



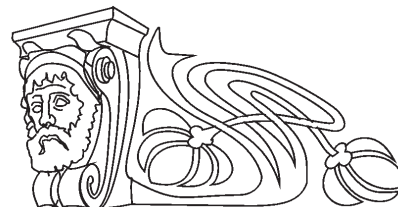
УДК (539.193/.194+541.6):(547.681+547.835.1+547.815.4)

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ ПИРЕНА, КАТИОНА ТРИПАФЛАВИНА И АНИОНОВ ЭОЗИНА КАК ПРЕДПОСЫЛКА ИНТЕРПРЕТАЦИИ ИХ ТВЁРДОФАЗНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

А. Н. Панкратов¹, И. М. Учаева², С. М. Рогачёва², Е. В. Волкова²

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru

²Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.
E-mail: uchaevainna@mail.ru



На уровне теории B3LYP/6-311++G(d,p) с привлечением NBO-анализа рассчитана пространственная и электронная структура молекулы пирена, катиона трипафлавина, моноаниона и дианиона эозина. Полученные результаты послужат основой для интерпретации особенностей твёрдофазной флуоресценции названных частиц.

Ключевые слова: пирен, трипафлавин, эозин, пространственная и электронная структура, DFT, B3LYP, NBO-анализ, флуоресценция.

Spatial and Electronic Structure of the Pyrene Molecule, Tripaflavin Cation and Eosin Anions As a Prerequisite for Interpreting Their Solid-phase Fluorescence

A. N. Pankratov, I. M. Uchaeva,
S. M. Rogacheva, E. V. Volkova

At the B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory, involving the NBO analysis, the spatial and electronic structure of the pyrene molecule, tripaflavin cation, eosin monoanion and dianion has been computed. The results obtained will offer a framework for interpreting the peculiarities of the above species solid-phase fluorescence.

Key words: pyrene, tripaflavin, eosin, spatial and electronic structure, DFT, B3LYP, NBO analysis, fluorescence.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-393-398

Флуориметрический метод перспективен для определения полициклических ароматических углеводородов, красителей и других веществ в объектах окружающей среды, в том числе с предварительным концентрированием и усилением сигнала на твёрдых подложках (бумага, хитозан, плёнки И. Ленгмюра – К. Б. Блоджетт и др.). Предпосылками флуоресценции являются особенности строения молекул (планарность, конформационная жёсткость, характер распределения электронной плотности и т.п.).

Цель настоящей работы – квантовохимическое рассмотрение пространственной и электронной структуры молекулы пирена, катиона трипафлавина (3,6-диамино-10-метилакридиний,

акрифлавин, флавакридин) и анионов эозина (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин).

Методика теоретического исследования

Исследование осуществлено методом теории функционала плотности (*Density Functional Theory*, DFT) [1–4] в варианте B3LYP [5–7] с базисным набором 6-311++G(d,p) [8, 9] с привлечением анализа натуральных связевых орбиталей (*Natural Bond Orbital Analysis*, NBO-анализ) [10–14]. Квантовохимические расчёты осуществляли с использованием критерия сходимости «tight» [7, 15] по программам пакета Gaussian 03W [16]. NBO-анализ проводили по программе NBO 3.1 [14].

Результаты и их обсуждение

Под моноанионом эозина понимается частица, образующаяся при депротонировании карбоксильной группы COOH электронной нейтральной молекулы. В дианионе дополнительно элиминирован протон гидроксильной группы OH.

Согласно данным наших квантовохимических расчётов точечные группы симметрии молекулы пирена, катиона трипафлавина, моноаниона и дианиона эозина – D_{2h} , C_1 , C_1 и C_1 соответственно.

Высокосимметричная молекула пирена планарна. Катион трипафлавина почти плоский (не считая атомов водорода метильной группы), с небольшими искажениями планарности центрального цикла. Одна из связей C–H метильной группы составляет со средней плоскостью центрального кольца угол, практически равный 90° . Близки к планарности также моноанион и дианион эозина, с почти перпендикулярным разворотом фрагмента $C_6H_4COO^-$ относительно трициклической системы. Карбоксилатная группа COO^- располагается в плоскости фениленового кольца C_6H_4 .



Важно отметить тригональный характер всех трёх атомов азота в катионе трипафлавина. Для атома азота гетероцикла валентные углы составляют: $C(Ar)NC(Ar)$ 122.2° , $C(Ar)NC(CH_3)$ 118.9° , в сумме 360.0° . Валентные углы атомов азота обеих первичных аминогрупп – следующие: $C(Ar)NH$ 121.7° (угол, ближайший к атому азота гетерокольца) и 121.1° , HNH 117.2° ; сумма углов 360.0° .

В противоположность катиону трипафлавина, в модельной молекуле анилина (аминобензол, фениламин) $C_6H_5NH_2$ атом азота имеет пирамидальную конфигурацию. По данным нашего расчёта, точечная группа симметрии молекулы C_s , валентные углы CNH и HNH равны соответственно 115.6° и 112.1° ; сумма валентных углов при атоме азота 343.3° , что значительно меньше 360° . Пирамидальность

азота согласуется с данными микроволновой спектроскопии [17–19]; согласно [17] валентный угол HNH имеет величину 113.1° .

Зарядовое распределение в молекуле пирена (рис. 1) достаточно сглаженное, молекула имеет нулевой дипольный момент. Указанные обстоятельства делают принципиально возможной адсорбцию на поверхности неполярных (не содержащих локализованный заряд) адсорбентов [20] с участием всей планарной системы пирена, а также равномерную сольбилилизацию вещества в мицеллах неионных ПАВ. Положительный натуральный заряд на периферийных атомах водорода допускает «перпендикулярную» адсорбцию пирена на полярных (содержащих отрицательный локализованный заряд) адсорбентах [20] и сольбилилизацию соединения в мицеллах анионных ПАВ.

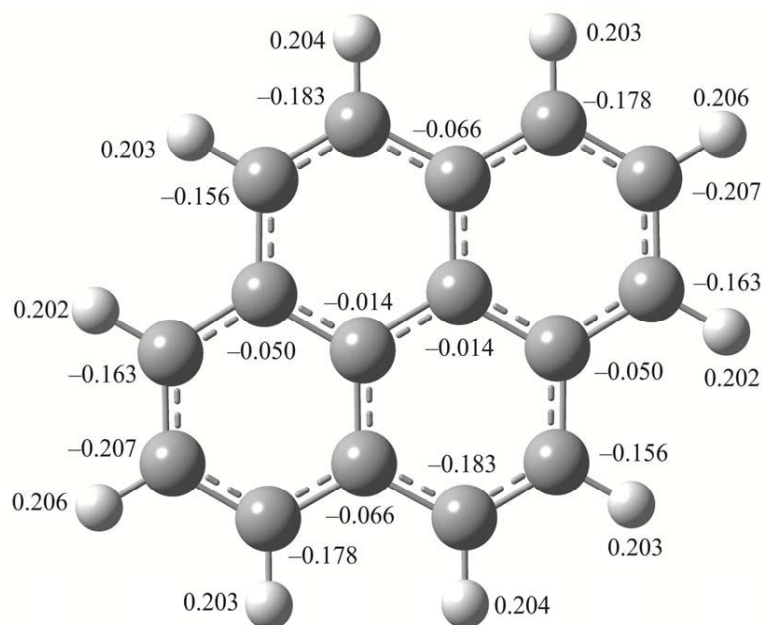


Рис. 1. Натуральный заряд на атомах молекулы пирена

Как геометрия (выравнивание пространственных параметров крайних колец и атомов азота первичных аминогрупп, тригональность атомов азота), так и электронное распределение в катионе трипафлавина (рис. 2) свидетельствуют об эффективной делокализации электронной плотности, приводящей к химической эквивалентности обоих крайних ароматических колец и обеих первичных аминогрупп. Последнее подтверждается значениями NPA -заряда (в частности, на атомах азота обеих первичных аминогрупп -0.727 , на всех четырёх водородных атомах NH_2 -групп от 0.400 до 0.403) и натурального

порядка связей (индекс К. Б. Уайберга) (табл. 1).

Наблюдается определённая тенденция к росту двоевязанности связи $C(Ar)-N(NH_2)$ при переходе от анилина к трипафлавину (см. табл. 1), что несомненно затрудняет внутримолекулярное вращение NH_2 -групп. Одновременно нарушается равномерность распределения электронной плотности в крайних кольцах, характерная для ароматической системы анилина, что служит предпосылкой батохромного смещения длинноволновой полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода в электронном абсорбционном спектре и сказывается таким образом на спектрах флуоресценции.

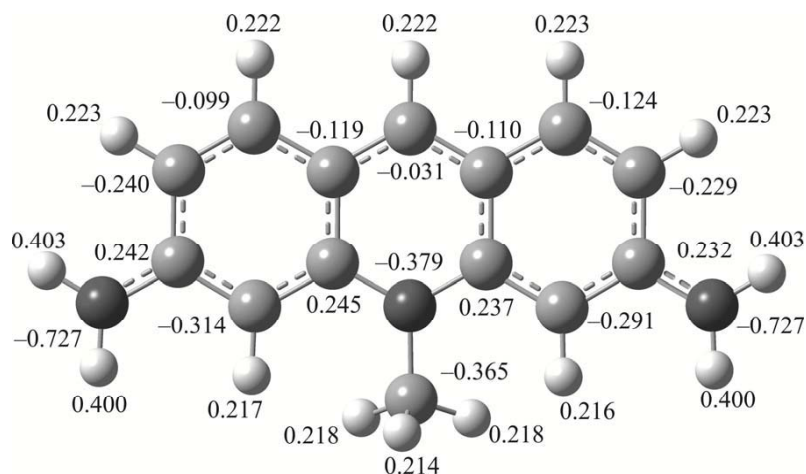
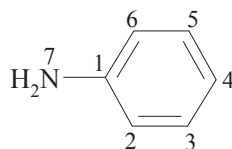


Рис. 2. Натуральный заряд на атомах катиона триафлавина

Таблица 1

Натуральный порядок некоторых связей в катионе триафлавина и молекуле анилина



Система	Натуральный порядок связи						
	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	1-6	1-7
Катион триафлавина	1.341	1.387	1.179	1.211	1.612	1.208	1.249
Молекула анилина	1.353	1.455	1.425	1.425	1.455	1.353	1.118

Примечание. В катионе триафлавина связь 1-2 ближе к атому азота гетероцикла, чем связь 1-6. С атомом азота гетерокольца связан углеродный атом 3.

Наличие высокосопрежённной π -системы с выравненными по электронной плотности концевыми фрагментами линейного аннелированного катиона триафлавина и конформационная жёсткость (жёсткая трициклическая система, заторможенные вращение и торсионные колебания первичных аминогрупп) обуславливают благоприятные характеристики флуоресценции.

Положительный заряд катиона триафлавина делокализован, кватернизированный атом азота гетерокольца характеризуется даже отрицательным натуральным зарядом (-0.379). Выравнивание положительного заряда молекулярной системы делает возможной адсорбцию всего квазипланарного катиона на поверхности твёрдой подложки, в особенности в случае полярного (содержащего отрицательный локализованный заряд) адсорбента [20], и равномерную сольбилизацию катиона мицеллами анионного ПАВ.

В фрагменте $O-H \cdots Br$ моноаниона эозина межатомное расстояние $Br \cdots H$ составляет 2.439 Å. Это меньше величины 2.72 Å, граничной

между ван-дер-ваальсовым и специфическим взаимодействием $Br \cdots H$ [21]. Следовательно, имеет место внутримолекулярная водородная связь $O-H \cdots Br$ с замыканием пятичленного квазицикла. Формирование последнего – фактор, способствующий флуоресценции ввиду заторможенности внутримолекулярного вращения и торсионных колебаний группы $O-H$, а также вследствие возрастания по названной причине степени вовлечённости орбитали несвязывающей электронной пары атома кислорода во взаимодействие с π -электронами планарной трициклической системы.

Обращает на себя внимание перераспределение электронной плотности в системе эозина при переходе от моноаниона (рис. 3) к дианиону (рис. 4). Выравниваются электронное распределение в обоих крайних кольцах, натуральный заряд на экзоциклических атомах кислорода, брома и несущих их углеродных центрах. Оба названные O -атома и крайние кольца в целом становятся химически эквивалентными. Это иллюстрируется не только натуральным зарядом



на атомах (например, 0.375 на углеродных атомах и -0.662 на атомах кислорода обеих связей $C \cdots O$, 0.006 на обоих атомах брома, ближайших

к фрагменту $C_6H_4COO^-$, и 0.043 на двух других атомах Br), но также индексом К. Б. Уайберга в NAO-базисе (табл. 2).

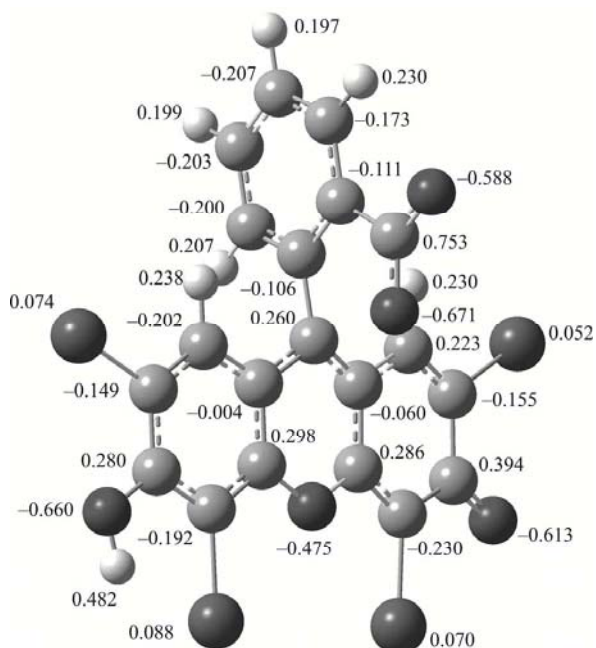


Рис. 3. Natural charge on atoms of the monoanion of ezoin

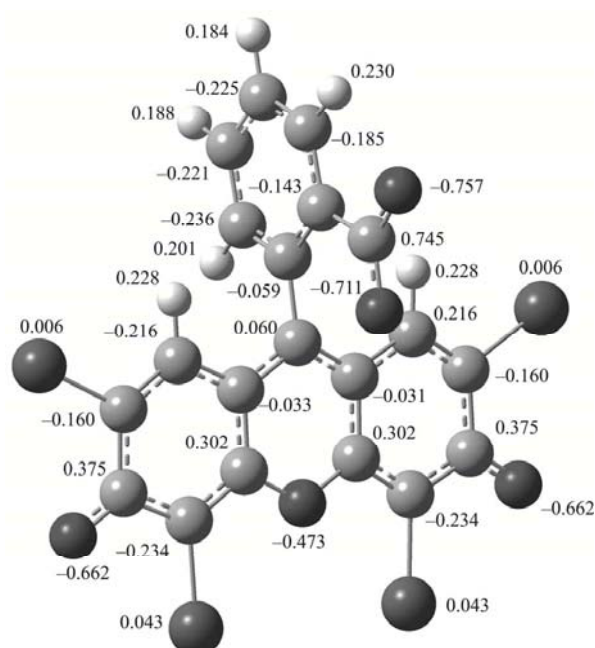
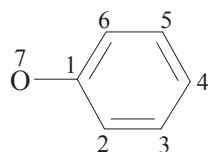


Рис. 4. Natural charge on atoms of the dianion of ezoin

Таблица 2

Натуральный порядок некоторых связей в дианионе эозина, феноле и фенолят-анионе



Система	Натуральный порядок связи						
	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	1-6	1-7
Дианион эозина	1.149	1.467	1.187	1.203	1.603	1.102	1.547
Фенол	1.381	1.434	1.439	1.421	1.456	1.363	1.016
Фенолят-анион	1.207	1.517	1.378	1.378	1.517	1.207	1.433

Примечание. В молекуле фенола связь 1-2 ближе к гидроксильному атому водорода, чем связь 1-6. В дианионе эозина связь 1-2 ближе к атому кислорода гетероцикла, чем связь 1-6; с атомом кислорода гетерокольца связан углеродный атом 3.

В дианионе эозина по сравнению с модельной системой фенолят-аниона $C_6H_5O^-$ (точечная группа симметрии C_{2v}) несколько повышается дwoесвязанность экзоциклических связей $C \cdots O$ (см. табл. 2). Заметим, что в соответствующем моноанионе, в котором распределение электронной плотности в двух крайних кольцах, на экзоциклических центрах и связях не выравнено, индекс К. Б. Уайберга связи C-OH имеет значение 1.054, а натуральный порядок карбонильной связи - 1.602. В модельной молекуле

1,4-бензохинона (точечная группа симметрии D_{2h}) указанная величина, по данным нашего B3LYP/6-311++G(d,p)-расчёта, составляет 1.751. В дианионе эозина степень дwoесвязанности связи $C \cdots O$ оказывается промежуточной между моноанионом эозина и фенолят-анионом.

В этой связи интересно (см. табл. 2), что даже в фенолят-анионе электронная делокализация увеличивается по сравнению с фенолом (гидроксибензол, карболовая кислота) C_6H_5OH (точечная группа симметрии C_s), что приводит



к батохромному и гиперхромному эффектам в электронных спектрах поглощения. При переходе от гексановой и этанольной сред к водному раствору щёлочи происходит также изменение формы абсорбционной полосы вследствие размытия её колебательной структуры [22–24].

В дианионе по сравнению с моноанионом заметно снижается положительный натуральный заряд на узловом атоме углерода, несущем заместитель $C_6H_4COO^-$, с отрицательного на небольшой положительный изменяется заряд на атоме углерода фрагмента $C_6H_4COO^-$, связанном с узловым углеродом.

Отрицательный заряд моноаниона и (в наибольшей степени) дианиона эозина делокализован, картина качественно аналогична таковой для катиона триафлавина, с точностью до знака суммарного заряда молекулярной системы. Делокализация благоприятствует адсорбции всего квазиплоского аниона на поверхности подложки, в особенности в случае полярного (содержащего отрицательный локализованный заряд) адсорбента [20], и равномерной сольubilизации анионов мицеллами катионного ПАВ.

Возрастание степени делокализации электронной плотности при диссоциации фенольной гидроксильной группы ОН моноаниона эозина способствует флуоресценции как вследствие удаления способной к внутримолекулярному (хотя и заторможенному благодаря в том числе внутримолекулярной водородной связи) вращению и торсионным колебаниям связи О–Н, так и в основном ввиду увеличения делокализации электронной плотности в трициклической системе.

Названное изменение электронной делокализации в ряду моноанион – дианион эозина объясняет некоторые эффекты флуоресценции при повышении рН среды.

Заключение

Выясненное в настоящей работе пространственное и электронное строение молекулы пирена, катиона триафлавина, моноаниона и дианиона эозина в определённой степени объясняет адсорбцию, сольubilизацию и флуоресценцию названных химических частиц. Делокализация электронной плотности во всех изученных молекулярных системах и образование внутримолекулярной водородной связи в моноанионе эозина влияют на характеристики флуоресценции. Полученные результаты могут служить предпосылкой интерпретации будущих данных исследования твёрдофазной флуоресценции пирена, триафлавина, эозина и аналогичных им

соединений – полициклических ароматических углеводородов и их производных, многоядерных гетероароматических соединений, красителей трифенилметанового, ксантенового рядов и др.

Авторы благодарят заведующего лабораторией квантовой химии отдела строения и реакционной способности органических соединений Научно-исследовательского института физической и органической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» (ЮФУ) (г. Ростов-на-Дону), доктора химических наук, профессора Руслана Михайловича Миняева и руководителя высокопроизводительного кластера химического факультета ЮФУ, доктора химических наук, профессора Андрея Георгиевича Старикова за любезно предоставленный доступ к вычислительным ресурсам, технического редактора журнала «Известия Саратовского университета. Новая серия» Игоря Анатольевича Каргина за помощь с иллюстрациями.

Результаты исследований получены при выполнении государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ 4.1299.2014/К).

Список литературы

1. Шлютер М., Шэм Л. Теория функционала плотности // Физика за рубежом : сб. науч.-популярных ст. Теория поля. Жидкие кристаллы. Физика твёрдого тела. Астро- и геофизика. Новости физики / А. Сингер, Дж. Литстер, Р. Биржено, П. Першан, Э. Сеймалски, У. Бринкмен, П. Клейдис, Р. Пиндак, Д. Монктон, Дж. Волф, Дж. Филипс, М. Шлютер, Л. Шэм, Г. Ньюкирк, К. Фрейзиэр ; пер. с англ. Л. М. Блинова, Д. В. Гальцова, К. А. Кикоина, А. В. Когана, Е. З. Мейлихова. М. : Мир, 1983. С. 179–203.
2. Koch W., Holthausen M.C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Toronto : Willey-VCH, 2001. 293 p.
3. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
4. Sousa S. F., Fernandes P. A., Ramos M. J. General Performance of Density Functionals // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111, № 42. P. 10439–10452.
5. Becke A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior // Phys. Rev. A. 1988. Vol. 38, № 6. P. 3098–3100.
6. Becke A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, № 7. P. 5648–5652.
7. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, № 2. P. 785–789.



8. *Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A.* Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72, № 1. P. 650–654.
9. *McLean A. D., Chandler G. S.* Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, $Z = 11-18$ // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72, № 10. P. 5639–5648.
10. *Reed A. E., Curtiss L. A., Weinhold F.* Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint // *Chem. Rev.* 1988. Vol. 88, № 6. P. 899–926.
11. *Немухин А. В., Вейнхольд Ф.* Концепция Льюиса в современной квантовой химии // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева)*. 1994. Т. 38, № 6. С. 5–11.
12. *Weinhold F., Landis C. R.* Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2005. 760 p.
13. *Mayer I.* Bond Orders and Energy Components: Extracting Chemical Information from Molecular Wave Functions. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. 229 p.
14. *Glendening E. D., Reed A. E., Carpenter J. E., Weinhold F. A.* NBO Version 3.1, 1995.
15. *Schlegel H. B., McDouall J. J. W.* Do You Have SCF Stability and Convergence Problems? // *Computational Advances in Organic Chemistry* / ed. C. Ögretir, I. G. Csizmadia. The Netherlands: Kluwer Academic, 1991. P. 167–185 (NATO-ASI Series C 330).
16. *Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millan J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malich D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Baboul A. G., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzales C., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Andreas J. L., Head-Gordon M., Replogle E. S., Pople J. A.* Gaussian 03, Revision B.03. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
17. *Lister D. G., Tyler J. K., Høg J. H., Wessel Larsen N.* The Microwave Spectrum, Structure and Dipole Moment of Aniline // *J. Mol. Struct.* 1974. Vol. 23, № 2. P. 253–264.
18. *Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Садова Н. И.* Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1978. 224 с.
19. *The Chemistry of Anilines. Part 1* / E. S. Travis, Minh Tho Nguyen, G. M. Vojcik, S. W. Slayden, J. F. Liebman, M. N. Eberlin, D. Vasconcellos Augusti, R. Augusti; Volume Editor: Z. Rappoport. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, An Interscience Publication, 2007. 1180 p. (Patai Series: The Chemistry of Functional Groups / Series Editor: Z. Rappoport).
20. *Зенкевич И. Г., Карцова Л. А., Москвин Л. Н., Родионов О. В., Якимов Н. М.* Аналитическая химия: в 3 т. Т. 2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа / под ред. Л. Н. Москвина. М.: Изд. центр «Академия», 2008. 304 с.
21. *Зефирюк Ю. В., Зоркий П. М.* Новые применения вандер-ваальсовых радиусов в химии // *Успехи химии*. 1995. Т. 64, № 5. С. 446–461.
22. *Казицына Л. А., Куплетская Н. Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
23. *Пентин Ю. А., Вилков Л. В.* Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006. 684 с.
24. *Ярышев Н. Г., Медведев Ю. Н., Токарев М. И., Бурхина А. В., Камкин Н. Н.* Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе. М.: Прометей, 2015. 198 с.

Образец для цитирования:

Панкратов А. Н., Учаева И. М., Рогачёва С. М., Волкова Е. В. Пространственная и электронная структура молекулы пирена, катиона триптафлавина и анионов эозина как предпосылка интерпретации их твёрдофазной флуоресценции // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 393–398. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-393-398.