

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ И ФОТОЛИЗА МОЛЕКУЛЫ МЕТИЛ[(4-АМИНОФЕНИЛ)СУЛЬФОНИЛ]КАРБАМАТА

© 2004 г. О. К. Базыль, О. Н. Чайковская, В. Я. Артюхов, Г. В. Майер

*Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова
при Томском государственном университете, 634050 Томск, Россия*

E-mail: artvic@phys.tsu.ru

Поступила в редакцию 10.09.2003 г.
В окончательной редакции 15.12.2003 г.

С помощью методов квантовой химии с использованием теории внутримолекулярных фотофизических процессов интерпретированы спектрально-люминесцентные свойства и фотолиз нейтральной формы изолированной молекулы метил[(4-аминофенил)сульфонил]карбамата (азулама). Показано, что разрыв связи C–S в молекуле протекает по механизму преддиссоциации и наиболее эффективен в состоянии $T(\pi\sigma_{CS}^*)$. Фоторазрыв связи N–S наиболее эффективен в состоянии $S(n\pi_{NS})$ и протекает по тому же механизму.

ВВЕДЕНИЕ

Применение фотохимических методов для очистки воды от примесей органических молекул вызывает интерес исследователей различных специальностей [1]. Когда загрязнители не поглощают солнечный свет, их превращения можно индуцировать активными добавками (O_2 , O_3 , FeIII, H_2O_2 и т.д.). Поэтому появились комплексные методы обработки, общей особенностью которых является образование гидроксильных радикалов, повышающих скорость распада органических молекул [2]. Данная работа посвящена изучению фотолиза молекулы азулама (метил[(4-аминофенил)сульфонил]карбамата). Азулам – селективный гербицид, направленный на уничтожение агрессивных сорняков, плохо разлагается в природных условиях и поэтому является одним из главных загрязнителей наземных вод. Фотолиз азулама под действием облучения светом с длиной волны $\lambda = 254$ нм изучался в работах [3, 4], однако механизм его фотодеградации до конца не понят. В водном растворе в зависимости от pH среды азулам может присутствовать как в нейтральной, так и в ионной формах. Анионная форма образуется в результате отрыва протона от группы N–H и присутствует в растворе уже при нейтральных значениях pH среды. Облучение водного раствора азулама солнечным светом или светом искусственного источника с $\lambda = 266$ нм приводит к образованию в значительных количествах таких фотопродуктов, как гидрохинон, бензохинон, “голубой” фотопродукт и *para*-сульфо-

нильная кислота. Образование сульфонильной кислоты предполагает разрыв связи N–S. Гидрохинон и бензохинон являются продуктами многостадийных превращений и их образование невозможно без разрыва связей N–S и C–S. Структура “голубого” фотопродукта в настоящее время не установлена, но положение длинноволнового максимума в спектре поглощения ($\lambda = 560$ нм) свидетельствует о его сложном молекулярном строении. Исследования показали, что выход того или иного фотопродукта зависит от свойств раствора: pH среды, добавок FeIII, присутствия кислорода и т.д. Так, “голубой” фотопродукт не образуется, если в раствор добавить гидроксильные радикалы OH^\cdot (присутствие FeIII). В то время как на образование сульфонильной кислоты не влияет присутствие кислорода.

В свете изложенного целью настоящего исследования явилось квантово-химическое исследование механизма разрыва связей N–S и C–S нейтральной формы изолированной молекулы азулама, установление орбитальной природы фотодиссоциативных состояний и влияния энергии возбуждения на эффективность фотореакций.

При исследовании разрыва связей использован подход, основные положения которого изложены в [5, 6]. Электронные спектры рассчитаны по методу частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием с параметризацией [7]. Константы скоростей внутренней и синглет-триплетной конверсии рассчитаны согласно [8, 9].

Таблица 1. Рассчитанный спектр поглощения молекулы азулама

Состояние	$E_i, \text{см}^{-1}$	f	P	Природа состояний	μ_i, D
$S_1(\pi\pi^*)$	35380	0.05	Y	$0.8 41 \rightarrow 42\rangle, 0.4 39, 41 \rightarrow 43\rangle$	12.7
$S_2(\pi\sigma_{CS}^*)$	38987	0.00	X	$0.98 41 \rightarrow 44\rangle$	19.9
$S_3(\pi\pi^*)$	40737	0.50	X	$0.8 41 \rightarrow 43\rangle, 0.4 41 \rightarrow 42\rangle$	12.7
$S_4(\sigma\sigma^*)$	41150	0.01	X	$0.6 37 \rightarrow 45\rangle, 0.5 38 \rightarrow 45\rangle$	9.1
$S_5(\pi\sigma^*)$	42597	0.00	Z	$0.8 41 \rightarrow 46\rangle, 0.5 41 \rightarrow 47\rangle$	9.5
$S_6(\pi\sigma_{CS}^*)$	44830	0.00	X	$0.9 39 \rightarrow 44\rangle$	16.7
$S_7(n\sigma^*)$	45595	0.02	Z	$0.5 40 \rightarrow 42\rangle, 0.8 40 \rightarrow 43\rangle$	2.2
$S_8(\pi\sigma^*)$	46413	0.00	Z	$0.7 41 \rightarrow 47\rangle, 0.5 41 \rightarrow 46\rangle$	13.8
$S_9(n\sigma^*)$	48722	0.29	X	$0.9 40 \rightarrow 44\rangle$	4.8
$S_{10}(n\sigma^*)$	50498	0.01	Y	$0.8 40 \rightarrow 42\rangle, 0.5 40 \rightarrow 43\rangle$	5.0
$S_{11}(\pi\pi^*)$	51017	0.62	Y	$0.6 39 \rightarrow 43\rangle, 0.5 39 \rightarrow 42\rangle$	9.8
$S_{12}(\sigma\sigma^*)$	52270	0.13	X, Y	$0.8 38 \rightarrow 44\rangle, 0.4 39 \rightarrow 43\rangle$	4.9
$S_{13}(\pi\pi^*)$	52739	0.59	X	$0.6 39 \rightarrow 42\rangle, 0.4 39 \rightarrow 43\rangle$	8.6

Примечание. E_i, f, P – энергия, сила осциллятора и поляризация электронного перехода. μ_i – дипольный момент молекулы в возбужденном состоянии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Точные структурные параметры исследованной молекулы (длины связей, валентные и торсионные углы) не известны, поэтому геометрия основного состояния оптимизирована с помощью метода молекулярной механики (программа MM2 Chem Office [10]). Оптимизация геометрии молекулы представляет аминогруппу, связь C–S и фенильное кольцо лежащими в одной плоскости, но общая геометрия азулама оказывается неплоской. Электронные спектры, рассчитанные с оптимизированной геометрией, очень близки электронным спектрам, рассчитанным с усредненными структурными параметрами, взятыми согласно [11]. Рассчитанный спектр поглощения нейтральной формы изолированной молекулы азулама приведен в табл. 1. Экспериментально наблюдаемый максимум длинноволновой полосы поглощения азулама в воде на $39\,100\text{ см}^{-1}$ (молярный коэффициент экстинкции $\epsilon \cong 15\,500\text{ л моль}^{-1}\text{ см}^{-1}$) [5] соответствует энергии и силе осциллятора $S_0 \rightarrow S_3(\pi\pi^*)$ -перехода, формирующего поглощение в электронном спектре изолированной молекулы в области длинноволновой полосы. Учет межмолекулярного взаимодействия улучшит совпадение эксперимента с расчетом.

На рис. 1 приведены энергия и природа молекулярных орбиталей (МО), формирующих спектр поглощения азулама в области до $\sim 200\text{ нм}$. Интерпретация полос в электронном спектре поглощения нейтральной изолированной молекулы приведена в табл. 1. Следствием неплоского строения исследуемой молекулы является смешанный характер орбитальной природы возбужденных

состояний. Поэтому отнесение возбужденного состояния к определенному орбитальному типу, указанному в табл. 1, свидетельствует лишь о его преимущественном вкладе.

Сопоставление результатов расчета с экспериментальным спектром молекулы азулама показало, что длинноволновая полоса в спектре поглощения нейтральной молекулы с максимумом $\sim 256\text{ нм}$ ($\sim 39\,100\text{ см}^{-1}$) образована несколькими электронными переходами различной орбитальной природы ($S_0 \rightarrow S_1-S_6$). Интенсивность этой полосы поглощения формирует переход $S_0 \rightarrow S_3(\pi\pi^*)$ (табл. 1). Особо следует сказать о состояниях S_2 и S_6 . Оба возбужденных состояния являются состояниями $\pi\sigma_{CS}^*$ -типа. Они образованы переходом электрона на σ_{CS}^* -орбиталь, локализованную преимущественно на связи C–S. В рамках квантово-химического подхода локализация возбужденного состояния на какой-либо связи свидетельствует о концентрации энергии, поглощенной молекулой, преимущественно на этой связи, что создает предпосылки для ее разрыва.

Электронные переходы в возбужденные состояния $S_1(\pi\pi^*)$, $S_2(\pi\sigma_{CS}^*)$ и $S_3(\pi\pi^*)$ из основного сопровождаются переносом электронной плотности главным образом с аминогруппы либо на фенильное кольцо (состояния S_1 и S_3), либо на сульфонильную группу (состояние S_2) (табл. 2). Перенос электронной плотности в состоянии $S_2(\pi\sigma_{CS}^*)$ приводит к увеличению дипольного момента молекулы почти в 2 раза по сравнению с основным состоянием ($\mu_0 = 10.4\text{ D}$). Такое перерас-

$E_{MO}, \text{эВ}$	Природа MO	Локализация MO
46.47	(σ^*)	C ₂ , C ₃ C ₅ , C ₆
45	(σ^*)	C ₁₂ , C ₁₃
44	(σ^*)	C ₄ , C ₈
42, 43	(π^*)	C ₁ , C ₃ , C ₄ , C ₆ C ₁ -C ₆
41	(π)	C ₁ , C ₄ , N ₇
40	(n)	O ₉ , O ₁₀
39	(π)	C ₂ , C ₃ , C ₅ , C ₆
37, 38	(σ)	O ₉ , O ₁₀ , N ₁₁ N ₁₁ , O ₁₃

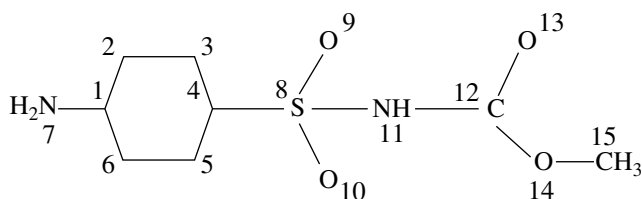


Рис. 1. Структурная формула и природа молекулярных орбиталей молекулы азулама.

пределение электронной плотности должно в свою очередь привести к заметной перестройке сольватной оболочки молекулы в растворе при возбуждении названного состояния. Расчеты дают три интенсивных перехода в области короче 200 нм, из которых $S_0 \rightarrow S_{11}(\pi\pi^*)$ и $S_0 \rightarrow S_{13}(\pi\pi^*)$ образованы МО, локализованными главным образом на фенильном кольце (рис. 1, табл. 1).

Сравнение констант скоростей излучательно-го и безызлучательного каналов дезактивации поглощенной энергии показало (рис. 2), что нейтральная изолированная молекула должна слабо флуоресцировать (квантовый выход флуоресценции $\gamma \cong 10^{-3}$), поскольку наиболее эффективным процессом дезактивации флуоресцентного состояния является синглет-триплетная конверсия $S_1 \rightarrow T_4(\pi\sigma_{CS}^*)$ при малоэффективном радиационном канале и пренебрежимо малой по сравнению с упомянутыми процессами внутренней

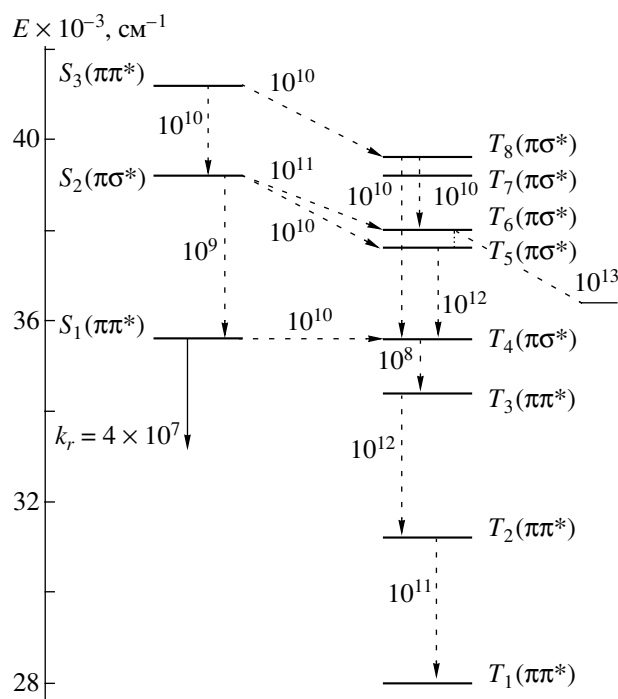


Рис. 2. Энергетическая схема электронно-возбужденных состояний азулама. Цифры у стрелок – константы скоростей фотофизических процессов в обратных секундах.

конверсией ($k_{BK} \cong 10 \text{ с}^{-1}$). Величина квантового выхода оценена при условии электронного возбуждения состояния $S_1(\pi\pi^*)$. При способе возбуждения, используемом в эксперименте [3], возбуждается состояние $S_3(\pi\pi^*)$ и квантовый выход будет еще ниже, поскольку частично имеет место дезактивация поглощенной энергии в триплетные состояния синглет-триплетной конверсии по каналам $S_3 \rightarrow T_8(\pi\sigma^*)$ и $S_3 \rightarrow S_2 \rightarrow T_6(\pi\sigma^*)$ (рис. 2).

Из рассчитанной энергетической схемы электронно-возбужденных состояний следует, что оценка квантового выхода флуоресценции существенно зависит от положения состояния $T_4(\pi\sigma_{CS}^*)$. К сказанному выше следует добавить, что рассчитанная величина $\gamma \cong 10^{-3}$ является предварительной, поскольку обычные погрешности определения положения высоких триплетных состояний составляют 1000–2000 см^{-1} .

В рамках квантово-химических представлений прочности химической связи может быть сопоставлена ее заселенность P_{AB} , т.е. электронная плотность на химической связи. Мы вычисляли P_{AB} по Малликену [12] с волновыми функциями, полученными по методу ЧПДП с параметризацией [7]. Анализ изменения заселенности связей C–S и N–S при электронном возбуждении (табл. 3) показал, что в синглетном и триплетном состоя-

Таблица 2. Эффективные заряды на фрагментах молекулы азулама в основном и некоторых электронно-возбужденных состояниях

Состояние	Фрагмент молекулы			
	группа NH ₂	фенил	группа SO ₂ NH	группа COOCH ₃
S_0	-0.016	0.103	-0.089	0.002
$S_1(\pi\pi^*)$	0.176	-0.101	-0.078	0.003
$S_2(\pi\sigma_{CS}^*)$	0.247	0.076	-0.312	-0.012
$S_3(\pi\pi^*)$	0.189	-0.140	-0.040	-0.009
$S_9(n\sigma_{NS}^*)$	-0.011	-0.289	0.297	0.003
$S_{11}(\pi\pi^*)$	0.016	-0.045	0.000	0.029
$S_{12}(\sigma\sigma^*)$	-0.011	-0.470	0.281	0.201
$S_{13}(\pi\pi^*)$	-0.006	0.021	-0.003	-0.012

Таблица 3. Заселенность $P_{AB}(e)$ связей C–S и S–N в основном и некоторых электронно-возбужденных состояниях

Состояние	Заселенность $P_{AB}(e)$	
	связь C–S	связь S–N
S_0	0.587	0.566
$S_1(\pi\pi^*)$	0.592	0.563
$S_2(\pi\sigma_{CS}^*)$	-0.651	0.544
$S_3(\pi\pi^*)$	0.526	0.557
$S_6(\pi\sigma_{CS}^*)$	-0.473	0.540
$S(n\sigma_{NS}^*)$	0.481	0.175
$T_1(\pi\pi^*)$	0.588	0.560
$T_4(\pi\sigma_{CS}^*)$	-0.698	0.544
$T(n\sigma_{NS}^*)$	0.558	0.043

ниях $\pi\pi^*$ -типа существенного изменения прочности исследуемых связей не происходит. Резкое ослабление прочности связей C–S и N–S имеет место в электронно-возбужденных состояниях, σ^* -орбиталь которых локализована на этих связях. Так, например, связь C–S особенно слаба в состояниях $\pi\sigma_{CS}^*$ -типа (состояния S_2 , S_6 и T_4), а связь N–S ослабляется в состояниях $n\sigma_{NS}^*$ -типа, хотя и в меньшей степени, чем связь C–S (табл. 3). Орбиталь n в состояниях $n\sigma_{NS}^*$ -типа связана с неподеленными электронными парами кислорода сульфонильной и карбонильной групп.

Для установления характера потенциальных кривых электронно-возбужденных состояний рассчитаны электронные спектры азулама при варьировании длины связи C–S или N–S с шагом 0.01 нм. В качестве кривой потенциальной энергии основного состояния использован потенциал

Морзе, рассчитанный со следующими экспериментальными данными: для связи C–S – равновесная длина связи $R_0 = 1.7968 \text{ \AA}$, частота колебаний связи $\omega = 650 \text{ см}^{-1}$, энергия диссоциации связи $D = 29750 \text{ см}^{-1}$; для связи N–S – $R_0 = 1.7042 \text{ \AA}$, $\omega = 500 \text{ см}^{-1}$, $D = 24500 \text{ см}^{-1}$ [11–14]. Значения потенциальной энергии электронно-возбужденных состояний получены суммированием значений потенциала Морзе и энергии электронного перехода в каждой точке оси абсцисс ($\Delta R = R - R_0$). Общий вид потенциальных кривых основного и возбужденных состояний приведен на рис. 3. Характер потенциальных кривых состояний $\pi\pi^*$ -типа (S_1 и S_3) свидетельствует об устойчивости молекулы азулама в возбужденных состояниях этого типа. Потенциальные кривые синглетных и триплетных состояний $\pi\sigma_{CS}^*$ - и $n\sigma_{NS}^*$ -типа не имеют минимума, что говорит о возможности разрыва связей C–S и N–S в них. Таким образом, снижение прочности связей C–S и N–S, локализация энергии возбуждения на разрываемой связи и фотодиссоциативный характер потенциальных кривых состояний $S_2(\pi\sigma_{CS}^*)$, $T_4(\pi\sigma_{CS}^*)$, $S(n\sigma_{NS}^*)$ и $T(n\sigma_{NS}^*)$ свидетельствуют о возможности разрыва связи C–S в состояниях $S_2(\pi\sigma_{CS}^*)$ и $T_4(\pi\sigma_{CS}^*)$, а связи N–S – в состояниях $S(n\sigma_{NS}^*)$ и $T(n\sigma_{NS}^*)$. Заметим, что энергия состояний $S_2(\pi\sigma_{CS}^*)$, $T_4(\pi\sigma_{CS}^*)$ ниже энергии возбуждения в лабораторных условиях, а состояний $S(n\sigma_{NS}^*)$ и $T(n\sigma_{NS}^*)$ – значительно выше 50000 см^{-1} . Высокая энергия фотодиссоциативных состояний $S(n\sigma_{NS}^*)$ и $T(n\sigma_{NS}^*)$, незначительная вероятность перехода во все указанные выше фотодиссоциативные состояния делают невозможным разрыв связи N–S и малоэффективным разрыв связи C–S по механизму прямой фотодиссоциации.

Рассмотрим возможность заселения фотодиссоциативных состояний $S_2(\pi\sigma_{CS}^*)$, $T_4(\pi\sigma_{CS}^*)$, $S(n\sigma_{NS}^*)$ и $T(n\sigma_{NS}^*)$ при возбуждении солнечным светом ($\lambda \geq 290 \text{ нм}$) и в лабораторных условиях ($\lambda = 266 \text{ нм}$). Водный раствор азулама солнечный свет поглощает слабо, однако авторы [3] наблюдали деградацию азулама под его действием. В рамках рассчитанной нами энергетической схемы электронно-возбужденных состояний этот факт имеет следующее объяснение. При облучении солнечным светом возбуждается только состояние $S_1(\pi\pi^*)$ и заселения фотодиссоциативного состояния $S_2(\pi\sigma_{CS}^*)$ напрямую или посредством безызлучательных процессов из вышележащих синглетных состояний не происходит. Состояние $S_2(\pi\sigma_{CS}^*)$ не должно заселяться и посредством наведенного поглощения $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow S_2(\pi\sigma_{CS}^*)$, по-

скольку, согласно нашему расчету, наведенное поглощение маловероятно. Следовательно, вероятность фоторазрыва связи C–S в синглетном фотодиссоциативном состоянии при облучении солнечным светом мала.

Поглощение солнечного света при $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ -переходе приводит к заселению фотодиссоциативного состояния $T_4(\pi\sigma_{CS}^*)$ путем синглет-триплетной конверсии $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_4(\pi\sigma_{CS}^*)$. Поскольку заселенность состояния $T_4(\pi\sigma_{CS}^*)$ на порядок выше заселенности соответствующего синглетного фотодиссоциативного состояния (табл. 4), эффективность фотолиза связи C–S в триплетном фотодиссоциативном состоянии, которое будет заселяться безызлучательно, значительно выше.

В лабораторных условиях возбуждение водного раствора производят в максимум длинноволновой полосы поглощения, т.е. возбуждают состояние $S_3(\pi\pi^*)$. При этом заселение состояния $S_2(\pi\sigma_{CS}^*)$ главным образом происходит по каналу внутренней конверсии $S_3(\pi\pi^*) \rightarrow S_2(\pi\sigma_{CS}^*)$. Расчеты показали, что при удлинении связи C–S заселенность состояния $S_2(\pi\sigma_{CS}^*)$ увеличивается: в равновесной геометрии $k(S_3 \rightarrow S_2(\pi\sigma_{CS}^*)) = 10^{10} \text{ c}^{-1}$, а при $R_{CS} > R_0$ константа скорости перехода возбужденных молекул в фотодиссоциативное состояние возрастает до $5 \times 10^{11} \text{ c}^{-1}$. При возбуждении состояния $S_3(\pi\pi^*)$ фотолиз связи C–S азулама частично возможен в состоянии $S_2(\pi\sigma_{CS}^*)$, если константа скорости фотореакции выше $\sim 6 \times 10^{10} \text{ c}^{-1}$. Однако подавляющее число возбужденных молекул распадется в состоянии $T_4(\pi\sigma_{CS}^*)$, переходя безызлучательно из состояния $S_3(\pi\pi^*)$ как по каналу $S_3 \rightarrow S_2 \rightarrow T_6 \rightarrow T_5 \rightarrow T_4$, так и по каналу $S_3 \rightarrow T_8 \rightarrow T_6 \rightarrow T_5 \rightarrow T_4$ (рис. 2). Вероятность фотолиза в состоянии $T_4(\pi\sigma_{CS}^*)$ велика еще и потому, что в канале $T_4 \rightarrow T_3$ имеет место замедление процесса внутренней конверсии. Сопоставляя эффективность перехода возбужденных молекул в фотодиссоциативные состояния (табл. 4) при различных способах возбуждения, констатируем, что более эффективного фоторазрыва связи C–S следует ожидать в триплетном фотодиссоциативном состоянии независимо от энергии возбуждения. Все изложенное позволяет утверждать, что при облучении солнечным светом или светом с $\lambda = 266 \text{ нм}$ механизм фоторазрыва связи C–S не может быть прямой диссоциацией.

Аналогичные рассуждения относительно разрыва связи S–N позволяют предполагать, что при возбуждении состояний $S_1(\pi\pi^*)$ или $S_3(\pi\pi^*)$ пре-

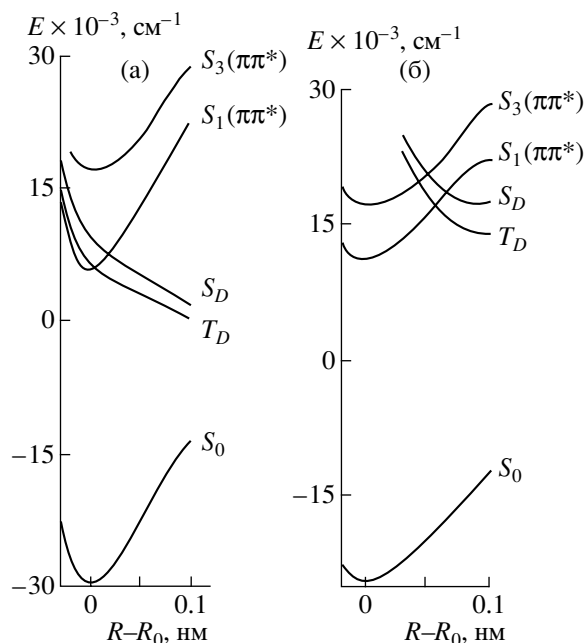


Рис. 3. Потенциальные кривые основного и электронно-возбужденных состояний молекулы азулама: а – для связи C–S $S_D \equiv S(\pi\sigma_{CS})$, $T_D \equiv T(\pi\sigma_{CS})$; б – для связи N–S $S_D \equiv S(n\sigma_{NS})$, $T_D \equiv T(n\sigma_{NS})$.

имущество имеет фотолиз в синглетном фотодиссоциативном состоянии (табл. 4). При этом коротковолновое возбуждение должно привести к несколько более эффективному разрыву связи S–N.

Авторы [3] при облучении водного обескислороженного раствора азулама светом с $\lambda = 266 \text{ нм}$ сразу после импульса наблюдали наведенное поглощение с максимумами при 320 и 440 нм (31250 и 22730 см^{-1}). Это поглощение уменьшалось по интенсивности с увеличением концентрации кислорода в растворе, что, по мнению авторов [3], свидетельствует о его триплетном характере. Наше исследование показало, что взаимодействие с кислородом – не единственная причина уменьшения интенсивности спектра T–T-поглощения. Расчет спектров триплет-триплетного перепоглоще-

Таблица 4. Константы скоростей заселения фотодиссоциативных состояний S_D и T_D

Константа скорости фотопроцесса, c^{-1}	Химическая связь	
	C–S	N–S
$k(S_1 \rightarrow S_D)$	10^{11}	10^{12}
$k(S_1 \rightarrow T_D)$	10^{12}	4×10^9
$k(S_3 \rightarrow S_D)$	10^{10}	3×10^{12}
$k(S_3 \rightarrow T_D)$	2×10^{10} ($S_3 \rightarrow T_8$) 4×10^{10} ($T_8 \rightarrow T_6$) 2×10^{12} ($T_6 \rightarrow T_4$)	2×10^{11}

ния показал, что спектр T - T -поглощения в этой области состоит из трех электронных переходов: 22132 см^{-1} (T_1 - T_{12}), 29031 см^{-1} (T_1 - T_{18}), 30908 см^{-1} (T_1 - T_{21}). В то же время из энергетической схемы (рис. 2) следует, что состояние T_1 заселяется посредством безызлучательных процессов. При этом заселение его происходит через фотодиссоциативное состояние $T_4(\pi\sigma_{CS}^*)$. Поэтому второй причиной уменьшения интенсивности спектров наведенного поглощения вполне может быть фотолиз связи C-S, приводящий к снижению населенности состояния T_1 .

ВЫВОДЫ

1. Причиной слабой флуоресценции изолированной нейтральной молекулы азулама является синглет-триплетная конверсия, константа скорости которой превышает константу скорости радиационного распада на 3 порядка.

2. Механизмом фоторазрыва связей C-S и S-N является преддиссоциация. Фотолиз связи C-S более эффективен в триплетном фотодиссоциативном состоянии, а связи S-N – в синглетном фотодиссоциативном состоянии. Увеличение энергии возбуждения не сказывается на эффективности фотолиза обеих связей в фотодиссоциативных состояниях, превалирующих в распаде: S_D – для связи S-N и T_D – для связи C-S.

3. Наведенное поглощение с максимумами в области 320 и 440 нм по своей природе является T - T -поглощением. Одной из причин уменьшения интенсивности спектров наведенного поглощения может быть фотолиз связи C-S.

В заключение отметим, что полученные результаты и сделанные на их основе выводы относятся к нейтральной изолированной молекуле азулама и являются предварительными. Наличие в молекуле нескольких протоноакцепторных групп делает необходимым учет растворителя (вода) и приведет к коррекции полученных результатов. Учет межмолекулярных взаимодей-

вий в нейтральной и изолированной формах предполагается провести в дальнейших исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант Е02-3.2-448).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Handbook of Environmental Chemistry. V. 2. Part 2. Environmental Photochemistry / Ed. by Boule P. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. 359 p.
2. Mailhot G., Sarakha M., Laverdine B., Caceres J., Malato S. // Chemosphere. 2002. V. 49. P. 525.
3. Catastini C., Sarakha M., Mailhot G. // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 2002. V. 82. № 8–9. P. 591.
4. Catastini C., Sarakha M., Mailhot G., Bolte M. // The Science of the Total Environment. 2002. V. 298. P. 219.
5. Базыль О.К., Артюхов В.Я., Майер Г.В., Соколова И.В. // Химия высоких энергий. 2001. Т. 34. № 1. С. 35.
6. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К., Копылова Т.Н., Кузнецова Р.Т., Риб Н.Р., Соколова И.В. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, 1997. 232 с.
7. Артюхов В.Я., Галеева А.И. // Изв. вузов. Физика. 1986. № 11. С. 96.
8. Плотников В.Г., Долгих Б.А. // Опт. и спектр. 1977. Т. 43. В. 4. С. 882.
9. Майер Г.В., Артюхов В.Я. // Деп. в ВИНТИ. № 5830-В. 86 от 18.08.1986.
10. <http://www.cam Soft.com>.
11. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1971–1973. М.: Наука, 1982. С. 423.
12. Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 10. P. 1833.
13. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: ИЛ, 1963. 444 с.