

А.В. Морев, В.Я. Артюхов

Квантово-химическое исследование спектрально-люминесцентных и физико-химических свойств толуидинов

Сибирский физико-технический институт им. академика В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете

Поступила в редакцию 18.12.2003 г.

Проведено квантово-химическое исследование спектральных и фотофизических свойств молекул *o*-, *m*- и *p*-толуидинов методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием со спектроскопической параметризацией. Рассчитаны константы скоростей фотофизических процессов. Выявлены особенности влияния положения метильной группы в фенильном радикале и электронного возбуждения на протонодонорные и протоноакцепторные свойства замещенных анилина.

Введение

Задача систематического исследования влияния положения и рода заместителя в фенильном радикале анилина на спектральные характеристики, а также на протонодонорные и протоноакцепторные свойства первичных аминов актуальна, поскольку они широко используются в промышленности и медицине.

Ранее [1] с использованием методов электронной спектроскопии и квантовой химии исследовано влияние положения метоксигруппы в фенильном радикале анилина на спектральные, геометрические и фотофизические характеристики анилидинов. Показано, что изменение положения метоксигруппы в ряду толуидинов приводит к существенным изменениям констант скоростей излучательных и безызлучательных процессов. Наличие внутримолекулярной NH...O связи в *o*-аниидине приводит к неэквивалентности заселенности связей N–H аминогруппы, что оказывает влияние на протонодонорные свойства атомов водорода этих связей. Показано, что электронное возбуждение уменьшает протоноакцепторные свойства атомов азота аминогруппы и кислорода метоксигруппы.

Представляет интерес исследовать влияние положения метильной группы в фенильном кольце на спектрально-люминесцентные и физико-химические свойства толуидинов.

Методика исследования

Экспериментальные спектры поглощения толуидинов получены на спектрофотометре «Shimadzu UV-1601».

В качестве растворителя был выбран изооктан. Концентрация толуидинов в растворах составляла порядка $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Для интерпретации природы поглощения в области волновых чисел от 30 000 до 46 000 см^{-1} при-

влечены квантово-химические расчеты. Энергетические схемы электронно-возбужденных состояний исследуемых молекул рассчитывались с помощью метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) со спектроскопической параметризацией [2]. Константы скоростей внутримолекулярных фотофизических процессов (внутренней и синглет-триплетной конверсии) оценены согласно [3].

Для установления протоноакцепторных свойств функциональных групп толуидинов использован метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [3].

Геометрия толуидинов выбрана согласно [4, 5]. Плоскостью молекул была плоскость XY. Длинная ось молекул совпадала с направлением оси X декартовой системы координат.

Обсуждение результатов

Как видно из спектров поглощения молекул толуидинов в исследуемой области спектра (рис. 1), для данных молекул характерно наличие двух размытых полос поглощения с максимумами при 34 800 и 42 500 см^{-1} .

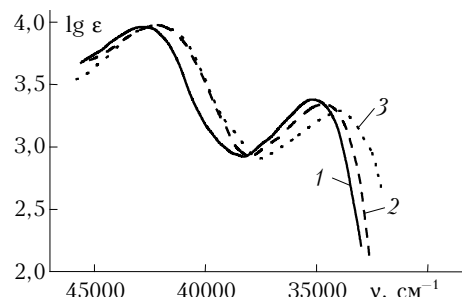


Рис. 1. Спектры поглощения толуидинов в изооктане: 1 – *o*-толуидин (0,37 ммоль/л); 2 – *m*-толуидин (0,41 ммоль/л); 3 – *p*-толуидин (0,36 ммоль/л)

Из квантово-химических расчетов следует, что контур полосы поглощения в длинноволновой области спектра сформирован переходом $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ (табл. 1). Результаты расчетов показывают, что полоса поглощения в средней области спектра ($42000\text{--}47000\text{ см}^{-1}$) для всех толуидинов образована двумя электронными переходами $\pi\pi^*$ - и $\pi\sigma^*$ -типа. Основной вклад в интенсивность данной полосы поглощения вносят переходы $S_0 \rightarrow S_3(\pi\pi^*)$ в *o*- и *n*-толуидине и $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ в *m*-толуидине (см. табл. 1). Отметим, что в анизидинах спектральные проявления на полосах поглощения в длинноволновой и средней частях спектра [1] аналогичны рассматриваемым в данной работе метиланилинам.

В табл. 1 представлены значения дипольных моментов молекул в различных электронно-возбужденных состояниях. Отметим, что для основного состояния получено удовлетворительное согласование рассчитанных дипольных моментов с экспери-

ментальными данными [6]. Расчетные значения дипольных моментов для толуидинов в основном состоянии составили 2,21; 1,97 и 1,82 Д при экспериментальных значениях 1,61; 1,49 и 1,36 Д соответственно. Из табл. 1 следует, что электронное возбуждение приводит к увеличению дипольного момента толуидинов.

На рис. 2 показаны схема энергетических состояний и константы скоростей внутримолекулярных фотофизических процессов в *o*-, *m*- и *n*-толуидине. Из рис. 2 следует, что изменение положения метильной группы в ряду рассматриваемых молекул приводит к изменению констант скоростей излучательных и безызлучательных процессов. Так, например, замещение водорода в *n*-положении фенильного кольца анилина метильной группой приводит к увеличению радиационной константы k_r , практически в два раза по сравнению с *o*- и *m*-замещением.

Таблица 1

Характеристики электронных переходов для свободных молекул толуидинов

Соединение	Состояние	Эксперимент		Расчет			
		$E_i, \text{ см}^{-1}$	f	$E_i, \text{ см}^{-1}$	f	P	$\mu, \text{ Д}$
<i>o</i> -Толуидин	$S_1(\pi\pi^*)$	35130	0,035	35870	0,031	Y, Z	3,29
	$S_2(\pi\sigma^*)$			40730	0,004	X, Z	3,01
	$S_3(\pi\pi^*)$	42860	0,148	42390	0,144	X	3,99
<i>m</i> -Толуидин	$S_1(\pi\pi^*)$	34790	0,032	35780	0,025	Y	2,66
	$S_2(\pi\pi^*)$	42300	0,161	42370	0,172	X	2,77
	$S_3(\pi\sigma^*)$			43190	0,003	X	5,04
<i>n</i> -Толуидин	$S_1(\pi\pi^*)$	34170	0,032	34930	0,065	Y	2,39
	$S_2(\pi\sigma^*)$			41050	0,026	X	5,47
	$S_3(\pi\pi^*)$	42190	0,172	41340	0,257	X	3,13

Примечание. E_i — энергия; f — сила осциллятора; P — поляризация электронного перехода; μ — дипольный момент молекулы в возбужденных состояниях.

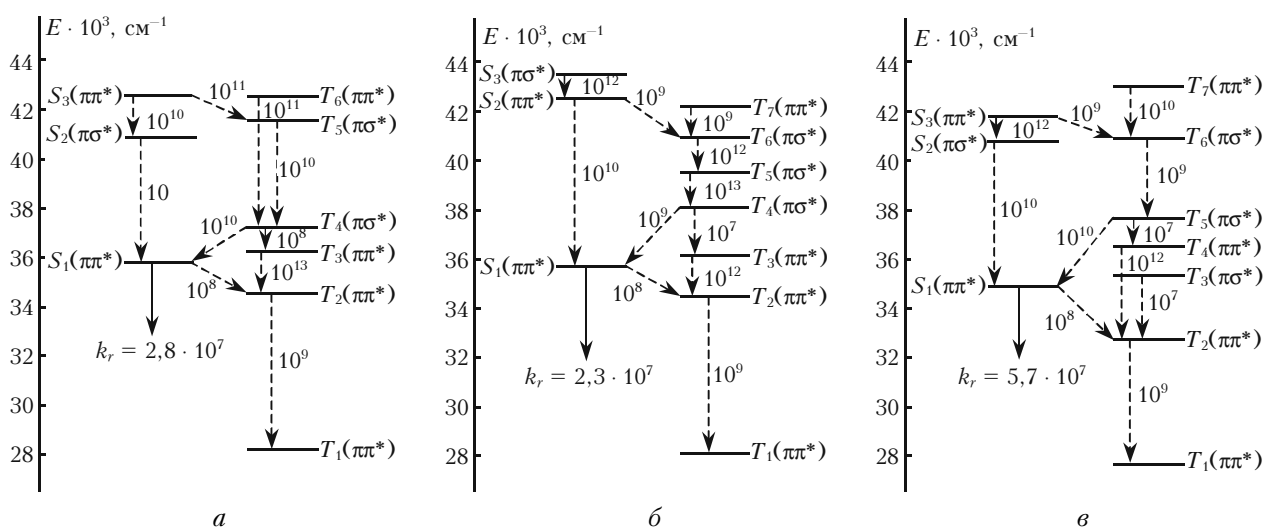


Рис. 2. Схема электронно-возбужденных состояний *o*-толуидина (а), *m*-толуидина (б) и *n*-толуидина (в). Пунктирные стрелки показывают пути наиболее эффективных фотофизических процессов, цифры около них — константы скоростей этих процессов, с^{-1}

Значения величин МЭСП (кДж/моль) для толуидинов в различных электронных состояниях

Молекула	Фрагмент молекулы	Состояние			
		S_0	$S_1(\pi\pi^*)$	$S_2(\pi\pi^*)$ или $S_3(\pi\pi^*)$	$T_1(\pi\pi^*)$
<i>o</i> -Толуидин	аминогруппа	-365	-196	-184	-232
	фенил	-50	-98	-102	-89
<i>m</i> -Толуидин	—	-359	-201	-207	-244
	—	-53	-97	-81	-85
<i>p</i> -Толуидин	—	-366	-189	-195	-248
	—	-44	-95	-84	-71

Примечание. Состояние $S_2(\pi\pi^*)$ относится к *m*-толуиду, состояние $S_3(\pi\pi^*)$ — к *o*- и *p*-толуидинам.

На основе анализа результатов проведенных квантово-химических расчетов метатолуидина (см. рис. 2) можно сделать предположение, что квантовый выход флуоресценции данной молекулы не должен зависеть от энергии кванта возбуждения вплоть до 42000 см^{-1} . Это связано с тем, что возбуждение $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ в *m*-толуидине по каналам синглет-триплетной конверсии приведет к заселению состояния $T_4(\pi\sigma^*)$. Состояние T_4 будет эффективнее распадаться по каналу триплет-синглетной конверсии $T_4(\pi\sigma^*) \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$, чем по каналу внутренней конверсии $T_4(\pi\sigma^*) \rightarrow T_3(\pi\pi^*)$.

Из рис. 2 следует, что основным безызлучательным каналом дезактивации флуоресцентного состояния является синглет-триплетная конверсия $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_2(\pi\pi^*)$.

В табл. 2 представлены результаты расчета МЭСП в различных электронно-возбужденных состояниях толуидинов. Из табл. 2 видно, что при электронном возбуждении протоноакцепторные свойства фенильного кольца возрастают, а атома азота аминогруппы уменьшаются.

Таким образом, электронное возбуждение приводит к существенному перераспределению протоноакцепторной способности фенила и атома азота аминогруппы. Этот факт необходимо учитывать

при рассмотрении процесса комплексообразования межмолекулярной водородной связи, где метиланилины выступают в качестве акцепторов протона.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант Е02-3.2-448).

1. Артюхов В.Я., Морев А.В. Квантово-химический расчет спектрально-люминесцентных и физико-химических свойств анилинов // Журн. прикл. спект. 2003. Т. 70. № 2. С. 214–218.
2. Артюхов В.Я., Галеева А.И. Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП // Изв. вузов. Физ. 1986. № 11. С. 96–100.
3. 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.
4. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органических веществ. М.: Наука, 1982. 511 с.
5. Borisenko V.E., Morev A.V. Dynamic and electro-optical non-equivalency of NH-bonds in aminogroups of aniline, aminotoluenes and monohalogen substituted anilines in their H-bonded 1:1 and 1:2 complexes // J. Mol. Struct. 1994. V. 322. P. 309–320.
6. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 416 с.

A.V. Morev, V.Ya. Artyukhov. Quantum chemical study of spectral luminescent and physico-chemical properties of toluidines.

The quantum-chemical study of spectral and photophysical properties of *o*-, *m*- and *p*-toluidines by the method INDO with spectroscopic parametrization is carried out. The rate constants of photophysical processes are calculated. The features of influence of the position of the methyl group in the phenyl radical and electronic excitation on the proton-donating and proton-accepting properties of substituted aniline are detected.