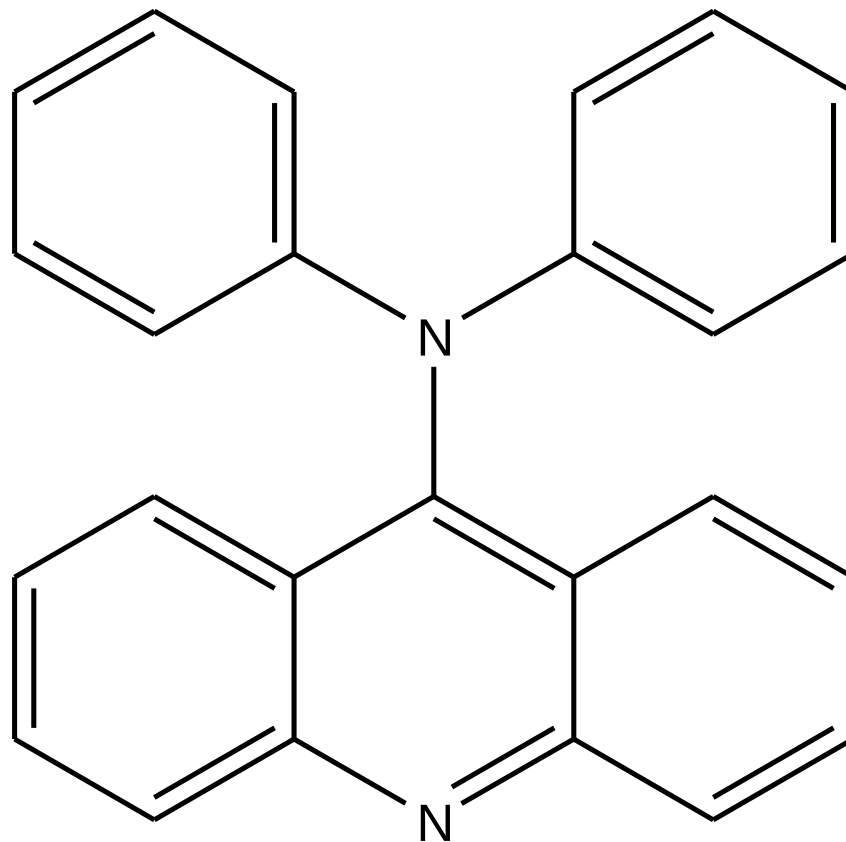


**Исследование многокомпонентных комплексов
дифениламиноакридина
с молекулами аналитов**

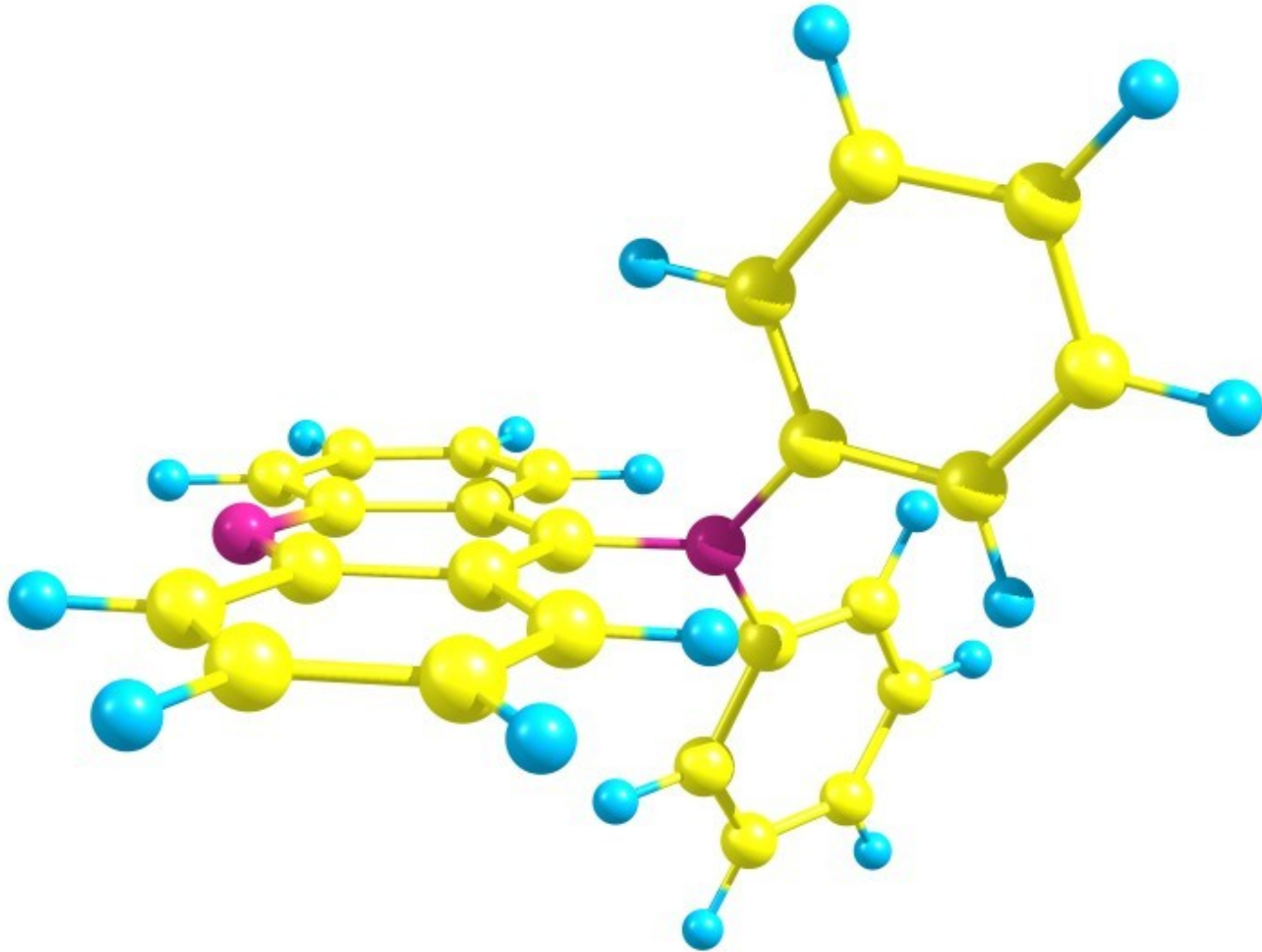
- Акридиновый краситель
9-дифениламиноакридин (ДФАА)



Трёхмерная структура молекулы 9-дифениламиноакридина.

Угол аминогруппа - акридиновый фрагмент - 66° .

Угол бензольное кольцо – аминогруппа - 33° .



Цели исследований

- Определить структуры и энергии образования многокомпонентных комплексов с ДФАА в основном и первом возбужденном состояниях.
- Исследовать характер изменения спектров флуоресценции с увеличением числа молекул лигандов в комплексе с ДФАА.

Методика расчетов

комплексов ДФАА в основном состоянии

- Метод DFT с эмпирической поправкой на ван-дер-ваальсово взаимодействие (**DFT-D**).
- Обменно-корреляционный функционал **B97-D**.
- Базисный набор **6-31G(d,p)** для оптимизации геометрии.
- Базисный набор **6-311G(f,2d,2p)** для расчета энергии при равновесной геометрии.

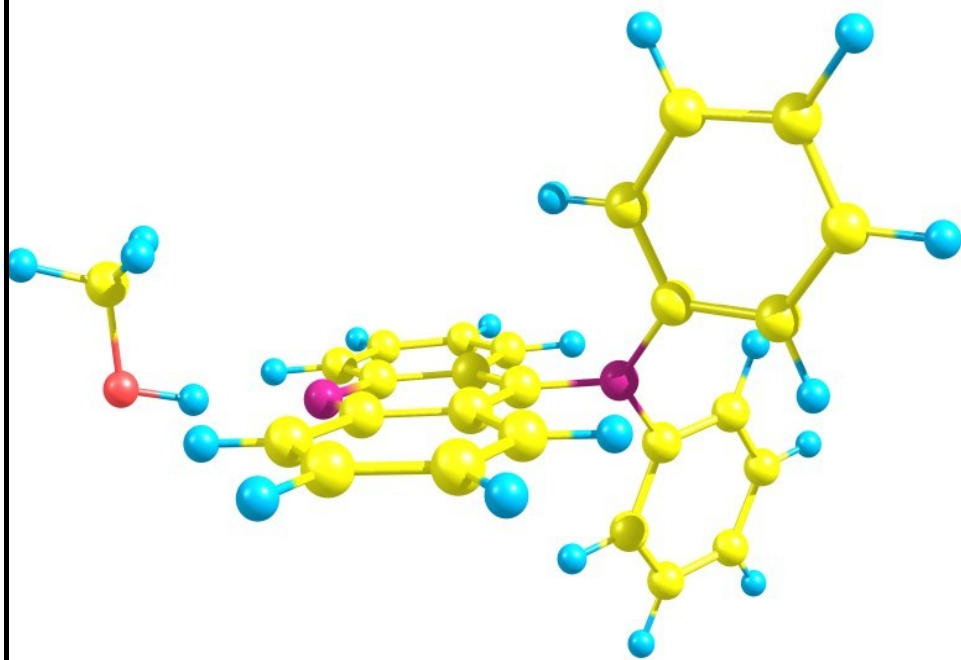
Методика расчетов

комплексов ДФАА в первом возбужденном состоянии

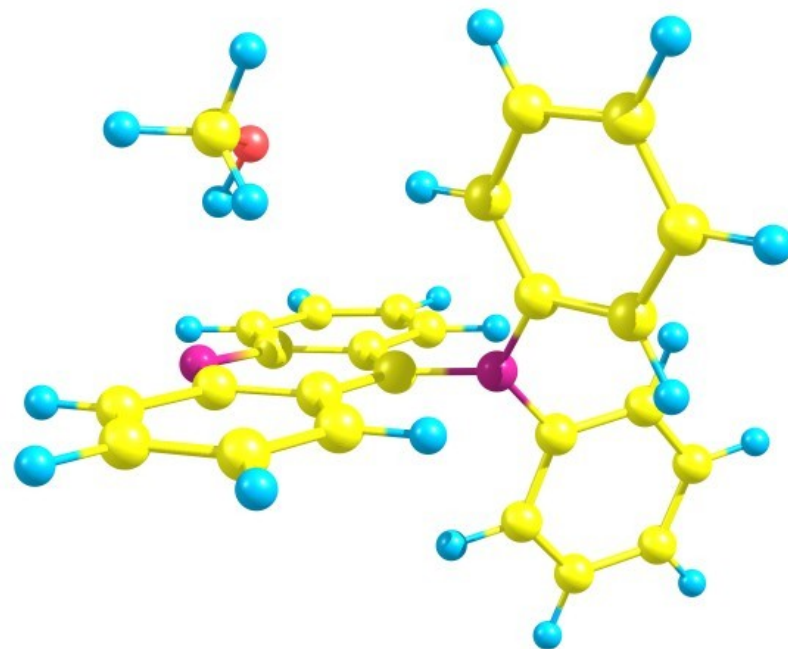
- Метод теории функционала плотности с временной зависимостью (**TDDFT**).
- Обменно-корреляционный функционал **PBE0**.
- Базисный набор **6-31G(d,p)** для оптимизации геометрии и расчета энергии при равновесной геометрии.

Молекула	Структура	E_f , ккал/моль	r_{N-H} , Å	r_{O-H} , Å
Метанол	lateral	-12.4	1.83	2.47
	stacking	-10.8	2.36	2.38

lateral

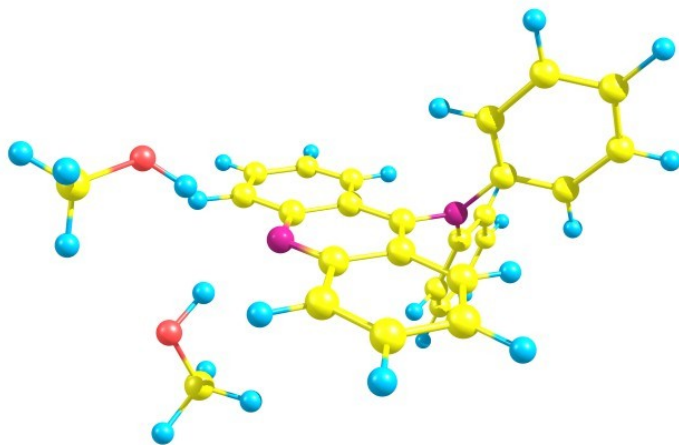


stacking

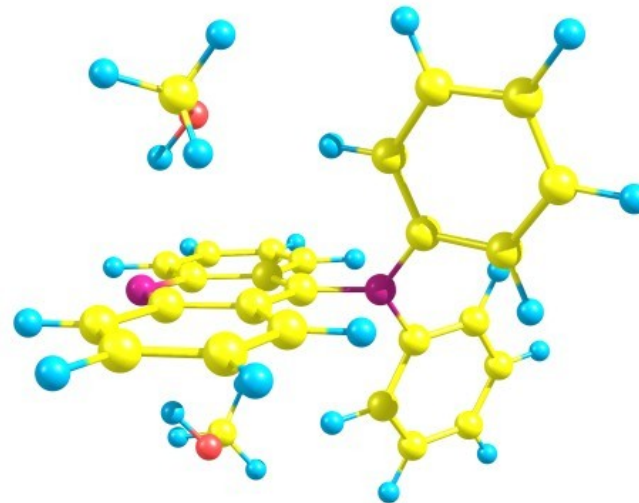


Комплексы ДФАА с молекулами метанола

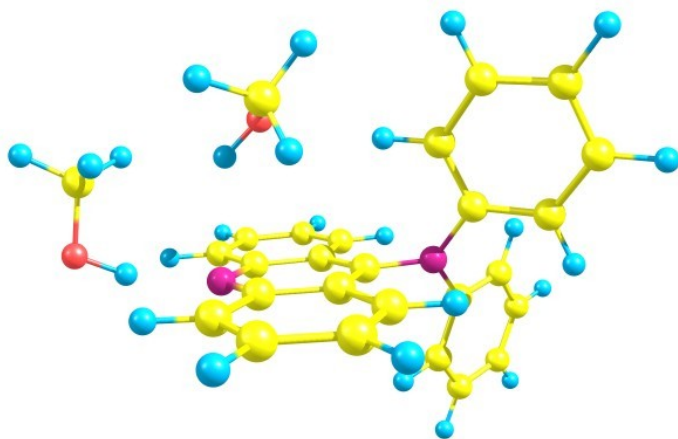
- **DPAA-2laMeOH**



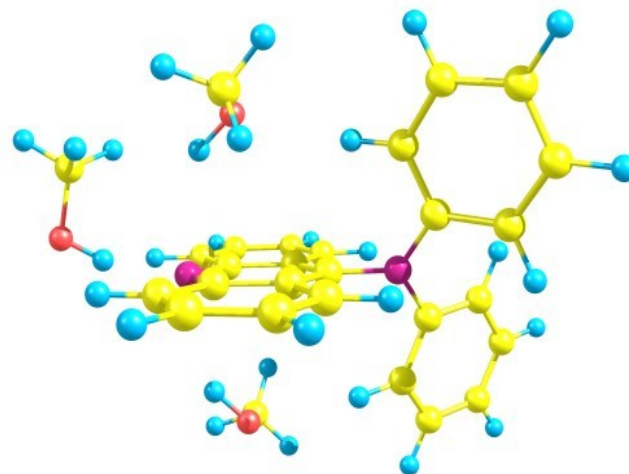
- **DPAA-2sMeOH**



- **DPAA-laMeOH-sMeOH**

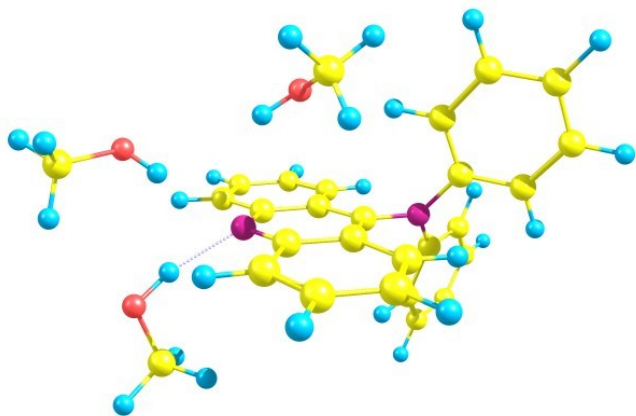


- **DPAA-laMeOH-2sMeOH**

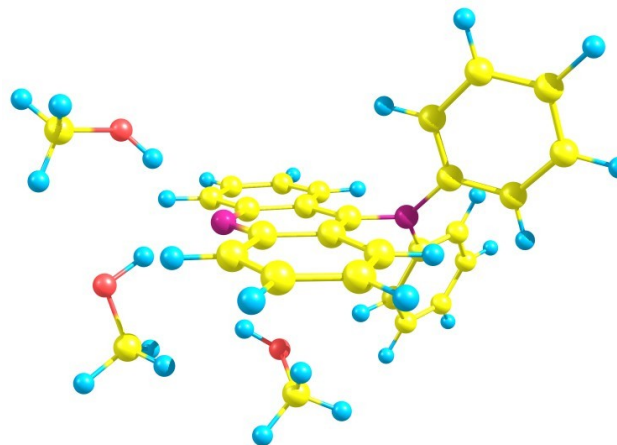


Комплексы ДФАА с молекулами метанола

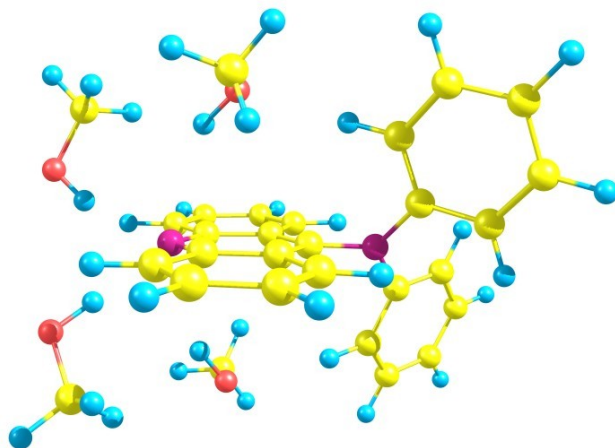
- **DPAA-2laMeOH-sMeOH (1)**



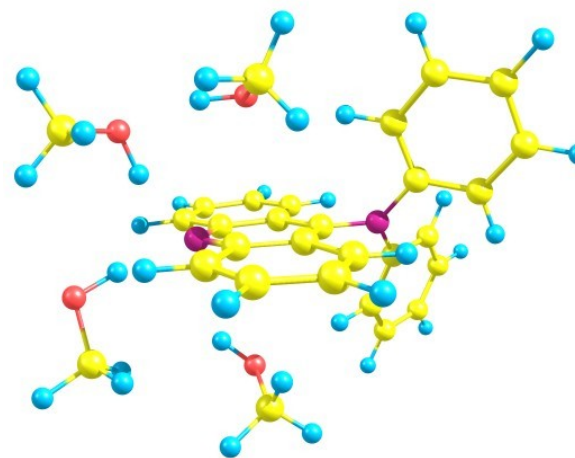
- **DPAA-2laMeOH-sMeOH (2)**



- **DPAA-2laMeOH-2sMeOH (1)**



- **DPAA-2laMeOH-2sMeOH (2)**



Энергии образования комплексов ДФАА с метанолом
в основном и 1-ом возбужденном состояниях, ккал/моль

комплекс	DFT-D TZ (b-97d)	TD-DFT(PBE0)
DPAAc-sMeOH	-10.8	-10.2
DPAAc-1aMeOH	-12.5	-13.1
DPAAc-21aMeOH	-20.7	-20.4
DPAAc-2sMeOH	-21.1	-17.6
DPAAc-sMeOH-1aMeOH	-23.5	-22.8
DPAAc-2sMeOH-1aMeOH	-33.8	-29.9
DPAAc-21aMeOH-sMeOH-2	-31.4	-29.3
DPAAc-21aMeOH-sMeOH-1	-37.4	-37.8
DPAAc-2sMeOH-21aMeOH-1	-41.9	-34.4
DPAAc-2sMeOH-21aMeOH-2	-47.5	

Энергия присоединения молекулы метанола к ДФАА и его комплексам в латеральную и стэкингую позиции
($X + \text{MeOH} = X \dots \text{MeOH}$)

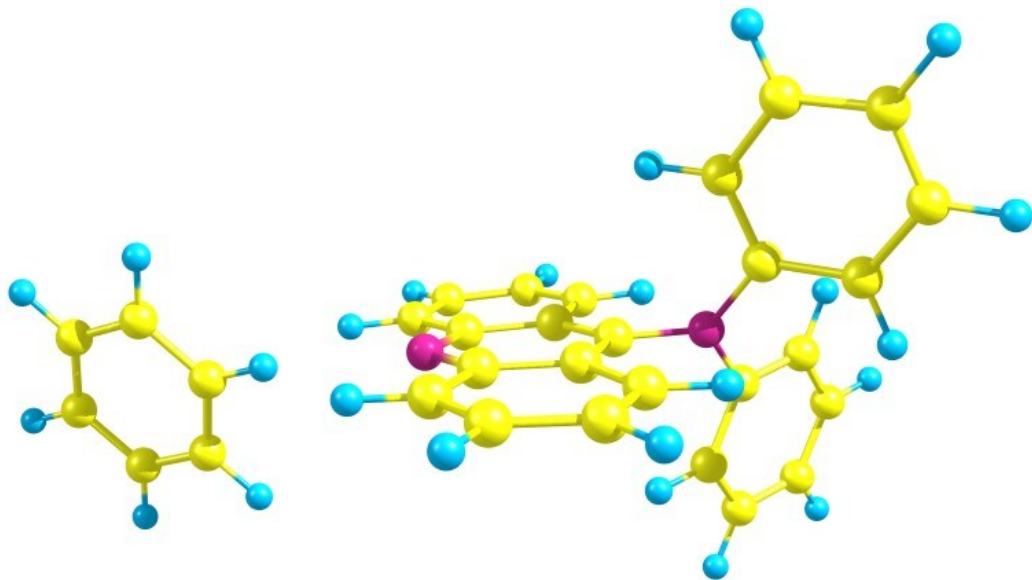
<i>X</i>	<i>E</i> , ккал/моль	
	MeOH-staking	MeOH-lateral
DPAA	-10,8	-12,5
DPAA-sMeOH	-10,3	-12,7
DPAA-laMeOH	-11,0	-8,2
DPAA-2sMeOH	-	-12,7
DPAA-2laMeOH	-10,7	-
DPAA-sMeOH-laMeOH	-10,3	-7,9
DPAAc-2sMeOH-laMeOH-1	-	-8.1
DPAAc-2sMeOH-laMeOH-2	-	-13,7

Сдвиг положения полосы спектра флуоресценции ДФАА при образовании комплексов с молекулами метанола

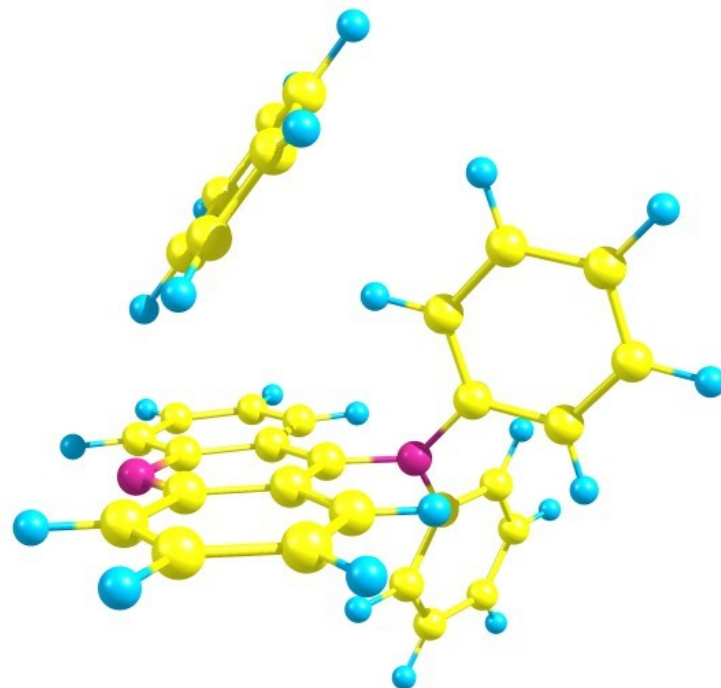
	E, eV	λ, nm		$\Delta\lambda$ (compl), nm
ДФАА	2.11	588		0
1aMeOH	1.98	627		39
sMeOH	1.79	692		103
21aMeOH	1.89	657		68
2sMeOH	1.77	700		112
sMeOH-1aMeOH	1.71	725		137
21aMeOH-sMeOH-2	1.64	757		169
21aMeOH-sMeOH-1	1.53	808		220
2sMeOH-1aMeOH	1.65	751		162
2sMeOH-21aMeOH-2	1.58	784		196

Молекула	Структура	E_f , ккал/моль	r_{N-H} , Å	r_{C-H} , Å
Бензол	lateral	-4.3	2.46	2.72
	stacking	-9.3	2.49	2.84

lateral

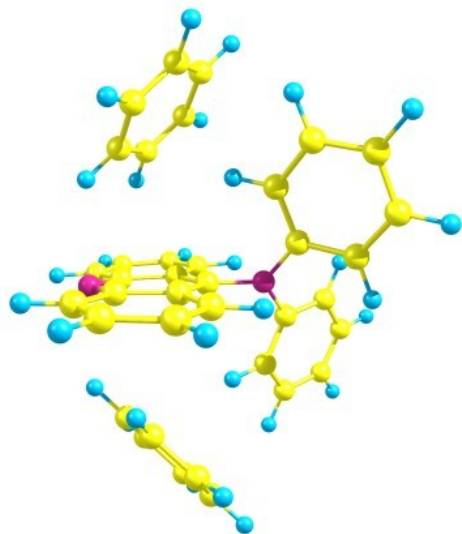


stacking

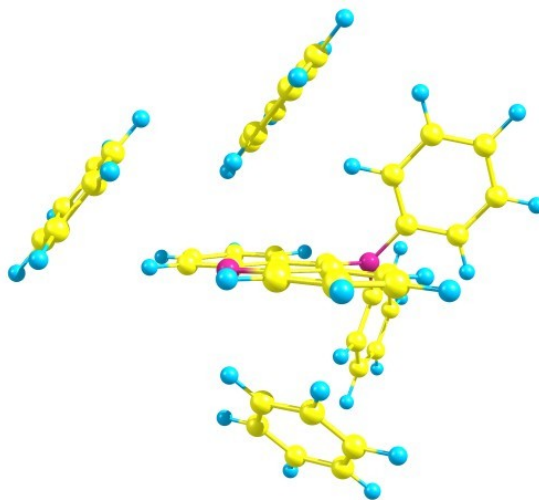


Многокомпонентные комплексы ДФАА с молекулами бензола

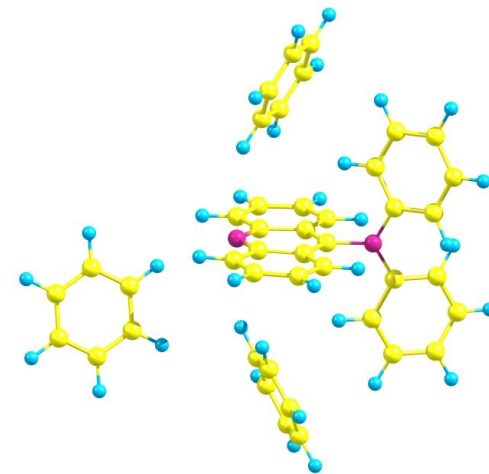
DPAA-2sBen



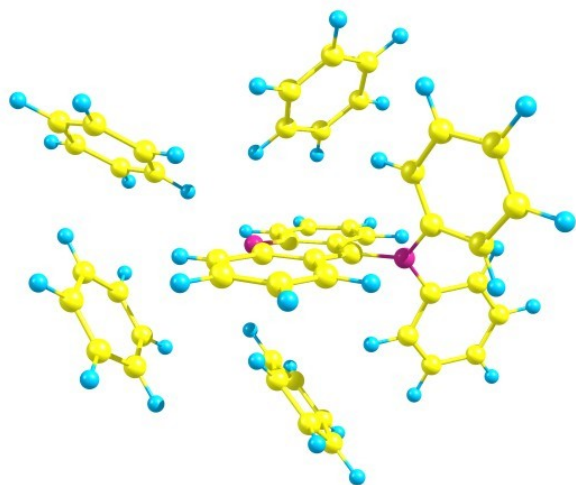
DPAA-2sBen-1aBen-1



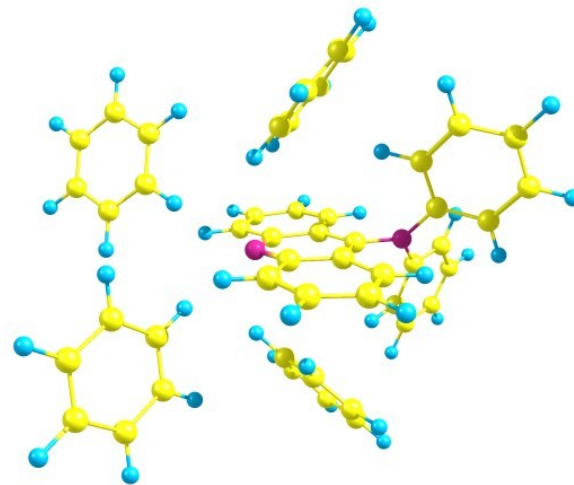
DPAA-2sBen-1aBen-2



DPAA-2sBen-1aBen-Ben



DPAA-2sBen-21aBen



Энергии образования комплексов ДФАА с бензолом в основном и 1-ом возбужденном состояниях, ккал/моль

комплекс	DFT-D TZ (b-97d)	TD-DFT(PBE0)
DPAAc-sBen	-9.3	-5.2
DPAAc-laBen	-4.9	-3.7
DPAAc-sBen-sBen	-19.7	-10.7
DPAAc-2sBen-laBen-1	-25.3	-13.5
DPAAc-2sBen-laBen-2	-26.0	-11.4
DPAAc-2sBen-laBen-Ben	-34.2	-16.2

Энергия присоединения молекулы бензола к ДФАА и его комплексам в латеральную и стэкингую позиции
(X + бензол = X...бензол)

X	ΔE , ккал/моль	
	Ben-stacking	Ben-lateral
DPAA	-9,3	-4,9
DPAA-sBen	-10,4	-
DPAA-2sBen	-	-6,3
DPAAc-2sBen-2laBen	-	-6,5
DPAAc-2sBen-laBen-Ben	-	-8,9

Сдвиг положения полосы спектра флуоресценции ДФАА при образовании комплексов с молекулами бензола

	E, eV	λ, nm		$\Delta\lambda$ (compl), nm
DFAA	2.11	588		0
1aBen	2.08	598		9
sBen	1.97	630		42
sBen-sBen	1.90	652		63
2sBen-1aBen	1.90	652		63
2sBen-21aBen	1.90	652		64
2sBen-1aBen - 2	1.91	651		62

Выводы

- Во всех случаях присоединения молекул аналитов в стэкинг- и латеральные позиции, энергия образования комплексов с ДФАА ведет себя аддитивно .
- В случае комплексов ДФАА - бензол положение полосы спектра флуоресценции перестает изменяться при числе молекул бензола, большем двух.
- В случае комплексов ДФАА – метанол наблюдается более сложный характер изменения положения полосы спектра флуоресценции , зависящий от способа координации молекул лигандов.

Спасибо за
внимание