким образом, скорость интеркомбинационной конверсии в нефлуоресцирующих соединениях примерно в 100 раз выше, чем у флуоресцирующих.

Рассчитанные значения квантовых выходов для **VI–VIII** и **XII** в неполярной среде ниже экспериментальных (таблицы 3.20 и 3.21), однако в случае соединений **I–V**, **IX–XI** величины $\phi_{теор}$ находятся в интервале $10^{-3} - 10^{-4}\%$, что говорит об отсутствии флуоресценции и соответствует экспериментальным данным.

После проведенного анализа для соединений **I–V**, **IX–XI** можно предложить схему дезактивации возбужденного состояния изображенного на рис. 3.14. Согласно схеме низшее синглетное возбужденное состояние S_1 дезактивируется путем интеркомбинационной конверсии в одно (или несколько) триплетных состояний $S_1 \rightarrow T_i$. После протекания внутренней конверсии молекула переходит в долгоживущее низшее триплетное состояние – T_1 , которое затем инактивируется

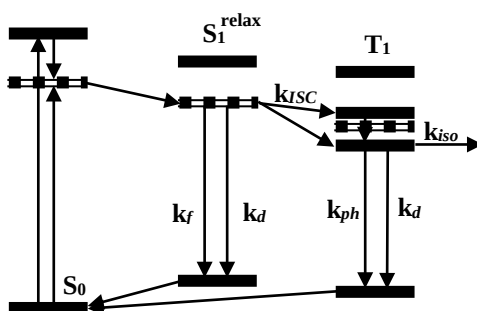


Рис. 3.14. Схема фотофизических процессов для соединений *I–V*, *IX–IX*.

как посредством безызлучательной дезактивации (k_d), так и путем транс/цис-фотоизомеризации (k_{iso}). При низких температурах, когда значения k_d понижаются, становится возможным излучательная дезактивация состояния T_1 , и можно ожидать появления флуоресценции (k_{ph}).

Для экспериментального подтверждения схемы, представленной на рис. 3.14 нами измерялась люминесценция некоторых ЦП в полистирольной и полиметилметакрилатной пленках при температуре 70К (Таблица 3.22).

Таблица 3.22

Параметры люминесценции циннамоилпиронов*

	Полимерная матрица	Т, К	$\lambda_{\max,ph}$, нм	$\Delta\nu_{St,ph}$, см ⁻¹	τ_{ph} , мкс
<i>I</i>	Полиметилметакрилат	298	—	—	—
		77	448	5610	2.52
	Полистирол	298	—	—	—
		77	457	6130	2.27
<i>VI</i>	Полиметилметакрилат	298	564	3820	—
		77	571	4040	—
	Полистирол	298	591	4090	—
		77	593	4150	—
<i>IX</i>	Полиметилметакрилат	298	—	—	—
		77	486	6450	2.90
	Полистирол	298	—	—	—
		77	491	5540	2.71
<i>XI</i>	Полиметилметакрилат	298	—	—	—
		77	527	5180	3.35
	Полистирол	298	—	—	—
		77	527	6930	3.20
<i>XII</i>	Полиметилметакрилат	298	602	4140	—
		77	601	4110	—
	Полистирол	298	589	3350	—
		77	597	3580	—

* $\lambda_{\max,ph}$ – максимум полосы флуоресценции, $\Delta\nu_{St,ph}$ – Стоксов сдвиг флуоресценции относительно длинноволновой полосы поглощения нормальной формы, τ_{ph} – время жизни флуоресценции.

Низкотемпературный эксперимент показал, что соединения **VI** и **XII** при охлаждении сохраняют прежнее положение полос флуоресценции (со Стоксовым сдвигом в интервале $3300\text{--}4150\text{см}^{-1}$), при этом новые полосы флуоресценции не появляются. В случае нефлуоресцирующих соединений при охлаждении появляется фосфоресценция со Стоксовыми сдвигами в пределах $5100\text{--}6930\text{ см}^{-1}$ и с временами жизни $2.3 - 3.3\text{ мкс}$. Результаты, приведенные в таблице 3.22, показывают, что с удлинением полиметиновой цепи на один винильный фрагмент время жизни фосфоресценции возрастает примерно на 0.5 мкс . Кроме того, время жизни фосфоресценции в неполярных средах ниже, чем в полярных.

Проделанные исследования позволяют получить единую фотофизическую и фотохимическую картину превращений ЦП молекул в возбужденном состоянии. Спектральные, а в первую очередь, флуоресцентные свойства ЦП зависят от взаимного расположения нижележащих $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ состояний. В случае, если введение заместителей приведет к ситуации, когда $E_{\pi\pi^*} < E_{\pi\pi^*}$, соответствующий ЦП, будет флуоресцировать и проявлять фотоустойчивость в возбужденном состоянии. В случае, если $E_{\pi\pi^*} > E_{\pi\pi^*}$, соединение не будет флуоресцировать и не будет фотостабильным при облучении. Данные результаты могут быть использованы для направленного синтеза фотоустойчивых люминесцентных красителей, используемых в производстве полимерных композиций.

Выводы к разделу 3

Исследования производных и винилогов циннамоил- α -пиронов позволили установить интервалы H_0/pH , в которых существуют их анионная, катионная, дикатионная (у аминопроизводных) и нейтральная протолитические формы. Квантово-химический анализ электронного строения этих протолитических форм показал, что в нейтральной и анионной формах наблюдается перенос заряда между фрагментами в возбужденном состоянии. Нейтральная форма, демонстрирующая более интенсивное взаимодействие между хромофорами, проявляет повышенную

спектральную чувствительность к параметрам окружения, по сравнению с анионной формой.

Исследование сольватохромии нейтральной формы ЦП показало, что в полимерных средах рост полярности окружения вызывает гипсохромное смещение длинноволновой полосы поглощения производных ЦП, в то время как в жидких средах спектральный эффект является противоположным. В случае винилогов ЦП, независимо от среды, наблюдается только положительный сольватохромный эффект.

Анализ природы переходов в спектрах поглощения, изучение люминесцентных свойств при комнатной температуре и 77К, исследование фотоустойчивости показали, что циннамоилпироны образуют две разные спектральные группы. В производных с акцепторными и слабыми донорными заместителями длинноволновый переход нейтральной и анионной форм имеет $n \rightarrow \pi^*$ природу. Такие соединения не флуоресцируют, имеют фосфоресценцию при низких температурах, а также характеризуются низкой фотоустойчивостью за счет транс/цис-изомеризации в триплетном возбужденном состоянии. У аминопроизводных циннамоилпиронов длинноволновые переходы имеют $\pi \rightarrow \pi^*$ природу. Данные соединения флуоресцируют в нейтральной и анионной формах, а также характеризуются высокой фотоустойчивостью в жидких средах и полимерах.

Изменение цвета флуоресценции при переходах между различными протолитическими формами позволяют использовать ЦП в качестве люминесцентных индикаторов в широком диапазоне pH/ N_0 . В разделе было показано, что зависимость параметров флуоресценции от полярности среды делает аминозамещенные ЦП и их винилоги перспективными флуоресцентными зондами для исследования биологических объектов.

РАЗДЕЛ 4

СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КУМАРОИЛ-БЕНЗОПИРИЛИЕВЫХ КАТИОНОВ

4.1 Структура кумароил-бензопирилиевых катионов в основном и возбужденном состояниях

Как уже было отмечено ранее, КБП могут быть отнесены к системам со «слабосвязанными хромофорами». Электронные переходы в таких соединениях могут иметь как локальный характер, так и быть связанными с межфрагментным переносом заряда при возбуждении. Интенсивность взаимодействия между хромофорами обуславливается, в первую очередь, межфрагментным торсионным углом. Согласно результатам расчета DFT и TD DFT конфигурационный состав длинноволнового перехода КБП катионов, определяющий их поглощение в видимой области и флуоресцентные свойства, включает с большим вкладом конфигурацию $\chi_{1 \rightarrow 1}$, соответствующую переходу между высшей заполненной (ВЗМО) и нижней свободной (НСМО) молекулярными орбиталями.

При отсутствии сопряжения в молекулах, когда БП и кумариновый фрагменты ортогональны друг другу, ВЗМО локализована на кумариновой части молекулы, а НСМО – на бензопирилиевом фрагменте (рис. 4.1).

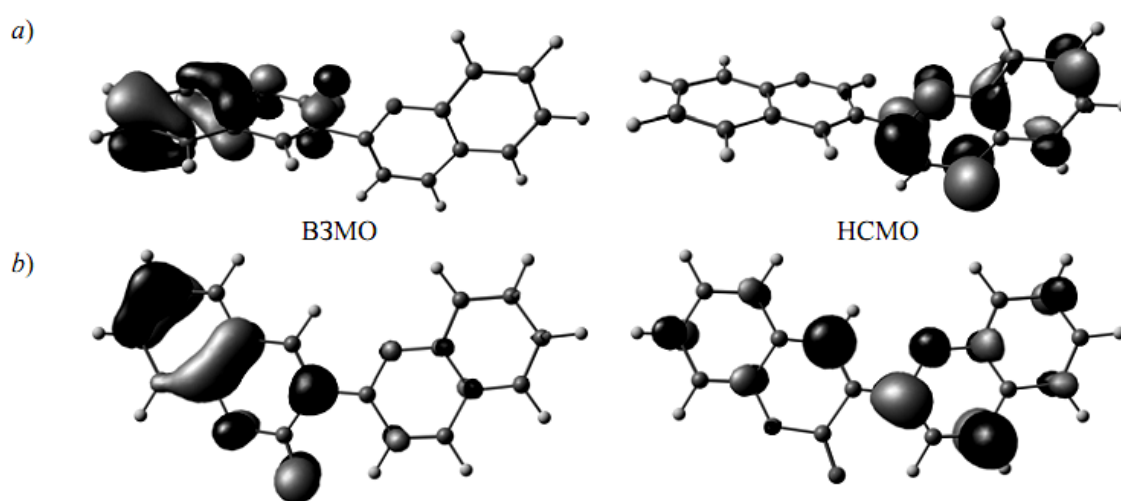


Рис. 4.1. Локализация ВЗМО и НСМО в КБП ионе XIV при (a) ортогональном и (b) плоском взаимном расположении фрагментов.

Длинноволновый электронный переход между такими орбиталями должен сопровождаться межфрагментным переносом заряда. Данный вывод подтверждается расчётами электронных спектров поглощения КБП катионов (табл. 3.23). Так, при ортогональном расположении хромофорных фрагментов (структура С на рис. 4.2) перенос заряда между этими фрагментами невозможен, и соответствующий длинноволновый электронный переход в КБП катионах запрещён – его сила осциллятора равна нулю.

При введении заместителей в оба хромофорных фрагмента природа ВЗМО и НСМО не изменяется. Поэтому в случае ортогональности кумаринового и бензопирилиевого фрагментов (табл. 3.23) наличие заместителей не приводит к появлению соответствующей полосы поглощения.

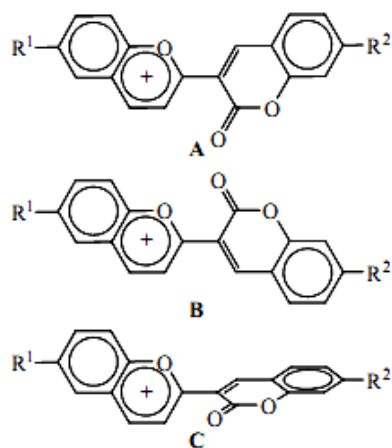


Рис. 4.2. Геометрия конформеров КБП катионов (А, торсионный угол α 0°; В, α 160–180°; С, α 90°)

При уплощении КБП катиона характер локализации ВЗМО меняется незначительно, в то время как НСМО частично делокализуется на кумариновый фрагмент (рис. 4.1). Степень делокализации орбиталей зависит от природы заместителей и растёт с увеличением электронодонорных свойств заместителей R_1 и R_2 . Уменьшение локальности орбиталей отражает более значительное перераспределение положительного заряда между фрагментами в основном

состоянии, что приводит к уменьшению дальнейшего межфрагментного перераспределения заряда при возбуждении [96].

Следует, однако, отметить, что квантово-химические расчеты, сделанные полуэмпирическим методом RM1, не уступающим по точности методу DFT [97], показывают, что электронное строение соединения **XVI** резко отличается от остальных соединений. ВЗМО и НСМО данного соединения, рассчитанные RM1, обе локализованы на БП фрагменте. При изменении степени сопряжения хромофорных фрагментов сила осциллятора перехода меняется незначительно, а при значении торсионного угла – 90° она

Таблица 4.1

**Спектральные характеристики конформеров катионов КБП,
полученные методом DFT ***

Соединение	Конформер	$q_{BP}(S_0)$, $\bar{e}$	Энергии орбиталей, эВ		Параметры $S_0 \rightarrow S_1$ перехода			$k_r \text{ c}^{-1} \times 10^7$
			$E_{ВЗМО}$	$E_{НСМО}$	E , эВ	ν , cm^{-1} (λ , нм)	f	
XIV	A	0.557	-9.96	-7.08	2.47	19920 (502)	0.013	0.345
	B	0.730	-9.90	-6.94	2.55	20620 (485)	0.014	0.398
	C	0.833	-9.59	-7.18	1.82	14680 (681)	0.000	–
XV	A	0.685	-8.26	-5.84	2.31	18655 (536)	0.074	1.72
	B	0.706	-8.22	-5.72	2.35	18905 (529)	0.075	1.79
	C	0.839	-7.86	-6.02	1.37	11075 (903)	0.001	–
XVI	A	0.794	-9.12	-6.42	2.47	19960 (501)	0.048	1.28
	B	0.820	-9.02	-6.29	2.46	19800 (505)	0.044	1.15
	C	0.881	-9.21	-6.31	2.33	18830 (531)	0.000	–
XVII	A	0.589	-8.81	-6.35	2.46	19880 (503)	0.072	1.90
	B	0.615	-8.78	-6.23	2.56	20620 (485)	0.080	2.27
	C	0.797	-8.16	-6.83	0.82	6605 (1514)	0.000	–
XVIII	A	0.695	-9.40	-6.64	2.62	21100 (474)	0.064	1.90
	B	0.718	-9.36	-6.50	2.70	21785 (459)	0.073	2.31
	C	0.838	-9.06	-6.78	1.71	13775 (726)	0.000	–
XIX	A	0.734	-9.74	-6.86	2.52	20325 (492)	0.020	0.552
	B	0.755	-9.67	-6.74	2.58	20790 (481)	0.025	0.722
	C	0.849	-9.45	-6.89	1.98	15975 (626)	0.000	–
XX	A	0.661	-9.59	-6.82	2.62	21050 (472)	0.053	1.57
	B	0.685	-9.56	-6.69	2.73	22025 (454)	0.060	1.94
	C	0.822	-9.14	-7.08	1.48	11920 (839)	0.000	–

* $q_{BP}(S_0)$ – заряд на бензопирилиевом фрагменте в основном релаксированном состоянии; E , ν , λ – соответственно энергия, волновое число и длина волны перехода $S_0 \rightarrow S_1$; f – сила осциллятора; k_r – собственная константа скорости излучательной дезактивации.

не равна нулю. Данные факты указывают на наличие у длинноволнового перехода **XVI** локальной природы. Как будет показано в разделе 4.3, данное соединение резко отличается по спектральным свойствам. Оно имеет наименьшие квантовые выходы флуоресценции, не превышающие значения 0,1%, и короткое время жизни в возбужденном состоянии. Поэтому сравнение экспериментальных и теоретических данных позволяет предположить, что метод RM1 в ряде случаев более адекватно описывает электронные переходы КБП, нежели метод DFT.

Для определения углов между фрагментами у конформеров с минимальной потенциальной энергией нами были рассчитаны барьеры вращения КБП катионов в основном и возбужденном состоянии; данные расчетов приведены в табл. 4.2. Кривая потенциальной энергии для соединения **XIV** приведены на рис. 4.3. На кривой,

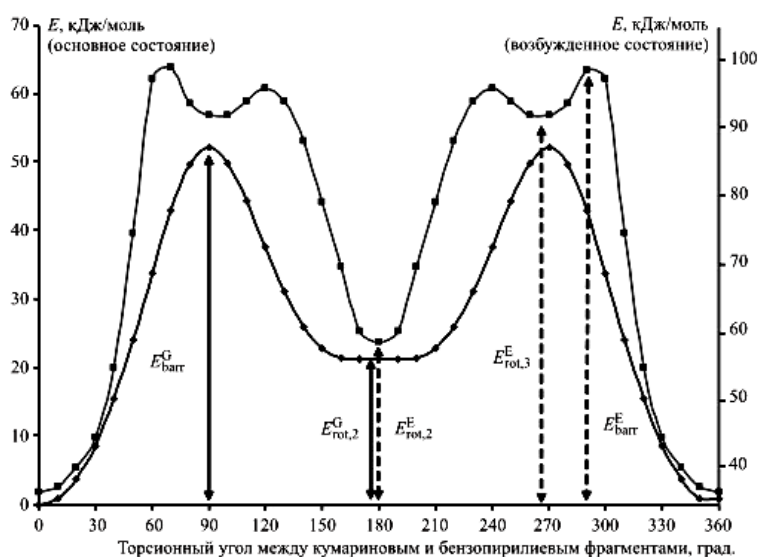


Рис. 4.3. Кривая зависимости изменения потенциальной энергии для КБП катиона **XIV** в основном —◆— и возбуждённом —■— состояниях от угла между кумариновым и бензопирилевым бициклами. E_{barr}^G и E_{barr}^E — барьеры вращения в основном и возбуждённом состояниях, $E_{\text{rot},2}^G$, $E_{\text{rot},2}^E$ и $E_{\text{rot},3}^E$ — энергия конформеров **B** и **C** относительно конформера **A** с наименьшей энергией в соответствующем состоянии.

полученной для основного состояния, имеются два минимума, соответствующие конформерам с торсионными углами 0° (**A**) и 160–180° (**B**) (рис. 4.2). Расчёты показали, что наличие двух плоских конформеров характерно для всех производных КБП. Лишь у

конформеров **В** соединений **XV** и **XVII** наблюдается небольшое отклонение от планарности – минимумы потенциальной энергии находятся при торсионных углах 160° .

Таблица 4.2

Энергетические характеристики и структура конформеров *

Соединение	Электронное состояние	$\alpha_{\text{rot,B}}$, град.	$\alpha_{\text{rot,C}}$, град.	$E_{\text{rot,B}}$, кДж/моль	$E_{\text{rot,C}}$, кДж/моль	α_{barr} , град.	E_{barr} , кДж/моль
XIV	S_0	180	–	20.50	–	90	49.92
	S_1	180	90	21.09	52.72	60; 120	57.91; 56.48
XV	S_0	180	–	18.20	–	90	51.80
	S_1	180	90	19.54	52.84	60; 120	64.89; 61.12
XVI	S_0	180	–	20.42	–	90	59.20
	S_1	180	90	22.47	58.12	60; 120	84.35; 78.29
XVII	S_0	160; 200	–	21.76	–	90	46.94
	S_1	180	90	23.05	49.37	60; 120	51.42; 49.75
XVIII	S_0	180	–	19.33	–	90	55.77
	S_1	180	90	20.46	56.90	60; 120	71.84; 67.84
XIX	S_0	180	–	21.17	–	90	73.51
	S_1	180	90	24.27	69.41	60; 120	99.75; 92.22
XX	S_0	160; 200	–	18.70	–	90	39.87
	S_1	180	90	19.41	42.43	60; 120	44.18; 42.03

* $\alpha_{\text{rot,A}} = 0$, $\alpha_{\text{rot,B}}$, $\alpha_{\text{rot,C}}$ – торсионные углы между фрагментами в конформерах **A**, **B** и **C** в основном и возбуждённом состояниях; α_{barr} – торсионные углы в максимумах потенциальной энергии; $E_{\text{rot,B}}$ – разность энергий конформеров **A** и **B**; $E_{\text{rot,C}}$ – разность энергий конформеров **A** и **C**; E_{barr} – энергия потенциального барьера (относительно энергии **A** в соответствующем состоянии).

Несмотря на плоское или почти плоское строение, в конформерах **B** наблюдается бóльшая локализация положительного заряда на БП бицикле по сравнению с конформером **A**. Различное межфрагментное перераспределение положительного заряда в конформерах, по-видимому, обусловлено разным расстоянием между электрофильными центрами БП [74] и кумариновой части катиона.

Как видно из таблицы 4.1, уменьшение заряда на БП фрагменте приводит к понижению энергии НСМО, при этом увеличение положительного заряда на кумариновом фрагменте существенного влияния на энергию ВЗМО не оказывает (рис. 4.4).

В результате, бóльшая делокализация положительного заряда с БП на кумариновый фрагмент приводит к уменьшению разности энергий орбиталей и, соответственно, к снижению энергии длинноволнового электронного перехода.

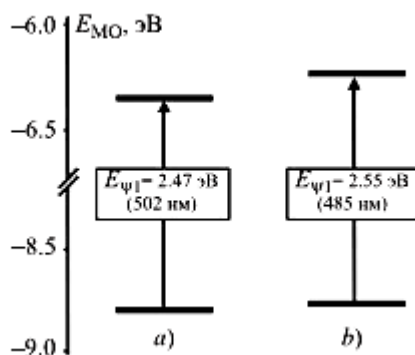


Рис. 4.4. Различия в энергиях орбиталей и длинноволнового электронного перехода (Ψ_1) у конформеров **A** и **B** (на примере КБП катиона XIV)

Поэтому конформер **B** поглощает свет в более коротковолновой области, чем конформер **A**.

Силы осциллятора переходов в обоих конформерах примерно одинаковы и не превышают значения 0.08. Используя уравнение Стриклера–Берга [98], были оценены граничные значения констант излучательной дезактивации КБП. Значения, приведённые в табл. 4.1, находятся в интервале $(0.345\text{--}2.31) \times 10^7 \text{ с}^{-1}$, что объясняет достаточно низкую излучательную способность большинства соединений данного ряда [99].

В релаксированном возбуждённом состоянии на кривой потенциальной энергии появляется новый минимум энергии, соответствующий третьему конформеру **C** с ортогональным расположением БП и кумаринового фрагментов (рис. 4.3). Барьеры вращения соответствуют конформациям КБП с межфрагментными торсионными углами 60 и 120°. Различия в энергии плоских конформеров ($E_{\text{rot},2}^E$) не на много превышают таковые в основном состоянии (21–24 кДж/моль), а энергия конформера **C** отличается от энергии конформера **A** на значения $E_{\text{rot},3}^E$ порядка 42–70 кДж/моль, сравнимые со значением барьеров

вращения в основном состоянии. Таким образом, данные, приведённые в табл. 4.2, свидетельствуют о том, что в возбуждённом состоянии наиболее вероятным также будет образование конформера А. В связи с этим, все последующие расчеты как в основном, так и в возбужденном состояниях приводили только для этого конформера.

Оценка зарядов на фрагментах КБП в релаксированных (S_0 , S_1) и нерелаксированных (S_0 , S_1) основных и возбужденных состояниях, а также величины переноса заряда при переходах между этими состояниями проводили с использованием методов DFT и TD DFT.

Таблица 4.3 содержит заряды Маликена, а также заряды, вычисленные из величин электростатического потенциала молекул (ESP) [100, 101].

Таблица 4.3

**Маликеновские заряды и заряды, рассчитанные из ESP на
бензопирилиевом фрагменте в вакууме**

		Заряд на бензопирилиевом фрагменте				ПЗ при возбуждении	ПЗ при структ. релаксации
		S_0	S_1^{FC}	S_1	S_0^{NR}		
Заряды Маликена	XIV	0.706	0.426	0.374	0.751	0.280	0.052
	XV	0.685	0.637	0.543	0.741	0.047	0.094
	XVI	0.793	0.797	0.891	0.734	-0.004	-0.094
	XVII	0.589	0.487	0.505	0.666	0.102	-0.018
	XVIII	0.690	0.575	0.498	0.743	0.115	0.086
	XIX	0.734	0.465	0.390	0.770	0.269	0.075
	XX	0.661	0.517	0.372	0.717	0.144	0.144
Заряды из ESP	XIV	0.854	0.555	0.463	0.865	0.299	0.092
	XV	0.793	0.725	0.608	0.846	0.068	0.116
	XVI	0.793	0.797	1.083	0.896	-0.004	-0.286
	XVII	0.734	0.603	0.603	0.789	0.131	0.000
	XVIII	0.822	0.674	0.573	0.862	0.149	0.101
	XIX	0.871	0.579	0.479	0.883	0.292	0.100
	XX	0.786	0.605	0.468	0.828	0.181	0.137

Анализ полученных данных показывает, что значения зарядов, независимо от метода их расчета, практически не отличаются и демонстрируют общую тенденцию зависимости МПЗ от влияния заместителей.

Как следует из таблицы 4.3, в состоянии S_0 положительный заряд локализован на БП фрагменте. Локализация заряда на данной части молекулы возрастает при введении в БП ядро электроннодонорных заместителей и уменьшается при введении доноров в кумариновый фрагмент. При возбуждении положительный заряд на БП фрагменте уменьшается, что говорит о дополнительном перетекании электронной плотности с одного фрагмента на другой. Перенос заряда наблюдается во всех системах кроме соединения **XVI**.

Анализ данных, приведенных в таблице 4.3, позволяет сделать следующий вывод: чем больше перераспределен положительный заряд между фрагментами в основном состоянии, тем меньше будет МПЗ при возбуждении и релаксации в возбужденном состоянии. Введение электронодонорного заместителя в кумариновый фрагмент приводит к перетеканию положительного заряда на кумарин в основном состоянии. Поэтому МПЗ при возбуждении у этих соединений невысок.

Введение донора электронов в БП фрагмент препятствует перетеканию положительного заряда на кумарин в основном состоянии, зато при возбуждении МПЗ в этом направлении максимален.

На этом фоне выделяется соединение **XVI**, у которого положительный заряд сконцентрирован на БП фрагменте, а МПЗ при возбуждении отсутствует. Любопытно, что в отличие от расчета зарядов методом DFT расчет спектров этим методом, указывает на зарядовопереносный характер длинноволнового электронного перехода в спектрах поглощения, что не согласуется с экспериментальными данными. Таким образом, расчет электронных спектров, выполненных методом DFT, не дает адекватного представления о природе электронных переходов в спектрах КБП катионов.

4.2 Строение КБП в кристаллическом состоянии

Перхлораты КБП – плохо кристаллизующиеся соли. Обычно выделяемые мелкодисперсные осадки непригодны для диффрактометрических исследований. Для получения кристаллов достаточной величины было синтезировано соединение **XXIV**, что позволило исследовать строение КБП катионов в кристаллической фазе. Спектральные свойства такого соединения изучены не были.

Катион **XXIV**, как было теоретически предсказано в предидущем разделе, имеет практически плоскую структуру. В кристаллической твердой фазе БП и кумариновый фрагменты повернуты относительно друг друга на угол $7,1(2)^\circ$. Некоторая непланарность КБП может быть обусловлена межфрагментным π -сопряжением, она может также быть следствием наличия двух внутримолекулярных $\text{C-H}\cdots\text{O}$ взаимодействий (рис. 4.5), чьи вклады в структурную стабилизацию соединения **XXIV**

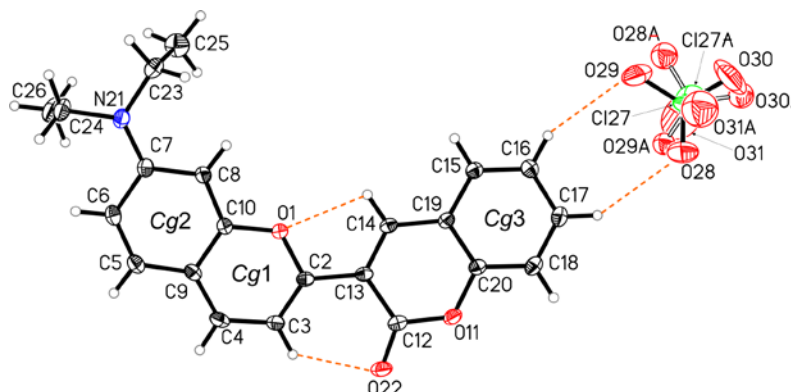


Рисунок 4.5 Молекулярная структура кристалла **XXIV** с указанием маркировки атомов, нумерацией ароматических колец центроидами (Cg1-Cg4) и обозначенными меж- ($\text{C-H}\cdots\text{O}$) и внутримолекулярными взаимодействиями (пунктирные линии).

будут рассмотрены позже. Диэтиламиногруппа (атомы C7/N21/C23/C24 рис. 4.5) в данном соединении также является практически плоской и находится в одной плоскости с БП фрагментом.

Перхлорат анионы соединения **XXIV** занимают две позиции в кристаллической твердой фазе, с вкладками 76,4% и 23,6% (группа атомов Cl27/O28-O31 и Cl27A/O28A-O31A, соответственно (рис. 4.5)). Эта особенность аниона перхлората не является уникальной, так как такие же неупорядоченные структуры были найдены и ранее в работах для других бензопирилиевых солей: [102, 103, 104].

Структурный анализ проводили с помощью программы PLATON, различные типы внутри- и межмолекулярных взаимодействий в кристаллической решетке соединения **XVI** описаны в таблицах 4.4 – 4.6 и показаны на рис. 4.6, рис. 4.7 и рис. 4.8. Катионы и анионы, связанные через три контакта, Cl–O···π собраны в ионные пары. Обратно ориентированные ионные пары расположены в гофрированных слоях в плоскости **ac**, в котором катионы находятся в контакте с помощью C–H···π и π···π взаимодействия. Все эти специфические взаимодействия, наряду с большой дальностью электростатических взаимодействий между ионами и общих неспецифических дисперсионных взаимодействий, которые преобладают в кристаллических ионных твердых телах, стабилизируют кристаллическую решетку соединения **XXIV**, чья тонкая архитектура представлена на рис. 4.9.

Таблица 4.4

Параметры (C–H···O(C,Cl), C–H···π) водородных связей XXIV, полученные диффрактометрическим методом*

D–H···Ab	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
C3–H3···O22	1.00 (5)	2.21 (5)	2.863 (6)	122 (3)
C4–H4···O22	0.99 (5)	2.51 (5)	3.454 (6)	159 (3)
C14–H14···O1	1.02 (3)	2.30 (3)	2.671 (5)	100 (2)
C14–H14···O29	1.03 (3)	2.43 (3)	3.409 (9)	160 (3)
C16–H16···O29	1.12(5)	2.56(5)	3.499(10)	153(3)
C17–H17···O28	0.99 (5)	2.48 (5)	3.362 (8)	149 (4)
C18–H18···O30	0.97 (5)	2.40 (5)	3.181 (10)	137 (4)
C23–H23A···Cg3	0.98 (5)	3.09 (5)	3.552 (5)	110 (3)
C23–H23B···O31	1.03 (6)	2.47 (6)	3.416 (15)	152 (4)
C24–H24A···O28	1.07 (5)	2.32 (5)	3.366 (8)	164 (4)

* Cg3 – центр тяжести кольца C5 – C10.

Таблица 4.5

**Параметры Cl–O···π контактов в соединении XXIV, полученные
диффрактометрическим методом ***

X–I···J ^b	I···J (Å)	X···J (Å) X	X–I···J (°)
Cl27–O28···Cg1	3.217(7) 4	4.224 (2)	127.8 (4)
Cl27–O30···Cg1	3.936 (10)	4.224 (2)	92.4 (4)
Cl27A–O31A···Cg1	2.93 (2) 4	4.26 (3)	161 (2)

* Cg1 – центр тяжести кольца O1/C2–C4/C9/C10.

Таблица 4.6

**Параметры π···π взаимодействий в соединении XXIV, полученные
диффрактометрическим методом ***

I	J	CgI···CgJ (Å)	Торсионный Угол	CgI _{Perp} (Å)	CgJ _{Offset} (Å)
2	3	3.570(2)	5.9(2)	3.485(2)	0.774(2)
3	2	3.570(2)	5.9(2)	3.540(2)	0.462(2)
2	4	3.596(3)	0.9(2)	3.389(2)	1.440(2)
4	2	3.596(3)	0.9(2)	3.375(2)	1.241(2)
4	4	3.665(2)	0(2)	3.370(2)	1.440(2)

*I и J – номера соседних взаимодействующих бензольных колец (см. рисунок 3.21). Cg2, Cg3 и Cg4 – центры тяжести O11/C12–C14/C19/C20; C5–C10 и колец C15–C20, соответственно. CgI ... CgJ – расстояние между центрами тяжести колец. Торсионный угол между плоскостями колец I и J. CgI_{Perp} – перпендикулярное расстояние между CgI и J. CgI_{Offset} – расстояние между CgI и перпендикулярной проекцией CgJ на кольцо I.

Анализ поверхностей Гиршфельда (рис. 4.10) и связанных с ним участков «отпечатков пальцев» полученных с помощью программы CrystalExplorer в соответствии с правилами, описанными в литературе [105, 106, 107], подтверждает возникновение взаимодействий, и описанных в таблицах 4.4 – 4.6. Все анионы в непосредственной близости от катиона сильно влияют на поверхности Гиршфельда (вклад 35,5%) через C–H···O (C, Cl) взаимодействия. Заметными также являются C–H···π и π···π взаимодействия с участием бензольного кольца БП и кумаринового бицикла, которые дают вклад 15,7% и 10,1% к общей площади поверхности Гиршфельда, соответственно. С другой стороны, вклад H···H контактов в общую площадь поверхности (33,5 %) также довольно высок.

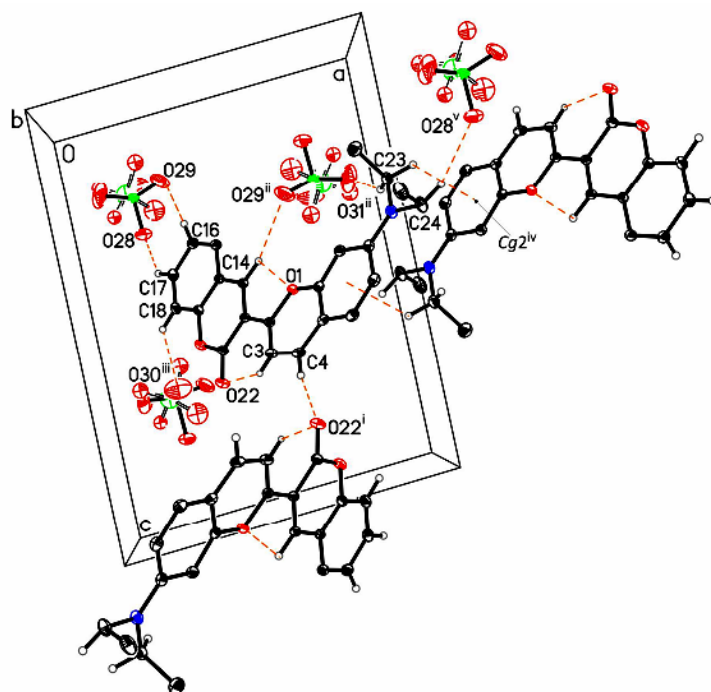


Рис. 4.8. Локализация противоионов и межмолекулярных взаимодействий C-H $\cdots$ O и C-H $\cdots$ π (пунктирные линии) в кристаллической структуре **XXIV**.

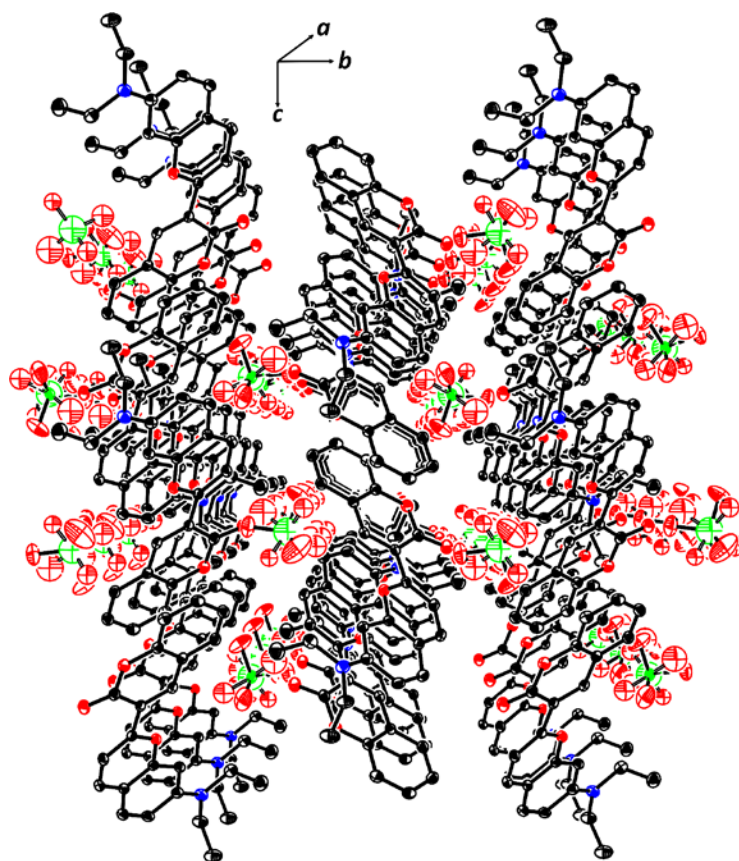


Рис. 4.9. Проекция кристаллической упаковки соединения **XXIV** вдоль оси *a*

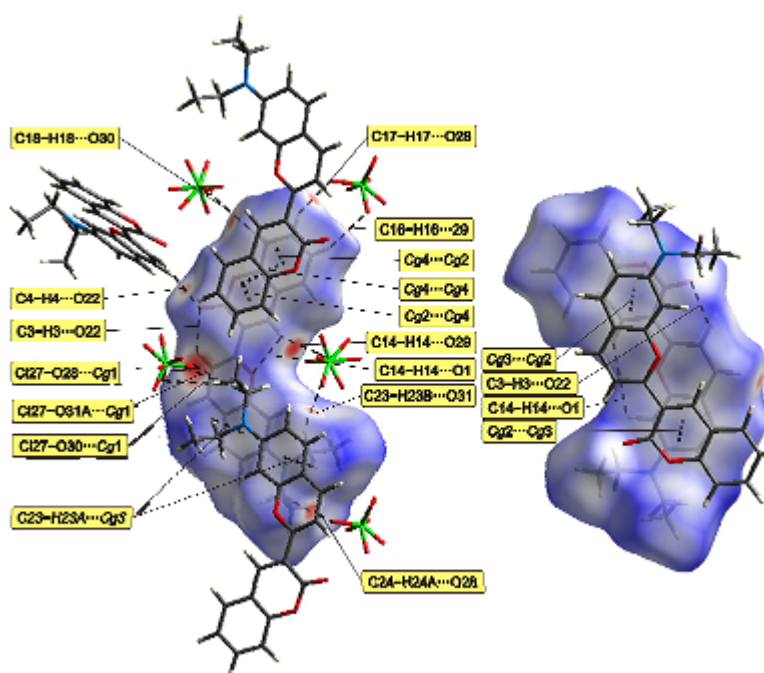


Рис. 4.10. Локализация поверхностей Гиршфельда в молекулах **XXIV**.

4.3 Влияние растворителя на МПЗ и спектральные свойства КБП катионов.

Теоретическая оценка спектрального поведения изучаемых соединений в растворителях была проведена для ди-замещенных производных КБП – **XIV**, **XV**, **XVIII**. Для изучения спектрального поведения КБП были проведены квантово-химические расчеты основного и Франк-Кондоновского возбужденного состояний методами DFT и TD DFT с использованием приложения RCM, позволяющего моделировать влияние растворителя. Были оценены величины МПЗ, изменения дипольных моментов при возбуждении, теоретические параметры электронных переходов в газовой фазе и в среде растворителей (ацетонитрил и дихлорметан). Результаты расчетов приведены в таблицах 4.7 и 4.9:

Таблица 4.7

Электронные и структурные параметры КБП

		Заряд на БП фрагменте, e		МПЗ после возбуждения, e	π - порядки межфрагментной К-БП связи		Дипольный момент, Д
		S_1	S^{FC}		S_1	S^{FC}	
XIV	Вакуум	0.706	0.426	0.280	0.321	0.314	1.05
	Дихлорметан	0.757	0.468	0.289	0.314	0.324	-1.67
	Ацетонитрил	0.765	0.480	0.285	0.303	0.327	-2.11
XV	Вакуум	0.685	0.637	0.047	0.330	0.316	-0.68
	Дихлорметан	0.727	0.629	0.098	0.324	0.329	-0.79
	Ацетонитрил	0.734	0.627	0.107	0.323	0.332	-0.83
XVIII	Вакуум	0.690	0.575	0.115	0.324	0.296	-1.38
	Дихлорметан	0.740	0.576	0.164	0.318	0.321	-2.14
	Ацетонитрил	0.748	0.576	0.172	0.317	0.324	-2.26

Квантово-химические расчеты указывают на то, что при переходе к конденсированной фазе торсионный угол между БП и кумариновым фрагментами меняется незначительно [108], таким образом КБП в растворах, как и в вакууме и

в кристаллической фазе, должны иметь планарное или почти планарное строение. Мезомерное взаимодействие между кумариновым и БП фрагментами в растворителях меньше, чем в вакууме. Следовательно, перераспределение положительного заряда между фрагментами в основном состоянии также ниже, и, как результат, МПЗ при возбуждении в конденсированных средах более значительный, чем в вакууме. Таким образом, влияние растворителей, особенно полярных, сопоставимо с введением электронодонорного заместителя в БП фрагмент.

Как следует из таблицы 4.9, усиление МПЗ при возбуждении приводит к росту силы осциллятора длинноволнового перехода, имеющего зарядово-переносный характер. Также из расчетов следует, что увеличение полярности растворителя может приводить к батохромному сдвигу полос. Исключением является незамещенный КБП катион *XIV*, где квантово-химические расчеты предсказывают гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы.

Однако, эти результаты противоречат экспериментальным данным, поскольку переход к полярным растворителям, как будет показано далее, приводит не к батохромному, а, наоборот, значительному гипсохромному сдвигу.

Такие расхождения теоретически предсказанных и экспериментальных эффектов могут говорить о наличии в растворах дополнительного фактора, влияющего на энергию электронных переходов, например, нуклеофильной сольватации.

Известно, что органические катионы способны образовывать нуклеофильные комплексы с молекулами основных растворителей. Исследование нуклеофильной сольватации фенилбензопирилиевых катионов продемонстрировало значительное влияние этого явления на конформацию ионов и их спектральные свойства [109].

В случае КБП катионов нуклеофильную сольватацию моделировали для незамещенного КБП катиона *XIV* вместе с 10 молекулами ацетонирила, повернутыми нуклеофильными центрами – атомами азота – в сторону катиона и находящимися на расстоянии ~ 3.5 Å от плоскости последнего. Комплекс, полученный после оптимизации взаимного расположения КБП катиона и молекул

ацетонитрила, изображен на рис. 4.11 а. Оказалось, что в процессе оптимизации бóльшая часть молекул растворителя удаляется от катиона, однако некоторые из молекул, наоборот, сближаются с атомами водорода БП бицикла на расстояния до 2.4–3.0 Å. Две молекулы ацетонитрила выстраиваются на одной линии перпендикулярно плоскости БП фрагмента напротив центра тяжести положительного заряда. Расстояние между последним и атомами азота молекул ацетонитрила составляет ~3.0 Å. Аналогичный комплекс с такими же расстояниями между КБП катионом и молекулами растворителя образуется и в результате моделирования более простой системы – КБП с двумя молекулами растворителя (рис. 4.11 б).

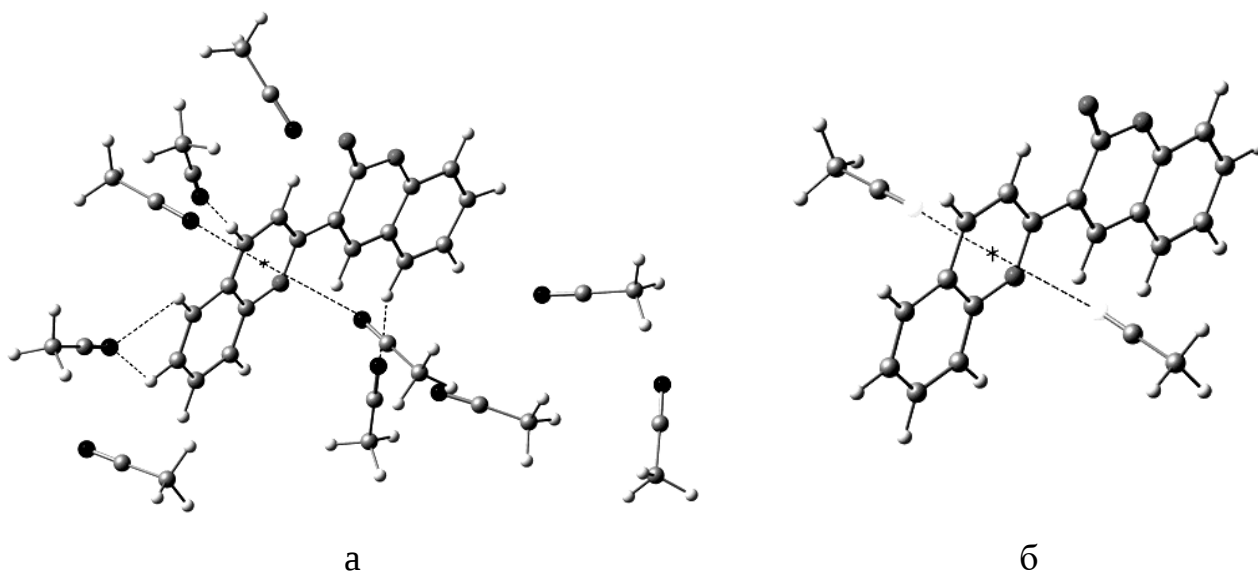


Рис. 4.11. Оптимизированная структура нуклеофильных комплексов КБП катиона *XIV* с десятью (а) и двумя (б) молекулами ацетонитрила

Значения зарядов на БП фрагменте и параметры электронных переходов комплексов приведены в табл. 4.8.

Таблица 4.8

**Заряды на БП фрагменте, параметры электронных переходов, геометрические
параметры нуклеофильного комплекса XIV с 2-мя и 10-ю молекулами
ацетонитрила ***

Комплекс КБП катиона XIV	q _{BP} , e	Энергии орбиталей, эВ			Параметры S ₀ →S ₁ перехода			l _{BP-Sol} , Å
	S ₀	E _{B3MO}	E _{H3MO}	ΔE _{MO}	E, эВ	ν, см ⁻¹ (λ, нм)	f	
2 молекулы ацетонитрила	0.771	-7.08	-3.84	3.24	2.56	20620 (485)	0.018	3.02
10 молекул ацетонитрила	0.661	-6.88	-3.69	3.19	2.54	20485 (488)	0.015	3.05

* ΔE_{MO} – разность энергии ВЗМО и НСМО; l_{BP-Sol} – расстояния от атома азота ацетонитрила до центра тяжести положительного заряда на БП бицикле; основные обозначения даны в табл. 4.1, 4.2.

В нуклеофильном комплексе положительный заряд на БП бицикле в возбуждённом состоянии уменьшается до 0.502 е, таким образом, межфрагментный перенос заряда на кумариновый фрагмент составляет +0.269 е. Очевидно, что понижение положительного заряда на БП бицикле приводит к уменьшению устойчивости нуклеофильного комплекса. Таким образом, нуклеофильный комплекс в большей мере стабилизирует КБП катионы в основном состоянии, чем в возбуждённом, что приводит к увеличению разностей E_{S1}–E_{S0} и повышению энергии перехода.

Таблица 4.9

Теоретические спектральные параметры производных КБП

	Среда	Номер перехода	Параметры перехода		Сила осциллятора	Конфигурационное взаимодействие
			E, eV	λ , nm		
XIV	Вакуум	1	2.47	502	0.151	$0.644\chi_{1 \rightarrow 1'} + .289\chi_{2 \rightarrow 1'}$
		2	2.91	427	0.604	$-0.291\chi_{1 \rightarrow 1'} + 0.642\chi_{2 \rightarrow 1'}$
		3	3.18	390	0.023	$0.701\chi_{2 \rightarrow 1'}$
	Дихлорметан	1	2.57	483	0.708	$0.707\chi_{1 \rightarrow 1'}$
		2	2.91	426	0.358	$0.705\chi_{2 \rightarrow 1'}$
		3	3.15	394	0.016	$0.702\chi_{3 \rightarrow 1'}$
	Ацетонитрил	1	2.57	482	0.810	$0.705\chi_{1 \rightarrow 1'}$
		2	2.93	423	0.297	$0.703\chi_{2 \rightarrow 1'}$
		3	3.15	394	0.015	$0.701\chi_{3 \rightarrow 1'}$
XV	Вакуум	1	2.31	536	0.735	$0.703\chi_{1 \rightarrow 1'}$
		2	2.81	441	0.042	$0.691\chi_{2 \rightarrow 1'}$
		3	3.09	402	0.001	$0.660\chi_{3 \rightarrow 1'}$
	Дихлорметан	1	2.06	601	0.922	$0.703\chi_{1 \rightarrow 1'}$
		2	2.73	455	0.103	$0.691\chi_{2 \rightarrow 1'}$
		3	3.26	381	0.004	$0.688\chi_{3 \rightarrow 1'}$
	Ацетонитрил	1	2.03	610	0.943	$0.703\chi_{1 \rightarrow 1'}$
		2	2.71	458	0.119	$0.694\chi_{2 \rightarrow 1'}$
		3	3.28	378	0.012	$0.672\chi_{3 \rightarrow 1'}$
XVIII	Вакуум	1	2.62	474	0.617	$0.694\chi_{1 \rightarrow 1'} - 0.127\chi_{2 \rightarrow 1'}$
		2	2.94	421	0.079	$0.127\chi_{1 \rightarrow 1'} + 0.691\chi_{2 \rightarrow 1'}$
		3	3.20	388	0.006	$0.663\chi_{3 \rightarrow 1'}$
	Дихлорметан	1	2.43	511	0.866	$0.704\chi_{1 \rightarrow 1'}$
		2	3.10	399	0.010	$0.634\chi_{2 \rightarrow 1'}$
		3	3.19	388	0.030	$0.632\chi_{3 \rightarrow 1'}$
	Ацетонитрил	1	2.41	515	0.892	$0.704\chi_{1 \rightarrow 1'}$
		2	3.12	398	0.006	$0.663\chi_{2 \rightarrow 1'}$
		3	3.21	386	0.035	$0.668\chi_{3 \rightarrow 1'}$

4.4 Спектральные свойства КБП солей

Спектральные параметры КБП были предварительно исследованы в двух растворителях – полярном и нуклеофильном ацетонитриле и малополярном и ненуклеофильном дихлорметане. Полученные структурные характеристики КБП приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10

Спектрально-люминесцентные свойства КБП солей в ацетонитриле и дихлорметане *

	Растворитель	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , см^{-1}	λ_{fl} , нм	ν_{fl} , см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	ϕ , %
XIV	Дихлорметан	484	20660	542	18450	2210	17
	Ацетонитрил	449	22270	559	17890	4380	4
XV	Дихлорметан	671	14900	694	14410	490	57
	Ацетонитрил	652	15340	698	14330	1010	35
XVI	Дихлорметан	560	17860	668	14970	2890	0.8
	Ацетонитрил	548	18250	683	14640	3610	0.1
XVII	Дихлорметан	627	15950	690	14490	1460	12
	Ацетонитрил	612	16340	696	14370	1970	2
XXI	Дихлорметан	488	20490	541	18480	2010	12
	Ацетонитрил	470	21280	535	18690	2590	7
XXII	Дихлорметан	544	18380	600	16670	1710	36
	Ацетонитрил	519	19270	610	16390	2880	3
XXIII	Дихлорметан	528	18940	539	18550	390	12
	Ацетонитрил	525	19050	593	16860	2190	30

* основные обозначения приведены в табл. 3.2.

Как видно из таблицы 4.10, незамещенный катион – **XIV** поглощает при 20660 см^{-1} (484 нм) в неполярном дихлорметане, максимум его люминесценции находится при 18450 см^{-1} (542 нм). Введение в 7 положение БП бицикла слабого электроно-донора – метокси группы (**XXI**), практически не приводит к каким-либо изменениям: в спектре поглощения, длинноволновый максимум смещается на 170 см^{-1} (4 нм), положение полосы флуоресценции остается неизменным относительно незамещенного КБП. Отсутствие спектрального эффекта в этом случае связано с действием противоположных факторов – мезомерного эффекта заместителя, понижающего энергию электронных переходов, и уменьшение МПЗ, оказывающего противоположное действие. Однако, наличие той же метоксигруппы в положении 7 кумаринового фрагмента (**XXII**), приводит к заметному батохромному сдвигу полосы на 1400 см^{-1} (60 нм) и, соответственно, максимум спектра испускания находится при 16670 см^{-1} (600 нм). В данном случае введение электронодонорного заместителя приводит к однонаправленному влиянию МПЗ и мезомерного эффекта заместителя. Как первый, так и второй процессы вызывают батохромный сдвиг длинноволнового максимума. В случае соединения **XXIII**, имеющего

метоксигруппы в 7 положении БП и в 7 положении кумаринового фрагмента, длинноволновая полоса поглощения находится при 18940 см^{-1} (528 нм), а максимум флуоресценции сдвинут в длинноволновую область на 400 см^{-1} (90 нм). Такой гипсохромный сдвиг спектральных показателей соединения **XXIII** относительно **XXII**, по-видимому, повторяет ситуацию с **XXI**, однако, эффекты от данных электронодонорных групп не полностью нивелируют друг друга из-за неполного сопряжения хромофоров.

КБП соли с более сильными электронодонорными диметиламино заместителями демонстрируют подобную зависимость, однако полосы поглощения и испускания соединения **XVII** сдвинуты в более длинноволновую область спектра в сравнении с соединениями, имеющими метоксигруппу. Так, максимум длинноволновой полосы соединения **XVII** лежит при 15950 см^{-1} (627 нм), а максимум флуоресценции такого соединения на 1450 см^{-1} (150 нм) сдвинут в длинноволновую область относительно соединения **XIV**.

Соединение **XV** имеет два мощных электронодонорных заместителя в молекуле, что объясняет наибольшее смещение длинноволнового максимума поглощения этого соединения в красную область спектра. В неполярном окружении максимум поглощения **XV** находится при 14900 см^{-1} (671 нм), максимум испускания - при 14400 см^{-1} (694 нм). Также данное соединение имеет наивысшие квантовые выходы флуоресценции по сравнению с другими КБП солями.

Спектральные свойства **XVI** резко отличаются от других соединений данного ряда. Длинноволновая полоса поглощения данного соединения имеет максимум при 17860 см^{-1} (560 нм), а максимум флуоресценции смещен на 2900 см^{-1} (110 нм) относительно первого. Квантовые выходы флуоресценции такого соединения являются самыми низкими в ряду и не достигают 0.1%. Такое спектральное поведение может быть связано с отсутствием МПЗ при возбуждении и локальным характером электронных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_1 \rightarrow S_0$. Спектры исследуемых КБП солей приведены ниже на рис. 4.12 [110].

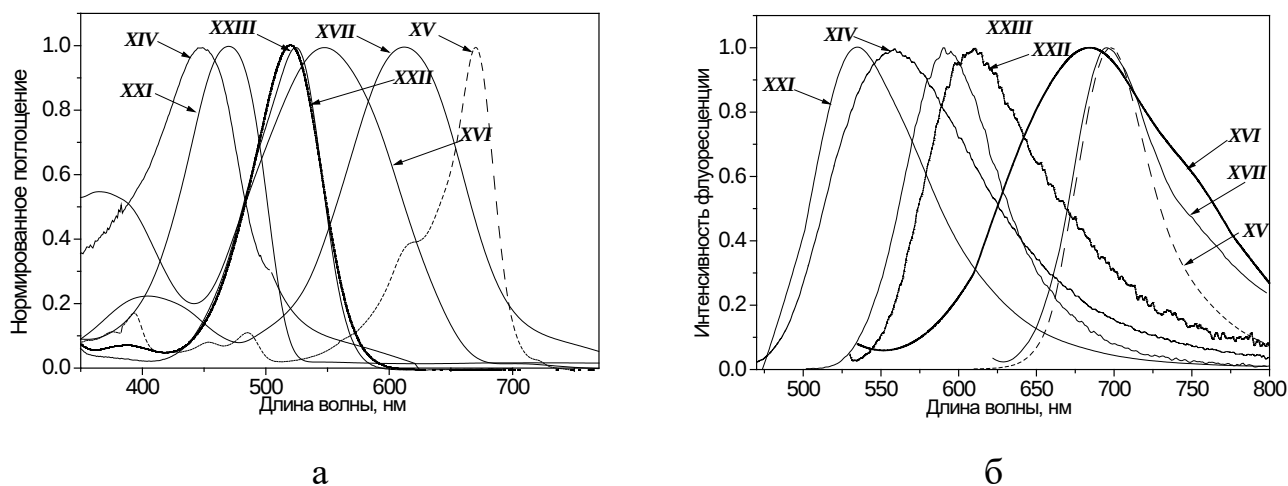


Рис 4.12. Нормированные спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) соединений *XIV* – *XVII*, *XXI* – *XXIII*.

Как видно из приведенных выше данных, с введением электронодонорных заместителей наблюдается батохромный сдвиг: чем больше электроно-донорные свойства заместителя, тем более выражены положительные сольватохромные и сольватофлуорохромные эффекты.

При переходе от дихлорметана к более полярному и нуклеофильному ацетонитрилу наблюдается отрицательная сольватохромия для всех производных КБП, что, как уже отмечалось в разделе 4.3 противоречит теоретическим оценкам влияния растворителей на спектральные свойства КБП катионов. Гипсохромное смещение полос поглощения происходит в пределах $100 - 900 \text{ см}^{-1}$ ($15 - 25 \text{ нм}$), лишь у незамещенного соединения *XIV* этот сдвиг составляет 2000 см^{-1} (35 нм). Все максимумы флуоресценции в ацетонитриле смещаются батохромно относительно максимумов испускания в дихлорметане на $100 - 300 \text{ см}^{-1}$ ($5 - 15 \text{ нм}$). В связи с этим, во всех соединениях данного ряда наблюдается увеличение Стоксового сдвига с ростом полярности среды.

Квантовый выход люминесценции КБП катионов падает с увеличением полярности окружения, исключением является соединение *XXIII*, показывающее обратную тенденцию.

4.4.1 Сольватохромные эффекты КБП катионов

Для более подробного изучения сольватохромных и сольватофлуорохромных эффектов были проведены исследования спектральных свойств КБП солей в 15 растворителях разной полярности, поляризуемости, нуклеофильности и электрофильности.

Спектральные свойства соединений приведены в таблицах 4.11 – 4.17. В связи с тем, что КБП соли обладают низкой растворимостью в малополярных средах, некоторые производные КБП были изучены в меньшем количестве органических растворителей. Для растворов КБП в каждом растворителе проверялось наличие линейной корреляции между величиной оптической плотности и концентрации КБП соли.

Таблица 4.11

Сольватохромные и сольватофлуорохромные свойства соединения XIV *

Растворитель	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , см ⁻¹	λ_{fl} , нм	ν_{fl} , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	Φ , %	f_1	τ_1 , нс	f_2	τ_2 , нс	χ^2
Дихлорметан	484	20660	542	18450	2210	17	0.61	1.9	0.39	7.4	1.33
Ацетонитрил	449	22270	559	17890	4380	4	0.94	1.2	0.06	4.0	1.48
Ацетон	435	22990	562	17790	5200	8	0.55	1.1	0.45	3.0	0.86
Тетрагидрофуран	403	24810	558	17910	6900	6	1.00	3.2	—	—	1.10
Изобутанол	406	24630	440	22730	1900	8	0.60	1.5	0.40	2.7	1.26
Нитробензол	450	22220	554	18050	4171	3	—	—	—	—	—
Бензонитрил	459	21785	557	17950	3835	15	1.00	2.64	—	—	1.69

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

Таблица 4.12

Сольватохромные и сольватофлуорохромные свойства соединения XV *

Растворитель	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , см ⁻¹	λ_{fl} , нм	ν_{fl} , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	Φ , %	f_1	τ_1 , нс	f_2	τ_2 , нс	χ^2
Дихлорметан	671	14900	694	14410	490	57	1.00	3.3	—	—	0.66
Ацетонитрил	652	15340	698	14330	1010	35	1.00	2.4	—	—	1.12
Ацетон	656	15240	706	14160	1080	50	1.00	2.4	—	—	1.12
Тетрагидрофуран	662	15105	704	14205	900	43	1.00	2.8	—	—	1.45
Метанол	652	15335	693	14430	905	23	1.00	1.9	—	—	1.59
Изопропанол	658	15195	693	14430	765	8	1.00	2.5	—	—	1.18
Изобутанол	666	15015	696	14370	645	8	1.00	2.6	—	—	0.71
Нитробензол	674	14840	708	14120	720	94	1.00	3.2	—	—	0.37
Бензонитрил	670	14925	706	14165	760	87	1.00	3.1	—	—	1.33

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

Таблица 4.13

Сольватохромные и сольватофлуорохромные свойства соединения XVI *

Растворитель	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , см ⁻¹	λ_{fl} , нм	ν_{fl} , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	Φ , %	f_1	τ_1 , нс	f_2	τ_2 , нс	χ^2
Дихлорметан	560	17855	678	14745	3110	0.82	0.90	0.15	0.10	1.1	1.22
Хлороформ	573	17450	696	14375	3075	0.88	0.81	0,28	0.19	2,82	0,18
Дихлорэтан	561	17825	687	14560	3265	0.93	0.81	0,14	0.19	2,65	0,70
Ацетонитрил	548	18250	683	14640	3610	0.15	85	0.17	15	2.5	1.21
Ацетон	547	18280	682	14660	3620	0.11	70	0.20	30	2.3	1.15
Метилэтилкетон	558	17920	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Диэтиловый эфир	567	17635	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Тетрагидрофуран	554	18050	684	14620	3430	0.31	0.73	0.04	0.27	2.2	0.89
Метанол	531	18820	677	14770	4050	—	—	—	—	—	—
Изобутанол	533	18770	676	14790	3980	0.49	—	—	—	—	—
Нитробензол	562	17790	686	14575	3215	0.29	0.87	0.05	0.13	3.6	0.14
Бензонитрил	558	17920	684	14620	3300	0.23	0.92	0.05	0.8	2.3	1.11
Гексан	563	17760	688	14535	3225	—	—	—	—	—	—

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

Таблица 4.14

Сольватохромные и сольватофлуорохромные свойства соединения XVII *

Растворитель	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , см ⁻¹	λ_{fl} , нм	ν_{fl} , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	Φ , %	f_1	τ_1 , нс	f_2	τ_2 , нс	χ^2
Дихлорметан	627	15950	690	14490	1460	12	0.61	2.93	0.39	0.6	0.32
Хлороформ	655	15265	684	14620	645		0.77	2.98	0.23	0.31	1.24
Дихлорэтан	653	15315	698	14325	990	8.7	0.95	2.72	0.05	0.12	0.68
Ацетонитрил	612	16340	696	14370	1970	2	0.87	2	0.13	0.05	0.75
Ацетон	622	16080	700	14285	1795	6	—	—	—	—	—
Метилэтилкетон	640	15625	694	14410	1215	6.9	100	2.27	—	—	1.22
Диэтиловый эфир	676	14790	684	14620	170						
Тетрагидрофуран	646	15480	685	14600	1195	14	0.94	2.6	0.06	0.01	1.32
Метанол	650	15385	692	14450	935	5	0.90	2.1	0.10	0.01	0.87
Изопропанол	643	15550	694	14410	1140	3	0.95	2.4	0.05	0.01	0.61
Изобутанол	626	15975	690	14490	1485	4	0.93	2.5	0.07	0.01	0.87
Ундеканол	676	14790	685	14600	190	-	0.72	2.65	0.28	1.59	0.88
Нитробензол	636	15720	708	14120	1600	5	0.75	2.8	0.25	0.1	1.74
Бензонитрил	632	15820	704	14205	1615	4	0.78	2.8	0.23	0.04	1.57

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

Таблица 4.15

Сольватохромные и сольватофлуорохромные свойства соединения XXI*

Растворитель	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , см ⁻¹	λ_{fl} , нм	ν_{fl} , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	Φ , %	f_1	τ_1 , нс	f_2	τ_2 , нс	χ^2
Дихлорметан	488	20490	541	18480	2010	12	0.59	1.7	41	4.23	1.72
Хлороформ	500	20000	551	18150	1850	0.23	1.00	2.18	—	—	0.89
Дихлорэтан	498	20080	544	18370	1710	0.10	0.41	1.2	0.59	4.16	1.6
Ацетонитрил	481	20805	535	18690	2585	7	0.89	1.4	11	6.5	1.73
Ацетон	495	20200	551	18150	2050	—	—	—	—	—	—
Метилэтилкетон	504	19840	537	18610	1230	0.4	—	—	—	—	—
Диэтиловый эфир	481	20370	548	18230	2140	0.3	0.47	0.59	0.53	1.9	1.17
Тетрагидрофуран	488	20490	541	18480	2010	12	—	—	—	—	—
Метанол	500	20000	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Изопропанол	497	20120	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Изобутанол	498	20080	557	17950	2130	4	1.00	1.0	—	—	5.06
Ундеканол	506	19760	543	18415	1345	0.015	—	—	—	—	—
Нитробензол	490	20410	549	18215	2195	4	0.67	1.6	33	4.2	1.51
Бензонитрил	481	20790	548	18250	2540	10	0.75	1.6	25	4.4	1.35

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

Таблица 4.16

Сольватохромные и сольватофлуорохромные свойства соединения XXII *

Растворитель	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , см ⁻¹	λ_{fl} , нм	ν_{fl} , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	Φ , %	f_1	τ_1 , нс	f_2	τ_2 , нс	χ^2
Дихлорметан	544	18380	600	16665	1715	36	0.80	2.2	20	1.7	1.49
Хлороформ	542	18450	570	17545	905	0.01	17	0.94	83	2.75	0.98
Дихлорэтан	541	18480	600	16670	1810	0.02	59	2.28	41	8.33	1.51
Ацетонитрил	533	18760	610	16390	2870	3	0.55	0.03	45	0.8	2.30
Ацетон	536	18660	615	16260	2400	5	0.78	2.9	22	0.5	1.42
Метилэтилкетон	536	18660	593	16850	1810	0.01	96	2.39	4	6.88	0.76
Диэтиловый эфир	525	19050	576	17360	1690	0.0168	—	—	—	—	—
Тетрагидрофуран	355	28170	420	23810	4360	20	0.64	2.1	36	1.4	1.41
Метанол	343	29155	425	23530	5625	15	0.77	2.6	23	3.1	1.41
Изопропанол	352	28410	428	23365	5045	55	0.54	1.3	46	2.1	0.77
Ундеканол	366	27320	427	23420	3900	2.47	—	—	—	—	—
Нитробензол	546	18315	612	16340	1975	18	0.79	2.2	21	0.35	1.42
Бензонитрил	542	18450	615	16260	2190	14	—	—	—	—	—
Гексан	352	28410	425	23530	4880	35	0.73	2.6	27	0.3	1.43

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

Таблица 4.17

Сольватохромные и сольватофлуорохромные свойства соединения XXIII*

Растворитель	λ_{abs} , нм	ν_{abs} , см ⁻¹	λ_{fl} , нм	ν_{fl} , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	Φ , %	f_1	τ_1 , нс	f_2	τ_2 , нс	χ^2
Дихлорметан	528	18940	539	18550	390	12	0.73	3.3	0.27	0.75	1.42
Хлороформ	529	18890	572	17485	1405	0.51	0.73	2.83	0.27	2.17	0.84
Дихлорэтан	529	18890	607	16470	2420	0.06	0.31	0.7	0.69	3.5	0.57
Ацетонитрил	525	19050	593	16860	2190	30	1.00	2.1	—	—	1.52
Ацетон	527	18970	666	15015	415	3	1.00	2.0	—	—	25.0
Метилэтилкетон	526	19020	677	14780	4240	0.10	0.13	0.01	0.87	2.15	1.27
Диэтиловый эфир	531	18850	670	14925	3925	0.04	0.56	5.31	0.44	9.98	1.21
Тетрагидрофуран	531	18830	594	16835	1615	53	1.00	2.5	—	—	1.17
Метанол	530	18870	658	15200	930	3	1.00	1.1	—	—	5.00
Изобутанол	543	18415	601	16640	1775	3	1.00	1.1	—	—	1.64
Ундеканол	532	18790	660	15140	3650	0.02	—	—	—	—	—
Нитробензол	545	18350	592	16890	1460	39	0.61	3.18	0.39	1.1	0.32
Бензонитрил	544	18380	599	16690	16900	73	1.00	2.8	—	—	1.38

*Обозначение параметров в столбцах приведены в таблице 3.2.

Как было отмечено в разделе 4.2, сравнение положения полос поглощения в ароматических и неароматических нуклеофильных растворителях указывает на специфическое взаимодействие КБП со средой - а именно, на образование нуклеофильных комплексов с молекулами растворителя.

Также, для дизамещенных КБП было обнаружена зависимость спектральных свойств от поляризуемости растворителя. Было показано, что рост поляризуемости приводит к батохромному сдвигу полос поглощения. Данный эффект является логичным — значительное перераспределение зарядов при возбуждении в первую очередь компенсируется изменением внешнего поля за счет поляризации электронных оболочек молекул растворителя в сольватном комплексе. В наибольшей степени эффекты поляризуемости проявляются в ароматических растворителях, однако при этом нет возможности одновременно проследить влияние нуклеофильности среды, поскольку данные растворители неспособны образовывать нуклеофильные комплексы. Кроме того, положения максимумов полос, полученных в спиртах, как правило, выпадают из общих зависимостей. Особенно это заметно в случае гидроксипроизводных, где на спектральные свойства КБП, по-видимому, влияет другой тип неспецифических взаимодействий, а именно, образование водородных связей. В этом случае должно проявляться влияние другого параметра среды — электрофильности растворителя.

Межфрагментный перенос заряда при возбуждении и в процессе релаксации в возбужденном состоянии должен приводить к изменению дипольного момента молекул, и, следовательно, КБП катионы должны быть чувствительны к полярности среды, однако данный эффект зачастую «теряется» на фоне других типов взаимодействия сольют-сольвент. В связи с этим мы последовательно изучали сольватохромные эффекты КБП, для выявления эффектов изменяя состав библиотеки растворителей. С одной стороны, были исключены ароматические растворители и спирты, с другой стороны был расширен состав апротонных растворителей — добавлены метилэтил кетон,

диэтиловый эфир, хлороформ, 1,2-дихлорэтан. Зависимость спектральных эффектов от свойств растворителей анализировали методом регрессионного анализа с использованием двух систем параметров: системы Коппеля-Пальма и Камлета-Тафта. Коэффициенты в полученных уравнениях регрессионного анализа проверяли на достоверность с использованием F-критерия.

$$v_{\text{abs}} = yY + pP + bB + eE \quad \text{и} \quad v_{\text{abs}} = c_1\pi^* + c_2\alpha + c_3\beta \quad (4.1)$$

Достоверные зависимости для положений полос спектров поглощения приведены в таблице 4.18.

Таблица 4.18

**Результаты регрессионного анализа зависимостей положения
длинноволновых полос поглощения от параметров окружения ***

Соединение	Регрессионное уравнение	n	r
XIV	$v_{\text{abs}} = 12.78 \times B + 20507$	6	$r = 0.897$
	$v_{\text{abs}} = 8362 \times \beta + 19461$	6	$r = 0.910$
XV	$v_{\text{abs}} = 5320 \times Y + 0.63 \times B + 12650$	7	$r = 0.990$
XVI	$v_{\text{abs}} = 7137 \times Y + 15018$	11	$r = 0.785$
	$v_{\text{abs}} = 4813 \times Y + 0.90 \times B + 15742$	9	$r = 0.929$
	$v_{\text{abs}} = 1368 \times \pi^* + 865.4 \times \beta + 16707$	9	$r = 0.799$
XVII	$v_{\text{abs}} = 9468 \times Y - 46.61 \times E + 11720$	12	$r = 0.843$
	$v_{\text{abs}} = 8537 \times Y + 12010$	8	$r = 0.847$
XXI	$v_{\text{abs}} = 5167 \times Y + 18050$	11	$r = 0.718$
XXII	$v_{\text{abs}} = 1.93 \times B + 18325$	9	$r = 0.831$
	$v_{\text{abs}} = -744 \times \pi^* + 641 \times \beta + 18920$	9	$r = 0.937$
	$v_{\text{abs}} = 1017 \times \beta + 1263 \times \alpha + 18107$	9	$r = 0.997$
	$v_{\text{abs}} = -889 \times \pi^* + 19220$	9	$r = 0.828$
XXIII	$v_{\text{abs}} = 1283 \times Y + 18390$	8	$r = 0.811$

*n – количество растворителей, r – коэффициент корреляции зависимости.

Как видно из таблицы, использование данного набора растворителей позволяет установить зависимость положений полос поглощения всех КБП от двух параметров – полярности среды и ее нуклеофильности. Смещение полос под действием поляризуемости растворителя, хотя и по-прежнему заметно, однако является менее статистически значимым. Следует также отметить, что худшие

результаты регрессионного анализа были получены с использованием параметров Камлета-Тафта. Хотя зависимости от параметров π^* и β также наблюдаются, достоверность соответствующих коэффициентов c_1 и c_3 зачастую не является достаточной.

В таблице 4.19 коэффициенты в регрессионных уравнениях y и b сопоставлены со значениями зарядов на бензопирилиевом фрагменте в основном состоянии, а также со степенью переноса заряда между фрагментами при возбуждении.

Таблица 4.19

Взаимосвязь МПЗ с корреляционными параметрами регрессионных уравнений сольватохромных эффектов

	<i>XIV</i>	<i>XXI</i>	<i>XXII</i>	<i>XXIII</i>	<i>XVI</i>	<i>XVII</i>	<i>XV</i>
$Q_{BP}(S_0)$	0,706	0,734	0,661	0,690	0,793	0,589	0,685
$Q_{BP}(S_0 \rightarrow S_1^{FC})$	0,280	0,269	0,144	0,115	-0,004	0,102	0,047
Зависимость от значимого параметра растворителя	В	У	В	У	У+В	У	У+В
y		5167		1283	4813	8537	5320
b	12,78		1,93		0,9		0,63

Как видно из таблицы, прямого соответствия между характером зависимости λ_{abs} от свойств растворителя и величиной заряда на бензопирилиевом фрагменте (или изменением этого заряда при частичном его переносе на другой фрагмент) не наблюдается. Тем не менее, на основании таблиц 4.18 и 4.19 можно сделать вывод, что рост полярности и нуклеофильности растворителя приводят к одинаковому спектральному эффекту – гипсохромному смещению длинноволновой полосы поглощения.

Для интерпретации полученных данных следует принять во внимание, что анализ положения полос поглощения у всех исследуемых соединений показывает зависимость последних от обоих параметров – У и В. Однако, если вклад одного из них значительно меньше, чем другого, процедура регрессионного анализа указывает на вклад менее значимого параметра как на недостоверный. Поэтому при обсуждении результатов

отсутствие в таблице 4.19 параметра В или Y означает лишь, что этот эффект также проявляется, но в значительно меньшей степени, чем другой.

Гипсохромный сдвиг полосы поглощения при переходе к более полярному растворителю означает, что дипольный момент КБП в основном состоянии больше, чем во Франк-Кондоновском возбужденном. При межфрагментном переносе положительного заряда величина последнего между фрагментами должна выравниваться, а дипольный момент понижаться. Поскольку КБП являются катионами, абсолютные значения дипольных моментов не могут быть определены, однако можно утверждать, что разница дипольных моментов основного и возбужденного состояний $\Delta\mu$, равная $\mu(S_1^{FC}) - \mu(S_0)$ должна быть отрицательной величиной. Данные рассуждения, вытекающие из экспериментальных наблюдений, согласуются с теоретическими оценками $\Delta\mu$ сделанными ранее для *XIV*, *XXI*, *XXII* и *XXIII*. Расчеты дипольных моментов, сделанные для азотсодержащих производных дали небольшие положительные значения $\Delta\mu$, что противоречит наблюдаемым в эксперименте сольватохромным эффектам и может быть отнесено к погрешности расчета дипольных моментов методом DFT.

Принимая во внимание зависимость $\Delta\mu$ от распределения зарядов в основном состоянии, можно предложить три варианта влияния среды на спектральные свойства КБП.

1. Если величина $Q_{BP}(S_0)$ большая и МПЗ ($Q_{BP}(S_0 \rightarrow S_1^{FC})$) тоже значительный, гипсохромный эффект будет максимальным. При этом зависимость λ_{abs} от Y может быть существенно более значимой, чем от В.
2. Если величина $Q_{BP}(S_0)$ большая, а МПЗ малоинтенсивный, зависимость λ_{abs} от Y может быть небольшой и менее значимой или сравнимой с таковой для параметра В.
3. Если величины $Q_{BP}(S_0)$ и $Q_{BP}(S_0 \rightarrow S_1^{FC})$ будут малы, зависимость λ_{abs} от Y будет незначимой.

В ряду соединений *XVI*, *XVII* и *XV* случаю (1) соответствует *XVII*. Хотя $Q_{BP}(S_0)$ у этого соединения ниже, чем у *XVI* и *XV*, большое значение $Q_{BP}(S_0 \rightarrow S_1^{FC})$

) обеспечивает значительный сольватохромный эффект (коэффициент y в регрессионном уравнении ≈ 8540), а влияние нуклеофильности растворителя на этом фоне является незначимым.

Соединения **XVI** и **XV** соответствуют случаю (2) – высокий заряд $Q_{BP}(S_0)$ и низкие значения $Q_{BP}(S_0 \rightarrow S_1^{FC})$. В этом случае сольватохромные эффекты существенно слабее, соответствующие величины y приблизительно равны 4810 и 5320, а спектральный эффект от влияния полярности растворителя сопоставим со спектральным эффектом от его нуклеофильности. В результате оба параметра Y и B являются значимыми.

В ряду **XXI**, **XXII** и **XXIII** заместители в меньшей степени «тормозят» межфрагментный перенос заряда вследствие их более низкого электронодонорного влияния. Соединение **XXI** относится к случаю (1) и демонстрирует существенную зависимость λ_{abs} от Y , соединения **XXII** и **XXIII** описываются, скорее, случаем (2), причем у **XXI** зависимость λ_{abs} от нуклеофильности выражена сильнее, чем от полярности, а параметр y в уравнении, описывающем сольватохромный эффект **XVI**, не значим.

Похожий спектральный эффект наблюдается и у соединения **XIV**: хотя значения $Q_{BP}(S_0)$ и $Q_{BP}(S_0 \rightarrow S_1^{FC})$ являются существенными, положение полосы поглощения в спектрах в большей степени зависит от параметра нуклеофильности растворителя.

Графические зависимости **XXI** и **XXIII** от показателя полярности представлены на рис. 4.13.

Аналогичный анализ механизма влияния на спектральные свойства можно сделать и для параметра нуклеофильности среды. Гипсохромный сдвиг полосы поглощения по мере увеличения нуклеофильности растворителя означает, что нуклеофильный комплекс КБП с молекулами растворителя в основном состоянии более прочен, чем в возбужденном. Поэтому спектральные эффекты, вызванные изменением нуклеофильности, также зависят от величин $Q_{BP}(S_0)$ и $Q_{BP}(S_0 \rightarrow S_1^{FC})$.

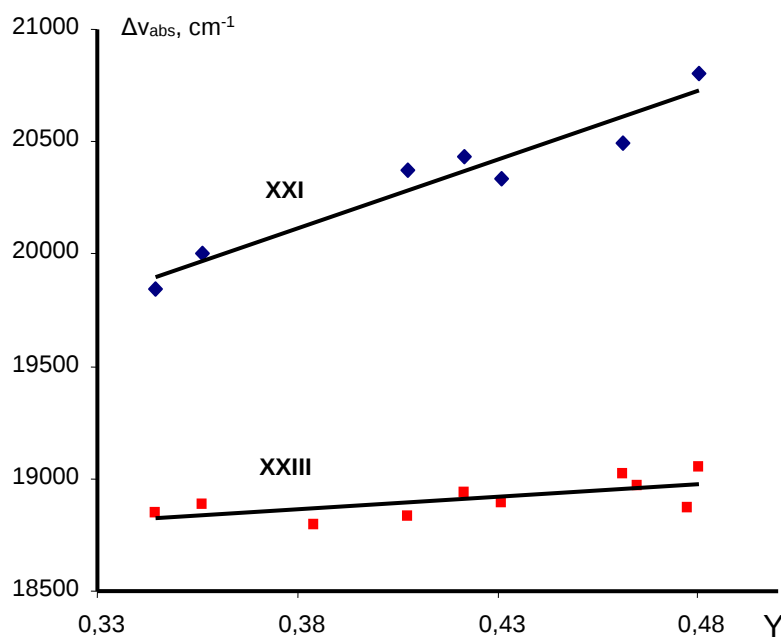


Рис. 4.13. Зависимость длинноволнового максимума поглощения соединения **XXI** и **XXIII** от полярности среды.

1. Если положительный заряд на бензопирилиевом фрагменте – $Q_{\text{BP}}(S_0)$ высок, нуклеофильный комплекс будет прочным. Если при этом перенос заряда $Q_{\text{BP}}(S_0 \rightarrow S_1^{\text{FC}})$ невелик, отток положительного заряда с бензопирилиевого фрагмента будет малым, устойчивость комплекса существенно не изменится. В этом случае, КБП не будет чувствителен к изменению нуклеофильности среды – зависимость от параметра B будет незначимой.
2. При высоком $Q_{\text{BP}}(S_0)$ и значительном $Q_{\text{BP}}(S_0 \rightarrow S_1^{\text{FC}})$ положительный заряд на бензопирилиевом фрагменте при возбуждении будет уменьшаться. Это приведет к уменьшению устойчивости комплекса, и, соответственно, к гипсохромному сдвигу полосы поглощения. Зависимость λ_{abs} от B в этом случае будет существенной.
3. При небольшом положительном заряде $Q_{\text{BP}}(S_0)$ устойчивость нуклеофильных комплексов будет низкой и, независимо от величины $Q_{\text{BP}}(S_0 \rightarrow S_1^{\text{FC}})$ положение полос в спектрах поглощения не будет зависеть от параметра B .

Судя по результатам, приведенным в таблице 3.41, к случаю (2) с максимальной зависимостью от B можно отнести соединения **XIV** и **XXII** (Рис. 4.14). Как видно из

таблицы, $Q_{BP}(S_0)$ и $Q_{BP}(S_0 \rightarrow S_1^{FC})$ у **XXII** ниже, чем у **XIV**. В результате, зависимость спектральных свойств **XXII** от параметра B также существенно слабее (1.93 у **XXII** против 12.78 у **XIV**). Малые значения $Q_{BP}(S_0 \rightarrow S_1^{FC})$ у соединений **XVII** и **XV** позволяют отнести их, скорее, к случаю (1). Зависимость от параметра B низка – 0.6-0.9, и значима лишь из-за сравнительно слабой зависимости λ_{abs} от Y .

Сольватofлуорохромные эффекты КБП (таблицы 4.20 и 4.21) существенно слабее сольватохромных. Регрессионный анализ положения полос флуоресценции показал, что у таких соединений как **XVI**, **XV** и **XXI** λ_{fl} остается практически неизменной в растворителях разной природы.

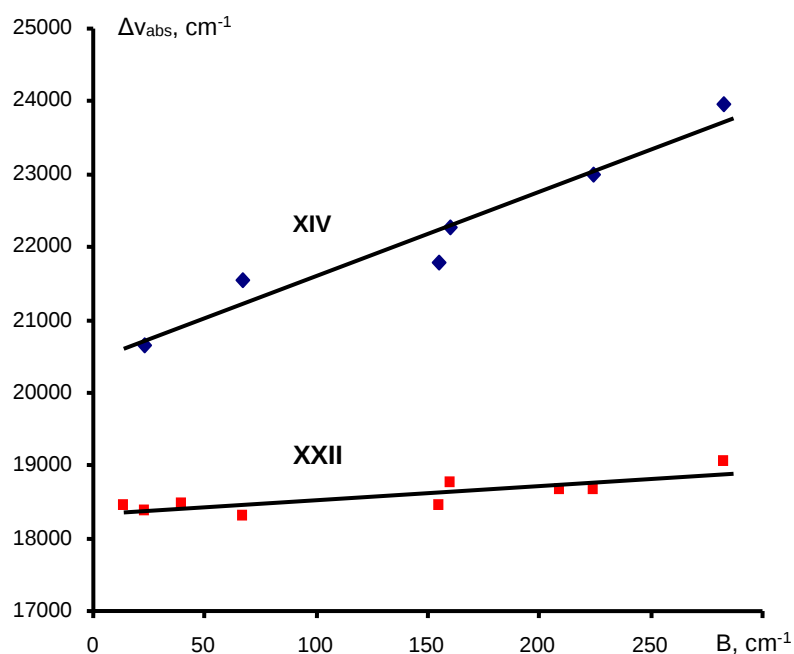


Рис. 4.14. Зависимость длинноволнового максимума поглощения соединения **XIV** и **XXII** от нуклеофильности среды.

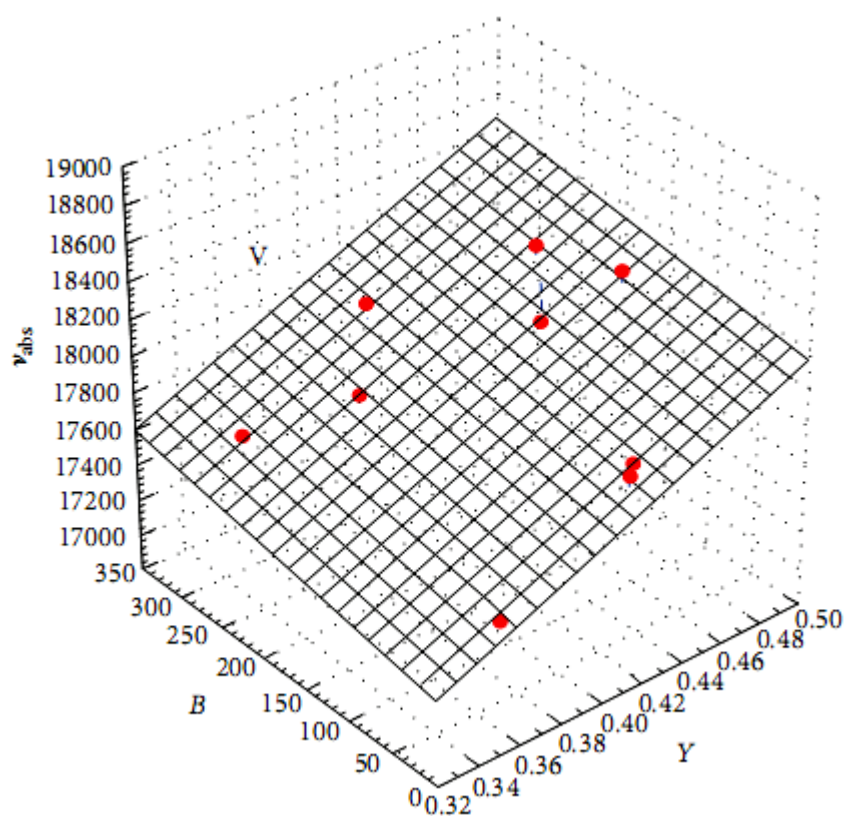


Рис. 4.15. Зависимость максимума длинноволновой полосы поглощения (ν_{abs}) соединения **XVI** от полярности и нуклеофильности среды.

Соединения **XVII**, **XXII** и **XIV** с большим межфрагментным переносом заряда демонстрируют положительный сольватофлуорофорный эффект – с ростом Y полосы испускания претерпевают батохромный сдвиг. Это говорит о большем дипольном моменте в релаксированном возбужденном состоянии по сравнению с основным нерелаксированным.

Поскольку заряд на БП фрагменте в возбужденном состоянии меньше, чем в основном, влияние нуклеофильности растворителей на положение полос испускания также существенно ниже. Линейная зависимость λ_{fl} от B была обнаружена только для соединений **XXIII** и **XIV**, причем если в первом случае рост полярности приводил к гипсохромному сдвигу полосы испускания, то в случае **XIV** эффект был обратным [63].

Таблица 4.20

Результаты регрессионного анализа флуоресцентных параметров КБП *

Соединение	Регрессионное уравнение	n	R
XIV	$\nu_{fl} = -4500 \times Y - 2.21 \times B + 20388$	6	0.996
	$\nu_{fl} = -1372 \times \beta + 18500$	6	0.891
	$\tau_M = -0.39 \times E + 3.23$	4	0.967
XV	$\nu_{fl} = 15180 \text{ см}^{-1}$	-	-
	$\phi = -3.15 \times E + 56.07$	7	0.995
	$\tau_M = -9.01 \times Y - 0.0034 \times B + 7.25$	7	0.931
XVI	$\nu_{fl} = 14645 \text{ см}^{-1} (+150 -270 \text{ см}^{-1})$	-	-
	$\phi = -6,14 \times Y + 3,15$	8	0.712
	$\phi = -5,18 \times L + 1,74$	8	0.800
	$\phi = -0,003 \times B + 0,89$	8	0.830
	$\phi = -0,96 \times \beta + 0,84$	8	0.830
	$\tau_M = -0,002 \times B + 2,80$	6	0,919
XVII	$\nu_{fl} = -2286 \times Y + 13,85 \times E + 15356$	12	0,823
	$\nu_{fl} = -2114 \times Y + 15315$	8	0,764
	$\nu_{fl} = -701.3 \times \pi^* - 530.97 \times \beta + 15056$	8	0,870
	$\phi = -147.5 \times Y + 73,43$	10	0.922
	$\tau_M = -6.49 \times Y + 5.34$	11	0.838
	$\tau_M = -5.58 \times Y + 5.11$	11	0.886
	$\tau_M = -2,28 \times \pi^* - 1,14 \times \beta + 4,61$	11	0,882
XXI	$\nu_{fl} = 14645 \pm 175 \text{ см}^{-1}$	-	-
	$\tau = 31,07 \times Y$	7	0.946
XXII	$\nu_{fl} = -8437 \times Y + 20370$	9	0.922
	$\nu_{fl} = -2036 \times \pi^* - 1414 \times \beta + 18610$	9	0.901
	$\tau = 2,44 \pm 0,18$	-	-
XXIII	$\nu_{fl} = -9,44 \times B + 17740$	13	0.801
	$\nu_{fl} = -9,88 \times B + 17754$	8	0.831
	$\tau_M = -0.006 \times B - 0.169 \times E + 3.89$	8	0.973
	$\tau_M = -3.50 \times \beta + 3.84$	8	0.894

*n – количество растворителей, r – коэффициент корреляции зависимости, ν_{fl} – длина волны флуоресценции, τ - время жизни флуоресценции, ϕ – квантовый выход флуоресценции.

Зависимость Стоксовых сдвигов флуоресценции от параметров растворителя определяется разностным характером этой величины – зависимость $\Delta\nu_{St}$ от Y или B проявляется, если такая же зависимость характерна для ν_{abs} и ν_{fl} , или только для ν_{abs} при условии, что ν_{fl} не зависит от природы растворителя. В случае соединений **XVII**, **XVI**, **XXI** и **XXIII** удалось рассчитать тангенсы углов наклона в уравнении Липперта, что

позволило оценить величины $\Delta\mu$ между релаксированными основным и возбужденным состояниями. Данные $\Delta\mu$ составили соответственно – 4.92, 3.11, 4.17 и 1.85 Дб.

Таблица 4.21

Зависимость спектральных характеристик КБП от параметров среды

	<i>XIV</i>	<i>XXI</i>	<i>XXII</i>	<i>XXIII</i>	<i>XVI</i>	<i>XVII</i>	<i>XV</i>
ν_{fl}	B+Y	–	Y	B	Y	Y	–
$\Delta\nu_{\text{St}}$	B	Y	–	–	Y	Y	Y+B
ϕ	–	–	–	–	Y	Y	E
τ	E	Y	–	B, E	B	Y	Y+B

Значения квантовых выходов *XIV* и КБП с кислородсодержащими заместителями не зависят от взятых для анализа параметров растворителя, и изменяются в довольно широких пределах (Таблица 4.21). Возможно, это обусловлено протеканием фотохимических процессов: в растворителях, где растворимость КБП достаточно низка, можно предположить возможность образования эксимеров. В пользу такого заключения говорит появление в некоторых случаях биэкспоненциального механизма тушения флуоресценции.

Диметиламинпроизводные *XVI* и *XVII* демонстрируют зависимость ϕ от полярности растворителя, а *XV*– от электрофильности.

Времена жизни КБП более чувствительны к характеристикам среды, чем другие показатели, описывающие процесс испускания. Как видно из таблицы 4.21, основными параметрами растворителя, влияющими на время жизни возбужденных молекул, оказываются Y и B. Таким образом, можно сделать вывод о большом влиянии на состояние молекул полярности среды, а также допустить, что в возбужденном состоянии сохраняются слабые нуклеофильные комплексы с молекулами растворителя [63].

Исключением являются молекулы *XXII*, время жизни которых в возбужденном состоянии никак не зависит от параметров растворителя, а также *XIV*, где обнаружена достоверная, но очень слабая линейная корреляция между τ и параметром электрофильности.

Выводы к разделу 4

Результаты, приведенные в данном разделе, описывают структуру, электронное строение и спектральные свойства второго класса бис-хромофорных соединений – производных кумароил-бензопирилиевых катионов.

Конформационный анализ производных КБП в основном и возбужденном состоянии показал, что из двух или трех (в S_1 -состоянии) конформеров КБП энергетически выгодным является только один конформер. Диффрактометрическое исследование диэтиламинопроизводного катиона КБП подтвердил наличие такой конформации и в кристаллическом состоянии.

Изучение электронного строения в основном и возбужденном состояниях полуэмпирическими методами и DFT показало, что процессы возбуждения, релаксации и дезактивации КБП сопровождаются переносом заряда между кумариновым и бензопирилиевыми фрагментами. Исключением является производное с диэтиламино заместителем в бензопирилиевом фрагменте, имеющее длинноволновый электронный переход локального типа и значительно отличающееся по спектральным свойствам от других соединений.

В зависимости от степени межфрагментного переноса заряда КБП соли демонстрируют больший или меньший отрицательный сольватохромный эффект с ростом полярности и нуклеофильности растворителя. Влияние последнего фактора обусловлено образованием нуклеофильных комплексов бензопирилиевого катиона с молекулами растворителя в основном состоянии и понижением стабильности этих комплексов при возбуждении.

РАЗДЕЛ 5

ПРИМЕНЕНИЕ БИС-ХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМ

5.1 Использование бис-хромофорных систем на основе ЦП с низкой чувствительностью к полярности растворителя

Как уже отмечалось, бис-хромофорные системы подобные ЦП широко используются в медицине в качестве лекарственных препаратов и биологических метчиков. Еще одним перспективным применением их может быть маркировка полимерных материалов.

Отсутствие выраженной структурной релаксации в производных ЦП приводит к тому, что в конденсированных фазах сольватохромный и сольватофлуорохромный эффекты не значительны. Поэтому полосы поглощения и флуоресценции слабо зависят от типа среды. В частности, использование сочетаний различных красителей имеющих флуоресценцию в различных диапазонах в одной полимерной матрице позволяет маркировать полимеры, т.е. задавать цветовой числовой код полимерной матрицы.

Нами были проделаны попытки маркирования полимеров при помощи двух производных ЦП имеющих люминесценцию в зеленой и красной области спектра. Люминесценция в синей области спектра была получена благодаря введению производного оксазола. Для этого в полимер вводились красители в различных кратных соотношениях. Для проверки сходимости данных все пробы возбуждались на разных длинах волн. На рис. 5.1 показаны маркированные полимерные матрицы.

Эксперимент показал, что производные ЦП – подходящие красители для маркирования полимеров. Их люминесценция в значительной мере остается постоянной и не влияет на другие красители в смеси.

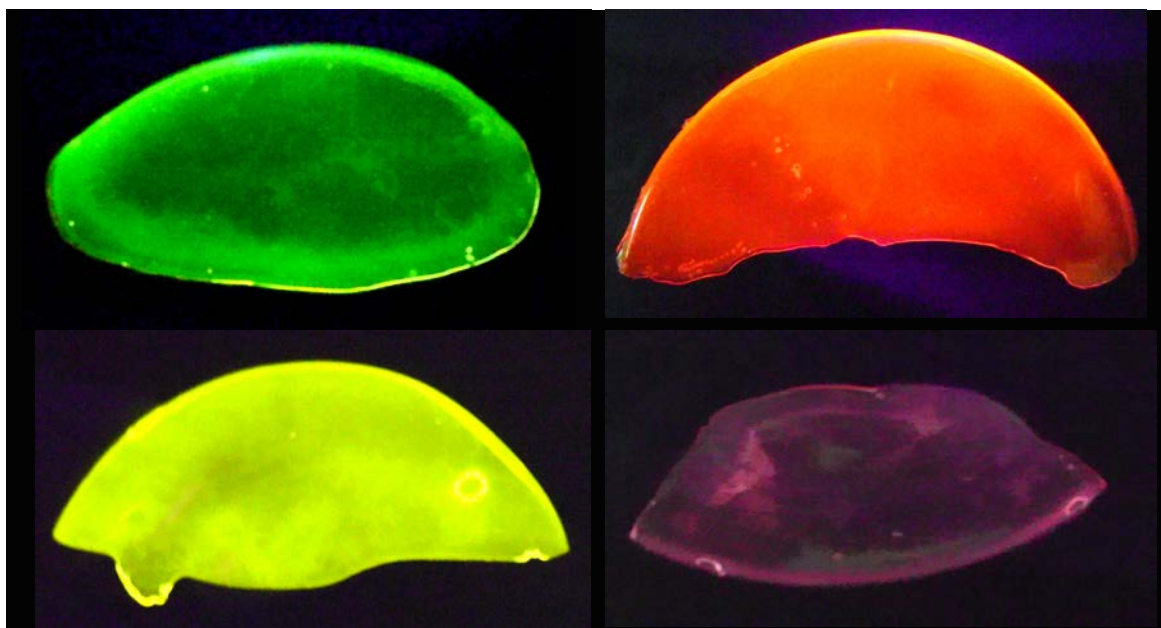


Рис. 5.1. Полимерные матрицы маркированные производными ЦП.

5.2. Использование производных КБП для определения белков в водных растворах

Наличие разнообразных сольватохромных эффектов и ограниченная растворимость в водных и, содержащих до 5% спирта, водно-алкогольных растворах, позволяет применять некоторые КБП для анализа биологических объектов.

Нами была проделана попытка оценить количество белка находящегося в фосфатном буфере $pH=7,4$, что представляется возможным благодаря тому, что КБП в менее полярных средах имеют более интенсивную флуоресценцию. В частности, в присутствии белка также может наблюдаться возгорание флуоресценции.

Для решения поставленной задачи первоначально навеска красителя растворенная в фосфатном буфере титровалась раствором белка BSA (сывороточный альбумин быка) с заданной концентрацией. В результате титрования была получена зависимость (рис. 5.2) – кривая, показывающая интенсивность флуоресценции для заданного мольного соотношения пересчитанного на один моль красителя. Минимальное количество BSA, которое

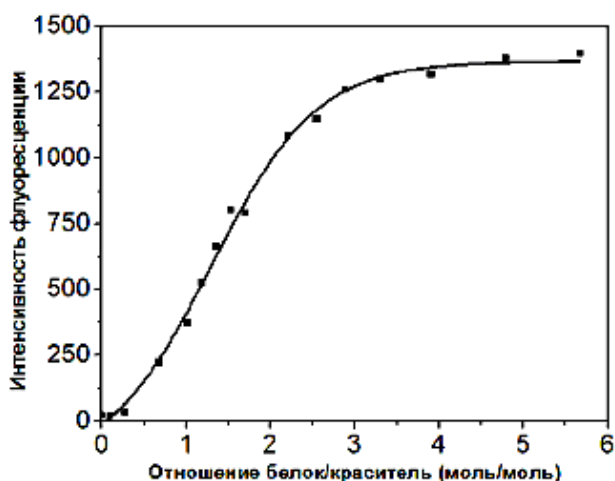


Рис 5.2. Интенсивность флуоресценции **XXIII** от соотношения белка к красителю.

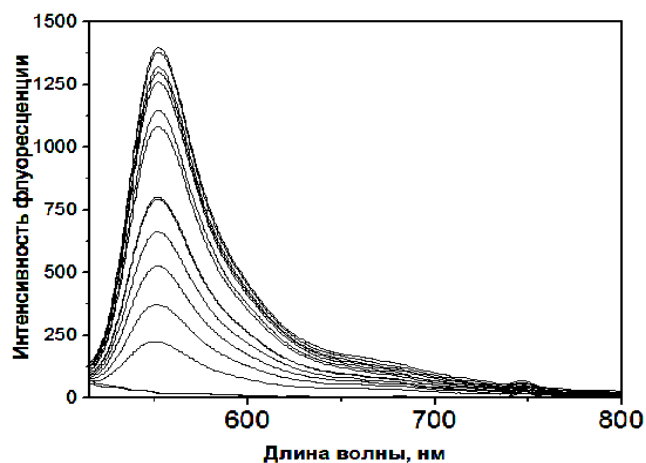


Рис 5.3. Изменение интенсивности и вида спектра флуоресценции **XXIII** при введении заданного количества белка.

можно определить данным методом, получено путем детектирования батохромного сдвига длинноволновой полосы на 870 см^{-1} (25 нм). Такой сдвиг обнаруживали при попадании в раствор 5.5×10^{-10} моль белка, что также сопровождалось увеличением интенсивности флуоресценции. Кривая на рис. 5.2 имеет область насыщения, которая показывает максимальное количество белка, которое можно определить данным методом, в этой точке интенсивность флуоресценции возрастает максимально – в 60 раз относительно начальной [111].

В следующем эксперименте нам удалось оценить достоверность полученных данных для растворов с известной концентрацией белка и красителя (рис. 5.3).

Таким образом, приведенные выше данные позволяют использовать производные КБП солей как индикаторы для определения белков в растворах и физиологических жидкостях. Рабочий диапазон такого метода составляет от 0.25 до 4 моль белка на 1 моль красителя.

Выводы к разделу 5

Данный раздел был посвящен практическому использованию исследованных бис-хромофорных систем с межфрагментным переносом заряда.

Как было показано, фотоустойчивость ряда производных ЦП позволяет использовать их в качестве классификационных красителей для пластмасс. Были получены маркированные образцы пластмасс. Поведение ЦП в них соответствует требованиям, применяемым к классификационным красителям – высокая устойчивость при УФ облучении и отсутствие взаимодействия с другими компонентами пластмасс, в т.ч. с другими флуоресцентными маркерами.

Показано, что в случае КБП ряд соединений может быть очень перспективным для обнаружения в веществ белковой природы в водных растворах и, следовательно, и биологических жидкостях. Эксперименты, проведенные с наиболее перспективным производным диметоксипроизводным КБП, показали, что в присутствии следовых количеств белка $\sim 5.5 \times 10^{-10}$ М, интенсивность флуоресценции возрастает в 60 раз.

ВЫВОДЫ

Проведенные спектральные, структурные и теоретические исследования систем на основе производных α -пирона – циннамоилпиронов и солей кумароил-бензопирилия – позволили оценить степень влияния межфрагментного переноса заряда при возбуждении на спектрально-флуоресцентные свойства бис-хромофорных красителей в жидких и твердых аморфных средах.

1. В зависимости от природы длинноволнового перехода циннамоилпироны образуют две разные спектральные группы. В производных с акцепторными и слабыми донорными заместителями длинноволновый переход нейтральной и анионной форм имеет $n \rightarrow \pi^*$ природу. Такие соединения не флуоресцируют, имеют фосфоресценцию при низких температурах, а также характеризуются низкой фотоустойчивостью за счет транс/цис-изомеризации в триплетном возбужденном состоянии. У аминопроизводных циннамоилпиронов длинноволновые переходы имеют $\pi \rightarrow \pi^*$ природу. Данные соединения флуоресцируют в нейтральной и анионной формах, а также характеризуются высокой фотоустойчивостью в жидких средах и полимерах.

2. Циннамоилпироны и их винилоги в зависимости от кислотности среды могут существовать в виде нейтральной, катионной и анионной протолитических форм. Аминозамещенные производные циннамоилпиронов также имеют четвертую – дикатионную форму. Образование катионных форм в диапазоне кислотности H_0 обусловлено протонированием экзоциклической карбонильной группы.

3. С ростом полярности окружения нейтральные формы циннамоилпиронов демонстрируют положительные сольвато(флуоро)хромные эффекты в жидких средах и отрицательные сольвато(флуоро)хромные эффекты в полимерах. У винилогов циннамоилпиронов с длиной полиметиновой цепи $n > 2$ независимо от степени конденсированности среды наблюдаются положительные сольватохромизм и сольватофлуорохромизм. Анионные формы циннамоил-

пионов имеют более слабый межфрагментный перенос заряда, что обуславливает низкую чувствительность к свойствам окружения.

4. У производных кумароилбензопирилия возбуждение сопровождается межфрагментным переносом заряда с кумаринового на бензопирилиевый фрагмент. Исключением является производное с диметиламиногруппой в бензопирилиевом фрагменте, где длинноволновый электронный переход имеет локальный характер. Данное соединение демонстрирует аномальные спектральные свойства – очень слабую флуоресценцию и короткое время жизни в возбужденном состоянии по сравнению с другими производными.

5. Кумароилбензопирилиевые соли демонстрируют отрицательный сольватохромный эффект с ростом полярности и нуклеофильности растворителя. Влияние последнего фактора обусловлено образованием нуклеофильных комплексов бензопирилиевого катиона с молекулами растворителя в основном состоянии и понижением стабильности этих комплексов при возбуждении.

6. Исследованные бис-хромофорные системы могут использоваться в качестве люминесцентных маркеров и классификационных красителей для пластмасс, как кислотно-основные флуоресцентные индикаторы в широком диапазоне pH/H_0 , а также в качестве флуоресцентных зондов для детектирования присутствия белковых молекул в водных растворах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутлеров А. М. Введение к полному изучению органической химии. Т. 2 / А. М. Бутлеров. – М.: АКАДЕМИИ НАУК СССР, 1953. – 623 с.
2. А.с. 429667 СССР, С09К11/06. Способ получения органических люминофоров / Б. М. Красовицкий, Э. А. Шевченко, Л. Л. Остис (СССР). - 1709527/23-04 ; заявл. 28.10.71 ; опубл. 25.09.74, Бюл. № 35
3. Спектры органических люминофоров, вып. 2 / Б. М. Красовицкий, Б. В. Гринев, Ю. М. Винецкая, Л. И. Богданова. - Харьков: Фолио, 2003. – 147с.
4. А.с. 807380 СССР, С09К11/06. Электрохемилюминесцентная композиция / Л. Я. Малкес, А. И. Бых, Т. И. Бороненко, Н. Н. Рожицкий, А. В. Кукоба (СССР). – 2573756/23-04 ; заявл 26.01.78 ; опубл. 23.02.81, Бюл. № 28.
5. Кацубанов В. Д. Люминесценция и генерация света органическими молекулами при возбуждении ультрафиолетовым лазером / В. Д. Кацубанов, Л. Я. Малкес, Ю. В. Набойкин, Л. А. Огурцова, А. П. Подгорный, Ф. С. Покровская // Изв. АН СССР, сер. Физ. - 1968. - Т.32, № 9. - С. 1466- 1470.
6. Tunable laser applications, Second edition / Ed. F. J. Duarte. – Taylor&Francis Group, 2009. – 415 p.
7. Красовицкий Б. М. Физика и химия оптических и сцинтилляционных материалов / Б. М. Красовицкий, В. Л. Волков, В. М. Шершуков, С. А. Вerezубова // Харьков: ВНИИ монокристаллов. Вып. 7. - 1981. - С. 184-192.
8. А.с. 231794 СССР, С08J3/20. Способ получения окрашенных пластмасс / Н. Ф. Левченко, Г. Ф. Слезко, В. Н. Соломонов (СССР). - № 1168819/23-05; заявл. 04.11.1967 ; опубл. 25.11.1967, Бюл. №36.
9. Красовицкий Б.М. О переносе энергии электронного возбуждения в молекулярной системе с несопряженными хромофорами 2,5-дифенилоксазола и 1,3,5-трифенилпиразолина- Δ^2 / Б. М. Красовицкий,

- Л. Д. Щербак, В. Ф. Морица // Изв. АН СССР сер. Физ. - 1975. - Т.39, №9. -С. 1851 – 1853.
10. Красовицкий Б. М. Азометины (строение, свойства, применение) / Б. М. Красовицкий, Н. Ф. Левченко, Н. И. Мальцева, А. И. Назаренко., В. Б. Смелякова, Л. М. Афанасиади // Ростов-на-Дону: Ростовский ун-т. 1967. – С. 21 – 42.
 11. Красовицкий Б. М. Спектры поглощения и флуоресценции некоторых азометиновых производных бензидина и его 2,2' и 3,3'-дихлорзамещенных / Б. М. Красовицкий, В. Б. Смелякова, Р. Н. Нурмухаметов // Оптика и спектроскопия. - 1964. - Т.17, № 4. - С. 558 – 564.
 12. Красовицкий Б. М. Исследование в ряду азометиновых оснований. 7. Азометины из 3,3'-дизамещенных бензидина / Б. М. Красовицкий, В. Б. Смелякова, Ю. М. Винецкая // Укр.Хим.ж. - 1967. - Т.33, № 3. - С.295 – 299.
 13. Красовицкий Б. М. Исследование в ряду азометиновых оснований. 6. Азометиновые производные 2-моно-, 2,2'- и 2,6-дизамещенных бензидинов и нафтидина / Б. М. Красовицкий, В. Б. Смелякова // Укр.Хим.ж. - 1967. - Т.33, № 1. - С. 79 – 87.
 14. Handbook of fluorescence Spectra of Aromatic Molecules./ Ed. J. Berlman. - N.Y.: Acad. Press, 1971. – 458 p
 15. Орвилла-Томаса Дж. Внутреннее вращение молекул / Дж. Орвилла-Томаса. – М.: Мир, 1977. – 510 с.
 16. Gustav K. Excited electronic states and molecular geometry / K. Gustav, U. Kempka, J. Sühnel // Chem. Phys. Lett. – 1980. - Vol. 71. - P. 280–283.
 17. Бартон Д. Общая органическая химия. Т. 4 / Д. Бартон, Д. Оллис. – М.: Химия, 1985. – 683 с.
 18. Сухороков А. А. К вопросу о природе полос электронного спектра поглощения транс-халкона / А. А. Сухороков, Б. А. Задорожная,

В. Ф. Лаврушин // Теоретическая и экспериментальная химия – 1970. - Т. 6, № 5. - С. 602 – 607.

19. Митина В. Г. Изучение люминесцентных и фотохимических свойств непредельных карбонильных соединений / В. Г. Митина, В. Ф. Лаврушин. – Харьков: 1980. - 54 с.
20. Цукерман С. В. Строение и люминесценция α,β -ненасыщенных кетонов / С. В. Цукерман, В. П. Масленникова, В. Ф. Лаврушин // Оптика и спектроскопия – 1967. - Т. 23. – 396 с.
21. Bentley R. Biosynthesis of tropolones in penicillium stipitatum. the utilization of polyketide lactones for tropolone formation / R. Bentley and P.M. Zwitkowitz // J. Am. Chem. Soc. – 1967 – Vol. 89, No. 3. – P. 681–685.
22. Omura S. Elastin, a new human granulocyte elastase inhibitor produced by a strain of Streptomyces / S. Omura, H. Ohno, T. Saheki, M. Yoshida, A. Nakagawa // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 1978. – Vol. 83, No. 2. – P. 704-709.
23. Marcial Moreno-Manas. Dehydroacetic acid, triacetic acid lactone and related pyrones. Advances in heterocyclic chemistry / Marcial Moreno-Manas, Rpsr Pleixats // Academic Press Ed. A. Katritzky - 1992 - Vol. 53. – P. 1 – 84.
24. Бартон Д. Общая органическая химия. Т. 9/ Д. Бартон, Д. Оллис – М.: Химия, 1985. - 790 с.
25. Толмачев А.И. Взаимодействие пирилиевых солей с соединениями, содержащими активные метильные или метиленовые группы / А. И. Толмачев, В. П. Срибная // ЖОХ. – 1965. – Т. 35, № 2. - С. 316-324.
26. Hale J. The constitution of dehydroacetic acid / J. Hale // - J. Am. Chem. Soc. – 1911. – Vol. 33, No. 7. - P. 1119 - 1135.
27. Wiley R.H. 2-pyrones. substituted 3-cinnamoyl-4-hydroxy-6-methyl-2-pyrones from dehydroacetic acid / R.H. Wiley // - J. Am. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77. - P. 5102 – 5105.

28. Birch A.J. Studies in relation to biosynthesis. Part XXIII. The formation of aromatic compounds from β -polyketones /A.J. Birch, D.W. Cameron, R.W. Rikards // J.Chem.Soc. – 1960. – P. 4395 - 4400.
29. Tykhanov D. A. Structure and spectral properties of cinnamoyl pyrones and their vinylogs / D. A. Tykhanov, I. I. Serikova, F. G. Yaremenko, A. D. Roshal // Cent. Eur. J. Chem. – 2010. – Vol. 8, No. 2. – P. 347–355.
30. Желтвай И. И. Астатические аспекты устойчивости комплексов лантанидов с замещенными 4-гидрокси-3-циннамоил-6-метил-2-пиронами // И. И. Желтвай, С. С. Аллам, М. А. Тищенко // Известия ВУЗов. Химия и ХТ. - 1993. – Т. 36, №11. –С. 54-58.
31. Casley-Smith J. R. High-Protein Oedemas and the Eenzo-pyrones/ J. R. Casley-Smith – Sydney: J. B. Lippincott Company, 1986. - 181 p.
32. Кузнецов А.С. История развития лазеров на органических соединениях (ЛОС): II. Фотохимические лазеры – важный этап в развитии ЛОС / А.С. Кузнецов, Т.В. Богатова, Б.М. Ужинов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. химия. - 2012. - Т. 53, № 4. - С. 278 – 287.
33. Khalfan H. Aminomethyl coumarin acetic acid: a new fluorescent labelling agent for proteins. / H. Khalfan, R. Abuknesha, M. Rand-Weaver, D. Robinson // Histochem. J. – 1986 - Vol. 18, No. 9. – P. 497-499.
34. Balaiah V. Visible Fluorescence and Chemical Constitution of Compounds of the Benzopyrone Group. Part III. Further Study of Structural Influences in Coumarins / V. Balaiah, T. R. Seshadri and V. Venkateswarlu // Proc. Indian Acad. Sci. – 1942. – Vol. 16A. – P. 68-82.
35. Abu-Eittah R. H. The electronic absorption spectra of some coumarins. A molecular orbital treatment / R. H. Abu-Eittah, Bahgat Ali H. El-Tawil // Canad. J. Chem. – 1985. –Vol. 63, No. 6.– P. 1173-1179.
36. Huitink G. M. Studies of 7-hydroxycoumarins / G. M. Huitink // Talanta, 1988. - Vol. 35, No. 12. - P. 973-976.

37. Reddy A. R. D. Absorption and fluorescence spectra of 7-aminocoumarin derivatives / A. R. Reddy, V. Prasad, M. Darbarwar // J. Photochem. - 1986. – Vol. 32. – P. 69 – 80.
38. Стойлов Ю. Ю. Лазеры на сложных органических соединениях с волной обесцвечивания / Ю. Ю. Стойлов // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 154, № 4. – С. 661 – 676.
39. Balaban A. T. Pyrylium salts: synthesis, reactions and physical properties / A. T. Balaban, A. Dinculescu, G. N. Dorofeenko, G. W. Fischer, A. V. Koblik and V. V. Mezheritskii // Advances in heterocyclic chemistry – 1982. - 60p.
40. Kuznetsov E. V. Benzo[c]pyrylium salts: syntheses, reactions and physical properties / E. V. Kuznetsov, I. V. Shcherbakova, A.T. Balaban // Advances in heterocyclic chemistry. – 1990. - Vol. 50. - P. 157-254.
41. Тен Г. Н. Спектрально-люминесцентные свойства некоторых солей пирилия и тиопирилия / Г. Н. Тен, И. Ф. Ковалев, В. П. Базов, В. Н. Харченко // ЖПС. - 1985. - Т. 6, № 3. - С. 429 – 433.
42. Щербакова И. В. Взаимодействие 1-алкил-3-арил-2-бензопирилиевых солей с аммиаком / И. В. Щербакова, Е. В. Кузнецов // ХГС. – 1982. - № 4. - С. 552-553.
43. Iacobucci G. A. The Chemistry of Anthocyanins, Anthocyanidins and Related Flavylum Salts / G. A. Iacobucci and J. G.Sweeny // Tetrahedron - 1983. - Vol. 39, No. 19. - P. 3005 – 3038.
44. А.с. 979458 СССР, С09В61 Способ получения красного пищевого красителя из выжимок винограда / А. Д. Лашхи, Г. В. Цагареишвили, П. А. Явич, В. Л. Хоситашвили (СССР). - 2955545/28-13 ; заявл. 21.05.80 ; опубл. 07.12.82. Бюл. № 45.
45. Tarskangerpoll K. Color and substitution pattern in anthocyanidins. A combined quantum chemical – chemometrical study / K. Tarskangerpoll // Spectrochimica Acta Part A – 1999. – Vol. 55. – P. 761-771.

46. Pina F. Photochromism of 4'-Methoxyflavylium Perchlorate. A "Write – Lock – Read – Unlock – Erase" Molecular Switching System / F. Pina, M. J. Melo et.al.// J.Am.Chem.Soc. – 1997. – Vol. 119. – P. 5556 – 5561.
47. Haucker G. Absorption spectra and fluorescence behaviour of benzopyrylium compounds / G. Haucker, P. Czerney, C. Igney // Ber. Bunsenges. Phys.Chem. - 1989. – Vol. 93. – P. 805-815.
48. Губанов В. А. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии / В. А. Губанов, В. П. Жуков, А. О. Литинский. - М.: Наука, 1976. – 423 с.
49. Жоголев Д. А. Методы, алгоритмы и программы для квантово-химических расчетов молекул / Д. А. Жоголев, В. Б. Волков.– Киев: Наукова думка, 1976. – 323 с.
50. Устынюк Ю. А. Квантово-химические методы расчета молекул / Ю. А. Устынюк– М: Химия, 1980. – 227 с.
51. Барановский В. И. Применение метода ППДП для исследования электронной структуры и свойств комплексов переходных металлов / В. И. Барановский, О. В. Сизова, Н. В. Иванова // ЖСХ. – 1976. - Т. 17, № 3. - С. 549 – 577.
52. Ellis R. L. The Use of the CNDO Method in Spectroscopy / R. L. Ellis, G. Kuehnlenz, H. H. Laffe // Theoret. chim. Acta. – 1972. – Vol. 26. – P. 131 – 140.
53. Huke J. P. The Electronic structure of cromones, studied by low-energy photoelectron spectroscopy and initio molecular orbital calculations / J. P. Huke, I. H. Hillier // J. Chem. Soc. Perkin Traivs II. – 1985. – P. 1191-1194.
54. Сайдов Г. В. О некоторых критериях отнесения электронных полос к полосам «внутримолекулярного переноса заряда» / Г. В. Сайдов, О. В. Свердлова, Е. Г. Бахшиев // Доклады Академии наук СССР - 1968. – Т. 182, №3. - С. 638 – 639.
55. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий / Н. Г. Бахшиев - Л.: Наука, 1972. – 263 с.

56. Jablonski A. Efficiency of anti-Stokes fluorescence in dyes / A. Jablonski // *Nature*. – 1933. – Vol. 131. – P. 839 – 840.
57. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии / Дж. Лакович – М.: Мир, 1986. – 496 с.
58. Сольватохромия: Проблемы и методы / Под ред. Н.Г. Бахшиева - Л.:Изд-во ЛГУ, 1989.-320 с.
59. Райхарт К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхарт. - М.: «Мир», 1991. — 763 с.
60. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций / В. А. Пальм. - Л.: Химия, 1977. - 360 с.
61. Jessop P. G. Solvatochromic parameters for solvents of interest in green chemistry/ P. G. Jessop, D. A. Jessop, D. Fu. and L. Phan // *Green Chem.* - 2012. Vol. 14, No. 5. - P. 1245–1259.
62. Czerney P. Benzopyryliumsalze, IV. Darstellung und spektrale Eigenschaften von 2-Cumar-3'-yl benzopyryliumsalzen / P. Czerney, H. Hartmann // *Journal fur Praktische Chemie*. – 1983. -Vol. 325. - P. 505–510.
63. Sanin E. V. Spectral properties of dyes with interfragmental charge transfer: solvatochromism and solvatofluorochromism of 2-(3-coumaroyl)-benzopyrylium perchlorates / E. V. Sanin, A. I. Novikov, A. D. Roshal // *International Journal of Spectroscopy*. – 2014. - Article ID 508153. - P. 1 - 8.
64. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry / C. Reichardt and T. Welton –Weinheim: Wiley - VCH, 2011. – 629 p.
65. Gordon A. J. A Handbook of practical data, techniques and references / A. J. Gordon, R. A. Ford - N.Y.–London–Sydney–Toronto: The Chemist's Companion, 1972.– P. 24–31.
66. Weissberger A. Organic Solvents / A. Weissberger, E. S. Proskauer, J. A. Riddick, E. E. Toops – NY: Interscience publishers INC., 1955. - 520 p.

67. Rocha G.B. RM1: a reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I / G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.J.P. Stewart // J. Comp. Chem. – 2006. – Vol. 27. – P. 1101 - 1111.
68. Stewart J.P.P. Application of the PM6 method to modeling proteins – J. Mol. Model. – 2009 – Vol. 15. – P. 765–805.
69. Moller C. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems / C. Moller, M. S. Plesset // Phys. Rev. – 1934. – Vol. 46. – P. 618.
70. Davidson E. Basis set selection for molecular calculations / E. Davidson, D. Feller // Chem. Rev. – 1986. – Vol. 86. – P. 681.
71. Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen - J. Chem. Phys. – 1989. – Vol. 90. - P. 1007.
72. Frisch M. J. Gaussian 09, revision A. 02; Gaussian, Inc / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; et al. // Wallingford CT. - 2009. – Vol. 19. – P. 227 – 238.
73. Klamt A. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient / A. Klamt, G.Z. Schurmann // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1993. – Vol. 2. – P. 799.
74. Tomasi J. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent / J. Tomasi, M. Persico // Chem. Rev. – 1994 – Vol. 94, No. 7. – 2027 - 2094.
75. Barone V. A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model / V. Barone, M. Cossi, B. Mennucci, J. Tomasi // J. Chem. Phys. – 1997. – Vol. 107. – P. 3210 - 3221.
76. Martynov I.Yu. Proton transfer reactions in the excited electronic states of aromatic molecules / I.Yu. Martynov, A.B. Demyashkevich, B.M. Uzhinov, M.G. Kuzmin / Russ. Chem. Rev. – 1977. – Vol. 46 No. 1. – P. 1 - 15.
77. Labanowski J. K. In Density Functional Methods in Chemistry / J. K. Labanowski, J.W. Andzelm. - NY: Springer-Verlag. -1991. – 443 p.

78. Becke A. D. Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange - J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648.
79. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. R. G. Yang, Parr // Phys. Rev. B – 1988. - Vol 37. – P. 785.
80. Francl M. M. Selfconsistent molecular orbital methods. XXIII. A polarizationtype basis set for secondrow elements / M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople // J. Chem. Phys. – 1982. – Vol. 77. P. 3654.
81. Hariharan P. C. The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies / P. C. Hariharan, J. A Pople // Theor. Chim. Acta – 1973. – Vol. 28. – P. 213.
82. Dewar M. J. S. Ground states of molecules. 44. MINDO/3 calculations of absolute heat capacities and entropies of molecules without internal rotations / M. J. S. Dewar, G. P. Ford // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. - P. 7822.
83. Atkins' Physical Chemistry, 7th /Ed. P. W. Atkins, J. de Paula – Oxford: Oxford University Press. - 2006.
84. Runge E. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems / E. Runge, E. K. Gross // U. Phys. Rev. Lett. – 1984. – Vol. 52. – P. 997.
85. Pedash Yu.F. Spin-orbital interaction between excited states of organic molecules in the valence approximation / Yu. F. Pedash, V. E. Umansky, O. A. Ponomariov // Functional Materials. – 1997. - Vol 4, No. 1. – P. 138-144.
86. Мулдахметов З.М. Оптические и магнитные свойства триплетного состояния / З.М. Мулдахметов, Б.Ф. Минаев, Г.А. Кецле - Алма-Ата: Наука.– 1983.– 264 с.
87. Farrugia L. J. WinGX and ORTEP for Windows: an update / L. J. Farrugia // J. Appl. Cryst. – 2012. – Vol. 45. - P 849 – 854.
88. Spackman M. A. CrystalExplorer (Version 3.1) / M.A. Spackman, D. Jayatilaka // CrystEngComm. – 2009. – Vol. 11. – P. 19 – 32.

89. Spek A. L. Structure validation in chemical crystallography / A. L. Spek // *Acta Cryst.* - 2009. – Vol. D65. – P. 148-155.
90. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии / Дж. Лакович – М.: Мир, 1986. – С. 63-66.
91. Тиханов Д.О. Спектральные свойства производных циннамоилпирона в жидких и твердых средах / Д. О. Тиханов, Э. В. Санин, И. И. Серикова, Ф. Г. Яременко, А. Д. Рошаль // *J. Organic and Pharm. Chem.* – 2011. – Vol. 9, No. 1, No. 33. – P.65-70.
92. Tykhanov D.A. Cinnamoyl pyrones in proton-donating media: electronic structure and spectral properties of protolytic forms / D. A. Tykhanov, E. V. Sanin, I. I. Serikova, F. G. Yaremenko, A. D. Roshal // *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2011. – Vol. 83, No. 1. – P.221-230.
93. Leydet Y. Impact of water on the cis-trans photoisomerization of hydroxychalcones / Y. Leydet, P. Batat, G. Jonusauskas, S. Denisov, J. C. Lima, A. J. Parola, N. D. McClenaghan, and F. Pina. // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – Vol. 117. – P. 4167–4173.
94. Choi K. Photo-dimerization of a chalcone-based side chain polymer for the alignment of ferroelectric liquid crystals / K. Choi, H. Kim, Y. Kim, J. Kim // *Liquid Crystals.* – 2004. - Vol. 31, No. 5. – P. 639–647.
95. Tykhanov D. O. Photophysical and photochemical processes in cinnamoyl pyrones: influence on spectral properties and photostability / D. O. Tykhanov, E. V. Sanin, O. V. Grygorovych, I. I. Serikova, F. G. Yaremenko, A. D. Roshal // *Functional Materials* – 2011. – Vol. 18, No. 3. – P. 339-347.
96. Investigations of Bis-chromophore Systems: Relationship between Spectral Behaviour and Charge Transfer in 2-(3-coumaroyl)-benzopyrylium Perchlorates / E. V. Sanin, A. I. Novikov, A. D. Roshal // in *Proceedings of VII International Scientific Conference in Chemistry “Kiev–Toulouse”, 2-7 June 2013: abstract.* – Kyiv, 2013. – P. 143 - 147.

97. Practical aspects of computational chemistry / Eds J. Leszczynski, M. Skukla. – NY: Springer, 2009. 445 p.
98. Strickler S. J. Relationship between absorption intensity and fluorescence lifetime of molecules / S. J. Strickler, R. A. Berg // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 37. – P. 814 – 822.
99. Санин Э. В. Квантово-химическое исследование структуры и спектральных свойств 2-(3-кумароил)бензопирилиевых катионов. / Э. В. Санин, А. И. Новиков, А. Д. Рошаль // ХГС. – 2014. – №3. – С. 404 – 412.
100. Singh U. C. An approach to computing electrostatic charges for molecules / U. C. Singh, P. A. Kollman // J. Comp. Chem. – 198. – Vol. 45. – P. 129-145.
101. Besler B. H. Atomic charges derived from semiempirical methods / B. H. Besler, K. M. Merz, P. A. Kollman // J. Comp. Chem. – 1990. – Vol. 11. – P. 431-439.
102. Roshal A. D. Two polymorphs of 2-(4-chloro-phenyl)-4-methyl-chromenium perchlorate / A. D. Roshal, A. Sikorski, V. N. Baumer, A. I. Novikov and J. Blazejowski // Acta Cryst. Sect. C. – 2007. – Vol. 63. – P. 626 – 630.
103. Sun Y. - X. 4 – Bromo – 2 - (pyridine - 2 – ylmethyl - imino-methyl) - phenolato] (methanol) copper (II) perchlorate / Y.-X. Sun // Acta Cryst. Sect. E. – 2005. – Vol. 61. No. 2. – P. 338 – 340.
104. Thiaminium chloride perchlorate / S. Athimoolam and R. K. Rajaram // Acta Cryst. Sect. E. – 2006. – Vol. 62, No. 1. – P. 202 – 204.
105. Hirshfeld F.L. Bonded – atom fragments for describing molecular charge densities / F.L Hirshfeld // Theor. Chim. Acta. – 1977. – Vol. 44. – P. 129 – 138.
106. Mitra M. Salt-bridge- π (sb- π) interactions at work: associative interactions of sb- π , π - π and anion- π in Cu(II)-malonate-2-aminopyridine-hexafluoridophosphate ternary system / M. Mitra, P. Manna, S. K. Seth, A. Das, J. Meredith, M. Helliwell, A. Bauzá, S.R. Choudhury, A. Frontera, S. Mukhopadhyay // CrystEngComm. – 2013. – Vol. 15. – P. 686 – 696.

107. Riley K. E. On the Structure and Geometry of Biomolecular Binding Motifs / K. E. Riley, M. Pitoňák, J. Černý, P. Hobza // J. Chem. Theory Comput. – 2010. – Vol. 6, No. 1. - P. 66 - 80.
108. Sanin E. V. Investigations of bis-chromophore systems: relationship between spectral behaviour and charge transfer in 2-(3-coumaroyl)-benzopyrylium perchlorates / E. V. Sanin, A. I. Novikov, A. D. Roshal // Visnyk KNU - 2014 – Vol. 50, No. 1. - P. 74 - 77.
109. Roshal A. D. Spectral properties of phenylbenzopyrylium salts as a result of nucleophilic solvation / A. D. Roshal, D. Yu. Minayev, Yu. F. Pedash, A. I. Novikov // Pol. J. Chem. – 2002. – Vol. 76. P. 1321 - 1301.
110. Sanin E. V. Investigation of solvatochromism of 2-(3-cumaroyl)-benzopyrylium dye and its di-substituted derivatives / E. V. Sanin, A. I. Novikov, A. D. Roshal // Functional Materials. – 2013. – Vol. 20, No. 3. – P. 366-372.
111. Санин Э. В. Производные 2-(3-кумароил)бензопирилия как перспективные флуоресцентные зонды для детектирования протеинов в водных растворах / Э. В. Санин, А. И. Новиков, А. Д.Рошаль // Вісник НТУ „ХПІ”. – 2014. – Т. 1071, № 28. – С. 128 – 133.