

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 539.196.6.01

*Г.В.МАЙЕР, О.К.БАЗЫЛЬ, В.Я.АРТЮХОВ, И.В.СОКОЛОВА***ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ФЕНОЛА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ВОДОЙ И ФОТОПРОЦЕССЫ В НИХ**

С использованием метода ЧПДП и теории внутримолекулярных фотофизических процессов рассчитаны энергии электронно-возбужденных состояний фенола и его комплексов с водой. Исследована зависимость квантового выхода флуоресценции от энергии возбуждения. Показано, что наблюдаемая экспериментально зависимость квантового выхода флуоресценции от энергии возбуждения определяется фотолизом фенола. Рассмотрена фотореакция разрыва связи ОН. Установлен ее механизм и электронно-возбужденные состояния, в которых она происходит.

Известно, что под действием света в молекуле фенола происходит разрыв связи О–Н [1]. Экспериментальному исследованию внутримолекулярных фотофизических процессов, влиянию на фотореакцию растворителей и длины волны возбуждающего света посвящены работы [2–4]. Однако в ряде случаев возникают трудности при интерпретации экспериментальных результатов, особенно для водных растворов, что приводит иногда к ошибочным выводам. В связи со сказанным выше нами проведено квантово-химическое исследование спектрально-люминесцентных свойств фенола и его комплексов с водой, механизма фотореакции разрыва связи О–Н и зависимости эффективности ее от межмолекулярного взаимодействия и энергии возбуждения.

Для определения пространственного строения Н-связанных комплексов использован метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [5], позволяющий определять места наиболее вероятного подхода положительно заряженной частицы к молекуле. Результаты расчета МЭСП молекул воды и фенола для основного состояния дают один минимум для кислорода воды ($U = -335$ кДж/моль), расположенный в плоскости молекулы, и два минимума для кислорода фенола ($U = -146$ кДж/моль), расположенные симметрично относительно молекулярной плоскости на расстоянии ~ 1 Å. Данное обстоятельство предполагает возможность существования двух пространственных конформаций комплекса – плоской и неплоской. В плоской конформации молекула фенола выступает донором, в неплоской – акцептором протонов. При расчете геометрия фенола взята согласно [6], расстояния в комплексах следующие: $R_{O\dots H} = 1.74$ Å, $R_{O\dots O} = 2.8$ Å, – что обуславливает слабую связь между молекулами фенола и воды.

В [7] предложен подход к изучению фотореакции разрыва химической связи в молекулах органических соединений, в основе которого лежат результаты квантово-химических расчетов. Суть этого подхода состоит в следующем.

Из общих соображений ясно, что процесс разрыва химической связи должен происходить с участием σ -электронов, т.е. в состояниях типа $\pi\sigma^*$, $\sigma\pi^*$, $\sigma\sigma^*$. Вероятность разрыва конкретной связи в некотором электронно-возбужденном состоянии должна быть во многом обусловлена как степенью локализации энергии возбуждения на этой связи, так и уменьшением прочности связи в данном возбужденном состоянии относительно основного. Кроме того, важным фактором, обуславливающим эффективность фотореакции, является возможность заселения фотодиссоциативного состояния либо путем прямого возбуждения его, либо посредством внутримолекулярных процессов релаксации энергии электронного возбуждения. В последнем случае возможность заселения фотодиссоциативного состояния может быть оценена путем анализа констант скоростей внутримолекулярных безызлучательных процессов, рассчитанных согласно [8–10] с волновыми функциями, полученными квантово-химическим расчетом.

На первом этапе проводится анализ природы электронно-возбужденных состояний и степени локализации энергии электронного возбуждения на отдельных связях молекулы. Используя в качестве характеристики прочности связи заселенность связи по Малликену [11], находим электронное состояние, возбуждение в которое наиболее заметно снижает заселенность исследуемой связи, облегчая ее разрыв. На следующем этапе на основе квантово-химических расчетов с варьированием длины разрываемой связи строятся потенциальные кривые электронно-возбужденных состояний, используя для потенциальной кривой основного состояния потенциал Морзе [12]. При расчете потенциала Морзе равновесная длина, частота колебаний и энергия разрыва связи берутся из экспериментальных данных [6,13–15]. По форме потенциальной кривой можно судить о возможности разрыва исследуемой связи в конкретном электронно-возбужденном состоянии.

Во всех расчетах, речь о которых пойдет ниже, использован метод ЧПДП с параметризацией [16].

Из расчета следует (табл.1), что длинноволновая полоса поглощения фенола с максимумом на 270 нм образована одним электронным переходом $\pi\pi^*$ -типа. Интенсивность коротковолновой полосы поглощения фенола с максимумом на 211 нм сформирована разрешенными переходами в состояния S_2 ($\pi\pi^*$), S_7 ($\pi\pi^*$) и S_8 ($\pi\pi^*$). В область полосы поглощения на 211 нм попадает несколько $\pi\sigma^*$ -переходов, однако в формировании σ^* -орбиталей этих переходов группа ОН не участвует. То же можно сказать и о природе триплетных $\pi\sigma^*$ -состояний с энергией ниже 50000 см^{-1} , поэтому высказанное в [4] предположение о том, что один из этих триплетов является фотодиссоциативным, неверно. Как показали расчеты, эти состояния не локализованы на разрываемой связи и заселенность связи О–Н в них изменяется незначительно.

Таблица 1

Рассчитанные спектры электронно-возбужденных состояний фенола и его комплексов
(E, f, p – энергия, сила осциллятора и поляризация электронного перехода соответственно)

Состояние	Фенол			Плоская конформация комплекса			Неплоская конформация комплекса		
	$E, \text{см}^{-1}$	f	P	$E, \text{см}^{-1}$	f	p	$E, \text{см}^{-1}$	f	p
$S_1(\pi\pi)$	36750	0.03	Y	36725	0.03	Y	37052	0.02	Y
$S_2(\pi\pi)$	44171	0.16	X	43969	0.17	X	44505	0.14	X
$S_3(\pi\sigma)$	46329	0.006	Z	45967	0.006	Z	46639	0.006	Z
$S_4(\pi\sigma)$	48481	0.003	Z	47920	0.005	Z	48674	0.003	Z
$S_5(\pi\sigma)$	48569	0.0	–	48057	0.0	–	48982	0.0	–
$S_6(\pi\pi)$	50684	0.77	Y	51067	0.77	Y	51102	0.41	Y
$S_7(\pi\pi)$	51055	0.0	–	50952	0.0	–	51112	0.39	Y
$S_8(\pi\pi)$	51156	0.82	X	51538	0.85	X	51597	0.87	X
$T_1(\pi\pi)$	28089			28060			28713		
$T_2(\pi\pi)$	35361			34840			35693		
$T_3(\pi\pi)$	36989			36864			37124		
$T_4(\pi\sigma)$	40027			40572			41409		
$T_5(\pi\sigma)$	42023			42171			43028		
$T_6(\pi\sigma)$	43358			43521			44409		
$T_7(\pi\pi)$	43550			42740			43553		

Примечание. X – длинная ось молекулы; Z – ось, перпендикулярная плоскости молекулы.

Образование комплекса с Н-связью между молекулами фенола и воды не приводит к заметным изменениям в спектре поглощения фенола (табл.1).

На рис.1 приведены схемы электронно-возбужденных состояний исследуемых молекулярных систем в равновесной конформации. Анализ констант скоростей фотофизических процессов позволяет сделать следующие выводы о формировании флуоресцентных свойств фенола и его комплексов. При возбуждении фенола в длинноволновой полосе поглощения состояние $S_1(\pi\pi^*)$ дезактивирует по двум каналам – излучательному и синглет-триплетной конверсии. Образование комплекса практически не влияет на динамику фотофизических

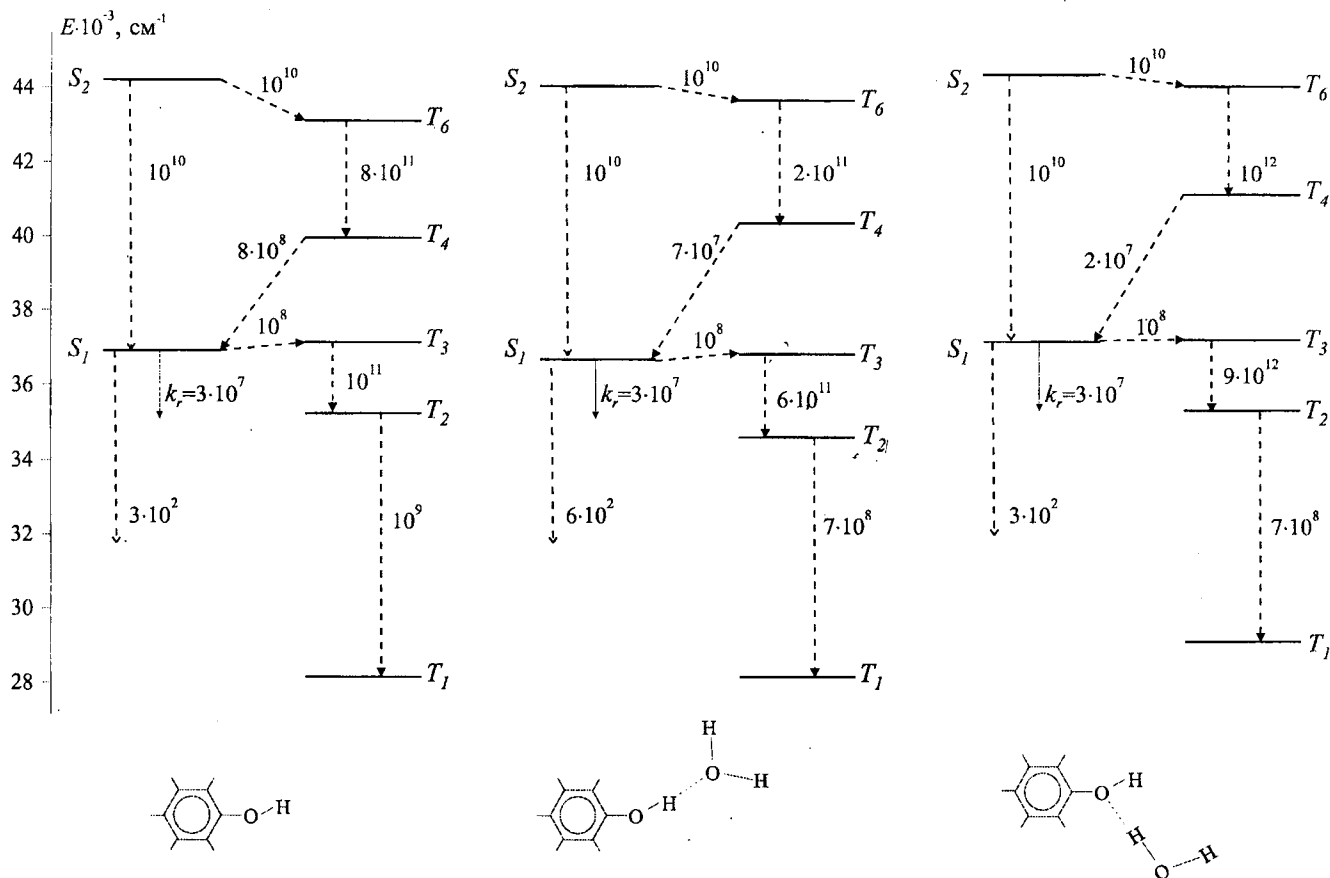


Рис.1. Энергетическая схема электронно-возбужденных состояний фенола и его комплексов с водой. Числа, стоящие около пунктирных стрелок, соответствуют константам скоростей внутримолекулярных безызлучательных процессов

процессов, что дает хорошее совпадение рассчитанной и измеренной экспериментально величин квантового выхода флуоресценции ($\gamma_{\text{расч}}=0.25$, $\gamma_{\text{эксп}}=0.2$ [17]), а также константы скорости синглет-триплетной конверсии, измеренной для молекулы фенола и его Ван-дер-Ваальсова комплекса с молекулой воды в струе [4]. Возбуждение состояния $S_2(\pi\pi^*)$ не повлияет на величину квантового выхода флуоресценции, поскольку эффективна внутренняя конверсия $S_2 \rightarrow S_1$, а те возбужденные молекулы, которые окажутся в канале триплетных состояний путем $S_2 \rightarrow T_4$ -конверсии, дезактивируют в состоянии S_1 благодаря спин-орбитальной связи между состояниями S_1 и T_4 и замедлению процесса внутренней конверсии в канале $T_4 \rightarrow T_3$ (рис.1).

Влияние комплексообразования рассмотренного типа на фотофизические процессы при этой энергии возбуждения незначительно. Таким образом, на основании результатов расчета можно утверждать, что фотофизические процессы, имеющие место в молекуле фенола после поглощения световой энергии, не являются причиной наблюдаемой экспериментально зависимости квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждения. Не может быть причиной этой зависимости и образование водородной связи. Поэтому мы относим данный факт на счет фотореакции, эффективность которой, по-видимому, зависит от энергии возбуждения. Расчет заселенности связи ОН в основном и возбужденных состояниях фенола и его

комплексов показал, что во всех состояниях $\pi\pi^*$ - и $\pi\sigma^*$ -типа, приведенных в табл.1, не происходит ослабления связи ОН, тогда как в состояниях, локализованных на этой связи, прочность связи ОН снижается более чем в 2 раза (табл.2). Характер потенциальных кривых для состояний различной орбитальной природы также различен: состояниям $\pi\pi^*$ и $\pi\sigma^*$ независимо от их мультиплетности соответствуют потенциальные кривые связывания, тогда как для фотодиссоциативных состояний $\pi\sigma_{\text{ОН}}^*$ -типа (S_D и T_D) – кривые распада (рис.2). Таким образом, уменьшение заселенности связи ОН в феноле и его комплексах при возбуждении в состояния S_D и T_D и отталкивательный характер потенциальных кривых этих состояний при

Таблица 2

Заселенность связи ОН фенола и его комплексов в электронно-возбужденных состояниях различной орбитальной природы

Состояние	Фенол	Плоская конформация комплекса	Неплоская конформация комплекса
S_0	0.564	0.543	0.567
$S_1(\pi\pi)$	0.564	0.543	0.567
$S_2(\pi\pi)$	0.563	0.543	0.567
$S_3(\pi\sigma)-S_5(\pi\sigma)$	0.563	0.544	0.567
$S(\pi\sigma_{\text{ОН}})$	0.239	0.090	0.191
$T_1(\pi\pi)$	0.564	0.543	0.564
$T_3(\pi\pi)$	0.563	0.543	0.564
$T_4(\pi\sigma)$	0.564	0.543	0.567
$T_6(\pi\sigma)$	0.564	0.545	0.567
$T(\pi\sigma_{\text{ОН}})$	0.211	0.293	0.236

выбранной координате реакции позволяют утверждать, что разрыв связи наиболее вероятен именно в $\pi\sigma_{\text{ОН}}^*$ -состояниях. Учитывая высокую энергию этих возбужденных состояний, нельзя согласиться с утверждением авторов [3] о возможности разрыва связи ОН фенола по механизму прямой фотодиссоциации. Результаты наших расчетов указывают скорее на преддиссоционный характер изучаемой реакции.

Таблица 3

Константы скоростей перехода возбужденных молекул в фотодиссоциативные состояния

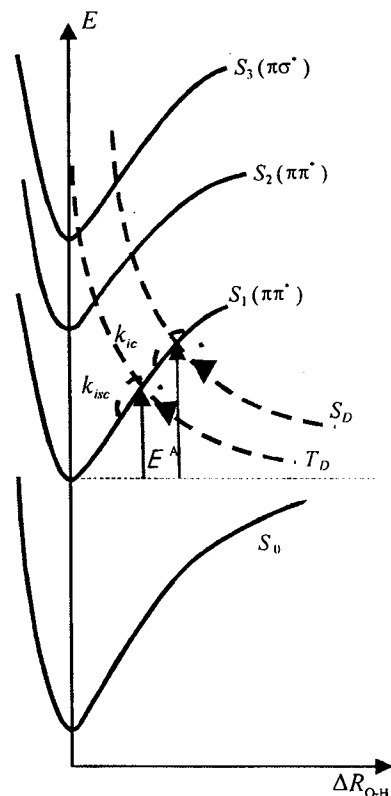
Молекула	Возбуждение состояния S_1		Возбуждение состояния S_2	
	$k_{S_1 \rightarrow S_D}, \text{c}^{-1}$	$k_{S_1 \rightarrow T_D}, \text{c}^{-1}$	$k_{S_2 \rightarrow S_D}, \text{c}^{-1}$	$k_{S_2 \rightarrow T_D}, \text{c}^{-1}$
Фенол	10^{-4}	$6 \cdot 10^9$	10^{-3}	$8 \cdot 10^{10}$
Плоская конформация комплекса	10^{-4}	10^9	10^{-2}	$9 \cdot 10^{10}$
Неплоская конформация комплекса	$2 \cdot 10^{10}$	10^{10}	$4 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{10}$

В табл.3 приведены константы скоростей фотофизических процессов, посредством которых осуществляется заселение состояний S_D и T_D исследуемых молекул при различных энергиях возбуждения. Анализ данных табл. 3 показал, что в феноле и плоской конформации его комплекса следует ожидать фотораспада только в состоянии T_D , поскольку заселения состояния S_D практически не происходит. Для неплоской конформации комплекса вероятности заселения синглетного и триплетного фотодиссоциативных состояний близки, т.е. в этом случае фотореакция возможна как в S_D -, так и в T_D -состояниях.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что при возбуждении состояния S_2 вероятность этого процесса выше, чем при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения, что хорошо объясняет экспериментально наблюдаемый факт уменьшения квантового выхода флуоресценции при возбуждении в коротковолновой полосе поглощения растворов фенола в инертных растворителях и воды [2]. Комплексообразование влияет на этот процесс

сложным образом. Так, в плоской конформации комплекса вследствие уменьшения вероятности заселения состояния T_D при возбуждении состояния S_1 и некоторого увеличения эффективности этого процесса при возбуждении состояния S_2 , можно ожидать даже повышения относительного квантового выхода флуоресценции комплекса по сравнению с фенолом при возбуждении в области состояния S_2 . В неплоской конформации комплекса соотношение констант скоростей фотофизических процессов таково, что трудно сделать вывод о направлении изменений относительного квантового выхода флуоресценции при изменении области возбуждения. Возможно, что важную роль в

Рис.2. Потенциальные кривые электронных возбужденных состояний фенола различной орбитальной природы: k_{ic} и k_{isc} – константы скоростей внутренней и синглет-триплетной конверсий. E^A – энергии активации фотореакции в состояниях S_D и T_D



реализации процесса заселения фотодиссоциативных состояний будет играть величина энергии активации фотореакции E^A и ее изменение в зависимости от энергии возбуждения и межмолекулярного взаимодействия. Сравнение величины энергии активации E^A , полученной из расчета (рис.2) для свободной молекулы и комплекса при различной энергии возбуждения, показало, что величина E^A мало зависит от энергии возбуждения, однако в комплексе она примерно на 2000 см^{-1} выше, чем в свободной молекуле.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта №49 Минобразования на 1998–2000 гг. в области защиты окружающей среды и экологии человека и гранта РФФИ № 98-03-03059.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. – Л.: Наука, 1967. – 616 с.
2. Kohler G., Getoff N. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1976. – V.72. – P.2101.
3. Delonte S., Marconi G. // J. Photochemistry. – 1985. – V.30. – P.37.
4. Lipert R. J., Bermudez G., Colson S. D. // J. Phys. Chem. – 1988. – V.92. – P.3801.
5. Артюхов В. Я. // Журн. структ. химии. – 1978. – Т.19. – № 3. – С.418.
6. Справочник химика. Т.1. / Под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1971. – 1071 с.
7. Майер Г. В., Базыль О. К., Артюхов В. Я. // Опт. и спектр. – 1992. – Т.72. – №6. – С.1371.
8. Плотников В. Г., Долгих Б. А. // Опт. и спектр. – 1977. – Т.43. – №. 4. – С.882.
9. Майер Г. В., Артюхов В. Я., Карыпов А. В. // Опт. и спектр. – 1989. – Т.66. – №4. – С.823.
10. Майер Г. В. Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул. – Томск.: Изд-во ТГУ, 1992. – 265 с.
11. Malliken R. S. // J. Chem. Phys. – 1995. – V.23. – №3. – P.1833.
12. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. – М.: Мир, 1974. – 342 с.
13. Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н. и др. Энергия разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
14. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Структура органических соединений. – М.: Наука, 1982. – 648 с.
15. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. – М.: ИЛ, 1957. – 444 с.
16. Артюхов В. Я., Галеева А. И. // Изв. вузов. Физика. – 1986. – №11. – С.96.
17. Юденфренд С. Флуоресцентный анализ в химии и медицине. – М.: Мир, 1965. – 484 с.