

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В МОЛЕКУЛЕ НИЛЬСКОГО КРАСНОГО

Костюкова Л.О.¹, Леонтьева С.В.¹, Воронин Д.П.², Рыбакова К.А.², Бучельников А.С.², Костюков В.В.²

¹Черноморское высшее военно-морское училище им. П.С. Нахимова

ул. Дыбенко, 1а, г. Севастополь, 299028, РФ

²Севастопольский государственный университет

ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, РФ; e-mail: viktor_kostukov@mail.ru

Поступила в редакцию: 13.07.2020

Аннотация. При помощи нестационарной теории функционала плотности изучены электронные состояния молекулы флуоресцентного красителя нильского красного в водном растворе. Исследованы переходы между этими состояниями, соответствующие поглощению молекул красителя в видимой области спектра. Проведенные вычисления показали отсутствие скручивания аминодипольной группы при возбуждении молекулы вследствие поглощения фотона. Фотоиндуцированный перенос заряда оказался незначительным. Вычислены и проанализированы с точки зрения теории сольватохромизма дипольные моменты основного и возбужденных состояний. **Ключевые слова:** нильский красный, нестационарная теория функционала плотности, модель поляризуемой сплошной среды, электронные переходы, молекулярные орбитали, сольватохромизм.

ВВЕДЕНИЕ

Классический флуоресцентный краситель нильский красный (NR, рис. 1) – диэтиламино-5Н-бензо[α]феноксазин-5-он – впервые был синтезирован в 1896 г.

Электронные спектры поглощения и испускания молекулы NR сильно зависят от ее окружения. Это свойство NR широко используется, для изучения полярности органических растворителей и их смесей (сольватохромизм [1]), в том числе жидких кристаллов и ионных жидкостей. Благодаря этому NR применяется также в качестве флуоресцентного маркера для исследования локальной полярности разнообразных систем, с которыми он нековалентно взаимодействует: циклодекстринов, липидов, гидрофобных поверхностей белков, полимерных пленок, а также двух- и трехкомпонентных водно-органических смесей с поверхностно-активными веществами, цеолитов. NR используется как флуоресцентный маркер и в ковалентных и нековалентных (интеркаляционных) комплексах с нуклеиновыми кислотами. Применяются также производные NR, обладающие улучшенными фотофизическими свойствами.

NR обладает положительным сольватохромизмом, что проявляется в красном смещении максимумов поглощения и испускания (батохромном сдвиге) при переходе от неполярного растворителя к полярному. Например, для NR в н-гексане максимум поглощения λ_{\max} составляет 484 нм, в воде 593 нм, а в муравьиной кислоте 634 нм [2]. Сольватохромизм обусловлен различием дипольных моментов молекулы в основном и возбужденном состоянии. Чем больше величина дипольного момента, тем больше данное состояние молекулы стабилизируется полярным растворителем, т.е. тем меньше энергия системы «растворенное вещество-растворитель». Очевидно, что для более полярного растворителя эти эффекты проявляются сильнее. Таким образом, если дипольный момент молекулы в основном состоянии больше, чем в возбужденном, соответствующая разность энергий этих состояний возрастает с увеличением полярности растворителя (отрицательный сольватохромизм, или гипсохромный сдвиг). В противоположном случае растворенное вещество обладает положительным сольватохромизмом (батохромный сдвиг) [2]. Для молекулы NR дипольные

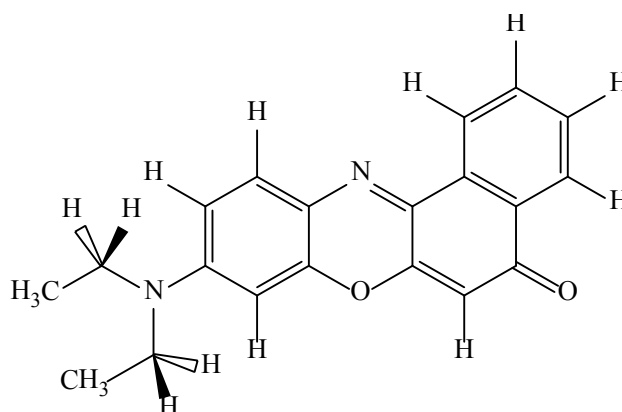


Рисунок 1. Структурная формула нильского красного

моменты в основном и возбужденном состояниях, согласно экспериментальным данным [3], составляют соответственно ≈ 8 Д и ≈ 10 Д (см. данные других авторов в «Результатах и обсуждении»).

Увеличение дипольного момента молекулы NR при поглощении кванта света и переходе в возбужденное состояние обусловлено внутримолекулярным переносом заряда от аминодизетильной группы к карбонильной (рис. 1). Sarkar et al. впервые предложили, что возбуждение молекулы NR сопровождается поворотом аминодизетильной группы вокруг одинарной σ -связи N-C, с выходом из плоскости хромофора (Twisted Intramolecular Charge Transfer – TICT). Это, по мнению авторов, объясняло наличие двух пиков в спектре испускания NR («двойная флуоресценция»). Однако гипотеза TICT вызывает разногласия. Ghoneim, Dutta et al., Datta et al. поддержали идею TICT, в то время как Kowski et al. высказались против нее. При этом все упомянутые работы были чисто экспериментальными и не сопровождалась теоретическими расчетами на атомном уровне. Golini et al. впервые вычислили энергии и дипольные моменты для различных состояний молекулы NR полуэмпирическим методом квантовой химии ZINDO/S, а также измерили спектры поглощения и излучения NR и оценили его сольватацию при помощи модели Онзагера. Результаты Golini et al. подтвердили возможность существования скрученного возбужденного состояния молекулы NR. В то же время, теоретическое объяснение полученных ими экспериментальных спектров излучения не включает в себя TICT. Cser et al. на основании экспериментального исследования флуоресценции NR в различных органических растворителях и обнаруженного в ходе него пренебрежимо малого влияния их вязкости на время флуоресценции сделали вывод об отсутствии вращения диэтиламиногруппы. Результаты *ab initio* и полуэмпирических расчетов Dias et al. показали большую устойчивость плоской конформации молекулы NR по сравнению со скрученной. Согласно их вычислениям, при возбуждении молекулы NR происходит плоскостной внутримолекулярный перенос заряда (PICT), а не TICT. Tuck et al. выполнили квантовохимические вычисления (CIS и TD-DFT) с неявным заданием растворителя (модель PCM) и также не обнаружили явления TICT [47]. Guido et al. при помощи TD-DFT с учетом вибронной связи детально исследовали первое возбужденное состояние молекулы NR в неполярном растворителе (n-гексан) с целью выяснения его сущности (TICT vs. PICT). Согласно их результатам, двойная флуоресценция NR обусловлена не TICT, а вибронной связью. А.Ya. Freidzon et al. на основе высокоуровневых *ab initio* расчетов энергетике молекулы NR в различных растворителях сделали вывод о преобладании TICT в полярных протонных растворителях. При этом скрученная конформация молекулы NR стабилизируется H-связями с растворителем. В то же время, в полярных апротонных растворителях имеет место плоскостная конформация NR.

В силу широкого применения NR исследованию его фотофизических свойств посвящено множество как упомянутых выше экспериментальных, так и теоретических работ. Большинство расчетов поглощения и испускания NR выполнены для органических растворителей; вычисление структурных и спектральных характеристик NR в водном растворе проводилось лишь в относительно небольшом числе работ [4-9]. Вместе с тем, использование NR в качестве флуоресцентного маркера биологически важных молекул (см. выше) требует использования именно водных растворов, хотя NR мало растворим в воде. Следует учесть, однако, что в воде и других полярных растворителях интенсивность флуоресценции NR очень слаба. В настоящей работе методом TD-DFT выполнен расчет электронного спектра поглощения NR в водном растворе согласно методике [10] и выполнен сравнительный анализ полученных результатов с данными других авторов.

МЕТОДЫ

Исходная пространственная структура молекулы NR была взята из базы данных <http://www.chemspider.com> (ChemSpider ID 58681). Добавление атомов водорода и их предварительная оптимизация выполнялись при помощи программы HyperChem 8.0. Все основные вычисления выполнялись при помощи программного пакета Gaussian16. Визуализация пространственных структур и поверхностей выполнена при помощи пакета GaussView. Водное окружение задавалось неявно при помощи модели поляризуемой сплошной среды (Polarizable Continuum Model-PCM), адаптированной для TD-DFT [11,12]. Ее особенностью является совместное использование равновесной и неравновесной сольватации. При поглощении фотона молекулой растворенного вещества, находящегося в основном состоянии S_0 (координаты ядер GS на рис. 2) согласно принципу Франка-Кондона в ней происходит перераспределение электронной плотности при неизменных положениях ядер, т.е. молекула растворенного вещества переходит в возбужденное неравновесное (Франк-Кондон, FC) состояние (вертикальный переход «поглощение» на рис. 2). При этом аналогичный процесс (поляризация при неподвижных ядрах) происходит в ближайшей сольватной оболочке (неравновесная сольватация).

После этого система «растворенное вещество-растворитель» релаксирует к равновесному возбужденному состоянию (EX) с координатами ядер S_1 (рис. 2) путем смещения ядер и соответствующего этому перераспределения электронной плотности (равновесная сольватация). Из состояния S_1 при флуоресценции молекула может испустить фотон (вертикальный переход «поглощение» на рис. 2). В настоящей работе квантовохимический расчет молекулы NR выполнялся на уровне теории O3LYP/6-31G(d,p), который показал наилучшее совпадение расчетных максимумов поглощения с экспериментальными для водных растворов обеих форм красителя. Функционал O3LYP [13] представляет собой существенно усовершенствованную версию популярнейшего, но устаревшего функционала B3LYP.

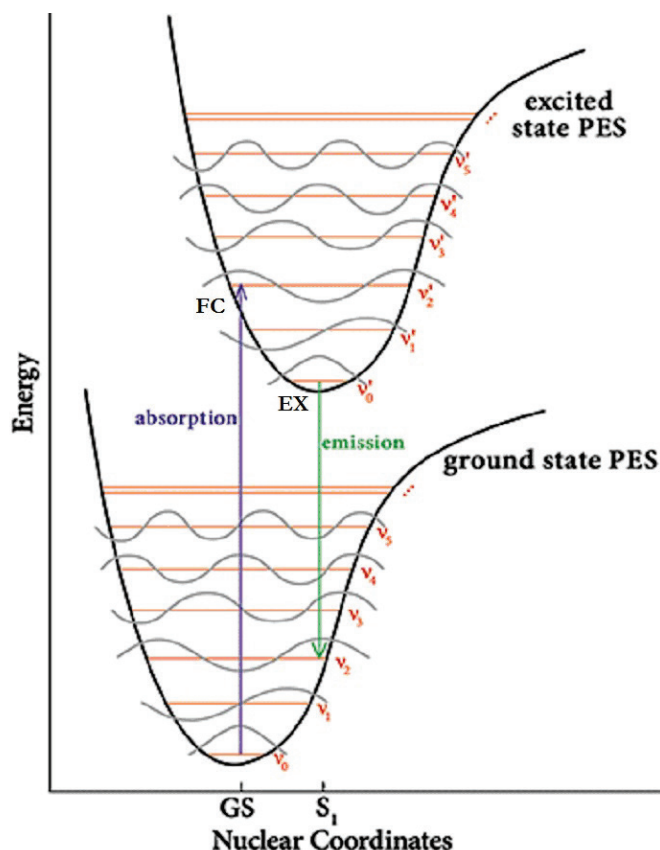


Рисунок 2. Энергетические диаграммы электронных и колебательных переходов [10]

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Уровень теории O3LYP/6-31G(d,p) дает 450 молекулярных орбиталей (МО), из которых 84 являются занятыми, а 366 – незанятыми. Таким образом МО №84 является наивысшей занятой (НОМО), а МО №85 – наинизшей незанятой (LUMO). Как упоминалось выше, водный раствор NR имеет максимум поглощения в видимой области $\lambda_{\text{max}}=593$ нм ($\pi \rightarrow \pi^*$ переход). Согласно нашим расчетам, он обусловлен, главным образом, синглетным переходом НОМО→LUMO (рис. 3), т.е. $S_0 \rightarrow S_1$.

Распределение электростатического потенциала в основном и возбужденных состояниях вблизи поверхности NR показано на рисунке 4 (оттенки красного соответствуют положительным значениям потенциала, синего – отрицательным). Как видно, между собой основное и возбужденные состояния для данной формы молекулы отличаются незначительно. Это свидетельствует о незначительном внутримолекулярном переносе заряда при фотовозбуждении NR.

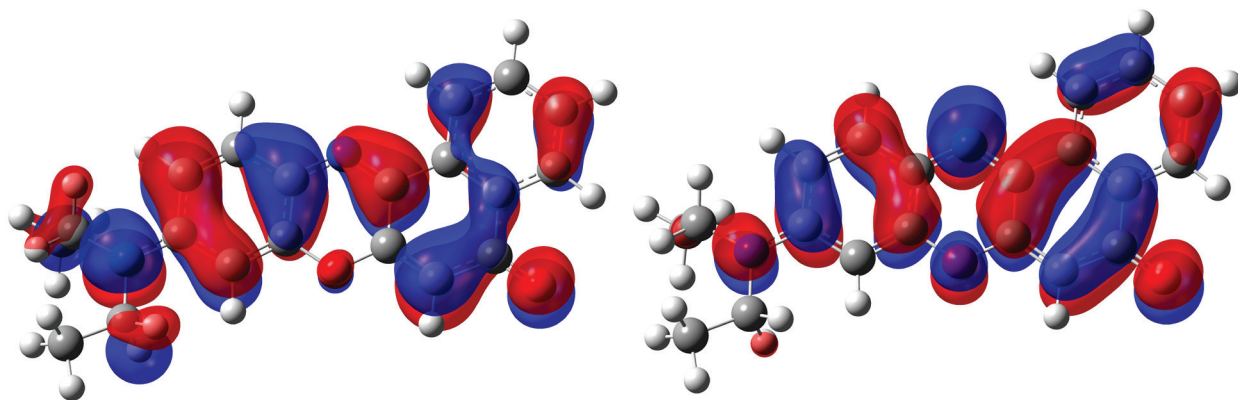


Рисунок 3. НОМО (слева) и LUMO (справа). Положительные доли показаны красным, отрицательные – синим

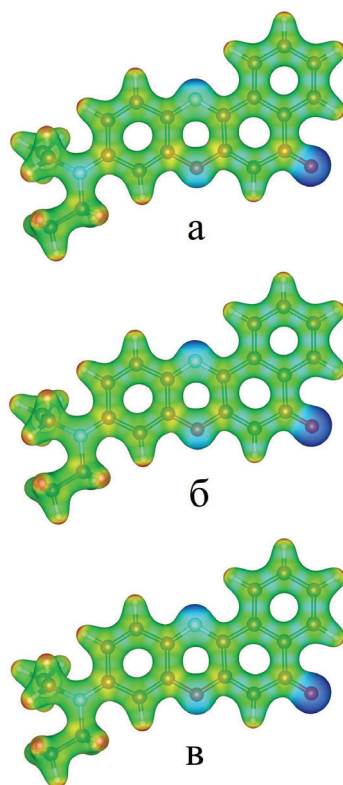
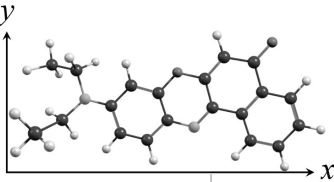


Рисунок 4. Визуализация электростатического потенциала NR в основном (а), франк-кондоновском (б) и равновесном возбужденном (в) состояниях

Результаты расчета дипольных моментов NR (табл. 1) качественно согласуются со стандартной теорией сольватохромизма (см. ВВЕДЕНИЕ), а также с экспериментальными и расчетными данными других авторов [3].

Таблица 1. Расчетные дипольные моменты (Д)

			
Координатные оси направлены вдоль главных осей инерции молекулы			
Дипольный момент	Основное состояние	Франк-кондоновское состояние	Равновесное возбужденное состояние
μ_x	-13,15	-18,31	-17,82
μ_y	-3,93	-3,90	-3,93
μ_z	-0,38	-0,39	-0,46
μ	13,73	18,72	18,26

Величины угла скручивания θ аминодиэтильной группы вычислялись путем усреднения по двум двугранным углам: C2-C1-N28-C36 и C5-C1-N28-C29. Расчетные значения для основного состояния: $\theta_0=(1,66^\circ+12,68^\circ)/2=7,17^\circ$, для возбужденного состояния $\theta_1=(1,13^\circ+11,72^\circ)/2=6,43^\circ$. Таким образом, наши вычисления показывают, что скручивания аминодиэтильной группы при возбуждении NR практически не происходит, что согласуется с результатами других авторов (см. ВВЕДЕНИЕ).

ВЫВОДЫ

1. Поглощение света молекулой NR в водном растворе с $\lambda_{\max}=593$ нм соответствует электронному переходу $S_0 \rightarrow S_1$, НОМО \rightarrow LUMO.
2. Фотоиндуцированный перенос заряда NR в водном растворе незначителен.
3. Расчетные дипольные моменты основного и возбужденных состояний NR хорошо согласуются как с экспериментальными и расчетными данными других авторов, так и со стандартной теорией сольватохромизма.
4. Скручивание аминодиэтильной группы при фотовозбуждении молекулы NR отсутствует.

Список литературы / References:

1. Reichardt C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chem. Rev.*, 1994, vol. 94, pp. 2319-2358.
2. Deye J.F., Berger T.A., Anderson A.G. Nile Red as a Solvatochromic Dye for Measuring Solvent Strength in Normal Liquids and Mixtures of Normal Liquids with Supercritical and Near Critical Fluids. *Anal. Chem.*, 1990, vol. 62, pp. 615-622.
3. Kawski A., Bojarski P., Kuklinski B. Estimation of ground- and excited-state dipole moments of Nile Red dye from solvatochromic effect on absorption and fluorescence spectra. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, vol. 463, pp. 410-412.
4. Freidzon A.Ya., Safonov A.A., Bagaturyants A.A., Alfimov M.V. Solvatofluorochromism and Twisted Intramolecular Charge-Transfer State of the Nile Red Dye. *Int. J. Quant. Chem.*, 2012, vol. 112, pp. 3059-3067.
5. Han W.-G., Liu T., Himo F., Toutchkine A., Bashford D., Hahn K.M., Noodleman L. A Theoretical Study of the UV/Visible Absorption and Emission Solvatochromic Properties of Solvent-Sensitive Dyes. *ChemPhysChem*, 2003, vol. 4, pp. 1084-1094.
6. Murugan N.A., Kongsted J., Rinkevicius Z., Agren H. Color modeling of protein optical probes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, vol. 14, pp. 1107-1112.
7. Murugan N.A., Rinkevicius Z., Agren H. Modeling Solvatochromism of Nile Red in Water. *Int. J. Quant. Chem.*, 2011, vol. 111, pp. 1521-1530.
8. Marazzi M., Gattuso H., Monari A. Nile blue and Nile red optical properties predicted by TD-DFT and CASPT2 methods: static and dynamic solvent effects. *Theor. Chem. Acc.*, 2016, vol. 135, p. 57.
9. Ray A., Das S., Chattopadhyay N. Aggregation of Nile Red in Water: Prevention through Encapsulation in β -Cyclodextrin. *ACS Omega*, 2019, vol. 4, pp. 15-24.
10. Foresman J.B., Frisch A.E. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 3rd ed. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2015.
11. Cossi M., Barone V. Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions. *J. Chem. Phys.*, 2001, vol. 115, pp. 4708-4717.
12. Scalmani G., Frisch M.J. Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism. *J. Chem. Phys.*, 2010, vol. 132, p. 114110.
13. Cohen A.J., Handy N.C. Dynamic correlation. *Mol. Phys.*, 2001, vol. 99, pp. 607-615.

PHOTO-INDUCED CHARGE TRANSFER IN THE NILE RED MOLECULE**Kostyukova L.O.¹, Leontyeva S.V.¹, Voronin D.P.², Rybakova K.A.², Buchelnikov A.S.², Kostyukov V.V.²**¹Nakhimov Black Sea Higher Naval School
Dybenko st., 1a, Sevastopol, 299028, Russia²Sevastopol State University

Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia; e-mail: viktor_kostukov@mail.ru

Abstract. The electronic states of a Nile red fluorescent dye molecule in an aqueous solution are studied using the time-dependence density functional theory. Transitions between these states corresponding to absorption of dye molecules in the visible region of the spectrum are investigated. The performed calculations showed the absence of twisting of the aminodiethyl group upon excitation of the molecule due to absorption of a photon. The photoinduced charge transfer was found to be insignificant. The dipole moments of the ground and excited states are calculated and analyzed from the point of view of the theory of solvatochromism.

Key words: Nile red, time-dependence density functional theory, polarizable continuum model, electronic transitions, molecular orbitals, solvatochromism.