

9. Марголин М. М., Румянцев Н. П. Основы инфракрасной техники. — М.: Военное изд-во МО СССР, 1957. — С. 267.
10. Гарбуни М. Физика оптических явлений. — М.: Энергия, 1967. — С. 317.
11. Bouger P. Essai d'optique sur la gradation de la lumiere. 1929. Русский перевод: «Оптический трактат о градации света». — М.: Изд-во АН СССР, 1950. — 480 с.
12. Вавилов С. И. // Известия физического института при Московском научном институте. — 1920. — Т. 1. — № 1. — Вып. III.
13. Lambert I. H. Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae, 1670. Перевод работы Ламберта дается по источнику (14).
14. Пешкова В. И. и Цюрюпа М. Г. // Вести МГУ. — 1959. — № 4. — С. 215—220.
15. Вавилов С. И. Собрание сочинений. — М.: Изд-во СССР, 1954. — С. 80.

Казанский госуниверситет

Поступила в редакцию 20.11.95.

УДК 539.196 : 541.14

О. К. БАЗЫЛЬ, В. Я. АРТЮХОВ, Г. В. МАЙЕР, В. А. ПОМОГАЕВ

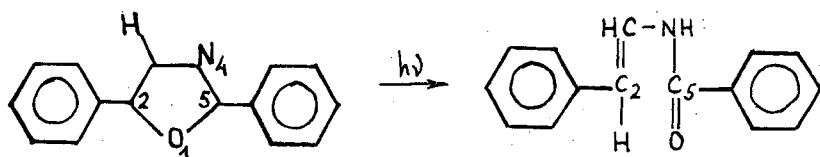
ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И ПРОТОНИРОВАНИЯ НА ФОТОЛИЗ МОЛЕКУЛЫ 2,5-ДИФЕНИЛОКСАЗОЛА

На основе квантово-химических расчетов рассмотрено влияние замещения группами с различными донорно-акцепторными свойствами и протонирования на вероятность раскрытия оксазольного цикла молекулы 2,5-дифенилоксазола (РРО). Показана определяющая роль водородсодержащей среды в этом фото-превращении. Установлено, что заместитель, введенный в пара-положение 5-фенильного радикала в зависимости от его донорно-акцепторных свойств способен либо усилить эффективность фотолиза (донорный заместитель), либо ослабить его (акцепторный заместитель). Выявлены фотодиссоциативные состояния и определена их мультиплетность для рассмотренных замещенных РРО.

Лазерно-активные среды на основе 2,5-дифенилоксазола (РРО) находят практическое применение в лазерах на красителях в синей области спектра, однако одним из слабых мест их практического использования является низкая фотостабильность. Для создания активных сред с высоким ресурсом работы необходимо детальное и глубокое понимание их физико-химических свойств и механизмов первичных фото-превращений, их связи со строением молекулы и межмолекулярными взаимодействиями (ММВ), что не всегда возможно сделать только экспериментальными методами. Результативными в решении этой задачи оказываются методы квантовой химии, которые позволяют детализировать механизмы фотохимических и фотофизических процессов и установить зависимости свойств от их строения и ММВ.

Целью настоящей работы было исследование влияния заместителей с различными донорно-акцепторными свойствами и протонирования как крайнего случая водородной связи, приводящей в рассмотренном случае к образованию С—Н-связей, на установленный экспериментально механизм раскрытия оксазольного цикла в молекуле РРО [1]. Для решения поставленной задачи использован развитый ранее достаточно простой подход, основанный на применении стандартных квантово-химических расчетов при исследовании реакции фотодиссоциации многоатомных молекул [2—4]. Структурные формулы исследуемых замещенных и их протонированных форм представлены на рис. 1.

Экспериментально установлено, что при возбуждении в интенсивную длинноволновую полосу поглощения молекулы РРО в водородсодержащей среде происходит раскрытие оксазольного цикла с образованием новых связей NH, CO и CH по схеме



При исследовании фотореакции нами использован полуэмпирический метод ЧПДП со спектроскопической параметризацией [5]. Объяснение образования новых химических связей требует исследования путей присоединения атомов водорода из растворителя. Полагая, что первой стадией при этом является протонирование, пути подхода протона к молекуле определялись с помощью метода электростатического

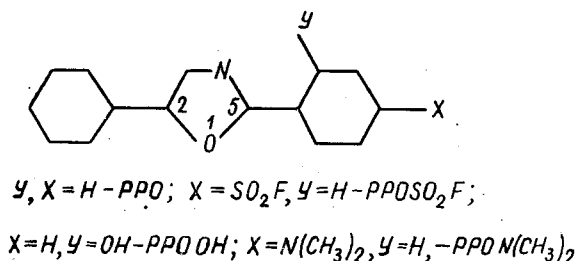
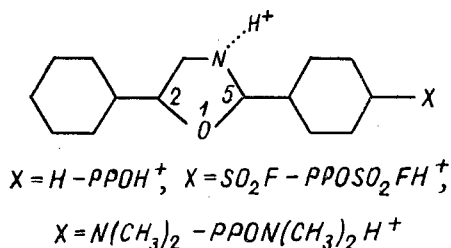


Рис. 1. Структурные формулы молекулы PPO, её замещённых и их протонированных форм



потенциала (МЭСП), позволяющего вычислять энергию взаимодействия протона с молекулой и находить наиболее вероятные места его присоединения. Для исследования влияния на рассматриваемую реакцию протонодонорной среды помимо молекулы PPO и её замещённых рассчитаны их протонированные по атому азота формы (рис. 1). С целью выявления связей, прочность которых уменьшается в возбуждённых состояниях, рассчитаны заселённости этих связей P_{AB} , согласно [2], в основном и возбуждённых состояниях (табл. 1).

Как следует из табл. 1, в основном состоянии заселённость обеих связей $C-O$ оксазольного цикла близка по значениям, т. е. связи O_1-C_2 и O_1-C_5 одинаково прочны. Введение группы OH в орто-положение 5-фенильного радикала (рис. 1) не сказывается на величинах P_{AB} . Замещение группами SO_2F и $N(CH_3)_2$ в пара-положении того же радикала (рис. 1) увеличивает заселённость обеих связей, при этом в основном состоянии донорный заместитель больше упрочняет связь O_1-C_5 , акцепторный — связь O_1-C_2 . В синглетном и триплетном состояниях π^* , локализованных либо на связи O_1-C_2 , либо на связи O_1-C_5 , прочность связей CO оказывается наименьшей по сравнению с другими связями этого цикла. Согласно данным табл. 1, заместители по их влиянию на прочность связей $C-O$ в основном состоянии можно расположить в ряд $N(CH_3)_2 > SO_2F > OH$. Следует отметить, что в отсутствие влияния протонодонорного растворителя наиболее ослабляемой при возбуждении оказывается связь O_1-C_5 , а не связь O_1-C_2 , как это получено в эксперименте [1]. Из данных табл. 1 следует, что взаимо-

Таблица 1

Заселенности связей O—C (P_{AB}) и величины минимумов МЭСП (U , ккал/моль) PPO, его замещенных и их протонированных форм

Молекула	Состояние	P_{AB}		U ($N_{\text{окс}}$)	Молекула	Состояние	P_{AB}	
		O ₁ — C ₂	O ₁ — C ₅				O ₁ — C ₂	O ₁ — C ₅
PPO	S_0	0,707	0,704	—45	PPOH ⁺	S_0	0,703	0,731
	$S_1(\text{пл})$	0,685	0,678	—38		$S_1(\text{пл}^*)$	0,670	0,659
	$S(\text{л}\sigma^*)$	0,425	0,207			$S(\text{л}\sigma^*)$	0,432	0,524
	$T(\text{л}\sigma^*)$	0,511	0,469			$T(\text{л}\sigma^*)$	0,511	0,563
PPOS ₂ F	S_0	0,709	0,703	—29	PPOS ₂ FH ⁺	S_0	0,718	0,746
	$S_1(\text{пл}^*)$	0,697	0,679	—20		$S_1(\text{пл}^*)$	0,688	0,688
	$S(\text{л}\sigma^*)$	0,422	0,337			$S(\text{л}\sigma^*)$	0,461	0,435
	$T(\text{л}\sigma^*)$	0,421	0,378			$T(\text{л}\sigma^*)$	0,456	0,434
PPON(CH ₃) ₂	S_0	0,738	0,742	—52	PPON(CH ₃) ₂ H ⁺	S_0	0,712	0,746
	$S_1(\text{пл}^*)$	0,719	0,699	—55		$S_1(\text{пл}^*)$	0,672	0,691
	$S(\text{л}\sigma^*)$	0,457	0,417			$S(\text{л}\sigma^*)$	0,371	0,587
	$T(\text{л}\sigma^*)$	0,332	0,392			$T(\text{л}\sigma^*)$	0,385	0,588
PPOOH	S_0	0,705	0,703	—61	PPOH...O	S_0	0,697	0,709
	$S_1(\text{пл}^*)$	0,683	0,659	—55		$S_1(\text{пл}^*)$	0,677	0,672
	$S(\text{л}\sigma^*)$	0,463	0,304			$S(\text{л}\sigma^*)$	0,655	0,603
	$T(\text{л}\sigma^*)$	0,478	0,320			$T(\text{л}\sigma^*)$	0,621	0,552

действие молекулы PPO с протонами среды наиболее эффективно происходит по атому азота, что связано с наличием на нём неподелённой пары электронов. Данные расчета МЭСП свидетельствуют, что в основном состоянии акцепторный заместитель SO₂F уменьшает, а донорный—увеличивает это взаимодействие. В возбужденном состоянии $S_1(\text{пл}^*)$ уменьшается взаимодействие PPO с растворителем, а введение акцепторной группы SO₂F эту тенденцию усиливает. Замещение донорной группой N(CH₃)₂ увеличивает взаимодействие со средой не только в состоянии S_0 , но и при возбуждении в состояние $S_1(\text{пл}^*)$.

Присоединение протона к атому азота молекулы PPO принципиальным образом меняет картину заселенностей связей CO в гетероцикле. В возбужденном состоянии $\text{л}\sigma^*$ связи O₁—C₂ и O₁—C₅ PPO становятся различными по прочности, а именно, протонирование упрочняет связь O₁—C₅ больше, чем связь O₁—C₂ (табл. 1), что соответствует эксперименту [1]. Протонирование замещенных молекул в состояниях $\text{л}\sigma^*$ ослабляет обе связи C—O в сравнении с их непротонированным аналогом, однако замещение группами различных донорно-акцепторных свойств даёт различный эффект. Так, в состояниях $\text{л}\sigma^*$ при протонировании молекулы PPOS₂F связь O₁—C₂ остаётся прочнее связи O₁—C₅, тогда как в протонированной молекуле PPON(CH₃)₂ наиболее ослабляемой при возбуждении оказывается связь O₁—C₂. Заселённость её в сравнении с молекулой PPO заметно снижена. Что касается системы PPOH...O с перенесенным к атому азота протоном, то в сравнении с протонированными структурами в возбужденных состояниях $\text{л}\sigma^*$ обе связи C—O оказываются наиболее прочными (табл. 1).

Для установления вида потенциальных кривых исследованных молекулярных структур в электронно-возбужденных состояниях проведены квантово-химические расчеты энергии этих состояний с использова-

нием в качестве координаты реакции изменения длины связи O_1-C_2 или O_1-C_5 , при этом потенциальная кривая основного состояния моделируется потенциалом Морза. При построении потенциала Морза использованы следующие экспериментальные данные: энергия диссоциации связи CO $D=100$ ккал/моль [7], равновесная длина связи $C-O$ $R=1,36 \text{ \AA}$ [8], частота колебания осциллятора $\omega=1100 \text{ см}^{-1}$. Получены потенциальные кривые для молекулы PPO, ее замещённых и протонированных форм в состояниях $S_1(\pi\pi^*)$, $T_1(\pi\pi^*)$, $S(n\pi^*)$, $T(n\pi^*)$, $S(\pi\sigma^*)$,

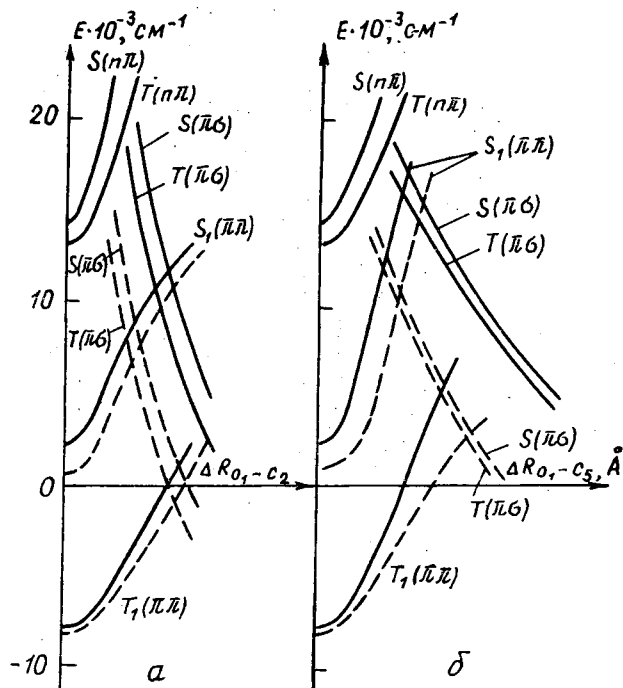


Рис. 2. Потенциальные кривые электронно-возбуждённых состояний молекулы $PPOSO_2F$ (сплошная линия) и её протонированной формы (пунктирная линия) при координате реакции O_1-C_2 (а) и координате реакции O_1-C_5 (б)

$T(\pi\sigma^*)$. На рис. 2 приведён вид этих кривых для молекулы $PPOSO_2F$. Анализ расчетов показал, что синглетным и триплетным состояниям $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -типа соответствуют потенциальные кривые с минимумом, что говорит об устойчивости молекулы в этих состояниях. Состояниям $\pi\sigma^*$ -типа, локализованным на связи O_1-C_2 , либо на связи O_1-C_5 , соответствуют кривые отталкивания независимо от природы состояния, его мультиплетности, типа заместителя и наличия присоединенного протона. Иначе говоря, для молекулы PPO, её замещённых и их протонированных форм существует вероятность раскрытия оксазольного цикла как по связи O_1-C_2 , так и по связи O_1-C_5 в синглетном и триплетном $\pi\sigma^*$ -состояниях. В то же время вероятность раскрытия гетероцикла будет различна для связей O_1-C_2 и O_1-C_5 в зависимости от заместителя и наличия протонодонорной среды.

Как показано выше, характер изменения заселенностей связей $C-O$ только при протонировании дифенилоксазола по атому азота оксазольного цикла выявляет преимущество связи O_1-C_2 в раскрытии гетероцикла. Учитывая, что одновременно с разрывом связи O_1-C_2 происходит присоединение водорода к атому C_2 , и полагая, что имеет место взаимодействие с протонами среды, рассмотрим изменения эффективных зарядов на атомах C_2 и C_5 в фотодиссоциативных состояниях.

Из табл. 2 следует, что в нейтральных молекулах атомы C_2 и C_5 несут заряды противоположного знака. Протонирование приводит к от-

рицательному эффективному заряду на обоих атомах, однако заряд атома C_2 заметно выше заряда атома C_5 . Таким образом, для связи O_1-C_2 возникает более сильное электростатическое отталкивание, чем для связи O_1-C_5 . Это обстоятельство наряду с имеющим место снижением заселённости делает связь O_1-C_2 менее прочной, а процесс раскрытия оксазольного цикла путём её разрыва более вероятным. Отме-

Таблица 2

Эффективные заряды q на атомах оксазольного цикла в состоянии $S(\pi\sigma_{CO})$

Соединение	C_2	O_1	C_5	O_1
PPO	-0,157	-0,570	0,030	-0,543
PPOSO ₂ F	-0,150	-0,572	0,172	-0,534
PPON(CH ₃) ₂	-0,240	-0,538	0,043	-0,539
PPO-OH	-0,196	-0,571	0,375	-0,567
PPON ⁺	-0,227	-0,550	-0,027	-0,561
PPOSO ₂ FH ⁺	-0,199	-0,598	-0,006	-0,602
PPON(CH ₃) ₂ H ⁺	-0,252	-0,535	-0,041	-0,553
PPON-O	-0,300	-0,539	-0,120	-0,589

тим, что в присоединении водорода к атому C_2 заместитель играет основную роль: в нейтральных молекулах группа SO_2F снижает эффективный заряд на атоме C_2 , а группы OH и $N(CH_3)_2$, напротив, увеличивают его. Протонирование этот эффект только усиливает.

Из расчёта следует, что электронные переходы в фотодиссоциативные состояния являются слабо разрешёнными (например, сила осциллятора перехода $S_0 \rightarrow S(\pi\sigma_{CO}^*)$ равна $\sim 10^{-4}$), поэтому прямое заселение их малоэффективно. Заселение этих состояний будет осуществляться путём безызлучательных переходов из оптически разрешённых состояний $\pi\pi^*$ -типа. При используемой в эксперименте энергии возбуждающего кванта это — состояние $S_1(\pi\pi^*)$. Величины констант скоростей безызлучательных процессов, приводящих к заселению фотодиссоциативных состояний ($S_1(\pi\pi^*) \rightarrow S(\pi\sigma_{CO}^*)$ и $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T(\pi\sigma_{CO}^*)$ -переходы) вычислялись согласно [10—12].

Анализ расчёта констант скоростей безызлучательных процессов (табл. 3) показал, что в молекулах PPO и PPOH...O процесс внутренней $S_1 \rightarrow S(\pi\sigma_{CO}^*)$ конверсии малоэффективен, процесс интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightarrow T(\pi\sigma_{CO}^*)$ преобладает, следовательно, в этих молекулах наиболее сильно будет происходить заселение фотодиссоциативного триплета и раскрытие гетероцикла произойдёт с большей вероятностью в состоянии $T(\pi\sigma_{CO}^*)$. В молекуле PPOSO₂F и её протонированной форме раскрытие оксазольного кольца по связи O_1-C_2 имеет преимущество в синглетном $\pi\sigma_{CO}^*$ -состоянии, тогда как для случая молекулы PPON(CH₃)₂ и её протонированной формы разрыв связи O_1-C_2 возможен как в синглетном, так и в триплетном фотодиссоциативных состояниях, а для разрыва связи O_1-C_5 преимущество имеет фотодиссоциация в $S(\pi\sigma_{CO}^*)$ -состоянии (табл. 3).

На основании изложенного выше можно сделать следующие выводы о влиянии замещения, протонирования и внутримолекулярного переноса протона на вероятность раскрытия оксазольного цикла молекулы PPO.

Таблица 3

Значения констант скоростей внутренней $k_{в.к}$ и синглет-триплетной k_{st} конверсии безызлучательных переходов на фотодиссоциативные потенциальные кривые $\pi\sigma^*$ -состояний молекулы PPO, ее замещенных и их протонированных форм

Соединение	PPO		PPOSO ₂ F		PPON(CH ₃) ₂		PPO—OH	
	O ₁ —C ₂	O ₁ —C ₅	O ₁ —C ₂	O ₁ —C ₅	O ₁ —C ₂	O ₁ —C ₅	O ₁ —C ₂	O ₁ —C ₅
Связь	O ₁ —C ₂	O ₁ —C ₅	O ₁ —C ₂	O ₁ —C ₅	O ₁ —C ₂	O ₁ —C ₅	O ₁ —C ₂	O ₁ —C ₅
$k_{в.к}, c^{-1}$	$8 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{12}$	$8 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^4$
k_{st}, c^{-1}	$2 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	$2,4 \cdot 10^{11}$
Соединение	PPON ⁺		PPOSO ₂ FH ⁺		PPON(CH ₃) ₂ H ⁺		PPON—O	
Связь	O ₁ —C ₂	O ₁ —C ₅	O ₁ —C ₂	O ₁ —C ₅	O ₁ —C ₂	O ₁ —C ₅	O ₁ —C ₂	O ₁ —C ₅
$k_{в.к}, c^{-1}$	$6 \cdot 10$	$2 \cdot 10$	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$
k_{st}, c^{-1}	$3 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{12}$

1. В изолированных молекулах PPO и его замещённых прочность связи O₁—C₂ выше, чем прочность связи O₁—C₅, поэтому вероятность разрыва связи O₁—C₅ выше вероятности разрыва связи O₁—C₂.

2. Влияние заместителя, вводимого в пара-положение 5-фенильного радикала, на вероятность фотореакции состоит в изменении взаимодействия молекулы PPO с молекулами протонодонорного растворителя: в S₀-состоянии акцепторный заместитель взаимодействие уменьшает, донорный — увеличивает; возбуждение в состояние S₁(ππ*) эту тенденцию увеличивает.

3. Акцепторный заместитель снижает эффективный отрицательный заряд на атоме C₂ в фотодиссоциативном состоянии, уменьшая вероятность присоединения водорода к этому центру, донорный заместитель увеличивает этот заряд и вероятность присоединения водорода.

4. Протонирование молекулы PPO по атому азота оксазольного цикла, ослабляя в фотодиссоциативных состояниях связь O₁—C₂ больше, чем связь O₁—C₅, и увеличивая эффективный отрицательный заряд на атоме C₂ в большей степени, чем на атоме C₅, увеличивает вероятность разрыва связи O₁—C₂ и присоединения атома водорода.

5. Внутримолекулярный перенос протона от группы OH к атому азота оксазольного цикла приводит к конкуренции двух факторов: некоторое увеличение прочности связи O₁—C₂ при возбуждении снижает вероятность фотореакции, а большой отрицательный эффективный заряд на атоме C₂, приводя к росту электрического отталкивания атомов C₂ и O₁, увеличивает её.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (шифр 93-03-5678).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривошеев Я. В., Синицкая И. П., Файзи Н. Х., Плотников В. Г. // Хим. физика. — 1990. — Т. 9. — № 5. — С. 714.
2. Майер Г. В., Базыль О. К., Артюхов В. Я. // Оптика и спектроскопия. — 1992. — Т. 72. — Вып. 6. — С. 1371.
3. Майер Г. В., Базыль О. К., Артюхов В. Я. // Химия высоких энергий. — 1994. — Т. 28. — № 4. — С. 297.
4. Базыль О. К., Зверева Н. А., Ипполитов И. И. и др. // Химия высоких энергий. — 1996. — Т. 30. — № 1. — С. 19.
5. Артюхов В. Я. // Журн. структурной химии. — 1978. — Т. 19. — № 3. — С. 418.
6. Артюхов В. Я., Галеева А. И. // Изв. вузов. Физика. — 1986. — № 11. — С. 96.
7. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. В. Е. Кондратьева. — М.: Наука, 1974. — С. 88.

8. Ambats J., Marah R. E.//Acta. Crystallogr. A. — 1965. — V. 19. — № 6. — P. 942.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. — М.: ИЛ, 1957. — С. 406.
10. Плотников В. Г., Долгих Б. А.//Оптика и спектроскопия. — 1977. — Т. 43. — Вып. 4. — С. 882.
11. Майер Г. В., Артюхов В. Я., Карыпов А. В.//Оптика и спектроскопия. — 1989. — Т. 66. — Вып. 4. — С. 823.
12. Майер Г. В., Артюхов В. Я./Ред. журн. «Изв. вузов. Физика». — Томск, 1986. — 22 с. — Деп. в ВИНТИ 18.08.86, № 5830.

Сибирский физико-технический институт
им. В. Д. Кузнецова
при Томском госуниверситете

Поступила в редакцию 16.12.96.