

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 547 + 542.06 + 541.65/654

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРНО ЖЕСТКИХ АНАЛОГОВ 2,6-ДИСТИРИЛПИРИДИНА

© 2009 А. В. Григорович¹, А. О. Дорошенко¹, С. М. Москаленко¹, А. В. Невский¹, В. Г. Пивоваренко²

В рамках метода РМ6 проведено квантово-химическое моделирование конформации молекул структурно жестких аналогов 2,6-дистирилпиридина ((3E,5E)-3,5-дибензилиден-8-фенил-1,2,3,5,6,7-гексагидродициклопентано[b,e]пиридин) в основном и возбужденном состояниях, проанализированы спектрально-флуоресцентные свойства 17 представителей данного ряда. Установлено, что молекулы большинства исследованных соединений, за исключением производных с пятичленными боковыми гетарильными фрагментами, характеризуются достаточно заметной непланарностью, которая существенно уменьшается при переходе в возбужденное состояние. На основании локализации граничных молекулярных орбиталей установлена природа хромофорного фрагмента и тип электронных переходов в исследуемом ряду соединений. Изучено влияние растворителя на спектрально-флуоресцентные характеристики, установлена взаимосвязь между положением полосы флуоресценции, а также временем жизни возбужденного состояния и параметром Димрота-Райхардта. Показано, что для соединений, длинноволновый электронный переход в спектрах поглощения которых имеет характер перехода с переносом заряда, также характерны корреляции спектральных характеристик со способностью молекул растворителя выступать в качестве донора водородной связи.

Ключевые слова: (3E,5E)-3,5-дибензилиден-8-фенил-1,2,3,5,6,7-гексагидродициклопентано[b,e]пиридин, квантово-химические расчеты, электронные спектры поглощения, спектры флуоресценции, межмолекулярные взаимодействия

ВВЕДЕНИЕ

Соединения, обладающие эффективной флуоресценцией в длинноволновом спектральном диапазоне, имеют высокий потенциал для использования в качестве флуоресцентных зондов в биологических и медицинских исследованиях. На данный момент известно большое число подобных флуоресцентных красителей, к которым относятся, в частности, производные ксантена, кумарина, оксазола, акридина и др. [1], большинство из которых представляют собой поликонденсированные гетероциклические соединения с протяженной системой сопряженных связей. На их основе разработаны флуоресцентные индикаторы pH для работы в «физиологической» области [2, 3], а также разнообразие зонды и метки для исследования микроскопических параметров биологических объектов [4]. Конденсированные производные пиридина вызывают интерес научного сообщества в связи с заметной ролью этих соединений в метаболизме живых организмов. На их основе ведутся исследования по созданию искусственных ферментов и дизайну новых флуоресцентных зондов [5].

В 90-х годах 20 века был впервые синтезирован структурно жесткий незамещенный аналог 2,6-дистирилпиридина [6], а также исследованы его фармакологические свойства [7]. Принимая во внимание широкие перспективы применения класса дициклопентанопиридинов, позднее был синтезирован ряд простейших производных этого класса [8, 9] с целью изучения их строения и флуоресцентных свойств.

Исследуемые в данном сообщении аналоги 2,6-дистирилпиридина являются соединениями с кросс-сопряженной π -системой, флуоресцентные свойства которых зависят от природы их микроокружения. Учитывая их структурную жесткость, они должны характеризоваться высокими квантовыми выходами. Возможность синтеза производных этого класса с различной протяженностью π -системы, а также легкость введения протоноакцепторных либо протонодонорных групп, позволяет создавать на их основе флуоресцентные сенсоры различного применения. В связи с этим основной целью данной работы был систематический анализ конформации мо-

¹ НИИ химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, пл. Свободы 4, Харьков 61077, Украина.

² Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко.

лекул и спектрально-флуоресцентных характеристик расширенного ряда производных, относящихся к классу структурно жестких аналогов 2,6-дистрилипиридина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для данного исследования были привлечены соединения **1–17** (рис. 1) – структурно жесткие аналоги 2,6-дистрилипиридина ((3E,5E)-3,5-дибензилиден-8-фенил-1,2,3,5,6,7-гексагидродициклопентано[b,e]пиридина). Синтез, их основные физико-химические характеристики, доказательство строения и т.п. описаны в [8, 9].

В спектральных измерениях были использованы специально подготовленные и очищенные согласно [10, 11] протондонорные (метанол, этанол), полярные апротонные (ацетонитрил, ДМФА, ацетон) и неполярные (толуол, октан, гексан, хлороформ) растворители.

Спектры поглощения были измерены на спектрофотометре Hitachi U3210, спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Hitachi F4010 при концентрации исследуемых веществ $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л и толщине поглощающего слоя 10 мм в изотермической кювете при $t = 20 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

В качестве стандарта для измерения квантовых выходов использовали раствор флуоресцеина в карбонатном буфере с $\text{pH} = 9.93$ ($\phi_f = 85\%$ [12]), и бисульфата хинина в 0.05 М водном растворе H_2SO_4 ($\phi_f = 54.6\%$ [13]) с учетом разницы в показателях преломления эталонного и измеряемого растворов.

Исследование кинетики затухания флуоресценции проводили на наносекундном импульсном флуорометре, содержащем следующие части: 1) продуваемая воздухом нерегулируемая искровая импульсная лампа (время затухания импульсов определяется расстоянием между электродами и составляет 1.1 – 1.4 нс); 2) система стеклянных и жидкостных фильтров (с областью пропускания 300 – 360 нм); 3) монохроматор МДР–12; 4) специально подобранный фотоэлектроумножитель ФЭУ–79; 5) время-амплитудный преобразователь ВАП–5 (производства Минского Института прикладных физических проблем имени Н. Н. Севченко); 6) анализатор амплитуды импульсов АИ-1024; 7) аппаратный интерфейс к микро-ЭВМ. Растворы исследуемых веществ находились в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм и оптической плотностью на основной длине волны возбуждения (357.5 нм) не более 0.3. Обработка кинетических данных проводилась с использованием нелинейного регрессионного анализа по методу Дюма и Адамсона [14].

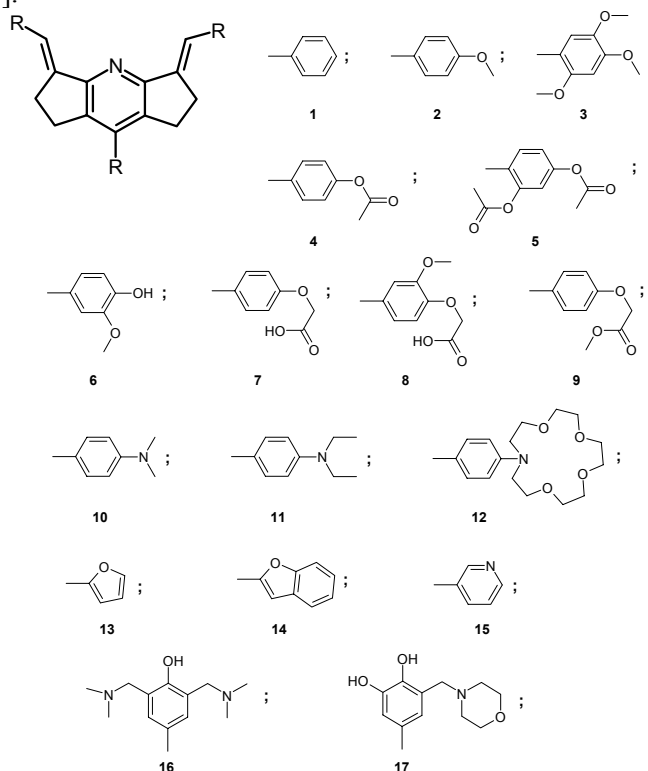


Рис. 1. Структура исследованных производных (3E,5E)-3,5-дибензилиден-8-фенил-1,2,3,5,6,7-гексагидродициклопентано[b,e]пиридина (**1–17**).

Константы скорости первичных фотофизических процессов - излучательной (k_f^x) и безызлучательной (k_d^x) дезактивации исследуемых соединений оценивали по следующим формулам (Φ_x и τ_x – квантовый выход флуоресценции и время жизни в возбужденном состоянии):

$$k_f^x = \frac{\Phi_x}{\tau_x}, \quad k_d^x = \frac{(1 - \Phi_x)}{\tau_x}.$$

Квантовохимическое моделирование геометрии молекул в вакууме в основном и возбужденном состояниях проводили в рамках полуэмпирического метода PM6 [15], реализованного в пакете MOPAC2009 [16]. Моделирование геометрии молекул в условиях наложения эффективного электрического поля, создаваемого молекулами растворителя, проводили в модели COSMO [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Квантово-химическое моделирование

Для всех исследованных соединений проведено моделирование геометрии молекул методом PM6 (в настоящее время является наиболее точным в семействе аналогичных полуэмпирических расчетных методов: AM1, PM3 и т.п. [15]), которое показало для большинства из них неплоское строение в основном состоянии S_0 (рис. 2). Отмеченную непланарность можно объяснить отталкиванием атомов водорода в *орто*-положениях боковых арильных фрагментов и атомами водорода ближайших метиленовых групп циклопентановых фрагментов. Следует отметить, что молекула родоначальника рассматриваемого класса - структурно незафиксированного 2,6-дистирилпиридина, имеет планарное строение [18]. Боковые арильные фрагменты достаточно сильно развернуты по отношению к центральному пиридиновому фрагменту: в различных соединениях величины углов α и β (рис. 2) колеблются в интервале 58 – 73 °. В то же время, арильные фрагменты в положении 4 пиридинового цикла выведены из его плоскости еще существеннее: согласно проведенным расчетам угол γ для различных исследованных соединений находится в интервале 68 – 85 °.

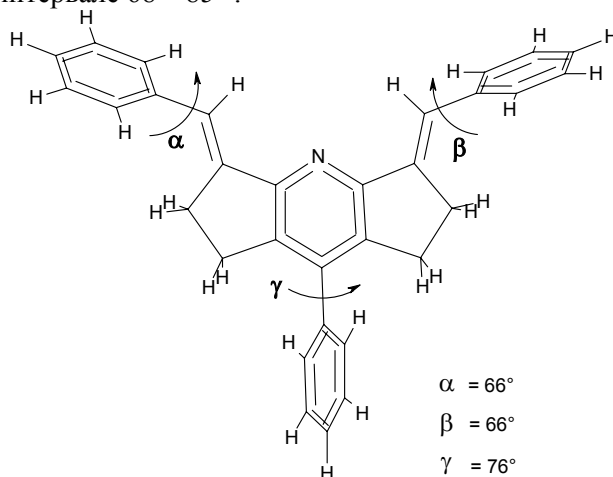


Рис. 2. Геометрия молекулы соединения 1, рассчитанная методом PM6.

Вследствие отмеченной непланарности сопряжение арильных фрагментов с пиридиновым кольцом сильно затруднено, а значит, наличие различных заместителей в этих фрагментах не должно существенно сказываться на спектральных характеристиках исследуемых соединений. Из всего ряда существенно выделяются соединения 13 и 14, в которых стерические затруднения за счет отталкивания *орто*-протонов сведены к минимуму, вследствие чего их молекулы являются практически плоскими.

По данным проведенных расчетов (PM6/CIS), при переходе в возбужденное состояние S_1 происходит существенное изменение геометрии молекул. Углы α и β уменьшаются, для различных соединений ряда они варьируют от 19 до 42 °, в то время как угол γ , наоборот, увеличивается до 85 – 90 °. Таким образом, арильный фрагмент в положении 4 пиридинового фрагмента

та практически полностью выходит из сопряжения, а остальная часть молекулы заметно уплощается. Следовательно, влияние заместителей арильном фрагменте в положении 4 пиридинового кольца на спектральные свойства и реакционную способность исследуемых соединений будет практически полностью нивелировано.

К такому же выводу можно прийти при анализе локализации граничных молекулярных орбиталей, в значительной степени определяющих природу длинноволновых переходов в электронных спектрах поглощения. Так, верхняя заполненная молекулярная орбиталь (ВЗМО) у большинства исследованных молекул локализована, главным образом, на фрагменте **A** (рис. 3). Стоит отметить, что этот же молекулярный фрагмент вносит решающий вклад в ВЗМО и у соединений с планарной геометрией. У большинства рассматриваемых соединений там же локализуется нижняя вакантная молекулярная орбиталь (НВМО). На основании этого можно заключить, что именно этот фрагмент молекул отвечает за поглощение света, то есть является основным хромофором пространственно фиксированных аналогов дистирилпиридина. Изменение природы граничных орбиталей, а следовательно, и электронных переходов в спектрах поглощения, характерно для соединений **10** – **12**, в боковых арильных фрагментах которых имеется сильный электронодонорный заместитель – диалкиламиногруппа. У них НВМО локализована на фрагменте **B** (рис. 3), в то время как основной вклад в ВЗМО вносят боковые бензольные кольца с введенными в них донорными группировками. Следовательно, для этих соединений электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$ имеет характер перехода с переносом заряда.

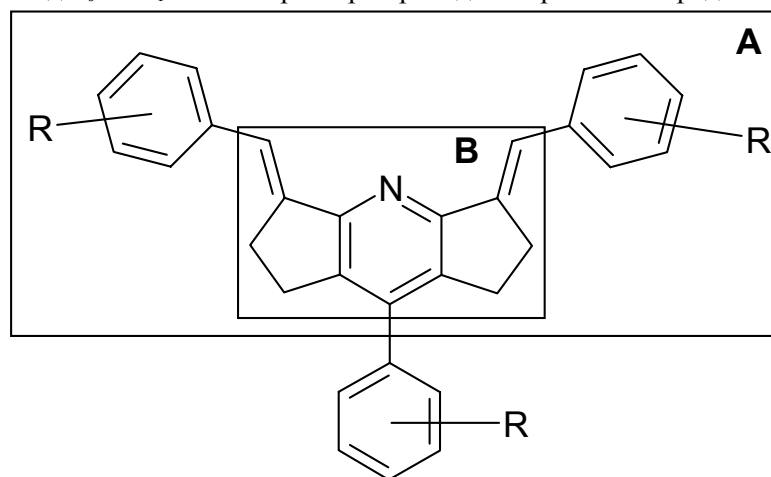


Рис. 3. Локализация молекулярных орбиталей ВЗМО и НВМО в молекулах исследованных соединений. **A** – фрагменты молекул, на которых преимущественно локализованы ВЗМО всех соединений и НВМО для соединений **1** – **9** и **13** – **17**. **B** – фрагмент молекул соединений **10** – **12**, на которых локализована НВМО.

Анализируя результаты квантовохимического моделирования, также стоит отметить изменение геометрии молекул при расчете с использованием метода COSMO, то есть с наложением внешнего электрического поля, создаваемого континуумом молекул растворителя. В отличие от моделирования в вакууме, эффективное электрическое поле растворителя приводит к заметному уплощению исследуемых молекул как в основном, так и в возбужденном состояниях. Так, в состоянии S_0 углы α и β уменьшаются в среднем на $15 - 30^\circ$ и составляют от 30 до 55° , в то время как угол γ остается в тех же пределах. При переходе в возбужденное состояние в условиях наложения внешнего электрического поля главный хромофорный фрагмент изучаемых молекул еще больше уплощается: углы α и β уменьшаются в среднем до $20 - 30^\circ$, в то же время, угол γ приближается к 90° .

Спектры поглощения и флуоресценции

Спектрально-флуоресцентные характеристики соединений **1** – **17** были изучены в ряде растворителей различной полярности и протондонорной способности (табл. 1). Длинноволновая полоса поглощения соединений **1** – **9** расположена в области 400 нм. При введении в боковые арильные фрагменты сильных донорных заместителей (соединения **10** – **12**) имеет место бато-

хромное смещение длинноволновой полосы поглощения на $2000 - 2500 \text{ см}^{-1}$ за счет усиления внутримолекулярного перемещения электронной плотности при возбуждении. Определенное длинноволновое смещение полосы поглощения у **13** и **14** по сравнению с **1** трудно объяснить только лишь донорным эффектом боковых гетарильных фрагментов, скорее всего в основе обсуждаемого явления лежит более высокая планарность этих молекул, обеспечивающая лучшую проводимость мезомерных эффектов, и, как следствие – большую эффективную протяженность сопряженной системы, входящей в состав главного хромофорного фрагмента **13** и **14**.

У соединений **16** и **17** полоса поглощения также смещена в длинноволновую область по сравнению с **1**, и ее положение существенно зависит от природы растворителя. В данных соединениях атомы азота заместителей не сопряжены с хромофорным фрагментом, поэтому их донорные свойства не могут существенно влиять на спектральные характеристики. Вместе с тем, пространственное расположение диалкиламиногрупп позволяет предполагать наличие внутримолекулярных водородных связей с участием гидроксильных групп и неподеленных электронных пар атомов азота. Это должно существенно повысить электронодонорные свойства ОН-группировок и обусловить дополнительное батохромное смещение полосы поглощения. При этом, полярные растворители, способные существенно увеличить или же уменьшить прочность обсуждаемых водородных связей, будут опосредованно воздействовать также и на электронные спектры этих соединений.

В целом, спектральные характеристики соединений изучаемого ряда достаточно хорошо коррелируют с σ -константами заместителей Гаммета [19] (рис. 4). Интересно, что чувствительность к электронным эффектам заместителей оказалось примерно одинаковой для спектров поглощения и флуоресценции. Это может быть объяснено приблизительно одинаковым перераспределением электронной плотности с участием введенного заместителя в основном и нижнем возбужденном синглетном состояниях изучаемых молекул.

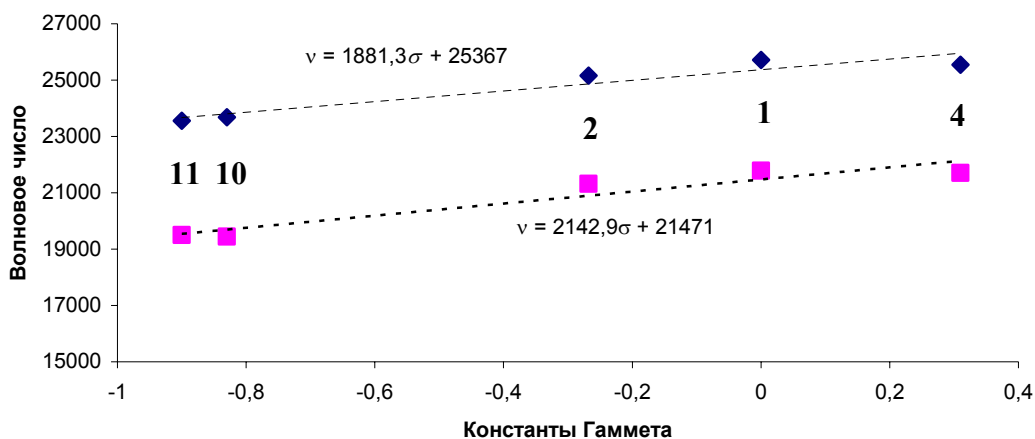


Рис. 4. Корреляция положения полос поглощения (♦) и флуоресценции (■) с σ -константами Гаммета. Включены данные для соединений только с одним заместителем в боковом арильном фрагменте (**1**, **2**, **4**, **11** и **10**).

Для большинства исследуемых соединений, содержащих заместители с не очень сильно выраженным электронным эффектом, влияние полярности растворителя на спектральные характеристики незначительно: при переходе от неполярного октана к полярному и протондонорному метанолу положение полосы поглощения меняется не более чем на $100 - 400 \text{ см}^{-1}$. Такие небольшие изменения объясняются незначительным увеличением дипольного момента этих молекул при переходе в возбужденное состояние. Увеличение донорной способности заместителей в боковых арильных фрагментах усиливает сольватохромный эффект. Так, у метоксипроизводного **2** изменение положения полосы поглощения от октана к метанолу достигает 1000 см^{-1} , а у триметоксипроизводного **3** и у производных с сильными донорами в боковых заместителях **10** и **11** – уже $\approx 1500 \text{ см}^{-1}$. Причем, наибольшие существенные изменения в спектрах происходят при переходе от апротонного ДМФА к протондонорному метанолу ($\approx 600 \text{ см}^{-1}$), что можно объяснить образованием водородных связей по наиболее выраженному нуклеофильному центру исследуемых молекул – пиридиновому атому азота. Максимальный

сольватохромный эффект в пределах соединений исследуемой серии (2620 см^{-1}) наблюдается для азакраун-производного **12**.

Таблица 1. Спектрально-флуоресцентные характеристики соединений **1 – 17** в различных растворителях.

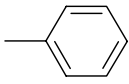
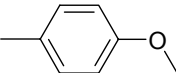
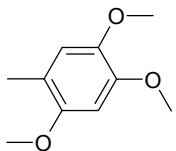
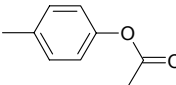
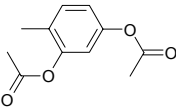
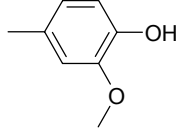
| Заместитель | Растворитель | Поглощение | | Флуоресценция | | | | |
|---|--------------|----------------|----------------------------------|----------------|----------------------------------|---|--------|-------------|
| | | λ , нм | $\tilde{\nu}$, см^{-1} | λ , нм | $\tilde{\nu}$, см^{-1} | $\Delta \tilde{\nu}$, см^{-1} | ϕ | τ , нс |
|  | метанол | 389 | 25720 | 466 | 21460 | 4260 | 0.48 | 4.06 |
| | ацетонитрил | 386 | 25880 | 457 | 21880 | 4000 | 0.48 | 3.73 |
| | ДМФА | 389 | 25680 | 458 | 21820 | 3860 | 0.46 | 3.64 |
| | толуол | 389 | 25720 | 459 | 21780 | 3940 | 0.35 | 3.25 |
| | октан | 386 | 25920 | 450 | 22220 | 3700 | 0.31 | 3.24 |
| | гексан | 384 | 26060 | 449 | 22260 | 3800 | 0.35 | 3.28 |
|  | метанол | 405 | 24720 | 476 | 21000 | 3720 | 0.41 | 3.23 |
| | ацетонитрил | 396 | 25280 | 467 | 21400 | 3880 | 0.45 | 3.22 |
| | ДМФА | 396 | 25280 | 472 | 21180 | 4100 | 0.53 | 3.41 |
| | толуол | 397 | 25160 | 469 | 21320 | 3840 | 0.35 | 2.77 |
| | октан | 389 | 25720 | 458 | 21820 | 3900 | 0.29 | 2.97 |
| | гексан | 393 | 25460 | 461 | 21700 | 3760 | 0.37 | 2.77 |
|  | метанол | 413 | 24200 | 527 | 18980 | 5220 | 0.41 | 1.97 |
| | ацетонитрил | 412 | 24280 | 493 | 20300 | 3980 | 0.62 | 3.66 |
| | диоксан | 414 | 24180 | 500 | 20000 | 4180 | 0.43 | 3.69 |
| | толуол | 410 | 24400 | 491 | 20380 | 4020 | 0.53 | 2.89 |
| | октан | 403 | 24820 | 479 | 20880 | 3940 | 0.23 | 2.75 |
| | гексан | 391 | 25600 | 490 | 20400 | 5200 | 0.50 | 2.71 |
|  | метанол | 391 | 25560 | 475 | 21060 | 4500 | 0.39 | 3.64 |
| | ацетонитрил | 388 | 25780 | 459 | 21780 | 4000 | 0.29 | 3.40 |
| | ДМФА | 390 | 25640 | 461 | 21680 | 3960 | 0.49 | 3.40 |
| | толуол | 392 | 25540 | 461 | 21700 | 3840 | 0.34 | 2.95 |
| | октан | 388 | 25800 | 456 | 21940 | 3860 | 0.41 | 3.07 |
| | гексан | 392 | 25480 | 458 | 21840 | 3640 | 0.29 | 3.00 |
|  | метанол | 392 | 25480 | 475 | 21060 | 4420 | 0.50 | 3.7 |
| | ацетонитрил | 390 | 25660 | 460 | 21760 | 3900 | 0.49 | 3.54 |
| | ДМФА | 391 | 25600 | 462 | 21660 | 3940 | 0.48 | 3.33 |
| | толуол | 393 | 25460 | 465 | 21520 | 3940 | 0.38 | 3.09 |
| | октан | 389 | 25700 | 451 | 22180 | 3520 | 0.36 | 3.10 |
| | гексан | 389 | 25700 | 458 | 21820 | 3880 | 0.32 | 2.14 |
|  | метанол | 410 | 24420 | 493 | 20300 | 4120 | 0.22 | 2.10 |
| | ацетонитрил | 399 | 25040 | 475 | 21040 | 4000 | 0.45 | 3.37 |
| | ДМФА | 403 | 24840 | 489 | 20460 | 4380 | 0.45 | 3.44 |
| | толуол | 401 | 24940 | 476 | 21020 | 3920 | 0.36 | 2.96 |
| | октан | 389 | 25700 | 449 | 22260 | 3440 | 0.12 | 3.18 |
| | гексан | 400 | 24980 | 466 | 21440 | 3540 | 0.20 | 3.00 |

Таблица 1. Продолжение.

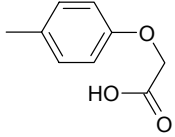
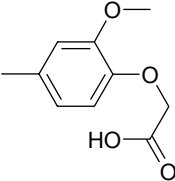
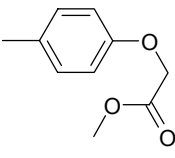
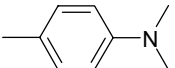
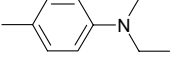
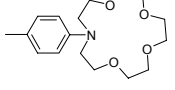
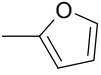
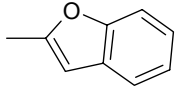
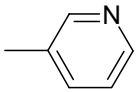
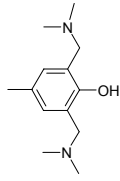
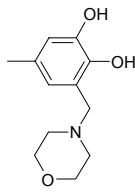
| | | | | | | | | |
|---|-------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
|  | толуол | 392 | 25540 | 442 | 22620 | 2920 | 0.09 | - |
| | хлороформ | 396 | 25260 | 448 | 22340 | 2920 | 0.10 | - |
| | ацетон | 402 | 24880 | 457 | 21860 | 3020 | 0.22 | - |
| | ДМФА | 397 | 25220 | 447 | 22380 | 2840 | 0.49 | - |
| | ацетонитрил | 390 | 25640 | 442 | 22600 | 3040 | 0.25 | - |
| | этанол | 393 | 25420 | 463 | 21600 | 3820 | 0.40 | - |
| | метанол | 397 | 25200 | 474 | 21080 | 4120 | 0.37 | - |
| | вода | 372 | 26880 | 466 | 21480 | 5400 | - | - |
|  | толуол | 400 | 25020 | 448 | 22340 | 2680 | 0.34 | - |
| | ацетон | 406 | 24660 | 447 | 22360 | 2300 | 0.20 | - |
| | ДМФА | 402 | 24900 | 458 | 21840 | 3060 | 0.49 | - |
| | ацетонитрил | 396 | 25240 | 451 | 22180 | 3060 | 0.35 | - |
| | этанол | 392 | 25540 | 469 | 21320 | 4220 | 0.24 | - |
| | метанол | 405 | 24680 | 490 | 20420 | 4260 | 0.35 | - |
| | вода | 410 | 24400 | 503 | 19900 | 4500 | 0.28 | - |
|  | толуол | 396 | 25260 | 508 | 19700 | 5560 | 0.18 | - |
| | хлороформ | 397 | 25200 | 455 | 21960 | 3240 | 0.13 | - |
| | ацетон | 394 | 25380 | 451 | 22160 | 3220 | 0.37 | - |
| | ДМФА | 398 | 25120 | 450 | 22200 | 2920 | 0.41 | - |
| | ацетонитрил | 396 | 25260 | 450 | 22240 | 3020 | 0.49 | - |
| | этанол | 395 | 25300 | 454 | 22020 | 3280 | - | - |
| | метанол | 395 | 25320 | 468 | 21360 | 3960 | 0.03 | - |
| | вода | 407 | 24600 | 482 | 20760 | 3840 | 0.04 | - |
|  | метанол | 430 | 23240 | 585 | 17100 | 6140 | 0.12 | 0.59 |
| | ацетонитрил | 434 | 23060 | 528 | 18940 | 4120 | 0.71 | 3.19 |
| | ДМФА | 420 | 23820 | 515 | 19420 | 4400 | 0.35 | 3.30 |
| | толуол | 422 | 23680 | 514 | 19440 | 4240 | 0.66 | 2.47 |
| | октан | 410 | 24400 | 487 | 20520 | 3880 | 0.32 | 2.23 |
| | гексан | 414 | 24140 | 491 | 20380 | 3760 | 0.75 | 2.29 |
|  | метанол | 438 | 22840 | 561 | 17820 | 5020 | 0.05 | 0.37 |
| | ацетонитрил | 425 | 23520 | 519 | 19280 | 4240 | 0.47 | 2.97 |
| | ДМФА | 426 | 23480 | 520 | 19240 | 4240 | 0.49 | 3.15 |
| | толуол | 424 | 23560 | 513 | 19500 | 4060 | 0.51 | 2.25 |
| | октан | 414 | 24140 | 490 | 20420 | 3720 | 0.39 | 2.32 |
| | гексан | 414 | 24160 | 498 | 20100 | 4060 | 0.54 | 2.04 |
|  | метанол | 438 | 22840 | 544 | 18380 | 4460 | 0.08 | 0.62 |
| | ацетонитрил | 422 | 23700 | 508 | 19700 | 4000 | 0.55 | 2.95 |
| | ДМФА | 424 | 23560 | 517 | 19340 | 4220 | 0.46 | 3.05 |
| | толуол | 423 | 23640 | 505 | 19820 | 3820 | 0.57 | 2.28 |
| | октан | 393 | 25460 | 456 | 21940 | 3520 | 0.47 | 2.25 |
| гексан | 414 | 24140 | 500 | 20020 | 4120 | 0.57 | 2.21 | |

Таблица 1. Продолжение.

| | | | | | | | | |
|---|-------------|-----|-------|-----|-------|------|------|------|
|  | метанол | 410 | 24380 | 494 | 20240 | 4140 | 0.46 | 4.53 |
| | ацетонитрил | 411 | 24340 | 491 | 20360 | 3980 | 0.48 | 4.13 |
| | ДМФА | 415 | 24100 | 499 | 20060 | 4040 | 0.29 | 4.58 |
| | толуол | 416 | 24040 | 483 | 20720 | 3320 | 0.58 | 3.52 |
| | октан | 413 | 24240 | 482 | 20740 | 3500 | 0.35 | 3.75 |
| | гексан | 411 | 24320 | 491 | 20360 | 3960 | 0.72 | 3.43 |
|  | метанол | 430 | 23240 | 538 | 18600 | 4640 | 0.78 | 3.98 |
| | ацетонитрил | 427 | 23420 | 516 | 19380 | 4040 | 0.64 | 3.79 |
| | ДМФА | 433 | 23100 | 518 | 19300 | 3800 | 0.46 | 3.95 |
| | толуол | 435 | 23000 | 515 | 19400 | 3600 | 0.77 | 3.37 |
| | октан | 429 | 23300 | 472 | 21200 | 2100 | 0.38 | 3.27 |
| | гексан | 430 | 23280 | 509 | 19660 | 3620 | 0.70 | 3.32 |
|  | метанол | 392 | 25500 | 460 | 21740 | 3760 | 0.29 | 3.95 |
| | ацетонитрил | 392 | 25540 | 451 | 22180 | 3360 | 0.32 | 3.78 |
| | ДМФА | 388 | 25780 | 457 | 21880 | 3900 | 0.41 | 3.59 |
| | толуол | 394 | 25380 | 459 | 21780 | 3600 | 0.28 | 3.35 |
| | октан | 388 | 25760 | 449 | 22260 | 3500 | 0.16 | 3.31 |
| | гексан | 390 | 25660 | 450 | 22200 | 3460 | 0.30 | 3.43 |
|  | этанол | 414 | 24160 | 597 | 16760 | 7400 | 0.06 | 0.89 |
| | ацетонитрил | 418 | 23920 | 617 | 16200 | 7720 | 0.09 | 2.04 |
| | ДМФА | 423 | 23640 | 625 | 16000 | 7640 | 0.08 | 2.22 |
| | толуол | 404 | 24740 | 446 | 22440 | 2300 | 0.35 | 2.67 |
| | вода | 434 | 23060 | 620 | 16140 | 6920 | 0.01 | - |
| | хлороформ | 407 | 24560 | 491 | 20360 | 4200 | 0.22 | 2.6 |
|  | этанол | 408 | 24500 | 490 | 20400 | 4100 | 0.03 | 1.59 |
| | ацетонитрил | 420 | 23820 | 649 | 15420 | 8400 | 0.02 | 1.53 |
| | ДМФА | 425 | 23520 | 475 | 21040 | 2480 | 0.34 | 1.79 |
| | толуол | 408 | 24540 | 450 | 22220 | 2320 | 0.35 | 2.74 |
| | хлороформ | 408 | 24540 | 492 | 20340 | 4200 | 0.23 | 2.68 |

Полосы флуоресценции соединений изучаемого ряда расположены закономерно в более длинноволновом диапазоне относительно полос поглощения, для большинства рассматриваемых соединений Стоксово смещение составляет $3500 - 4000 \text{ см}^{-1}$ (в гексане). Имеет место тенденция к увеличению Стоксова сдвига флуоресценции с увеличением конформационной лабильности заместителей в боковых арильных фрагментах. Так, наибольший Стоксов сдвиг в гексане характерен для триметокси-производного **3** – 5200 см^{-1} . При переходе к спиртам существенного увеличения Стоксова сдвига флуоресценции для большинства соединений не наблюдается, за исключением соединений, способных к образованию более прочных водородных связей за счет электронодонорного влияния введенных заместителей на пиридиновый атом азота: диалкиламинопроизводных **10** – **12** ($4460 - 6140 \text{ см}^{-1}$), ацетоксипроизводных **4** и **5** (4420 и 4500 см^{-1}), бензофуранового производного **14** (4640 см^{-1}).

Существенно иная картина наблюдается для соединений **16** и **17**, в которых возможен внутримолекулярный перенос электрона с неподеленной пары третичного атома азота заместителя на π -систему основного хромофорного фрагмента электронновозбужденной молекулы. Повышение диэлектрической проницаемости растворителя облегчает перенос электрона, что приводит к существенному увеличению Стоксова сдвига флуоресценции этих соединений при пере-

ходе от толуола ($\approx 2300 \text{ см}^{-1}$) к ацетонитрилу (7720 см^{-1} у **16** и 8400 см^{-1} у **17**). Следует отметить, что в случае соединений **16** и **17** образование водородных связей приводит к уменьшению Стоксова сдвига, так как снижается вероятность переноса электрона за счет взаимодействия неподделенной электронной пары атомов азота с молекулами протонодонорных растворителей.

В целом, для изученных соединений сольватофлуорохромный эффект проявляется в несколько большей степени, чем сольватохромный. У соединений со слабо выраженными донорными заместителями **1**, **2**, **4**, **5**, **13** и **15** положение полосы флуоресценции при переходе от октана к метанолу изменяется не очень существенно ($520 - 1100 \text{ см}^{-1}$). Увеличение числа заместителей либо усиление их электронодонорной способности увеличивает сольватофлуорохромный сдвиг до $2000 - 3500 \text{ см}^{-1}$. У соединений **16** и **17** природа растворителя влияет не только на полярную стабилизацию состояний S_0 и S_1 , но и на эффективность переноса электрона, поэтому для них наблюдается наиболее сильный сольватофлуорохромный эффект – до 6800 см^{-1} .

Нами были построены корреляционные зависимости положения спектров поглощения и флуоресценции от различных параметров растворителя: эмпирического параметра Матаги-Липперта Δf ; параметра полярности Z Косовера; нормированного параметра Димрота-Райхардта E_T^N ; параметров α , характеризующего кислотность растворителя, и β , характеризующего основность растворителя на стадии образования водородной связи; а также параметра полярности и поляризуемости растворителя Камлета-Тафта π^* [20]. Для всех изученных соединений наилучшая корреляция ($r > 0.9$) положения полосы поглощения была обнаружена с двумя параметрами растворителя: универсальным параметром Димрота-Райхардта, а также параметром α (рис. 5). Последнее наблюдение подтверждает зависимость спектрально-флуоресцентных характеристик исследуемых соединений от возможности образования водородной связи по пиридиновому атому азота.

Практически все исследованные соединения характеризуются достаточно высокими квантовыми выходами флуоресценции, колеблющимися в пределах $0.3 - 0.7$ (табл. 1) за исключением соединений **16** и **17**, для которых характерно тушение флуоресценции за счет внутримолекулярного переноса электрона. Высоким квантовым выходам соответствуют достаточно высокие значения времени жизни молекул в возбужденном состоянии ($2 - 4 \text{ нс}$), что свидетельствует о малоэффективной безызлучательной дезактивации флуоресцентного состояния исследованных соединений.

Для диалкиламинопроизводных **10** – **12** и **15** имеет место резкое падение квантового выхода флуоресценции в метаноле с одновременным уменьшением времени жизни возбужденного состояния. Сделанные нами оценки констант скорости первичных фотофизических процессов показали, что при этом константа излучательной дезактивации возбужденного состояния при переходе от апротонных к протонодонорным растворителям изменяется незначительно. Так, например, для соединения **10** в ацетонитриле $k_f = 2.2 \cdot 10^8$, а в метаноле $k_f = 2.0 \cdot 10^8$. В то же время значительно увеличивается константа безызлучательной дезактивации: k_d (ацетонитрил) = $9.1 \cdot 10^7$, k_d (метанол) = $1.5 \cdot 10^9$. Для соединений **11** и **12** наблюдаются те же эффекты. Это свидетельствует о включении в этих случаях дополнительного канала безызлучательной дезактивации нижнего возбужденного состояния, возможно, связанного с образованием состояний с внутримолекулярным переносом заряда ПСТ, являющихся причиной низкой флуоресцентной способности диалкиламинозамещенных соединений в полярных средах [21, 22]. Их формированию могут способствовать стерические затруднения и усиленное внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие в возбужденных молекулах, в том числе, в результате образования межмолекулярных водородных связей с молекулами растворителя.

К аналогичным выводам позволяет прийти анализ корреляционных зависимостей параметров флуоресценции (квантовый выход, время жизни возбужденного состояния, константы излучательной и безызлучательной дезактивации) от различных параметров растворителя. Интересно, что величины квантовых выходов флуоресценции и константы излучательной дезактивации практически не коррелируют ни с одним из рассматриваемых параметров растворителя. Для незамещенного соединения **1** и его производных с заместителями средней силы проявляется слабая тенденция к росту константы излучательной дезактивации и более выраженная – к снижению константы безызлучательной дезактивации с ростом полярности среды (рис. 6).

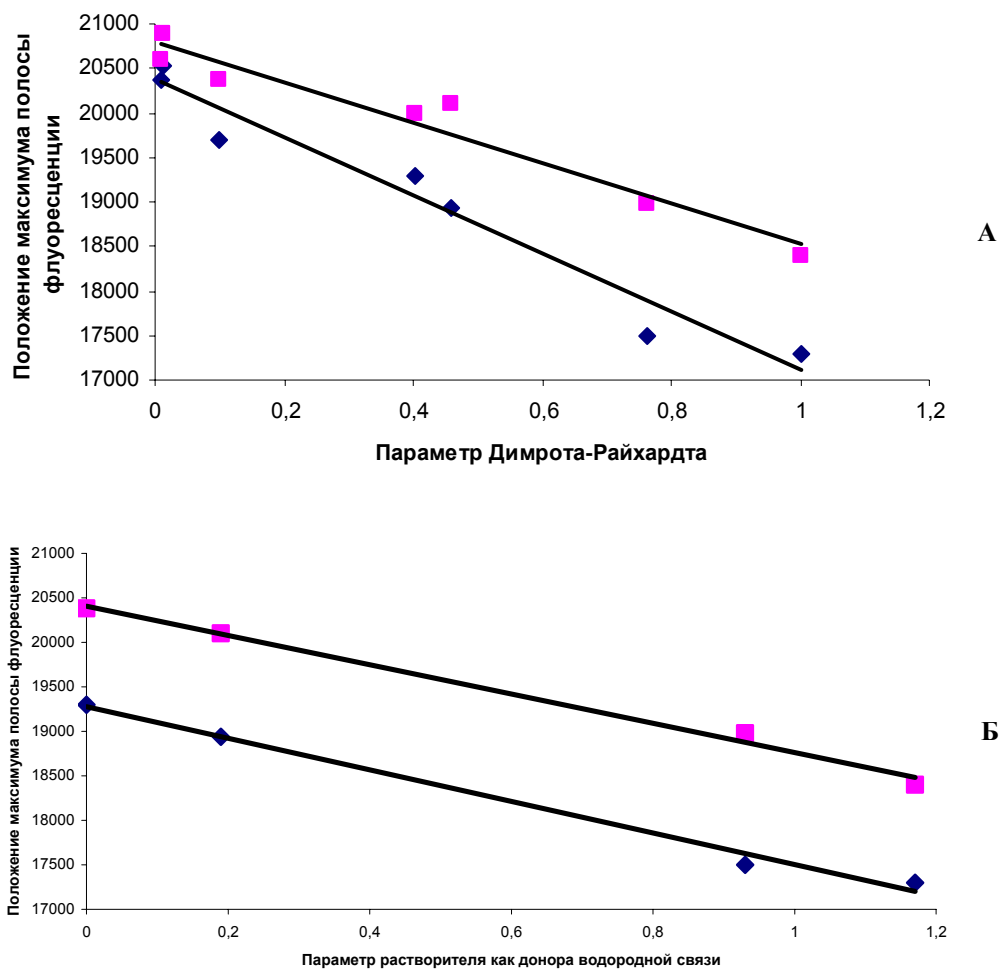


Рис. 5. Корреляция положения максимумов полос флуоресценции соединений с наибольшим сольватохромным эффектом **3** (■) и **10** (◆) с универсальным параметром Димрота-Райхардта E_T^N (А) и способностью растворителя выступать в качестве донора водородной связи α (Б).

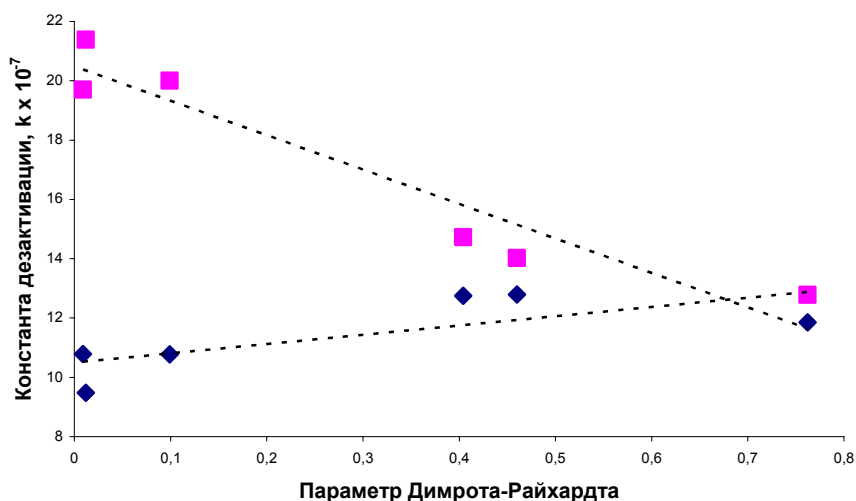


Рис. 6. Корреляция констант излучательной (◆) и безызлучательной (■) дезактивации соединения **1** от параметра Димрота-Райхардта.

Для соединений **1, 2, 4, 5, 13 – 15**, молекулы которых в возбужденном состоянии незначительно увеличивают свою нуклеофильную способность и не проявляют себя активными акцепторами водородной связи с молекулами растворителя, наблюдается достаточно хорошая корреляция ($r^2 = 0.85 \div 0.95$) времени жизни и константы безызлучательной дезактивации от универсального параметра Димрота-Райхардта. В то же время, для соединений **3, 6, 10 – 12**, усиливающих в возбужденном состоянии способность к образованию межмолекулярных водородных связей, проявляется довольно устойчивая корреляция τ и k_d с протонодонорностью растворителя α .

ВЫВОДЫ

Показано, что для структурно-жестких аналогов 2,6-дистирилпиридина характерно непланиарное строение молекул, причем степень выведения боковых арильных фрагментов из плоскости центрального пиридинового кольца зависит как от характера заместителя в арильных фрагментах, так и от полярных характеристик микроокружения. При переходе исследуемых молекул в возбужденное состояние происходит их частичное уплощение. Арильные фрагменты в положении 4 пиридинового кольца развернуты под углом $\sim 90^\circ$ к пиридиновому фрагменту, не входят в сопряжение с основной частью изучаемых молекул, и не оказывают влияния на характеристики их основного хромофорного фрагмента.

Спектрально-флуоресцентные свойства исследованных соединений существенно зависят как от характера заместителей, так и от природы растворителя. При практически полном отсутствии сольватохромных эффектов они демонстрируют достаточно заметную зависимость характеристик спектров флуоресценции от полярности и/или протонодонорной способности среды, что особенно рельефно проявляется для соединений с выраженными донорными заместителями и для соединений, способных к образованию прочных межмолекулярных водородных связей в возбужденном состоянии. Наибольшие сольватофлуорохромные эффекты проявляются для соединений, у которых реализуется внутримолекулярный фотоперенос электрона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krasovitskii B. M., Bolotin B. M. *Organic Luminescent Materials*. – VCH GmbH, Weinheim, Germany, 1988. – 320 p.
2. Richard P., Haugland R. P. *Handbook of Fluorescent Probes and Research Products*. Eighth Edition, Molecular Probes, Inc., 1998. – 580 p.
3. Wolfbeis O.S., Furlinger E., Kroneis H., Marsoner H., Fresenius Z. A study on fluorescent indicators for measuring near neutral («physiological») pH-values // *Analytical Chemistry*. – 1983. – V. 314. – P. 119–124.
4. Haugland R.P. *Handbook of Fluorescent probes and Research Products*. 7th Edition. Molecular Probes, 2002.
5. Diwu Z., Chen C.S., Zhang C., Klaubert D. H., Haugland R. P. A novel acidotropic pH indicator and its potential application in labeling acidic organelles of live cells // *Chem. Biol.* – 1999. – 6. – P. 411-418.
6. Kneeland D.M., Ariga K., Lynch V.M., Huang C.-Y., Anslyn E.V. Bis-Alkylguanidinium Receptors for Phosphodiesterases, Effects of Counter Ions, Solvent Systems, and Cavity Flexibility Upon Complexation // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115, No 22. – P. 10042-10055.
7. Cabell L. A., Perreault D., Anslyn E. V. Guanidinium Functional Groups for the Recognition of RNA, and as Catalysts for the Hydrolysis of RNA // *Bioorg. Med. Chem.* – 1997. – V. 5. – P. 1209-1220.
8. Pivovarenko V. G., Grygorovych A. V., Valuk V. F., Doroshenko A. O. Structurally Rigid 2,6-Distyrylpyridines — A new Class of Fluorescent Dyes. 1. Synthesis, Steric Constitution and Spectral Properties // *Journal of Fluorescence*. – 2003. – Vol. 13, No. 6. – P. 479-487.
9. Валюк В. Ф., Григорович О. В., Дорошенко А. О., Пивоваренко В. Г. 3,5-Диарилідендициклопентано[b,e]піридини – новий клас флуоресцентних барвників. 2. Синтез і визначення конформації у розчинах. Триазакраун- та гексамінометилзаміщені похідні // *Ukrainica Bioorganica Acta*. – 2004. – Vol. 1. – P. 79-89.

- Gordon A. J., Ford R. A. The chemist's companion. A handbook of practical data, techniques and references. – Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto, 1972. – 542 p.
- Weissberger A. Organic solvents. Physical properties and methods of purification. – Interscience publishers, Inc., New York, 1955. – 520 p.
- Паркер С. Фотолуминесценция растворов. – М: Мир, 1972. – 510 с.
- Melhuish W. A. Quantum efficiencies of fluorescence of organic substances: effect of solvent and concentration of the fluorescence solute // J. Phys. Chem. - 1961. - Vol. 65. - P. 229-235.
- Demas J.N., Adamson A.W. Evaluation of photoluminescence lifetimes // J. Phys. Chem. - 1971. - V. 75, № 16. - P. 2463-2466.
- Stewart J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements // J. Mol. Modeling. – 2007. – V. 13. – P. 1173–1213.
- Stewart J. J. P. MOPAC2009. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, UK web: <http://OpenMOPAC.net>.
- Klamt A., Schümann G. COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.- 1993.- P. 799-805.
- Atalay Y., Başoğlu A., Avcı D. Molecular structure, IR and NMR spectra of 2,6-distyrylpyridine by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations // Spectrochimica Acta, Part A. – 2008. – V. 69. – P. 460–466.
- Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1966.- 470 с.
- Reichardt C. Solvents and solvent effect in organic chemistry. – VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1988. – 765 p.
- Grabowski Z.R., Rotkiewicz K., Semiarczuk A., Cowley D.J., Baumann W. Twisted intramolecular charge transfer states (TICT). A new class of excited states with a full charge separation // Nouv. J. Chim.- 1979.- V. 3.- P. 443-453.
- Rettig W. Charge separation in excited states of decoupled systems - TICT compounds and implications regarding the development of new laser dyes and the primary processes of vision and photosynthesis // Angew. Chem. Intl. Edit.- 1986.- V. 25.- P. 971-988.

Поступила в редакцию 28 августа 2009 г.

О. В. Григорович, А. О. Дорошенко, С. М. Москаленко, О. В. Невский, В. Г. Пивоваренко. Будова молекул і спектрально-флуоресцентні властивості структурно жорстких аналогів 2,6-дистирилпіридину.

В рамках методу PM6 проведено квантово-хімічне моделювання конформації молекул структурно жорстких аналогів 2,6-дистирилпіридину ((3E,5E)-3,5-добензиліден-8-феніл-1,2,3,5,6,7-гексагідродидциклопентано[b,e]піридин) в основному і збудженому станах, проаналізовані спектрально-флуоресцентні властивості 17 представників даного ряду. Встановлено, що молекули більшості досліджених сполук, за винятком похідних з п'ятичленими боковими гетарильними фрагментами, характеризуються достатньо помітною непланарністю, яка суттєво зменшується при переході у збуджений стан. На підставі аналізу локалізації граничних молекулярних орбіталей встановлена природа хромофорного фрагменту і тип електронних переходів в дослідженому ряді сполук. Вивчено вплив розчинника на спектрально-флуоресцентні характеристики, встановлено взаємозв'язок між положенням смуги флуоресценції, а також часом життя збудженого стану і параметром Димрота-Райхардта. Показано, що для сполук, в яких довгохвильовий електронний перехід в спектрах поглинання має характер переходу з переносом заряду, також характерні кореляції спектральних характеристик зі здатністю молекул розчинника відігравати роль донора водневого зв'язку.

Ключові слова: (3E,5E)-3,5-добензиліден-8-феніл-1,2,3,5,6,7-гексагідродидциклопентано[b,e]піридин, квантово-хімічні розрахунки, електронні спектри поглинання, спектри флуоресценції, міжмолекулярні взаємодії.

O. V. Grygorovych, A. O. Doroshenko, S. M. Moskalenko, O. V. Nevskii, V. G. Pyvovarenko. Molecular structure and spectral-fluorescent properties of the structurally rigid analogs of 2,6-distyrylpyridine.

The quantum-chemical modeling of molecular conformation of the structurally rigid analogs of 2,6-distyrylpyridine ((3E,5E)-3,5-dibenzylidene-8-phenyl-1,2,3,5,6,7-hexahydrodicyclopentano[b,e]pyridine) was conducted in the framework of PM6 method, the spectral-fluorescent properties of 17 compounds of this class was analyzed. Most of the studied compounds are characterized by the significant non-planarity of molecules in the ground state, which decreases in the electronically excited state. Basing on the localization of the boundary molecular orbitals, the nature of the main chromophoric fragment of the investigated compounds and the nature of the electronic transitions in it was revealed. The influence of solvent on the spectral parameters of the investigated compounds was studied, the existence of satisfactory correlation between their spectra and lifetimes and Dimroth-Reichardt solvent polarity parameter was revealed. The similar correlation with the solvent proton donor ability was shown for compounds capable to form in the excited state strong intramolecular hydrogen bonds with the solvent molecules.

Keywords: (3E,5E)-3,5-dibenzylidene-8-phenyl-1,2,3,5,6,7-hexahydrodicyclopentano[b,e]pyridine, quantum-chemical modeling, electronic absorption spectra, fluorescence spectra, intermolecular interactions.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).