

Г.В. Майер, О.К. Базыль, В.Я. Артюхов

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПЕРВИЧНЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Изложены основные положения подхода к изучению механизма фоторазрыва химических связей в сложных молекулах линейной и циклической структуры методами квантовой химии. Предложенным методом исследован фотолиз дисульфидов, хлорнафталинов, дифенилоксазолов, тринитротолуола, кумарина. Выявлены механизмы первичных фотореакций. Установлены электронно-возбужденные состояния, в которых происходит разрушение химической связи, и возможность их заселения.

При экспериментальном изучении механизмов фотохимических реакций в сложных органических молекулах исследователь, за редким исключением, имеет дело с конечным продуктом фотолиза, который, как правило, является результатом многостадийных превращений молекулы не только под действием света, но и при участии молекул растворителя или твердой матрицы. Для надежной интерпретации конечных продуктов фотолиза важно знание механизма первичных превращений исследованной молекулы, что достаточно сложно установить, несмотря на использование техники высокого временного разрешения.

В такой ситуации важное значение приобретают методы квантовой химии, применение которых в сочетании с современной теорией безызлучательных переходов позволяет успешно изучать механизмы первичных фотопревращений, устанавливая природу фотоактивных состояний и зависимость эффективности фотопревращений различного типа от строения исходной молекулы, среды, в которой она находится, и энергии возбуждающего кванта. В работе [1] нами предложен подход к изучению фотореакции разрыва химической связи в молекулах органических соединений, в основе которого лежат результаты квантово-химических расчетов. Суть предложенного подхода состоит в следующем.

Из общих представлений ясно, что процесс разрыва химической связи должен происходить с участием σ -электронов, т.е. преимущественно в состояниях типа $\pi\sigma^*$, $\sigma\pi^*$, $\sigma\sigma^*$ и т.д. Вероятность разрыва конкретной связи должна быть во многом обусловлена степенью локализации энергии электронного возбуждения на этой связи, а также уменьшением прочности связи при возбуждении. Важным фактором является возможность заселения фотодиссоциативного состояния либо путем прямого возбуждения его, либо посредством внутримолекулярных процессов релаксации энергии электронного возбуждения. Этот фактор может быть проанализирован на основе квантово-химического подхода к оценке констант скоростей внутримолекулярных безызлучательных переходов, рассчитанных согласно [2–5].

На первом этапе проводится анализ природы электронно-возбужденных состояний и степени локализации энергии электронного возбуждения на отдельных связях молекулы в сочетании с расчетом заселенности отдельных связей в различных электронно-возбужденных состояниях. В качестве характеристики, отвечающей за прочность связи, нами использовались заселенности связи по Малликену [6]. На основе волновых функций электронно-возбужденных состояний молекулы оценивают константы скоростей фотофизических процессов и делают выводы о их протекании в молекуле, формировании ее спектрально-люминесцентных свойств и возможности заселения фотодиссоциативных состояний.

На следующем этапе на основе квантово-химических расчетов с варьированием длины разрываемой связи строятся потенциальные кривые электронно-возбужденных состояний с использованием для основного состояния потенциала Морзе [7], при расчете которого равновесные длины связей, частоты колебания и энергия разрыва связи взяты из экспериментальных данных [8–11]. 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 полуэмпирический квантово-химический метод ЧПДП с параметризацией [12].

Для обработки предложенного подхода мы воспользовались результатами экспериментальных исследований мономолекулярных фотореакций, в которых детально изучены и установлены первичные стадии фотохимической реакции. Такими объектами явились молекулы дисульфидов и хлорзамещенные нафталина [13–16]. В [13, 14] экспериментально установлено, что одноквантовое возбуждение молекул дисульфидов приводит к разрыву связи S–S в возбужденном состоянии и образованию фенилтильных радикалов (рис. 1, схема а).

Квантово-химическое изучение механизма фотораспада молекулы дифенилдисульфида позволяет сделать следующие выводы [1]. Фотораспад молекулы дифенилдисульфида происходит по преддиссоциативному механизму в триплетном состоянии $T(\pi\sigma_{SS}^*)$. Небольшое значение квантового выхода фотореакции ($\varphi = 0,18$) может быть объяснено конкуренцией собственно химической реакции разрыва связи S–S с безызлучательными процессами в каналах $T_3(\pi\sigma_{SS}^*) \sim > T_4(\pi\sigma_{CS}^*)$ и $T_3(\pi\sigma_{SS}^*) \sim > S_1(\pi\sigma_{CS}^*)$ ($H_{SO}^2 \approx 1300 \text{ см}^{-2}$), константы скорости которых $\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Согласно экспериментальным исследованиям константа скорости химической реакции оценивается величиной $\sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Объяснена также зависимость величины квантового выхода фотореакции от энергии возбуждения, существующая для молекулы бис(*n*-аминофенил)дисульфида. Результаты расчета показали, что введение аминогрупп приводит к снижению энергии состояния $T(\pi\sigma_{SS}^*)$, изменению его расположения относительно связанного с ним заметным спин-орбитальным взаимодействием состояния $S(\pi\pi^*)$ (рис. 2). Это означает, что в молекуле бис(*n*-аминофенил)дисульфида при возбуждении в разные полосы поглощения будет различным заселение состояния $T(\pi\sigma_{SS}^*)$ по каналу $S_6(\pi\pi^*) \sim > T(\pi\sigma_{SS}^*)$. Эти же результаты позволяют качественно понять причину различия в значениях квантового выхода фотораспада дифенилдисульфида ($\varphi = 0,18$) и его аминозамещенного ($\varphi = 0,57$) при возбуждении одной и той же энергией.

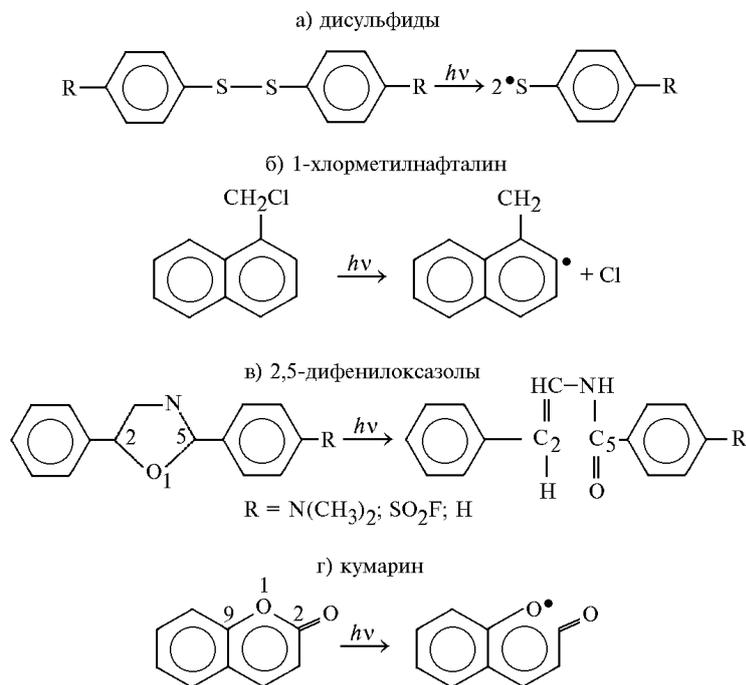


Рис. 1. Схема первичных стадий фотолиза

Фотодиссоциация замещенных молекул нафталина, содержащих атомы галогенов, экспериментально исследовалась с использованием техники высокого временного разрешения. Было установлено, что при возбуждении 1-хлорметилнафталина ($\lambda_b = 313; 299; 266 \text{ нм}$) происходят разрыв связи C–Cl и образование метилнафтильного радикала по схеме б, рис. 1. Реакция идет эффективно при возбуждении в двух областях спектра: квантовый выход фотораспада

стояний $\pi\pi^*$ -типа характерны потенциальные кривые с минимумом, соответствующие устойчивому состоянию молекул. Последнее подтверждает высказанное выше суждение о малой вероятности разрыва связи в состояниях $\pi\pi^*$ -типа. Вид потенциальных кривых возбужденных состояний I-хлорнафталина свидетельствует об устойчивости молекулы к отрыву хлора и в состояниях $\pi\sigma_{C-Cl}^*$ -типа, несмотря на некоторое снижение прочности связей в этих состояниях. В молекуле I-хлорметилнафталина потенциальные кривые состояний $\pi\sigma_{C-Cl}^*$ для координаты реакции длины связи C–Cl имеют вид кривых отталкивания (рис. 3).

Таким образом, три фактора: меньшая, чем в I-хлорнафтале, энергия диссоциации связи C–Cl, снижение прочности связи при возбуждении и отталкивательный характер потенциальных кривых молекулы – позволяют утверждать, что отрыв атома хлора в I-хлорметилнафтале может происходить как в синглетном, так и в триплетном состояниях $\pi\sigma_{C-Cl}^*$. Окончательный выбор фотодиссоциативного состояния может быть сделан после рассмотрения динамики фотофизических процессов в исследованных молекулах. При экспериментальном изучении фотоотрыва атома хлора в I-хлорметилнафтале возбуждение реакции осуществлялось квантами с энергией $\nu_b = 31950 \div 37950 \text{ см}^{-1}$.

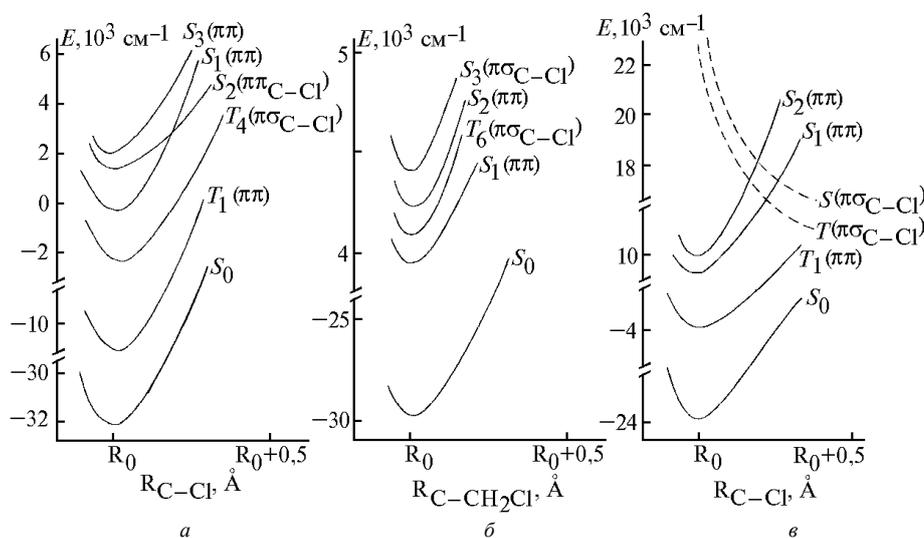
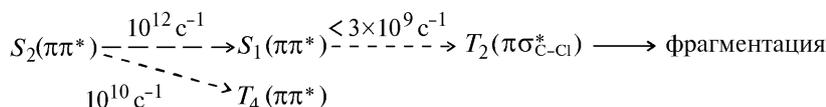


Рис. 3. Потенциальные кривые электронно-возбужденных состояний хлорзамещенных нафталина при различных координатах реакции: а – I-хлорнафталин; б, в – I-хлорметилнафталин

В рассчитанной схеме диссоциативное состояние $S(\pi\sigma_{C-Cl}^*)$ по энергии лежит выше 40000 см^{-1} и поэтому при использованных в эксперименте энергиях возбуждения оптически не заселяется. Заселение фотодиссоциативного триплетного состояния $T_2(\pi\sigma_{C-Cl}^*)$ осуществляется по схеме



Итак, разрыв связи C–Cl в I-хлорметилнафтале происходит по механизму преддиссоциации в триплетном состоянии $\pi\sigma_{C-Cl}^*$. При возбуждении состояния S_1 ($\lambda_b = 313 \text{ нм}$) заселение фотодиссоциативного состояния осуществляется посредством интеркомбинационной конверсии $S_1(\pi\pi^*) \sim T_4(\pi\sigma_{C-Cl}^*)$. Возбуждение в состоянии S_2 ($\lambda_b = 266 \text{ нм}$) не внесет заметного изменения, потому что преобладающим каналом дезактивации состояния S_2 является внутренняя конверсия $S_2 \rightarrow S_1$. В то же время такое возбуждение будет сопровождаться частичным уходом возбужденных молекул по каналу $S_2(\pi\pi^*) \sim T_4(\pi\pi^*)$, что подтверждается экспериментально установленным падением квантового выхода флуоресценции с 0,013 до 0,001. Отметим, что предложенный подход позволил не только установить механизм фотораспада и мультиплетность фотодиссоциативного состояния, но и понять причины отсутствия аналогичной фотореакции в I-хлорнафтале.

ванием оксазольного цикла молекулы по атому азота. Место и вероятность протонирования были определены по методу МЭСП [20].

Результаты квантово-химических расчетов и основанный на них подход к рассмотрению реакции фоторазрыва химической связи показали, что раскрытие оксазольного цикла путем разрыва связи O₁-C₂ может происходить только в присутствии протонсодержащей среды как в синглетном, так и в триплетном состояниях πσ_{CO}*-типа, молекулярная орбиталь которого σ* локализована преимущественно на этой связи; при возбуждении в эти состояния наблюдается наиболее заметное снижение прочности связи O₁-C₂ и характерны потенциальные кривые отталкивания. Фотолит с раскрытием оксазольного цикла по связи O₁-C₂ происходит по механизму преддиссоциации в состоянии T(πσ_{CO}*), поскольку в процессе фотореакции значительно увеличивается заселенность фотодиссоциативного триплетта (k_{ST} возрастает с ~ 10⁸ с⁻¹ в равновесной конформации до ~ 10¹⁰ с⁻¹ в «растянутой» конформации). Эффективность реакции раскрытия оксазольного цикла зависит от степени межмолекулярного взаимодействия со средой: протондонорная среда (протонирование по атому N оксазольного цикла) существенно увеличивает вероятность фотореакции разрыва связи O₁-C₂. Заместитель, вводимый в 5-фенильный фрагмент, может либо усилить это взаимодействие (донорный заместитель), т.е. увеличить эффективность фотопревращений, либо ослабить (акцепторный заместитель), приводя к снижению эффективности фотореакции (табл. 2).

Таблица 2

Заселенности связей C-O (P_{AB}) и величины минимумов МЭСП (U) на атоме азота оксазольного цикла в различных электронных состояниях молекулы PPO, ее замещенных и их протонированных форм

Молекула	Состояние	P _{AB} , e		U(N _{окс}), кДж/моль
		O ₁ -C ₂	C ₅ -O ₁	
I	S ₀	0,707	0,704	-187
	S ₁ (ππ)	0,685	0,660	-160
	S(πσ _{CO})	0,296	0,200	-325
II	S ₀	0,709	0,703	-122
	S ₁ (ππ)	0,697	0,679	-92
	S(πσ _{CO})	0,441	0,367	-338
III	S ₀	0,704	0,702	-216
	S ₁ (ππ)	0,683	0,663	-229
	S(πσ _{CO})	0,371	0,190	-454
IV	S ₀	0,703	0,731	-
	S ₁ (ππ)	0,670	0,659	-
	S(πσ _{CO})	-0,033	0,471	-
V	S ₀	0,707	0,732	-
	S ₁ (ππ)	0,678	0,677	-
	S(πσ _{CO})	0,395	0,626	-
VI	S ₀	0,700	0,797	-
	S ₁ (ππ)	0,698	0,720	-
	S(πσ _{CO})	0,292	0,435	-

Примечание. I – PPO; II – R = SO₂F; III – R = N(CH₃)₂; протонированные формы: IV – PPO; V – R = SO₂F; VI – R = N(CH₃)₂.

Исследование механизма первичной фотореакции молекулы кумарина, являющейся базовой молекулой для получения молекул, входящих в состав активных сред лазеров, излучающих в синне-зеленой области спектра, важно при создании фотостабильных активных сред. Экспериментальные исследования фотолитза молекулы незамещенного кумарина [21] обнаружили продукты, полученные путем α- и β-разрыва связи C-O хинолонового цикла (рис. 1, схема з). Однако выводы авторов [21] о природе и мультиплетности фотоактивного состояния вызывают сомнения в их правильности.

Расчет заселенностей связей молекулы кумарина дает наиболее заметное снижение прочности связи O₁-C₂ (α-связь) при электронном возбуждении в синглетное и триплетное состояния πσ₁₋₂* локализованные на этой связи. Связь O₁-C₉ (β-связь) также ослабляется при возбуждении, однако остается прочнее связи O₁-C₂ (табл. 3).

Заселенности связей С–О в молекуле кумарина
в различных электронно-возбужденных состояниях

Состояние	1–2(α)	1–9(β)
S_0	0,663	0,637
$S(\pi\pi^*)$	0,635	0,634
$S(n\pi^*)$	0,637	0,631
$S(\pi\sigma^*)$	0,221	0,385
$T_1(\pi\pi^*)$	0,645	0,632
$T(\pi\sigma^*)$	0,207	0,386

Исследование потенциальных кривых при вариации длин наименее прочных в молекуле связей С–О дает кривые отталкивания для состояний $\pi\sigma_{CO}^*$ -типа. Из расчета следует, что состояниям $S_1(n\pi^*)$ и $S_2(\pi\pi^*)$ соответствуют потенциальные кривые с минимумом, т.е. в этих возбужденных состояниях молекула остается устойчивой. Таким образом, вывод, сделанный в [21] о фоторазрыве связи O_1-C_2 в состоянии S_1 кумарина, является ошибочным, поскольку, как это следует из сказанного выше, состояние S_1 кумарина – состояние $n\pi^*$ -типа, для которого характерна связывающая кривая. Рассмотрим возможность заселения фотодиссоциативных состояний при используемой в [20] энергии возбуждения. Поскольку синглетное и триплетное фотодиссоциативные $\pi\sigma_{CO}^*$ -состояния в равновесной конформации молекулы по энергии лежат значительно выше энергии возбуждающего кванта, приходим к заключению, что прямая фотодиссоциация в такой ситуации невозможна. Вероятнее всего, в этом случае реализуется механизм преддиссоциации.

Учитывая величину энергии диссоциации связи С–О ($D_{CO} \cong 30000 \text{ см}^{-1}$) и энергию возбуждения ($\nu_b \cong 31950 \text{ см}^{-1}$), примем во внимание только те электронно-возбужденные состояния, энергия которых не меньше энергии диссоциации и равна или ниже энергии возбуждения. Применительно к рассчитанной схеме этими состояниями будут состояния S_1 и S_2 . Согласно расчету основным каналом дезактивации состояния $S_2(\pi\pi^*)$ являются синглет-триплетная конверсия и фоторазрыв β -связи в состоянии $S(\pi\sigma_{1-9})$ (рис. 5).

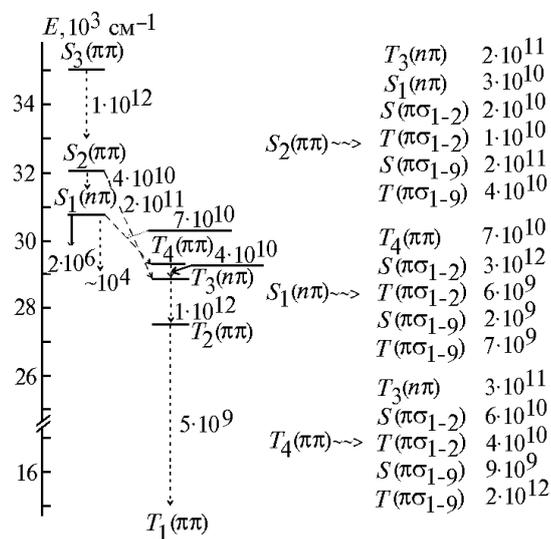


Рис. 5. Электронно-возбужденные состояния и схема дезактивации энергии при α - и β -разрывах лактонного цикла молекулы кумарина

Поскольку энергия состояния T_3 ниже энергии диссоциации связи С–О, возбужденные молекулы, дезактивирующие по этому каналу, не подвергнутся фотолизу. Часть молекул, возбужденных в состояние S_2 , по каналу внутренней конверсии $S_2 \sim > S_1$ окажется в состоянии S_1 , а из него практически полностью перейдет на фотодиссоциативную кривую состояния $S(\pi\sigma_{1-2}^*)$ (см. рис. 5). Таким образом, при используемой в эксперименте [21] энергии возбуждения в молекуле кумарина возможны оба типа фотореакции (α - и β -разрыв). Какой из них реализу-

ется с большей вероятностью – однозначно сказать трудно, однако, учитывая, что α -связь при возбуждении ослабляется значительно, чем β -связь (см. табл. 3), можно предположить, что α -разрыв имеет некоторое преимущество. Из полученных результатов очевидно, что в случае незамещенного кумарина фотопревращения происходят в синглетных фотодиссоциативных состояниях и что в заселении их главную роль играют синглетные, а не триплетные электронно-возбужденные состояния.

1. Майер Г.В., Базыль О.К., Артюхов В.Я. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. Вып. 6. С. 1371.
2. Плотников В.Г., Долгих Б.А. // Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 43. Вып. 4. С. 882.
3. Майер Г.В., Базыль О.К., Артюхов В.Я. // Оптика и атмосферы и океана. 1993. Т. 6. № 3. С. 308.
4. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Карыпов А.В. // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. Вып. 4. С. 823.
5. Майер Г.В., Артюхов В.Я. Спин-орбитальное взаимодействие и спектрально-люминесцентные свойства многоатомных молекул. I. Теория спин-орбитального взаимодействия в одноэлектронном приближении. Деп. ВИНТИ. Томск, 1989. № 5830–В86.
6. Malliken R. S. // J. Chem. Physic. 1995. V. 23. N 3. P. 1833.
7. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Т. 1. М.: Мир, 1974. 347 с.
8. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. / Под ред. Е.Е. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
9. Справочник химика. Т. 1. / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1971. 1071 с.
10. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества. М.: Наука, 1982. 648 с.
11. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во ИЛ, 1957.
12. Артюхов В.Я., Галеева А.И. // Изв. вузов. Физика. 1986. № 11. С. 96.
13. Борисевич Н.А., Малкин Я.Н., Мельничук С.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1990. № 3. С. 540.
14. Мельничук С.В. Фотодиссоциация сложных молекул и быстропротекающих процессов в свободных радикалах: Автореф. канд. дис. Минск, 1990.
15. Nuppert D. et al. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. N 3. P. 1214.
16. Van Naelst L. // Chimia. 1988. V. 42. N 6. P. 231.
17. Майер Г.В., Базыль О.К., Артюхов В.Я. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 4. С. 280.
18. Базыль О.К., Зверева Н.А., Ипполитов И.И. и др. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 1. С. 19.
19. Кривошеев Я.В., Синицкая И.П., Файзи Н.Х. и др. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 5. С. 714.
20. Scrocco E., Tomasi J. // Advan. Quat. Chem. 1978. V. 11. P. 115.
21. Пономарев О.А., Бондаренко О.Е., Митина В.Г. и др. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 4. С. 477.

Сибирский физико-технический институт
им. В.Д. Кузнецова

Поступила в редакцию
10 июня 1997 г.

G.V. Mayer, O.K. Bazyl', V.Ya. Artyukhov. Research of the Mechanism of Primary Photochemical Reactions in Organic Molecules by Methods of Quantum Chemistry.

The mechanism of photobreak of chemical bonds in complex molecules of linear and cyclic structure is studied by methods of quantum chemistry. Photolysis of disulfides, chlornaphthalenes, diphenyloxazoles, thrinitrotoluene, coumarine is investigated by the offered method. Mechanisms of primary photoreactions are revealed. Electronic excited states are established, in which there is the break of chemical bond, and the opportunity of their populating is shown.