

Литература

1. *Saad A., Fedotova J. et al.*, J. All. Comp. 471(1-2), (2009) 357-363.
2. *Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Стогней О. В.*, Новые направления физического материаловедения. Воронеж, 2000.
3. *Shinji Miwa and oth.*, PHYSICAL REVIEW, 214414 (2007), vol. 76.
4. *Saad A., Kasiuk J., Fedotova J., Szilagy E., Przewoznik J., Kapusta Cz. and Marszalek M.*, Hyperfine Interactions, Volume 189, Numbers 1-3, 2009.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЗОНДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА

П. С. Чибирай

Производные оксадиазола представляют собой класс флуоресцирующих молекул, которые используются в качестве молекулярных зондов для исследования свойств фосфолипидных мембран и структуры белка, а также многокомпонентных растворителей, применяющихся в промышленности в качестве топлива, органическом синтезе и хроматографии [1].

В данной работе на основе квантово-химических методов осуществлялось моделирование структуры и расчёт спектральных характеристик некоторых производных 1,3,4-оксадиазола для использования их в аналитических целях. В качестве объектов исследования были выбраны такие производные 1,3,4-оксадиазола, характеристики которых испытывают значительные изменения при их взаимодействии с окружением. Спектр испускания такого зонда в растворителях различной полярности смещается в сторону коротких длин волн («синий» сдвиг) при уменьшении полярности растворителя и, напротив, при увеличении полярности растворителя происходит длинноволновое («красное») смещение.

Расчёты структурных и спектральных характеристик представленных соединений выполнялись при помощи прикладного квантово-химического пакета GAMESS-US [2, 3]. Визуализация полученных результатов осуществлялась при помощи программы MacMolPlt [4]. Расчёты выполнялись в стандартном базисе 6-311G в приближении Хартри-Фока (HF), а также с частичным учётом электронной корреляции методами DFT с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [5]. Такое приближение, как известно [6], позволяет воспроизводить экспериментальные структурные параметры молекул с точностью около 1 %.

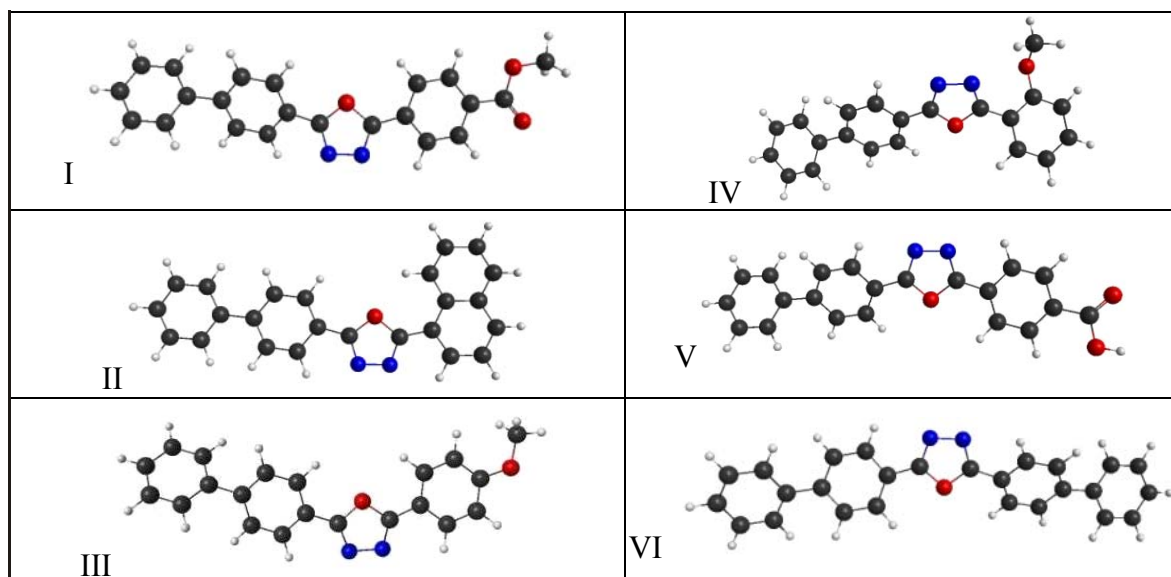


Рис. 1. Равновесные конфигурации производных 2-фенил-5-дифенилоксадиазола-1,3,4

В структуру моделируемых молекулы входит устойчивое ядро (2-фенил-5-дифенилоксадиазол-1,3,4), состоящее из оксадиазольной группы и трех бензольных колец, а также слабополярный ($-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_4$) или полярный заместитель ($-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOH}$). Сложная структура таких молекул включает свыше 40 атомов (из них более 20 неводородных) и около 200 электронов, что в рамках указанного выше приближения приводит к использованию большого количества базисных функций (около 400).

Поскольку исследуемые молекулы обладают сопряженной π -электронной системой, локализованной на сопряженных двойных связях, то предполагалось, что для рассматриваемых структур энергетически более выгодно иметь плоское строение. Поэтому при поиске равновесной конфигурации для центральной части (ядра) молекулярной структуры первоначально задавалось планарное строение. Тем не менее, в результате оптимизации геометрии для всех рассматриваемых объектов были получены неплоские структуры: стерическое отталкивание расположенных рядом атомов водорода приводит к развороту бензольных колец на углы около 45° относительно друг друга. При наличии же в структуре полярной группы происходит дополнительный изгиб молекулы относительно оксадиазольной группы на углы $20\text{--}23^\circ$. Рассчитанные равновесные конфигурации некоторых исследованных молекул изображены на рис. 1.

Далее для каждого объекта рассчитывались следующие характеристики: энергия основного (S_0) и первого возбуждённого синглетного состояния (S_1), длина волны λ и сила осциллятора f перехода $S_0 \rightarrow S_1$, а также дипольный момент основного состояния μ_0 (табл. 1).

Как следует из данных табл. 1, расчёт в приближении HF/6-311G значительно завышает энергию $S_0 \rightarrow S_1$ перехода, что приводит к существенному сдвигу длины волны в УФ область спектра. При этом значения дипольных моментов для расчётов в двух рассматриваемых приближениях коррелируют и согласуются с общепринятыми значениями [7].

Таблица 1

Рассчитанные спектральные характеристики производных 1,3,4-оксадиазола

Соединение	B3LYP/6-311G			HF/6-311G		
	λ , нм	μ_0 , Д	f	λ , нм	μ_0 , Д	f
I	344	4.97	0.991	259	5.23	1.69
II	376	2.99	1.063	287	3.05	1.51
III	333	5.50	1.146	256	5.79	1.50
IV	315	2.92	1.130	235	2.81	1.32
V	351	5.05	0.884	261	5.76	1.68
VI	338	3.06	1.562	261	3.21	2.04

Для проверки адекватности расчёта энергий $S_0 \rightarrow S_1$ перехода дополнительно были выполнены аналогичные вычисления для молекулы бензола, система электронных состояний которого хорошо известна [8]. В результате таких расчётов выяснилось, что приближение B3LYP/6-311G завышает энергии возбуждённых электронных состояний на 5–10 %.

Рассчитанные длины волны электронного $S_0 \rightarrow S_1$ перехода далее сравнивались с экспериментальными значениями длин волн 0-0 перехода, полученными из спектров поглощения и флуоресценции. Экспериментальные данные спектров поглощения и флуоресценции предоставлены ассистентом кафедры общей физики Буренковой Т.А.

Для представленного класса соединений такие спектры расположены в фиолетовой и в ближней УФ областях. Положение полос флуоресценции производных оксадиазолов, в отличие от спектров поглощения, существенным образом зависит как от структуры исследуемых молекул, так и от полярности растворителя. Таким образом, следует учитывать, что в экспериментальных спектрах присутствует эффект растворителя, что приводит к некоторому завышению энергии 0-0 перехода. Если в качестве заместителя присутствует фенильное кольцо, то это приводит к слабой зависимости спектра люминесценции от полярности используемого растворителя. Наличие в качестве заместителей сильнополярных групп ($-\text{COOCH}_3$ и $-\text{COOH}$) обуславливают достаточно сильную зависимость положения максимума полосы флуоресценции от полярности используемого растворителя.

Таблица 2

Длины волн максимумов полос поглощения и флуоресценции, средние отклонения рассчитанных значений длин волн 0-0 перехода от экспериментальных, погрешность приближения B3LYP/6-311G

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$, нм	$\langle \lambda \rangle - \lambda_{\text{р}}$, нм	Погрешность расчета, %
I	Октан	310	367	5.4	1.6
	Этанол	308	408		
	Диоксан	312	372		
	Толуол	313	375		
II	Октан	321	378	24.9	6.6
	Этанол	323	383		
	Диоксан	321	381		
	Толуол	326	385		
III	Октан	308	364	6.7	2.0
	Этанол	310	371		
	Диоксан	311	370		
	Толуол	311	371		
IV	Октан	310	362	24	7.6
	Этанол	314	367		
	Диоксан	311	366		
	Толуол	312	367		

В табл. 2 приведены значения длин волн максимумов полос поглощения и флуоресценции, средние отклонения рассчитанных значений от экспериментальных, а также погрешность приближения B3LYP/6-311G. Данные табл. 2 свидетельствуют об адекватности полученных результатов. При этом систематическое завышение энергии возбуждённого S1 состояния в расчёте приводит к своеобразной компенсации эффекта растворителя.

Следует также отметить, что расчёт в приближении HF/6-311G (т. е. без учета электронной корреляции) завышает энергию возбуждённого S1 состояния более чем на 20 %.

Литература

1. Ye S., Zaitseva E., Caltabiano G. et al. Tracking G-protein-coupled receptor activation using genetically encoded infrared probes // Nature. 2010. V. 464. P. 7293.
2. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
3. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
4. Bode B.M., Gordon M.S. Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS // J. Mol. Graph. and Modeling. 1998. V. 16. P. 133.
5. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
6. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. 2002. Т. 172. С. 336.
7. Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии / Л., 1968.
8. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия/ М., 2001.