

УДК 539.196:541.14

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
И ФОТОЛИЗ ИЗОМЕРОВ КРЕЗОЛА**

© 2004 г. О. К. Базыль, В. Я. Артюхов, О. Н. Чайковская, 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 17.12.2003 г.

Методами квантовой химии исследованы влияние замещения метильной группой и комплексообразования на спектрально-люминесцентные свойства и фоторазрыв связи ОН в молекуле фенола. Показано, что замещение *орто*- или *пара*-положения фенола заметно не влияет на электронный спектр и фотофизические процессы в молекуле фенола. Установлены причины зависимости квантового выхода флуоресценции (γ) от энергии возбуждения и растворителя. Так, снижение γ с ростом энергии возбуждения связано с большей эффективностью фоторазрыва связи ОН, а повышение γ в протонодонорных растворителях – с увеличением на ~ 2000 см⁻¹ энергии активации фотореакции при образовании Н-связи с молекулами растворителя. Установлен механизм фотореакции.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к разностороннему изучению свойств фенольных соединений обусловлен не только острой экологической проблемой, но и возросшей в последнее время необходимостью исследования свойств аминокислот, составной частью которых они являются [1]. Большое число экспериментальных исследований посвящено спектрально-люминесцентным свойствам фенола и его замещенных в различных растворителях [2–6]: получены спектры поглощения и флуоресценции, измерены квантовые выходы флуоресценции и времена жизни флуоресцентного состояния. Сопоставляя результаты квантово-химического расчета спектров фенола и его комплексов с водой [7] с данными экспериментальных исследований, мы убедились в удовлетворительном согласии большинства этих данных. Расхождение результатов расчета и эксперимента имеет место при оценке константы скорости внутренней конверсии $S_1 \rightarrow S_0$. Экспериментальные оценки значения константы на 6 порядков превосходят расчетные и нарушают закономерности спектрально-люминесцентной систематики Нурмухаметова–Шигорина–Плотникова [8], а также правило Ермолаева–Свешниковой [9], справедливость которых не вызывает сомнений. Мы считаем, что расхождение в определении данной величины могло возникнуть при измерениях за счет включения в процесс конверсии $S_1 \rightarrow S_0$ других процессов дезактивации энергии флуоресцентного состояния, таких, например, как фотореакции, перенос энергии на раствори-

тель и т.д. Результаты экспериментальных исследований фотолитиза фенола показали, что разрыв связи О–Н эффективнее при возбуждении средней области спектра поглощения, чем длинноволновой. Измерение квантовых выходов фотореакции подтвердило это и, кроме того, показало, что квантовый выход фотолитиза выше в инертном растворителе, чем в полярном [2]. По результатам экспериментальных исследований в ряде работ высказаны предположения о природе и энергии фотодиссоциативных состояний и механизме фотореакции. Результаты названных экспериментов не вызывают сомнений в их достоверности, однако не всегда убедительны в интерпретации наблюдаемых закономерностей. Поэтому привлечение методов квантовой химии и теории безызлучательных переходов позволило бы понять особенности спектрально-люминесцентных свойств исследуемых молекулярных систем и изменения их под влиянием структуры, межмолекулярных взаимодействий, энергии возбуждения и т.д.

Многочисленные экспериментальные и теоретические работы [10] свидетельствуют о большой вероятности фотопереноса протона от фенолов к растворителю (особенно с высокой основностью). Такой фотопроецесс требует рассмотрения, по крайней мере, бимолекулярных систем. Существенной трудностью теоретического изучения молекулярных систем, особенно в растворах, является отсутствие достаточно достоверных данных по пространственной структуре таких систем (например, в первой координационной оболочке исследуемой молекулы). Тем не менее мы полагаем, что

Таблица 1. Рассчитанные электронные спектры и квантовые выходы флуоресценции (γ) крезолов и их комплексов с водой

состояние	Расчет									Эксперимент	
	$E_i, \text{см}^{-1}$	f	P	$E_i, \text{см}^{-1}$	f	P	$E_i, \text{см}^{-1}$	f	P	$E_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	$\epsilon_{\text{max}} \times 10^{-4}$
	<i>n</i> -крезол			<i>n</i> -крезол + H ₂ O (I)			<i>n</i> -крезол + H ₂ O (II)				
$S_1(\pi\pi^*)$	36300	0.06	Y	36100	0.06	Y	36560	0.05	Y	35710	0.30
$S_2(\pi\sigma^*)$	42438	0.00	Z	41840	0.00	Z	42739	0.00	Z		
$S_3(\pi\pi^*)$	43332	0.20	X	43243	0.22	X	43560	0.20	X	45454	0.59
$T_1(\pi\pi^*)$	28669			28260			27604				
$T_2(\pi\pi^*)$	34086			33660			33858				
$T_3(\pi\pi^*)$	36800			36882			36534				
$T_4(\pi\sigma^*)$	37605			37087			37870				
$T_5(\pi\sigma^*)$	40685			41219			41320				
$T_6(\pi\pi^*)$	44900			44590			44167				
γ	0.14			0.19			0.18			0.065 [6]	
	<i>o</i> -крезол			<i>o</i> -крезол + H ₂ O (I)			<i>o</i> -крезол + H ₂ O (II)				
$S_1(\pi\pi^*)$	36825	0.03	Y	36660	0.03	Y	36884	0.02	Y	37040	0.20
$S_2(\pi\sigma^*)$	42200	0.00	Z	41856	0.00	Z	42559	0.0	Z		
$S_3(\pi\pi^*)$	43726	0.10	X	43670	0.12	X	44085	0.09	X	47620	0.75
$T_1(\pi\pi^*)$	27860			27902			28061				
$T_2(\pi\pi^*)$	35120			34740			35222				
$T_3(\pi\pi^*)$	36322			36256			36343				
$T_4(\pi\sigma^*)$	38341			37989			37717				
$T_5(\pi\sigma^*)$	42448			42408			42625				
$T_6(\pi\pi^*)$	42600			42225			42863				
γ	0.16			0.20			0.19			0.042 [6]	

разработка моделей систем, рассчитанные спектрально-люминесцентные характеристики которых наиболее полно согласуются с набором соответствующих экспериментальных данных, поможет в преодолении указанной трудности. Исследования фотопереноса протона в фенолах и нафтолах проводятся нами, и мы намерены их опубликовать в будущем.

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния на спектрально-люминесцентные свойства и фоторазрыв связи ОН фенола замещения метильной группой, образования водородной связи с молекулами растворителя (метилловый спирт, вода) и энергии возбуждения. В качестве объектов исследования выбраны два изомера крезолола – *o*- и *n*-крезолы.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Квантово-химическое исследование спектрально-люминесцентных свойств и фотолиза *орто*- и *пара*-изомеров крезолола, а также их Н-свя-

занных комплексов с водой и метиловым спиртом выполнено методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) с параметризацией [11]. Полученные волновые функции использованы для расчета констант скоростей фотофизических процессов согласно [12–17]. Для обоснованного выбора геометрии комплексов использован метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [18]. При рассмотрении фотореакции разрыва связи О–Н в исследуемых замещенных и их комплексах использован подход, основанный на результатах квантово-химических расчетов спектров и констант скоростей фотофизических процессов, примененный нами ранее для исследования фоторазрыва одиночных связей и раскрытия пяти- и шестичленных циклов ароматических молекул [19]. Основные положения данного подхода формулируются следующим образом.

1. Разрыв химической связи может происходить только с участием σ -электронов, т.е. преимущественно в состояниях $\sigma\sigma^*$ -, $\sigma\pi^*$ -, $\pi\sigma^*$ -типа.

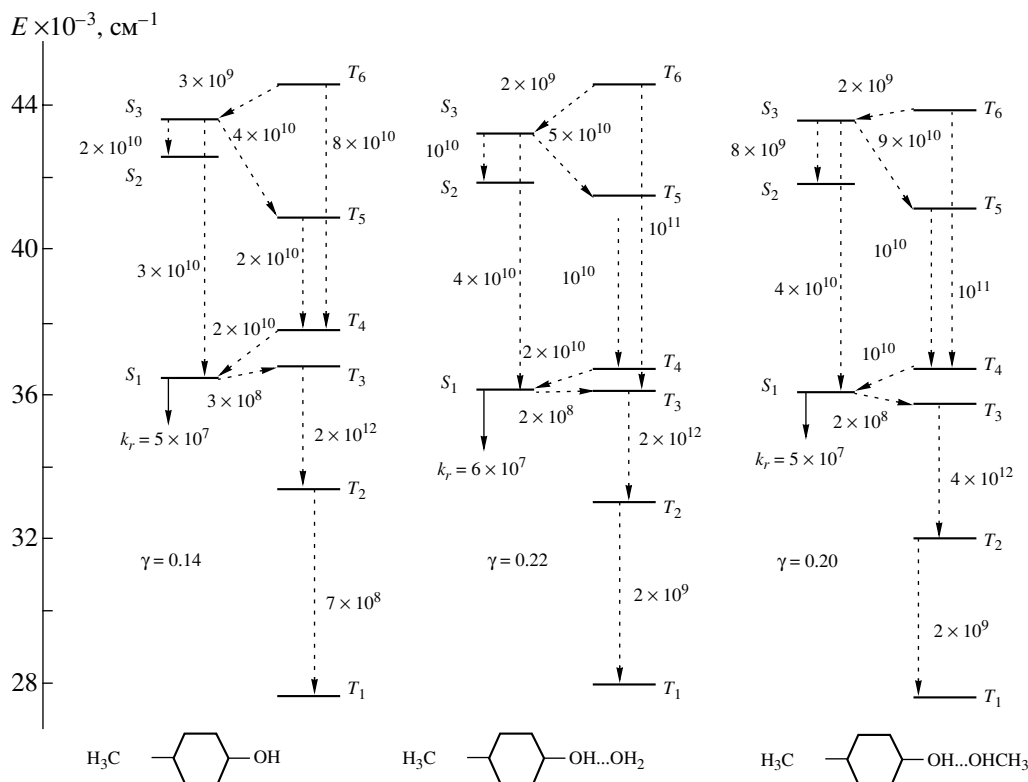


Рис. 1. Энергетическая схема электронно-возбужденных состояний *para*-крезола и его комплексов I типа. (Штриховые стрелки указывают наиболее значимые безызлучательные процессы, цифры около них – константы скоростей этих процессов в с^{-1} ; k_r – константа скорости излучательного процесса.)

2. Вероятность разрыва данной связи в данном возбужденном состоянии определяется степенью локализации энергии электронного возбуждения на этой связи, а также снижением прочности разрываемой связи в фотодиссоциативном состоянии.

3. Фотодиссоциативному состоянию соответствует потенциальная кривая отталкивания, основному состоянию – потенциал Морзе.

4. В отсутствие возможности прямого возбуждения фотодиссоциативного состояния должна существовать возможность заселения его посредством внутримолекулярных фотофизических процессов или путем многоступенчатого поглощения.

На первом этапе исследований рассчитаны спектры исследуемых молекул с геометрией равновесного состояния. Геометрические параметры молекул фенола и изомеров крезолола взяты согласно [20, 21]. По характеру волновых функций определена орбитальная природа электронно-возбужденных состояний, локализация энергии возбуждения на различных связях молекулы, прочность связей в возбужденных состояниях. В качестве характеристики, отвечающей за проч-

ность связи, нами использовалась заселенность связи по Малликену [22].

На следующем этапе выполнены расчеты спектров молекул при варьировании длины исследуемой на разрыв связи. При расчете потенциала Морзе для терма основного состояния использованы следующие экспериментальные данные: равновесная длина связи $\text{O-H } R_{\text{OH}} = 0.095 \text{ нм}$, частота колебаний $\omega_{\text{OH}} = 3500\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ [23] и энергия связи $D_{\text{OH}} = 465 \text{ кДж/моль } (38182 \text{ см}^{-1})$ [24]. Потенциальные кривые электронно-возбужденных состояний получены путем суммирования величины потенциальной энергии основного состояния и энергии электронного перехода в каждой точке оси абсцисс (координата реакции). По форме потенциальной кривой судят о возможности разрыва исследуемой связи в конкретном возбужденном состоянии. Эффективность заселения фотодиссоциативных состояний оценивается по величине константы скорости внутренней ($k_{\text{вк}}$) или синглет-триплетной ($k_{\text{СТ}}$) конверсий в точке пересечения потенциальных кривых возбужденного состояния и кривых фотодиссоциативных синглетного или триплетного состояний. При этом считается, чем эффективнее заселяют-

Таблица 2. Заселенности связи О–Н в основном и некоторых возбужденных состояниях (в ед. заряда электрона)

Соединение	Состояния						
	S_0	$S_1(\pi\pi^*)$	$S_2(S_3)(\pi\pi^*)^*$	$S_2(\pi\sigma^*)$	S_D	$T_4(\pi\sigma^*)$	T_D
Фенол	0.578	0.578	0.578	–	–0.176	0.570	–0.066
Фенол + H ₂ O (I)	0.566	0.566	0.566	–	–0.241	0.564	–0.034
Фенол + H ₂ O (II)	0.586	0.586	0.567	–	–0.083	0.579	–0.056
Фенол + CH ₃ OH (I)	0.554	0.554	0.554	–	–0.198	0.554	–0.198
Фенол + CH ₃ OH (II)	0.581	0.581	0.581	–	–0.084	0.581	–0.171
<i>n</i> -крезол	0.578	0.578	0.578	0.578	0.109	0.557	–0.130
<i>n</i> -крезол + H ₂ O (I)	0.557	0.557	0.557	0.557	–0.060	0.557	–0.124
<i>n</i> -крезол + H ₂ O (II)	0.581	0.581	0.581	0.581	–0.027	0.581	–0.006
<i>n</i> -крезол + CH ₃ OH (I)	0.554	0.554	0.554	0.554	–0.211	0.554	–0.328
<i>n</i> -крезол + CH ₃ OH (II)	0.581	0.581	0.581	0.581	–0.140	0.581	–0.022
<i>o</i> -крезол	0.577	0.577	0.576	0.576	0.017	0.554	0.006
<i>o</i> -крезол + H ₂ O (I)	0.556	0.556	0.556	0.556	–0.104	0.556	0.014
<i>o</i> -крезол + H ₂ O (II)	0.581	0.581	0.580	0.580	0.087	0.580	0.099
<i>o</i> -крезол + CH ₃ OH (I)	0.554	0.554	0.554	0.554	–0.224	0.553	–0.152
<i>o</i> -крезол + CH ₃ OH (II)	0.581	0.581	0.581	0.580	0.039	0.580	–0.128

* Состояния $S_2(\pi\pi^*)$ и $S_3(\pi\pi^*)$ принадлежат фенолу и крезолом соответственно.

ся фотодиссоциативные состояния, тем эффективнее фотореакция.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментальных спектрах электронного поглощения растворов крезолов в области спектра до ~ 50000 см^{-1} выделяют две полосы поглощения с максимумами ~ 36000 и 46000 см^{-1} . Из расчета следует, что длинноволновая полоса поглощения в спектрах обоих изомеров образована электронным переходом $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$. Полоса поглощения на 46000 см^{-1} включает несколько переходов различной орбитальной природы, однако интенсивность поглощения в этой области формирует переход $S_0 \rightarrow S_3(\pi\pi^*)$. Проведен анализ природы молекулярных орбиталей (МО), участвующих в формировании волновых функций возбужденных электронных состояний. Он показал, что в этой области спектра МО σ^* -типа, в формировании которых участвовала бы связь ОН, нет: σ^* -орбиталь состояний $S_2(\pi\sigma^*)$ и $T_4(\pi\sigma^*)$ локализована преимущественно на связях фенольного фрагмента и связи С–С(CH₃), а σ^* -орбиталь состояния $T_3(\pi\sigma^*)$ – только на связях фенила. По своей природе состояния $S_1(\pi\pi^*)$ и $S_3(\pi\pi^*)$ изомеров крезолола являются состояниями $S_1(\pi\pi^*)$ и $S_2(\pi\pi^*)$ фенола, возмущенными метильным заместителем (табл. 1).

Образование водородной связи между молекулами крезолола и воды (спирта), как и в случае фе-

нола [7], возможно двояким образом. В первом случае группа ОН, проявляя донорные свойства, образует комплекс, О–Н.....О-связь в котором расположена в плоскости молекулы (комплекс I). Во втором случае группа ОН проявляет акцепторные свойства и образует структуру, О...Н–О-связь в которой расположена вне плоскости молекулы (комплекс II). При расчете комплексов, согласно [25], принято, что $R_{\text{OH} \dots \text{O}} = 0.174$ нм и $R_{\text{O} \dots \text{O}} = 0.270$ нм. Проявление молекулами крезолов донорных свойств и образование комплексов I типа приводит к понижению энергии электронных переходов, тогда как образование комплексов II типа повышает их энергию (табл. 1). Подобные изменения в спектре фенола при образовании аналогичных комплексов с молекулами воды подтверждены экспериментально [5].

На рис. 1 представлена энергетическая схема электронно-возбужденных состояний *n*-крезола и его комплексов с водой II типа (энергетические схемы для *орто*-изомера и его комплексов с водой и метанолом близки схеме *n*-крезола и поэтому не приводятся). Во избежание перегруженности на рис. 1 указаны только наиболее вероятные безызлучательные переходы. При этом следует иметь в виду, что они не являются единственными путями дезактивации энергии электронно-возбужденных состояний. Отсутствующие на рис. 1 безызлучательные переходы имеют константы скорости на несколько порядков ниже приведенных. Сопоставление энергетических схем крезолов и фенола [7] показывает, что замещение ме-

тельными группами (независимо от места замещения) не оказывает существенного влияния на энергии состояний и фотофизические процессы в крезолах. Основным каналом дезактивации флуоресцентного состояния, как и в молекуле фенола и его комплексах с водой [7], является синглет-триплетная конверсия в канале $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_3(\pi\pi^*)$. Соотношение вероятностей дезактивации энергии состояния $S_1(\pi\pi^*)$ по различным каналам приводит к флуоресценции крезолов и их комплексов с квантовыми выходами в пределах $\gamma = 0.14-0.21$: $k_{ST}(S_1 \rightarrow T_3) = (1-3) \times 10^8 \text{ c}^{-1} > k_r = (4-6) \times 10^7 \text{ c}^{-1} \gg k_{BK}(S_1 \rightarrow S_0) = 10^2-10^3 \text{ c}^{-1}$ (k_r – радиационная константа скорости). Измерения γ показывают, что его величина зависит от природы растворителя. Например, γ фенола в воде равен 0.23 [26], а в циклогексане – 0.08 [6]. Завышение γ в расчете (табл. 1) по сравнению со значениями в инертном растворителе может быть объяснено следующим образом. Экспериментально установлено [2] и подтверждено результатами расчетов [7], что при возбуждении в области переходов $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ и $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ имеет место фотолиз фенола с различными квантовыми выходами. Поэтому при измерении γ его величина будет занижена по сравнению с расчетом, в котором фотолиз не учитывается. Анализ путей и эффективностей фотофизических процессов в изолированных молекулах изомеров крезола и их комплексах (рис. 1) показал, что, как и в феноле, в отсутствие фотохимических превращений квантовый выход флуоресценции крезолов не зависит от энергии возбуждения благодаря высокой скорости внутренней конверсии в канале $S_4(\pi\pi^*) \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ и возврату в канал синглетных состояний возбужденных молекул путем безызлучательной дезактивации энергии, поглощенной в состоянии $S_3(\pi\pi^*)$: $S_3(\pi\pi^*) \rightarrow T_5(\pi\sigma^*) \rightarrow T_4(\pi\sigma^*) \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$. Возврат поглощенной энергии указанным путем оказывается возможен благодаря замедлению процесса внутренней конверсии в канале $T_4(\pi\sigma^*) \rightarrow T_3(\pi\pi^*)$ ($k(T_4 \rightarrow T_3) = 6 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$). Малая величина константы скорости этого безызлучательного процесса обусловлена различной орбитальной природой взаимодействующих состояний.

Напротив, экспериментально для растворов *n*-крезола наблюдается зависимость квантового выхода флуоресценции от энергии возбуждения [2]. Из нашего исследования следует, что аналогичный результат будет наблюдаться и для *o*-крезола. Для выяснения причин этой зависимости было проведено изучение фотолиза крезолов и их комплексов с растворителем (вода, метиловый спирт).

Расчет заселенностей связей ОН в изолированных молекулах и их комплексах показал, что во всех состояниях $\pi\pi^*$ - и $\pi\sigma^*$ -типа, образованных без участия группы ОН, заселенность (прочность)

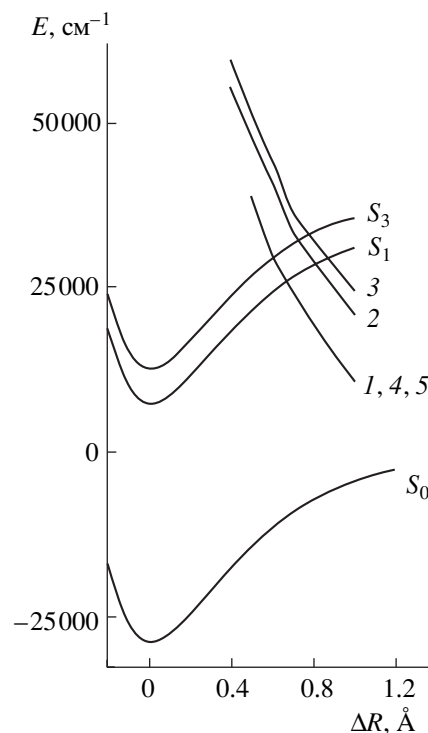


Рис. 2. Потенциальные кривые основного и некоторых электронно-возбужденных синглетных состояний *para*-крезола и его комплексов: 1, 4, 5 – потенциальные кривые состояний S_D изолированной молекулы и комплексов II типа; 2, 3 – потенциальные кривые состояний S_D для комплексов I типа с водой и спиртом соответственно.

связи при электронном возбуждении практически не меняется. В синглетных и триплетных состояниях $\pi\sigma_{ОН}^*$ -типа ($S(\pi\sigma_{ОН}^*) \equiv S_D$, $T(\pi\sigma_{ОН}^*) \equiv T_D$), σ^* -орбиталь которых локализована большей частью на связи ОН, прочность связи значительно снижена (табл. 2).

Потенциальные кривые всех электронно-возбужденных состояний в области до 50000 cm^{-1} соответствуют устойчивой молекуле, и только состояниям S_D и T_D – кривые распада при выборе координатой реакции длины связи ОН (рис. 2). Ситуация в случае всех рассмотренных молекулярных систем одинакова, поэтому на рис. 2 приведены схемы для одного изомера и его комплексов первого типа с водой и метанолом. Итак, связывающий характер потенциальных кривых всех возбужденных состояний с энергией ниже $\sim 50000 \text{ cm}^{-1}$ при использованных энергиях возбуждения ($\nu = 39370, 43670$ и 45450 cm^{-1} [2]), неучастие в образовании этих состояний МО, локализованной на связи ОН, и практически неизменная при возбуждении прочность этой связи позволяют утверждать, что возможность фоторазрыва данной связи по механизму прямой диссоциации исключена и

Таблица 3. Константы скорости перехода молекул в фотодиссоциативные состояния (в ед. с⁻¹)

Соединение	Возбуждение состояния $S_1(\pi\pi^*)$		Возбуждение состояния $S_2(S_3)(\pi\pi^*)^*$	
	$k(S_1 \rightarrow S_D)$	$k(S_1 \rightarrow T_D)$	$k(S_2 \rightarrow S_D)$	$k(S_2 \rightarrow T_D)$
Фенол	10^{-7}	7×10^8	10^{-2}	2×10^{10}
Фенол + H ₂ O (I)	10^{-5}	9×10^9	10^{-3}	5×10^{10}
Фенол + H ₂ O (II)	2×10^{10}	6×10^8	10^{11}	2×10^{11}
Фенол + CH ₃ OH (I)	4×10^2	10^{10}	2×10^3	6×10^{10}
Фенол + CH ₃ OH (II)	6×10^9	6×10^8	7×10^{10}	9×10^{10}
<i>n</i> -крезол	8×10^6	2×10^9	10^7	5×10^{10}
<i>n</i> -крезол + H ₂ O (I)	10^7	6×10^9	3×10^8	10^{11}
<i>n</i> -крезол + H ₂ O (II)	6×10^9	9×10^8	2×10^{10}	6×10^{10}
<i>n</i> -крезол + CH ₃ OH (I)	7×10^6	10^{10}	4×10^8	9×10^{10}
<i>n</i> -крезол + CH ₃ OH (II)	6×10^9	8×10^8	4×10^{11}	5×10^{11}
<i>o</i> -крезол	2×10^4	2×10^{10}	6×10^6	5×10^{10}
<i>o</i> -крезол + H ₂ O (I)	7×10^7	2×10^{10}	8×10^8	6×10^{10}
<i>o</i> -крезол + H ₂ O (II)	7×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{11}	4×10^{10}
<i>o</i> -крезол + CH ₃ OH (I)	6×10^7	2×10^{10}	10^7	9×10^{10}
<i>o</i> -крезол + CH ₃ OH (II)	4×10^{10}	10^{10}	3×10^{11}	5×10^{11}

* Состояния $S_2(\pi\pi^*)$ и $S_3(\pi\pi^*)$ принадлежат фенолу и крезолом соответственно.

Таблица 4. Энергия активации фотореакции разрыва связи O–H фенола, изомеров крезоло и их комплексов

Соединение	$E_A(S_1)$, см ⁻¹	$E_A(S_2)$, см ⁻¹	$[E_A(S_1) - E_A(S_2)]$, см ⁻¹
Фенол	19600	17500	2100
Фенол + H ₂ O (I)	22200	20000	2200
Фенол + OHCH ₃ (I)	22600	20200	2400
Фенол + H ₂ O (II)	19600	17500	2100
Фенол + OHCH ₃ (II)	19600	17500	2100
<i>n</i> -крезол	19800	17500	2300
<i>n</i> -крезол + H ₂ O (I)	22200	20000	2200
<i>n</i> -крезол + OHCH ₃ (I)	22600	20300	2300
<i>n</i> -крезол + H ₂ O (II)	19800	17500	2300
<i>n</i> -крезол + OHCH ₃ (II)	19800	17500	2300
<i>o</i> -крезол	19000	17200	1800
<i>o</i> -крезол + H ₂ O (I)	21200	21000	1200
<i>o</i> -крезол + OHCH ₃ (I)	21600	20600	1000
<i>o</i> -крезол + H ₂ O (II)	19000	17200	1800
<i>o</i> -крезол + OHCH ₃ (II)	19000	17200	1800

наиболее вероятным механизмом является пре-диссоциация.

Анализ констант скоростей перехода возбужденных молекул в фотодиссоциативные состояния S_D и T_D выявил следующие закономерности (табл. 3). Во-первых, эффективность заселения обоих фотодиссоциативных состояний зависит от энергии возбуждения. Возбуждение в коротковол-

новой области приводит к более эффективному заселению фотодиссоциативных состояний и, следовательно, к более эффективному разрыву связи OH. Это экспериментально подтверждено для растворов фенола и *n*-крезола в инертных растворителях и воде большим квантовым выходом фотоллиза при возбуждении $\nu = 43670$ и 45450 см⁻¹ по сравнению с возбуждением $\nu = 39370$ см⁻¹. Во-вто-

рых, соотношение констант скоростей перехода в фотодиссоциативные состояния позволяет предположить, что независимо от энергии возбуждения фотолиз изолированных молекул и комплексов I типа наиболее эффективен в триплетном фотодиссоциативном состоянии. В комплексах II типа при возбуждении $\nu = 43670 \text{ см}^{-1}$ преобладает фоторазрыв связи ОН в состоянии S_D . Возбуждение в коротковолновой области спектра создает близкие заселенности обоих фотодиссоциативных состояний, однако в большинстве случаев некоторое преимущество остается за состоянием T_D .

Следует отметить, что состояние $S_2(\pi\sigma^*)$, в образовании которого заметный вклад вносит связь C—CH₃, хорошо заселяется путем внутренней конверсии $S_3(\pi\pi^*) \rightarrow S_2(\pi\sigma^*)$, особенно в *n*-крезоле ($k_{\text{вк}} = 10^{10} \text{ с}^{-1}$). Поэтому мы исследовали возможность разрыва связи C—CH₃ по нашей методике. Результат исследований оказался отрицательным: несмотря на снижение прочности данной связи в состоянии $S_2(\pi\sigma^*)$, характер потенциальных кривых соответствовал устойчивой молекуле.

Если учесть, что свойства соединений в инертном растворителе могут быть смоделированы расчетом изолированных молекул, то из результатов расчетов (табл. 3) следует, что фотолиз фенола и крезолов в инертном растворителе происходит только в состоянии T_D независимо от энергии возбуждения. Свойства молекул в полярном растворителе (вода, метанол) описывает модель H-связанных комплексов молекул с растворителем. Результаты расчета позволяют утверждать, что в комплексах I типа фотолиз имеет преимущество в состоянии T_D независимо от энергии возбуждения. В комплексах II типа при $\nu = 39370 \text{ см}^{-1}$ разрыв связи ОН с большей вероятностью следует ожидать в состоянии S_D и в обоих фотодиссоциативных состояниях при $\nu = 43670 \text{ см}^{-1}$.

Характер потенциальных кривых возбужденных состояний для каждой из исследованных молекулярных систем позволяет определить в каждом случае энергию активации исследуемой фотореакции для состояний S_D или T_D (E_A , рис. 2). Рассчитанные величины E_A , по-видимому, сильно завышены (табл. 4). Тем не менее анализ относительного изменения их для состояний S_D выявляет следующие закономерности и позволяет предложить следующее объяснение зависимости квантового выхода фотореакции от полярности растворителя. Во-первых, энергия активации зависит от энергии возбуждения. Так, например, энергия активации при возбуждении состояния $S_3(\pi\pi^*)$ изомеров крезолов оказывается на $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$ ниже, чем при возбуждении состояния $S_1(\pi\pi^*)$. Во-вторых, E_A для изолированных молекул ниже, чем для комплексов. Так, энергия активации для изолированной молекулы фенола на $\sim 2600 \text{ см}^{-1}$ ни-

же, чем в комплексе I с водой, и на $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ ниже в комплексе того же типа с метанолом. В случае изомеров крезолов эта разница составляет ~ 2400 и 2800 см^{-1} (*n*-крезол) и ~ 2200 и 3200 см^{-1} (*o*-крезол). В-третьих, энергии активации комплексов второго типа с водой и спиртом совпадают с E_A изолированных молекул. Отсюда можно заключить, что в инертных растворителях фоторазрыв связи ОН будет эффективнее, чем в полярных, в которых, согласно исследованиям [5], сначала образуются комплексы I типа. Что касается E_A для состояний T_D , то величины их для исследованных молекулярных систем подчиняются указанным выше закономерностям и на $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ниже.

ВЫВОДЫ

Результаты нашего исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Влияние метильной группы на электронный спектр фенола состоит в длинноволновом смещении электронных переходов, небольшом изменении сил осцилляторов и возникновении в средней области спектра поглощения перехода $S_0 \rightarrow S_2(\pi\sigma^*)$, в образовании которого участвует связь C—CH₃. Замещение метильной группой не оказывает заметного влияния на фотофизические процессы и квантовый выход флуоресценции.

2. Наиболее вероятным механизмом разрыва связи ОН в феноле и его метилзамещенных при возбуждении в области до 50000 см^{-1} является преддиссоциация.

3. Большой квантовый выход фотолиза при коротковолновом возбуждении связан не только с большей эффективностью заселения фотодиссоциативного состояния $S_3(\pi\pi^*) \rightarrow T_D$ (или S_D), но и с меньшей энергией активации фотореакции.

4. Зависимость квантового выхода флуоресценции фенола и его метилзамещенных от растворителя может быть объяснена различной величиной энергии активации реакции в инертных и полярных растворителях. Образование комплексов с водородной связью повышает величину энергии активации фоторазрыва связи ОН и снижает квантовый выход фотореакции.

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. P. 359.
2. Kohler G., Getoff N. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1976. V. 72. № 10. P. 2101.
3. Delonte S., Marconi G. // J. Photochem. 1985. V. 30. P. 37.

4. *Lipert R.J., Bermudez G., Colson S.D.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 3802.
5. *Fuke K., Kaya K.* // J. Chem. Phys. Lett. 1983. V. 94. № 1. P. 97.
6. *Grabner G., Kohler G., Marconi G., Monti S., Venuti E.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 3609.
7. *Базыль О.К., Артюхов В.Я., Майер Г.В., Соколова И.В.* // Химия высоких энергий. 2001. Т. 34. № 1. С. 35.
8. *Нурмухаметов Р.Н.* Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971. 216 с.
9. *Ермолаев Е.Л., Свешникова Е.Б.* // Acta Phys. Pol. 1968. V. 34. P. 771.
10. *Базилевский М.В., Винер М.В.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. В. 1. С. 3.
11. *Артюхов В.Я., Галеева А.И.* // Изв. вузов. Физика. 1986. № 11. С. 96.
12. *Плотников В.Г., Долгих Б.А.* // Опт. и спектр. 1977. Т. 43. В. 4. С. 882.
13. *Майер Г.В., Артюхов В.Я., Карыпов А.В.* // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. В. 4. С. 823.
14. *Майер Г.В., Артюхов В.Я.* Теория спин-орбитального взаимодействия в одноцентровом приближении. Томск, 1986. 22 с. Деп. в ВИНТИ 18.08.86, № 5830-В. 86.
15. *Артюхов В.Я., Помогаев В.А.* // Изв. вузов. Физика. 2000. Т. 43. № 7. С. 68.
16. *Помогаев В.А., Артюхов В.Я.* // ЖПС. 2001. Т. 68. № 2. С. 192.
17. *Артюхов В.Я., Галеева А.И., Майер Г.В., Пономарев В.В.* // Опт. и спектр. 1997. Т. 82. № 4. С. 563.
18. *Scrocco E., Tomasi J.* // Advan. Quant. Chem. 1978. V. 11. P. 115.
19. *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.
20. *Герцберг Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. С. 598.
21. *Китайгородский А.И., Зорский П.М., Бельский В.К.* Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1971–1973. М.: Наука, 1982. С. 423.
22. *Mulliken R.S.* // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 10. P. 1833.
23. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры молекул. М.: ИЛ, 1963. 444 с.
24. *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.
25. *Справочник химика. Т. I / Под ред. Никольского Б.П.* Л.: Химия, 1963. 1071 с.
26. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 510 с.