

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ивановский государственный химико-технологический университет"

Водянова Ольга Степановна

студентка 1 курса бакалавриата

Молекулярные сенсоры жидкофазных и биосистем на основе бордипирриновых люминофоров

Научный руководитель: Марфин Юрий Сергеевич, кандидат химических наук

Существует несколько главных физико-химических характеристик различных медико-биологических систем: рН среды, температура, ионная сила, вязкость и полярность. Вязкость – это термодинамическая характеристика ансамбля молекул, зависящая, в частности, от концентрации молекул, их способности взаимодействовать друг с другом и растворителем, и состояния молекулярной полимеризации [1]. Изменение вязкости внутриклеточных жидкостей связано с наличием в организме заболеваний и патологий [2-3]. На макроскопическом уровне изменение вязкости крови или лимфатической жидкости может быть связано с воспалительными, сердечно-сосудистыми или цереброваскулярными расстройствами [4], диабетом [5], атеросклерозом [6], болезнью Альцгеймера [7], на микроскопическом уровне – с изменениями в протекании биореакций, в транспортировке молекул и белков внутрь клеток, в структуре клеточной мембраны клеток. Поэтому исследование вязкости внутриклеточных жидкостей является важной задачей многих биолого-химических исследований и клинических диагнозов. Традиционные приборы для измерения вязкости не способны измерять вязкость микроокружения, а также вязкость жидкостей в реальном времени или потоке. Поэтому, молекулярная сенсорика находит в настоящее время все более широкое применение, что связано с чрезвычайно высоким аналитическим откликом химических соединений и высокой селективностью по отношению к анализируемым веществам и свойствам. Среди всех потенциальных био-сенсоров стоит выделить класс флуоресцентных молекулярных роторов. Большой интерес представляют борфторидные комплексы дипирринов – bodipy , имеющие объемный заместитель в 8-положении: вследствие контролируемого переноса заряда, перехода в скрученное состояние (Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT)) и последующего вращения одной части молекулы относительно другой, такие молекулы реагируют на изменения динамической вязкости, полярности и прочих характеристик сольватного микроокружения [8]. Изменение структуры хромофора путем введения функциональных заместителей в гетероциклический лиганд позволяет использовать соединения данного класса в качестве сенсоров катионов, анионов, больших и малых молекул. Главная особенность флуоресцентных молекулярных роторов – зависимость квантового выхода от вязкости среды, выражающаяся уравнением Ферстера-Хоффмана: $\log\varphi = X \cdot \log\eta + C$ или $\log\varphi = X \cdot \log(\eta/T) + C$, где $X \leq 1$, φ – относительный квантовый выход флуоресценции; C , X – константы для данной пары растворитель – флуорофор; η – динамическая вязкость [9–10].

В настоящее время синтезированы и исследованы многие структуры молекулярных роторов, относящиеся к классу *bodipy*. Данные соединения широко используются для селективного и прецизионного определения свойств жидкофазных систем, а также различных биологических систем [11-12]. Изучено использование красителей данного класса в качестве молекулярных зондов реакций Дильса-Альдера [13] и обнаружения катионов меди Cu^{2+} [14]. Водорастворимые *bodipy* (содержащие карбокси-, сульфо-, амино- гидрофильные группы) из-за отсутствия электростатических взаимодействий с белками и другими биомолекулами используются в биологических и медицинских целях [15]: для изучения мембран клеток [16], изучения внутримышечных липидных отложений в скелетных мышцах [17], в фотодинамической терапии [18]. На основе *bodipy* создаются полимерные матрицы с дальнейшим использованием в качестве оптических преобразователей [19]. Самые сильные флуоресцентные молекулярные свойства ротора были достигнуты при изучении *bodipy* с объемным заместителем в 8-положении [20-22]. Но влияние параметров растворителя на фотофизические свойства и соответствующие значения радиационных и нерадиационных констант скорости у данных соединений не изучено. В этой связи исследование бордипирриновых люминофоров в качестве потенциальных молекулярных роторов является актуальной задачей современной аналитической и физической химии. Варьирование природы объемного заместителя в 8-положении позволило нам проследить влияние электронных и стерических эффектов на фотофизику данных соединений.

Экспериментальная часть. В работе был изучен ряд *bodipy*, имеющих ароматические, объемные заместители в 8-положении дипирринового лиганда: 4,4-дифторо-8-фенил-1,3,5,7-тетраметил-2,6-диэтил-4-бор-3a,4a-диаза-s-индацен (1), 4,4-дифторо-8-нафтил-1,3,5,7-тетраметил-2,6-диэтил-4-бор-3a,4a-диаза-s-индацен (2), 4,4-дифторо-8-антрим-1,3,5,7-тетраметил-2,6-диэтил-4-бор-3a,4a-диаза-s-индацен (3), 4,4-дифторо-8-пирил-1,3,5,7-тетраметил-2,6-диэтил-4-бор-3a,4a-диаза-s-индацен (4), 4,4-дифторо-8-бифенил-1,3,5,7-тетраметил-2,6-диэтил-4-бор-3a,4a-диаза-s-индацен (5) (рис. 1).

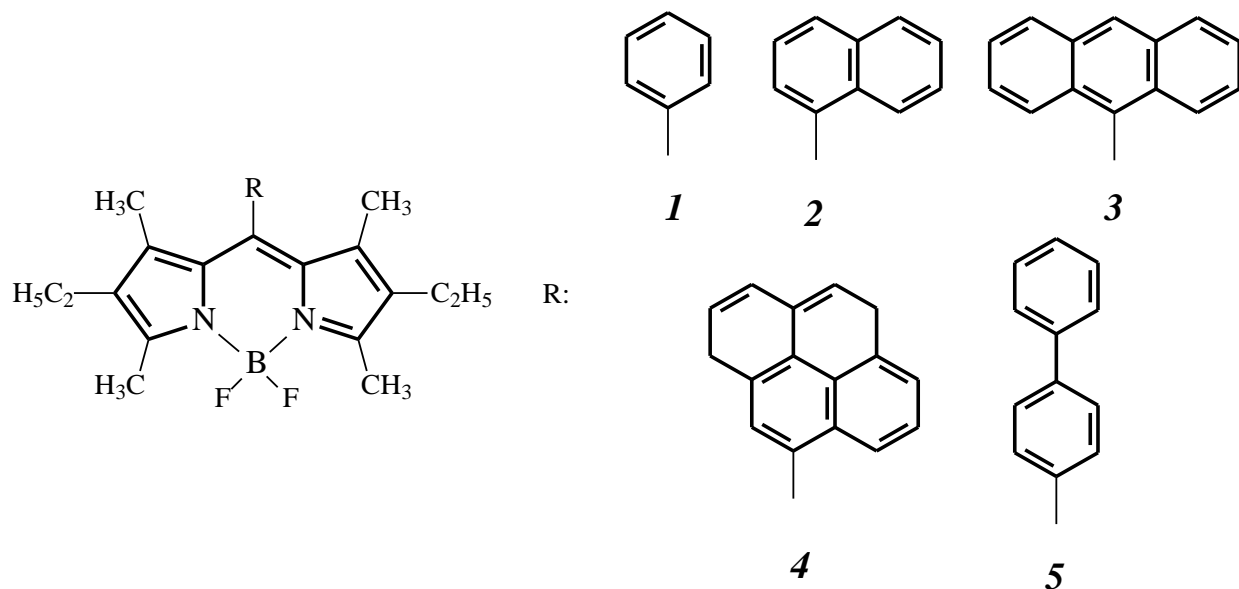


Рис. 1. Структура исследуемых комплексов *boripyr*.

Данные соединения характеризуются максимумами поглощения и флуоресценции в интервалах между 528-541 нм и 542-551 нм соответственно (рис. 2). Электронные спектры поглощения снимали в интервале 350 – 900 нм на спектрофотометре Aquilon SF-104 под управлением программного комплекса UVWin 5.1.0. Спектры флуоресценции измеряли в интервале 490 – 700 нм с длиной волны возбуждения 480 нм и щелями возбуждения/детекции 2.5/2.5 нм и 2.5/5 нм на спектрофлуориметре Cary Eclipse Varian Agilent с программным обеспечением Cary Eclipse Scan Application 1.1. Измерения проводили в кварцевой ячейке с длиной светопоглощающего слоя – 1 см.

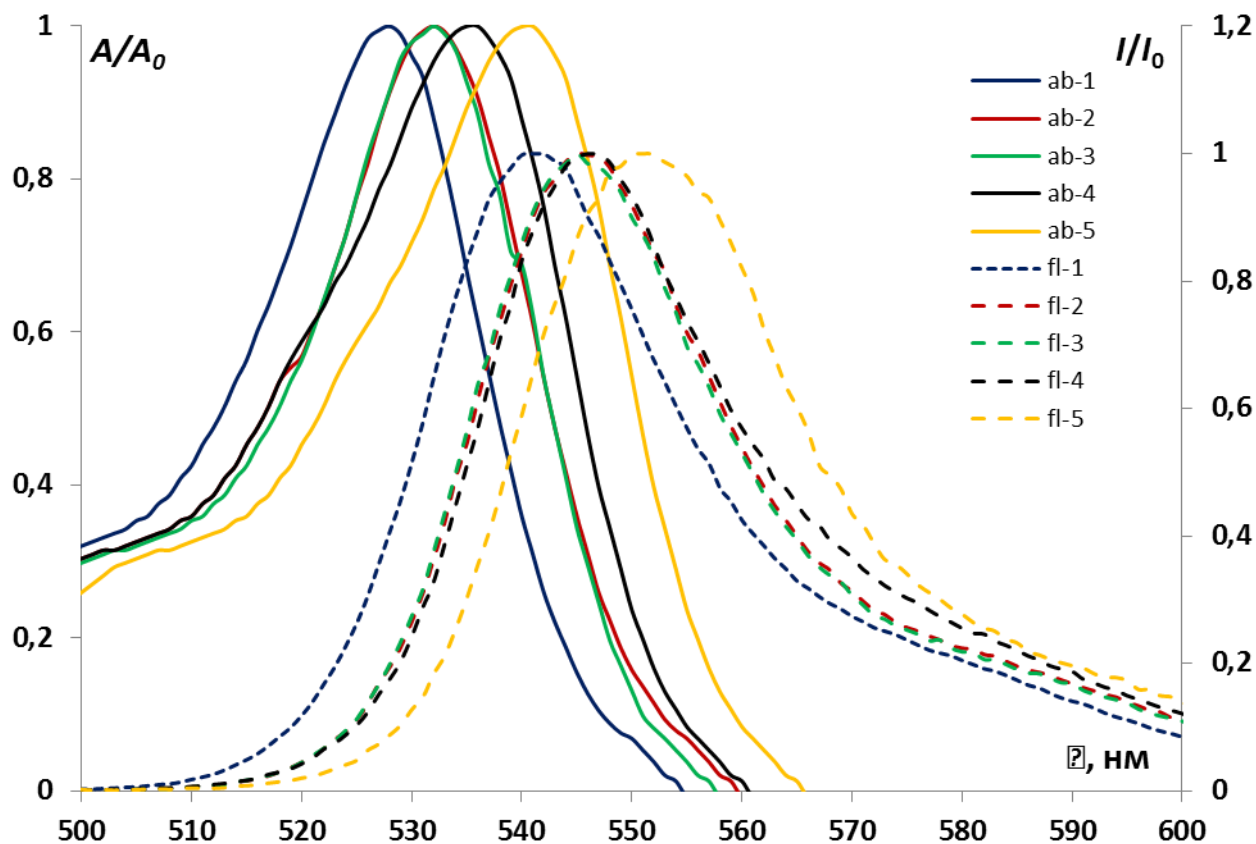


Рис. 2. Электронные спектры поглощения и флуоресценции комплексов BODIPY.

Для определения влияния заместителей на фотофизические характеристики комплексов bodipу были использованы растворители различных химических групп (C_6H_6 – бензол, C_6H_{12} – циклогексан, CCl_4 – четыреххлористый углерод, $CHCl_3$ – хлороформ, CH_2Cl_2 – дихлорметан, C_3H_7NO – диметилформаид, C_2H_6OS – диметилсульфоксид, C_5H_5N – пиридин, C_6H_{14} – гексан) и гомологический ряд спиртов (C_2H_5OH – этанол, C_3H_7OH – пропанол, C_4H_9OH – бутанол, $C_5H_{11}OH$ – пентанол, $C_6H_{13}OH$ – гексанол, $C_8H_{17}OH$ – октанол, $C_{10}H_{21}OH$ – деканол). (Табл.1) Кроме того, изменение вязкости проводили путем варьирования температуры раствора (293.15 – 333.15 К). Поддержание заданной температуры проводили с помощью термостата проточного типа Peltier PTC-2.

	η	Δf	E_T^N	SPP	SA	SB	π	a	b
C_6H_6	0.60	0.005	0.11	0.667	0.124	0.000	0.59	0.00	0.10
C_6H_{12}	0.89	-0.016	0.01	0.557	0.073	0.000	0.00	0.00	0.00
CCl_4	0.91	0.007	0.05	0.632	0.044	0.000	0.28	0.00	0.10
$CHCl_3$	0.54	0.148	0.26	0.632	0.044	0.000	0.58	0.20	0.10
CH_2Cl_2	0.41	0.217	0.31	0.876	0.178	0.040	0.82	0.13	0.10
C_3H_7NO	0.79	0.274	0.40	0.954	0.613	0.031	0.88	0.00	0.69

C ₂ H ₆ OS	1.99	0.263	0.44	1.000	0.647	0.072	1.00	0.00	0.76
C ₅ H ₅ N	0.88	0.212	0.30	0.922	0.581	0.033	0.87	0.00	0.64
C ₆ H ₁₄	0.30	0.001	0.01	0.519	0.056	0.000	-0.04	0.00	0.00
C ₂ H ₅ OH	1.10	0.289	0.65	0.853	0.658	0.400	0.54	0.86	0.75
C ₃ H ₇ OH	2.23	0.274	0.62	0.850	0.780	0.370	0.52	0.84	0.90
C ₄ H ₉ OH	2.94	0.263	0.60	0.840	0.810	0.340	0.47	0.84	0.84
C ₅ H ₁₁ OH	4.00	0.250	0.57	0.820	0.860	0.320	0.40	0.84	0.86
C ₆ H ₁₃ OH	4.40	0.244	0.56	0.810	0.880	0.320	0.40	0.80	0.84
C ₈ H ₁₇ OH	7.36	0.226	0.54	0.790	0.920	0.300	0.40	0.77	0.81
C ₁₀ H ₂₁ OH	12.05	0.205	0.52	0.770	0.910	0.260	0.45	0.70	0.82

Табл. 1. Свойства растворителей: η (сП) – вязкость, Δf – ориентационная поляризуемость, E_T^N – нормализованный параметр Димрота-Райхардта; набор параметров Каталана (SPP – полярность/поляризуемость, SA – кислотность, SB – основность); набор параметров Камлета/Тафта (π – поляризуемость, a – донорная способность, b – акцепторная способность).

Для всех исследуемых систем определены следующие фотофизические характеристики: стоксов сдвиг, квантовый выход, время жизни возбужденного состояния, константы безызлучательной и излучательной дезактивации, рассчитанные по следующим уравнениям:

$$\lambda = \lambda_{fl} - \lambda_{ab}, \text{ где } \Delta\lambda - \text{стоксов сдвиг, } \lambda_{fl} \text{ и } \lambda_{ab} - \text{длина волны флуоресценции и}$$

поглощения.

$$\varphi_x = \varphi_{st} \cdot \left(\frac{A_x}{A_{st}}\right) \cdot \left(\frac{B_{st}}{B_x}\right) \cdot \left(\frac{n_x^2}{n_{st}^2}\right), \text{ где } \varphi_{st} - \text{квантовый выход образца сравнения -}$$

родамина 6G в этаноле, $\varphi_{st} = 0.95$; A_x and A_{st} – площадь под графиком флуоресценции, B_x and B_{st} – оптическая плотность на длине волны возбуждения, n_x and n_{st} – показатель преломления.

$$\varphi = \frac{k_{fl}}{k_{fl} + k_{nr}} \quad \tau = \frac{1}{k_{fl} + k_{nr}}, \text{ где } k_{nr} \text{ и } k_{fl} - \text{константы безызлучательной и}$$

излучательной дезактивации, τ - время жизни возбужденного состояния.

Основные результаты. Фотофизические свойства ряда водіру ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ М) были изучены в ряду растворителей различной природы (Табл. 2). При переходе к

растворителям с меньшей полярностью максимумы в спектрах поглощения и флуоресценции батохромно сдвигаются, что доказывает наличие отрицательного сольватохромного эффекта соединений [23]. Наименьшие величины относительных квантовых выходов флуоресценции наблюдаются для соединения **5**. С увеличением числа конденсированных бензольных колец заместителя происходит увеличение значений квантового выхода. Однако в сравнении с фенил-замещенным *bodipy 1* все соединения имеют меньшую флуоресценцию [24]. Это связано с уменьшением возможности рассеяния энергии за счет вращения и колебательной релаксации, а также с существенным различием в устойчивости комплексов в возбужденном состоянии, что демонстрируется в изменении констант излучательной дезактивации. Времена жизни возбужденных состояний исследуемых молекул лежат в интервале 0.2-0.7 нс, что несколько меньше данных литературы для соединений сходного строения [25].

Solvent	λ_{abs} , nm (log ϵ)	λ_{fl} , nm ($\Delta\lambda$)	ϕ	τ , ns	$k_{\text{rad}} \cdot 10^8$, s ⁻¹	$k_{\text{nrad}} \cdot 10^8$, s ⁻¹
2						
C ₆ H ₆	532 (4.94)	545.00 (13.00)	0.259	0.29	8.80	3.31
C ₆ H ₁₂	529.5 (4.95)	542.05 (12.55)	0.277	0.30	9.27	3.26
CCl ₄	532.5 (4.86)	543.97 (11.47)	0.238	0.29	8.35	3.42
CHCl ₃	531.5 (4.87)	543.97 (12.47)	0.277	0.35	7.89	2.77
CH ₂ Cl ₂	530.5 (4.88)	543.97 (13.47)	0.263	0.28	9.22	3.42
C ₃ H ₇ NO	529.5 (4.95)	542.94 (13.44)	0.239	0.23	10.45	4.26
C ₂ H ₆ OS	530.5 (4.90)	543.97 (13.47)	0.167	0.18	9.16	5.39
C ₅ H ₅ N	532 (4.94)	546.02 (14.02)	0.244	0.25	9.60	3.84
C ₆ H ₁₄	527.5 (5.00)	540.00 (12.50)	0.283	0.25	11.44	3.92

C ₂ H ₅ OH	528 (4.94)	541.02 (13.02)	0.248	0.21	11.65	4.57
C ₃ H ₇ OH	528.5 (4.90)	541.02 (12.52)	0.247	0.25	9.75	3.85
C ₄ H ₉ OH	529.5 (5.03)	542.05 (12.55)	0.228	0.15	15.19	6.49
C ₅ H ₁₁ OH	529 (4.85)	541.02 (12.02)	0.277	0.37	7.39	2.59
C ₆ H ₁₃ OH	529.5 (4.91)	541.02 (11.52)	0.233	0.23	10.23	4.30
C ₈ H ₁₇ OH	530 (4.79)	541.02 (11.02)	0.263	0.39	6.66	2.47
C ₁₀ H ₂₁ OH	529.5 (4.88)	542.94 (13.44)	0.220	0.18	12.09	5.38
3						
C ₆ H ₆	532 (5.22)	545 (13.00)	0.268	0.16	16.45	5.96
C ₆ H ₁₂	529 (4.79)	542.05 (13.05)	0.314	0.53	5.90	1.82
CCl ₄	531.5 (4.82)	543.97 (12.47)	0.274	0.46	5.94	2.11
CHCl ₃	531.5 (4.77)	545 (13.50)	0.265	0.42	6.25	2.30
CH ₂ Cl ₂	530 (4.75)	542.94 (12.94)	0.310	0.76	4.07	1.27
C ₃ H ₇ NO	529.5 (4.84)	543.97 (14.47)	0.263	0.33	8.03	2.97
C ₂ H ₆ OS	530.5 (4.68)	542.94 (12.44)	0.167	0.31	5.36	3.16
C ₅ H ₅ N	532 (4.85)	546.02 (14.02)	0.279	0.41	6.89	2.40
C ₆ H ₁₄	528.5 (4.89)	540 (11.50)	0.325	0.44	7.47	2.22

C_2H_5OH	528 (4.82)	540 (12.00)	0.328	0.47	7.05	2.08
C_3H_7OH	528.5 (4.95)	540 (14.44)	0.300	0.31	9.77	3.16
C_4H_9OH	529 (5.03)	542.94 (13.94)	0.289	0.26	11.26	3.78
$C_5H_{11}OH$	529 (5.12)	542.94 (13.94)	0.276	0.20	13.73	4.84
$C_6H_{13}OH$	529 (5.02)	542.94 (13.94)	0.288	0.27	10.63	3.59
$C_8H_{17}OH$	530 (5.10)	542.94 (12.94)	0.273	0.22	12.50	4.46
$C_{10}H_{21}OH$	531 (5.22)	542.94 (12.97)	0.246	0.13	18.41	7.31
4						
C_6H_6	535.5 (4.91)	546.02 (10.52)	0.283	0.29	9.80	3.36
C_6H_{12}	533.5 (4.95)	542.94 (9.44)	0.294	0.29	10.25	3.38
CCl_4	535.5 (4.85)	546.02 (10.52)	0.230	0.25	9.21	3.91
$CHCl_3$	535.5 (4.86)	546.02 (10.52)	0.305	0.32	9.64	3.06
CH_2Cl_2	533 (4.74)	542.94 (9.94)	0.327	0.45	7.28	2.15
C_3H_7NO	529 (4.87)	541.02 (12.02)	0.333	0.29	11.43	3.31
C_2H_6OS	528.5 (5.04)	543.97 (15.47)	0.265	0.17	15.19	5.57
C_5H_5N	533 (4.97)	546.02 (13.02)	0.280	0.23	12.14	4.21
C_6H_{14}	532 (5.01)	542.05 (10.05)	0.301	0.23	13.14	4.23

C ₂ H ₅ OH	529 (4.93)	542.05 (13.05)	0.346	0.27	12.64	3.52
C ₃ H ₇ OH	530.5 (4.89)	542.05 (11.55)	0.359	0.37	9.68	2.60
C ₄ H ₉ OH	531 (4.95)	542.94 (11.94)	0.357	0.33	10.74	2.90
C ₅ H ₁₁ OH	531.5 (4.84)	542.94 (11.44)	0.365	0.44	8.25	2.18
C ₆ H ₁₃ OH	532 (4.84)	543.97 (11.97)	0.332	0.31	10.68	3.11
C ₈ H ₁₇ OH	532.5 (4.93)	543.97 (11.47)	0.325	0.35	9.38	2.79
C ₁₀ H ₂₁ OH	532.5 (4.89)	543.97 (11.47)	0.336	0.46	7.35	2.11
<hr/> 5 <hr/>						
C ₆ H ₆	541 (4.40)	551.04 (10,04)	0.187	0.51	3.69	1.94
C ₆ H ₁₂	539 (4.39)	547.05 (8,05)	0.179	0.45	3.96	2.17
CCl ₄	540.5 (4.44)	551.04 (10,54)	0.187	0.43	4.37	2.30
CHCl ₃	540.5 (4.40)	551.94 (11,44)	0.224	0.64	3.52	1.53
CH ₂ Cl ₂	539 (4.29)	547.05 (8,05)	0.175	0.57	3.08	1.73
C ₃ H ₇ NO	534 (4.46)	542.94 (8,94)	0.159	0.29	5.53	3.43
C ₂ H ₆ OS	535 (4.52)	545 (10,00)	0.139	0.19	7.20	5.11
C ₅ H ₅ N	538.5 (4.46)	547.94 (9,44)	0.145	0.24	5.99	4.06
C ₆ H ₁₄	537.5 (4.42)	545 (7,50)	0.196	0.41	4.74	2.37

C ₂ H ₅ OH	535 (4.36)	543.97 (8,97)	0.212	0.52	4.07	1.88
C ₃ H ₇ OH	534.5 (4.75)	546.02 (11.52)	0.236	0.25	9.62	3.98
C ₄ H ₉ OH	535.5 (4.84)	547.05 (11.55)	0.247	0.24	10.44	4.12
C ₅ H ₁₁ OH	536 (4.81)	547.94 (11.94)	0.243	0.24	10.13	4.06
C ₆ H ₁₃ OH	536.5 (4.76)	547.94 (11.44)	0.243	0.26	9.40	3.77
C ₈ H ₁₇ OH	533.5 (4.78)	548.97 (15.47)	0.229	0.21	11.02	4.70
C ₁₀ H ₂₁ OH	537 (4.80)	550.00 (13.00)	0.242	0.24	10.01	4.04

Табл. 2. Фотофизические характеристики исследуемых соединений: λ_{abs} – длина волны максимума поглощения; λ_{fl} – длина волны максимума флуоресценции; φ – квантовый выход; τ – время жизни возбужденного состояния; k_{rad} – константа излучательной дезактивации; k_{nrad} – константа излучательной дезактивации.

Изменения вязкости добивались путем варьирования температуры раствора в интервале 293 – 333 К. Незначительное уменьшение (5-8%) в интенсивности поглощения было обнаружено для всех соединений (рис. 3). Изменения значений интенсивности флуоресценции невелики для соединений **2**, **3** и **4**, в отличие от комплексов **1** и **5** (рис. 4). Данный вид зависимостей объясняется стерическим эффектом заместителя в 8-положении.

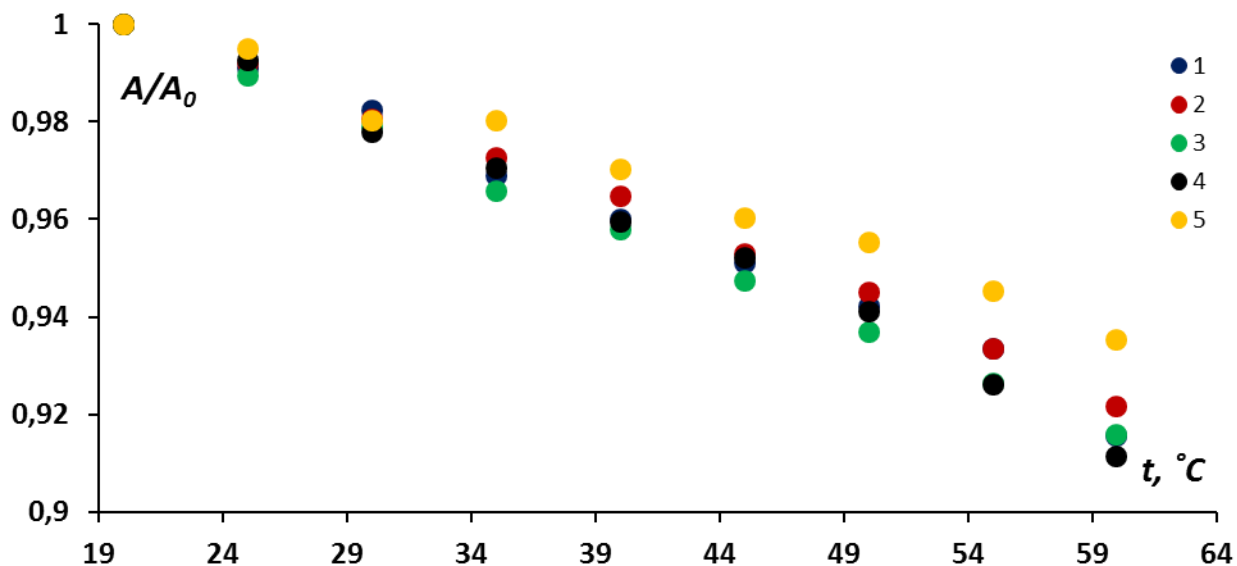


Рис. 3. Изменение относительной величины поглощения исследуемых соединений под действием температуры (растворитель – бензол).

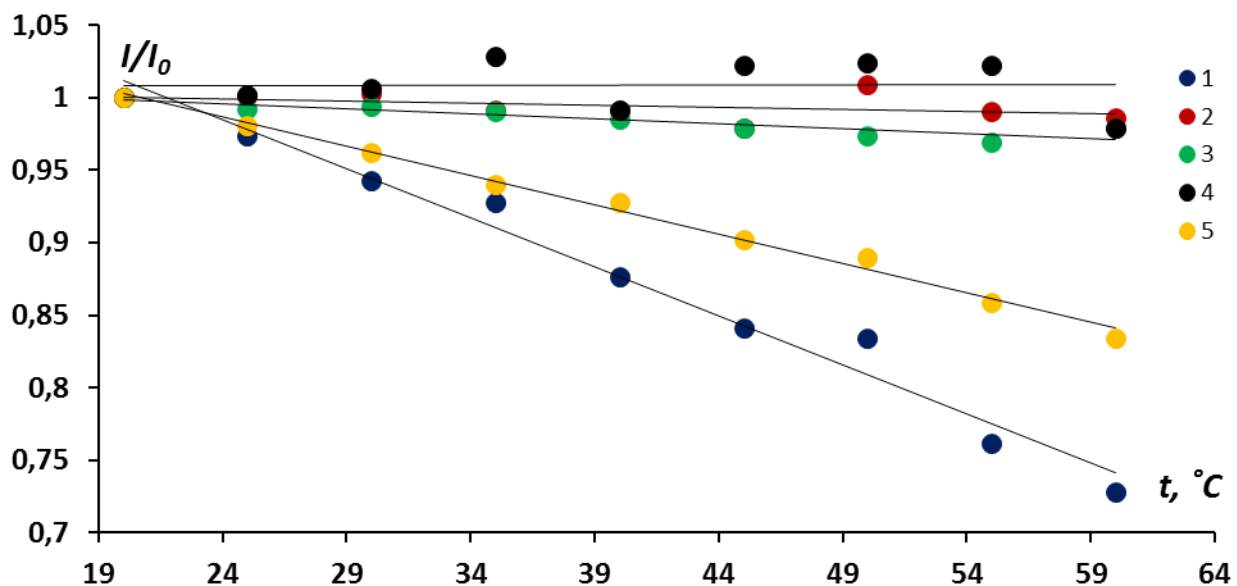


Рис. 4. Изменение относительной величины флуоресценции исследуемых соединений под действием температуры (растворитель – бензол).

Экспериментальные результаты были подтверждены компьютерным моделированием и расчетом барьеров вращения (рис. 5). Численные значения барьеров вращения возрастают в порядке: $1 \approx 5 < 2 \approx 4 < 3$, так же как и возрастают размеры заместителя.

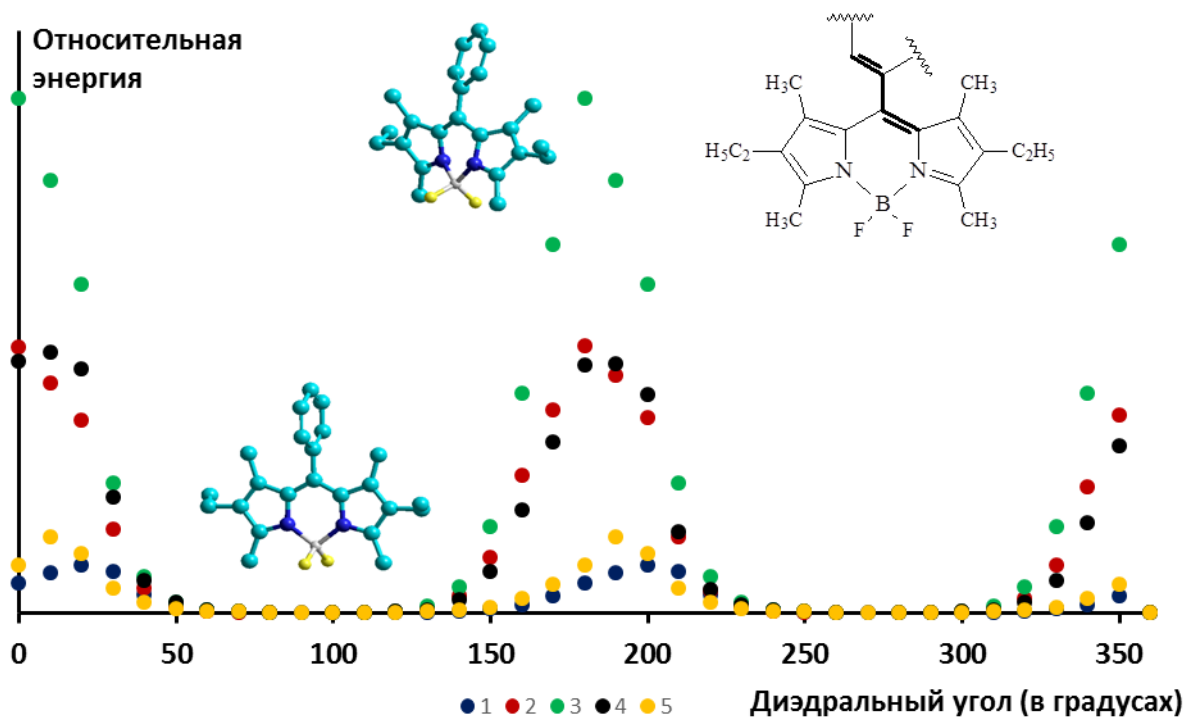


Рис. 5. Сечения поверхности потенциальной энергии, полученные в условиях варьирования значений диэдрального угла. Расчеты сделаны полуэмпирическим методом AM1.

Более детальный анализ зависимостей изменения квантового выхода исследуемых соединений от параметров растворителей был сделан далее. Зависимость между вязкостью растворителя и квантовым выходом не является линейной, что означает преимущественное влияние природы растворителя, возможности неспецифических взаимодействий и полярности растворителя на фотофизические характеристики (рис. 6).

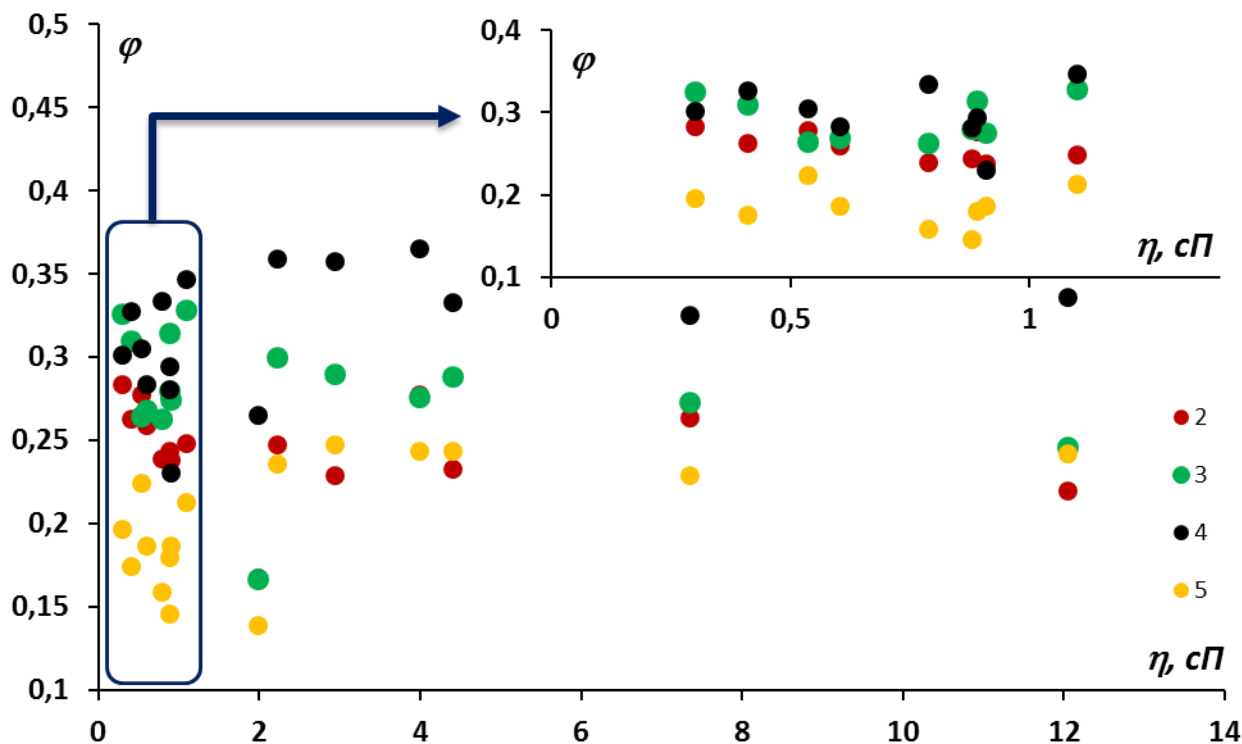


Рис. 6. Зависимость квантового выхода исследуемых соединений от вязкости.

При рассмотрении изменений физических характеристик комплексов в гомологичном ряду спиртов было выявлено влияние полярности на фотофизические характеристики. Квантовый выход исследуемых соединений возрастает с повышением полярности для соединений 2, 3, 4 (рис. 7-8).

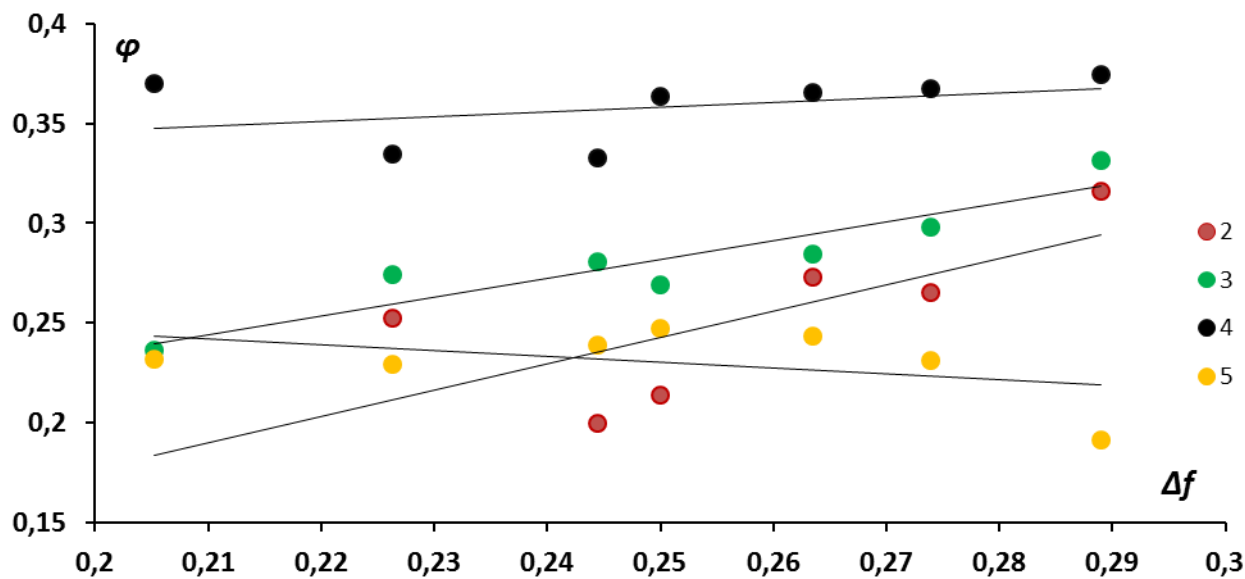


Рис. 7. Зависимость квантового выхода исследуемых соединений от ориентационной поляризуемости.

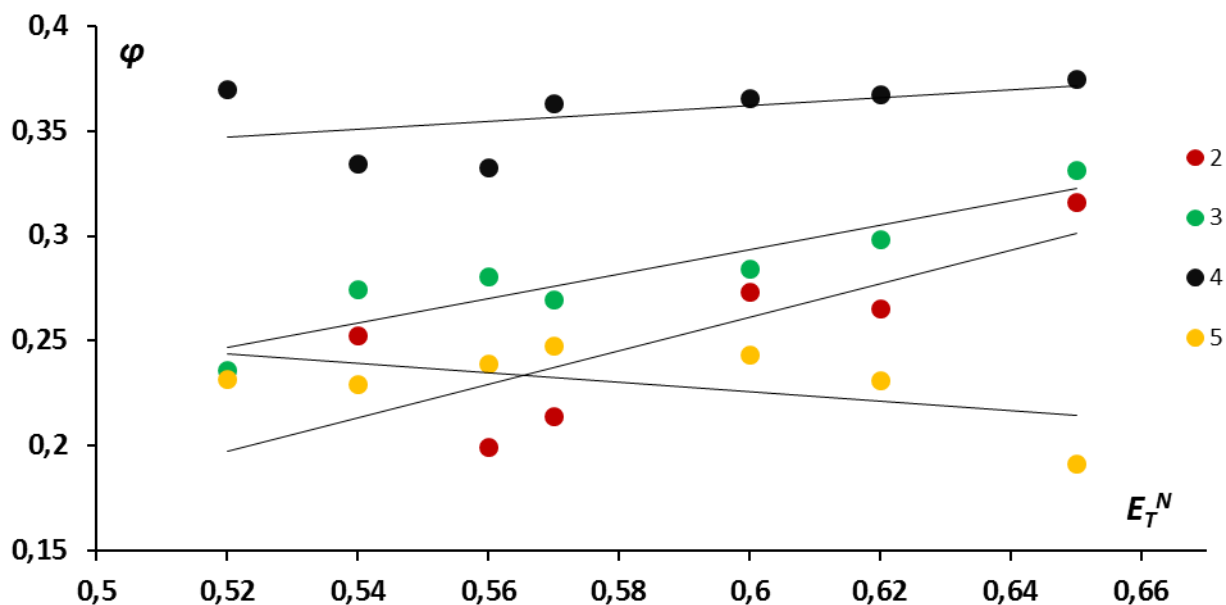


Рис. 8. Зависимость квантового выхода исследуемых соединений от нормализованного параметра Димрота-Райхардта.

Эта зависимость не характерна для красителей ряда *boD19*, так как считается, что увеличение полярности в возбужденном состоянии молекулы приводит к более интенсивной ее сольватации, создавая, таким образом, дополнительную возможность для безызлучательной дезактивации. Спектральные изменения соединения **5** более сложны в связи с его свойствами флуоресцентного молекулярного ротора. Интенсивность флуоресценции возрастает до 3,5 сП (рис. 9), но при более высокой вязкости значение квантового выхода уменьшается. Возрастание интенсивности флуоресценции в случае роста полярности растворителя из-за высокой гидрофобности исследуемых соединений было обнаружено впервые.

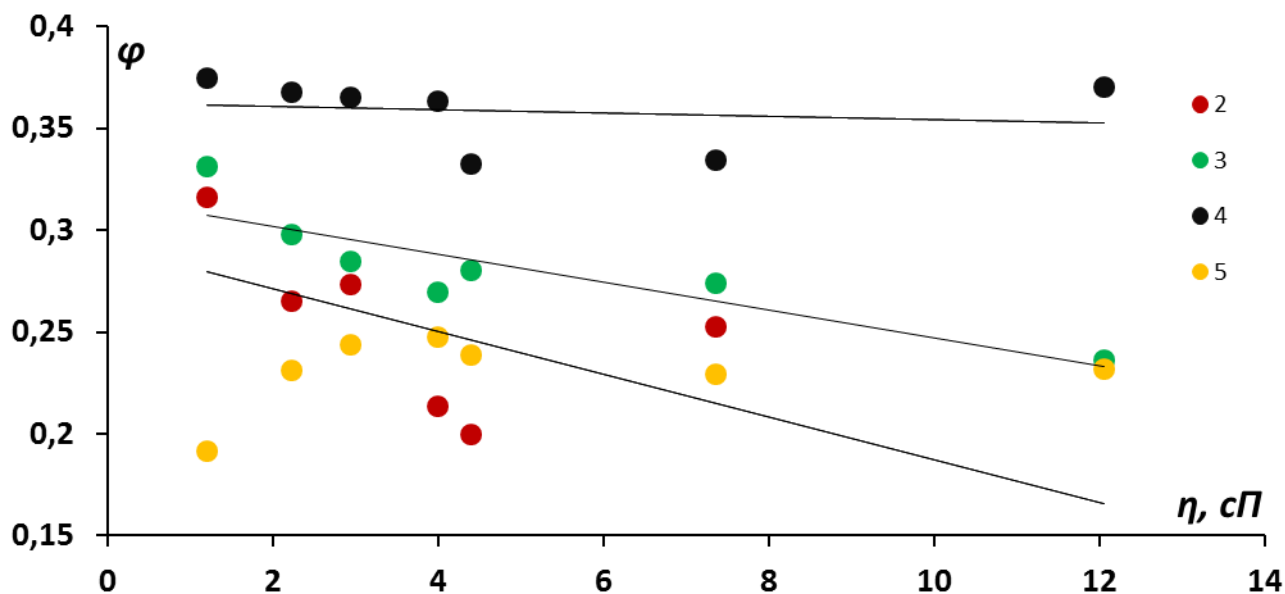


Рис. 9. Зависимость квантового выхода исследуемых соединений от вязкости

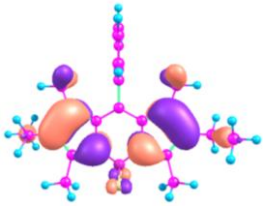
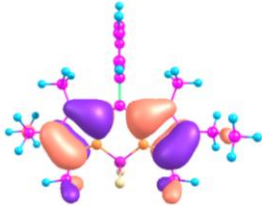
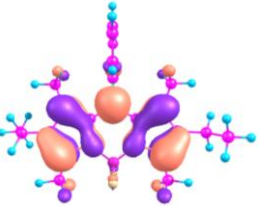
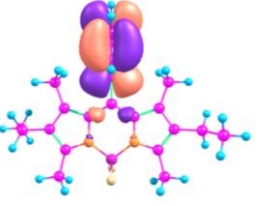

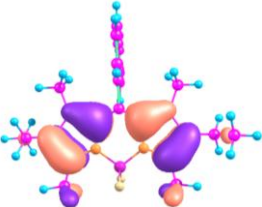
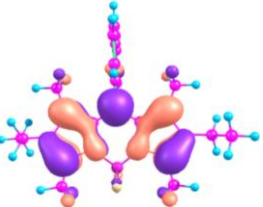
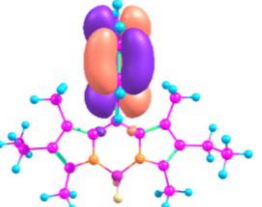
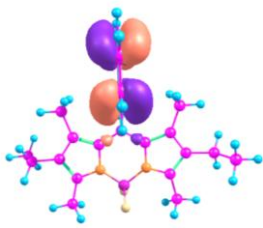
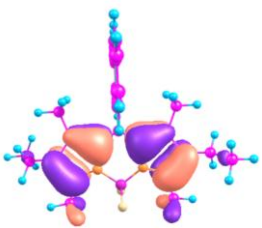
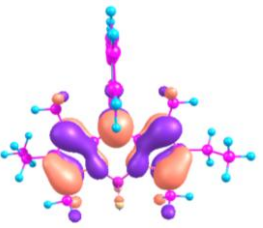
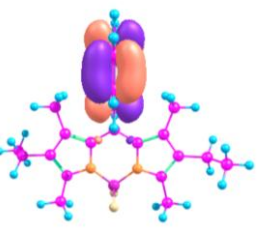
Более детально вклад различных параметров растворителя был исследован с использованием метода линейной регрессии. В анализе использовали набор параметров растворителя Каталана – SPP , SB , SA , и Камлета-Тафта – π , a , b , характеризующих вклад полярности, кислотных и основных свойств растворителя [26-27]. Показано, что для всех соединений этот подход к описанию сольватохромных эффектов дает достаточно низкие коэффициенты регрессии. Следует отметить, что увеличение числа конденсированных циклов в δ -положении снижает точность результатов. Следовательно, перенос электронов от заместителя к дипирриновому фрагменту влияет на фотофизические свойства соединений.

	Регрессия с использованием параметров Каталана (SPP , SA , SB)	Регрессия с использованием параметров Камлета-Тафта (π , a , b)
1	0.791	–
2	0.577	0.667
3	0.436	0.560
4	0.273	0.360
5	0.726	0.776

Табл. 3. Величина достоверности аппроксимации (R^2) для метода линейной регрессии квантовых выходов в различных растворителях.

Для исследования причин, объясняющих разницу в оптических свойствах соединений состоянии, был проведен теоретический расчет (Табл. 4). Заместители в δ -

положении *body* вносят незначительный вклад в сопряжение ГОМО и ЛЮМО орбиталей. Следует отметить, что для ЛЮМО+1 орбитали электронная плотность в основном сосредоточена на ароматическом заместителе для всех исследованных соединений. Вид ГОМО-1 орбиталей различается. Так, для красителей, не проявляющих роторных свойств, электронная плотность располагается на дипирриновом фрагменте, а для соединений **1** и **5**, проявляющих свойства флуоресцентных молекулярных роторов, электронная плотность орбитали локализована на заместителе. ГОМО–ЛЮМО энергетические щели очень близки для всех исследуемых комплексов (2.89-2.91 эВ), что объясняет сходство спектральных свойств соединений. Дипольный момент изменяется в диапазоне от 4.084 до 4.539 Дебай. Увеличение длины заместителя приводит к росту дипольного момента, а расширение заместителя, наоборот, уменьшает дипольный момент.

	ГОМО-1	ГОМО	ЛЮМО	ЛЮМО+1	μ , Дебай
	-6.17	-5.16	-2.25	-0.47	
1					4.249
	-6.08	-5.15	-2.26	-1.35	
2					4.192
	-5.46	-5.17	-2.27	-1.94	
3					4.084
4	-5.57	-5.16	-2.25	-1.79	4.448

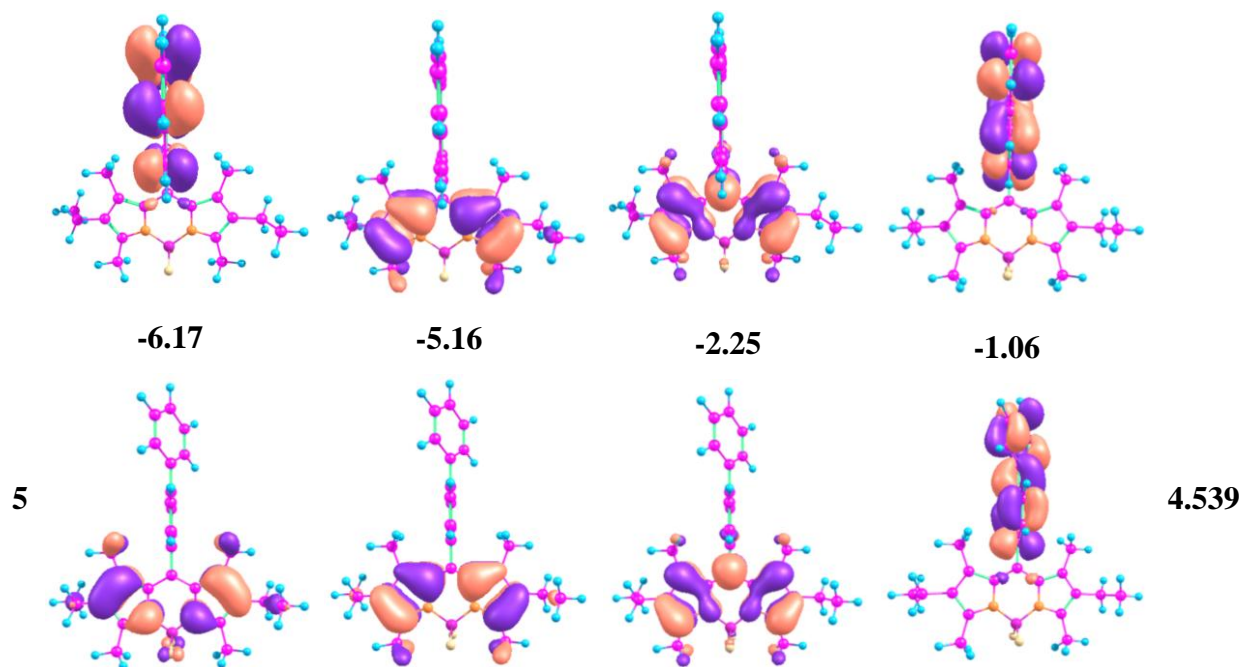


Табл. 4. Энергия молекулярных орбиталей и дипольный момент (μ) красителей **1-5**, рассчитанные с помощью B3LYP уровня базисного набора 6-31G (d,p).

Выводы. В рамках данной работы изучены спектральные и фотофизические характеристики ряда комплексов *rodipyr*, отличающихся природой заместителя в δ -положении дипирринового лиганда в условиях варьирования природы индивидуального растворителя, состава бинарного растворителя, а также температуры. Доказано наличие свойств флуоресцентных молекулярных роторов у ряда *rodipyr*, установлена зависимость проявления данных свойств от природы ароматического заместителя в δ -положении, определены вклады, влияющие на изменения спектральных характеристик изучаемых соединений. Отмечено нехарактерное для *rodipyr* возрастание интенсивности флуоресценции в случае роста полярности растворителя, объяснимое высокой гидрофобностью исследуемых соединений. Развитием работы является экстраполяция полученных результатов для анализа реальных систем, в том числе биологически-активных систем.

Список цитируемой литературы:

- [1] A. Dragan, A.E. Graham, C.D. Geddes. *J Fluoresc* 24 (2014) 397–402
- [2] M.K. Kuimova, S.W. Botchway, A.W. Parker, M. Balaz, H.A. Collins, H.L. Anderson, K. Suhling, P.R. Ogilby. *Nat. Chem.* 1 (2009) 69–73
- [3] H.P. Kao, J.R. Abney, A.S. Verkman, *J. Cell Biol.* 120 (1993) 175–184

- [4] H.C. Kwaan. *Clin. Hemorheol. Microcirc.* 44 (2010) 167
- [5] O. Nativ, M. Shinitzky, H. Manu, D. Hecht, C.T. Roberts, D. LeRoith, Y. Zick. *Biochem. J.* 298 (1994) 443–450
- [6] G. Deliconstantinos, V. Villotou, J.C. Stavrides. *Biochem. Pharmacol.* 49 (1995) 1589–1600
- [7] S.J. Vanrensburg, W.M.U. Daniels, J. Vanzyl, F.C.V. Potocnik, B.J. Vnderwalt, J.J. F. Tlajaard. *Neuroreport* 5 (1994) 2221–2224
- [8] A. Loudet, K. Burgess. *Chem. Rev.* 107 (2007) 4891–4932
- [9] R. Ziessel, C. Goze, G. Ulrich, M. Cosario, P. Retailleau, A. Harriman, J.P. Rostron. *Chem Eur J* 11 (2005) 7366 – 7378
- [10] A. Karmakar, T. Chaudhuria, S. Mula, S. Chattopadhyay. *Spectrochimica Acta Part A: Mol Biomol Spectrosc* 137 (2015) 1258–1264
- [11] H. Zhu, J. Fan, M. Li, J. Cao, J. Wang, X. Peng. *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 4691 – 4696
- [12] M.K. Kuimova, G. Yahiolglu, J.A. Levitt, K. Suhling. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6672–6673
- [13] A. Nierth, A.Y. Kobitski, G.U. Nienhaus, A. Jaschke. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2646–2654
- [14] L. Quan, T. Sun, W. Lin, X. Guan, M. Zheng, Z. Xie, X. Jing. *J Fluoresc* 24 (2014) 841–846
- [15] S. Zhu, J. Zhang, G. Vegesna, F. Luo, S.A. Green, H. Liu. *Org. Lett.* 13 (2011) 438–441
- [16] I.A. Boldyrev, X. Zhai, M.M. Momsen, H.L. Brockman, R.E. Brown, J.G. Molotkovsky. *J Lipid Res* 48 (2007) 1518–1532
- [17] E.E. Spangenburg, S.J. Pratt, L.M. Wohlers, R.M. Lovering. *J Biomed Biotechnol.* (2011) doi:10.1155/2011/598358
- [18] A. Kamkaew, S.H. Lim, H.B. Lee, L.V. Kiew, L.Y. Chung, K. Burgess. *Chem Soc Rev* 42 (2013) 77–88
- [19] B. Kim, B. Ma, V.R. Donuru, H. Liuc, J.M.J. Frechet. *Chem Commun* 46 (2010) 4148–4150
- [20] F. Li, S.I. Yang, Y. Ciringh, J. Seth, C.H. Martin. *J Am Chem Soc* 120 (1998) 10001–10017
- [21] H.L. Kee, C. Kirmaier, L. Yu, P. Thamyongkit. *J Phys Chem B* 109 (2005) 20433–20443
- [22] G.J. Hedley, A. Ruseckas, A. Harriman, I.D.W. Samuel. *Angew Chem Int Ed* 50 (2011) 6634–6637
- [23] C. Caltagirone, M. Arca, A.M. Falchi, V. Lippolis, V. Meli, M. Monduzzi, T. Nylander, A. Rosa, J. Schmidt, Y. Talmond, S. Murgia. *RSC Adv* 5 (2015) 23443–23449
- [24] Y.S. Marfin, D.A. Merkushev, G.A. Levshanov, E.V. Romyantsev. *J Fluoresc* 24 (2014) 1613–1619

- [25] В.В. Волчков, М.Н. Химич, М.Я. Мельников, Б.М. Ужинов. Химия высоких энергий. 5 (2013) 351–356
- [26] P.J. Banuelos, F.L. Arbeloa, V.M. Martinez, T.L. Arbeloa, I.L. Arbeloa. J Phys Chem A 108 (2004) 5503–5508
- [27] Y.S. Marfin, E.V. Rummyantsev. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc 130 (2014) 423–428

08.12.2015

_____ /О.С. Водянова/