

Н.Ю. Васильева<sup>1</sup>, О.В. Вусович<sup>2,3</sup>, Н.М. Кожевникова<sup>2</sup>, Л.М. Кондратьева<sup>4</sup>,  
С.В. Носкова<sup>2</sup>, И.В. Соколова<sup>1</sup>, О.Г. Шадринцева<sup>2</sup>

## Экспериментальное и квантово-химическое изучение электронно-возбужденных состояний протолитических форм ванилина

<sup>1</sup> Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при ТГУ, г. Томск

<sup>2</sup> Томский государственный университет

<sup>3</sup> Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

<sup>4</sup> Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск

Поступила в редакцию 4.02.2002 г.

Изучены спектрально-люминесцентные свойства протолитических форм ванилина и влияния внутри- и межмолекулярных процессов переноса протона (ПП) на спектральные характеристики исследованных молекул в основном  $S_0$ - и возбужденном  $S_1$ -электронных состояниях.

Множество реакций фотохимии может быть рассмотрено с позиции кислотно-основных взаимодействий. Владеть оценкой кислотно-основных взаимодействий – это значит понять сущность химической реакции и иметь возможность управлять ею [1]. Ферстер обнаружил и доказал, что для некоторых флуоресцирующих систем кислотно-основное равновесие в возбужденном состоянии не успевает установиться полностью [2]. Для доказательства своей теории он использовал метод электронной флуоресцентной спектроскопии.

Наряду с экспериментальными методами широкое распространение получили прикладные методы квантовой химии. Квантово-химические расчеты помогают объяснить некоторые фотохимические процессы с точки зрения теории молекулярных орбиталей и тем самым помочь установить связь спектрально-люминесцентных свойств со строением молекул [3].

В данной статье рассмотрено влияние внутри- и межмолекулярных процессов переноса протона (ПП) на спектральные свойства исследованных молекул в основном  $S_0$  и возбужденном электронных состояниях и спектрально-люминесцентные свойства протолитических форм ванилина. Ванилин относится к широко распространенным природным фенолам [4]. Фотохимические реакции ванилина протекают через кислотно-основное равновесие [5]. Изучение протолитических форм интересно с точки зрения ПП, так как в своей структуре содержат одновременно фенольную группу, увеличивающую кислотность в возбужденном состоянии ( $pK_a > pK_a^*$ ), и карбонильную группу, которая в возбужденном состоянии становится более основной ( $pK_a < pK_a^*$ ).

### Экспериментальные и квантово-химические методы исследования

Электронные спектры поглощения измерялись с помощью двухлучевого спектрофотометра «Specord M-40». Спектры флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре «Hitachi-850». Для исследования использовались водные растворы 3-метокси-4-гидроксибензальдегида (ванилина) концентрации  $10^{-4}$  моль/л с различными добавками  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  и  $NaOH$ . Значения pH измерялись с помощью pH-метра 673. В основном состоянии по данным спектров поглощения были построены кривые титрования и рассчитаны значения  $pK_a$  кислотности и основности. В возбужденном франк-кондоновском состоянии  $pK_a^{*Ф-K}$  вычислялось по формуле  $pK_a^{*Ф-K} = pK_a - 0,625\Delta\nu/T$ , где  $\Delta\nu$  – это разность максимумов двух протолитических форм [2].

Для квантово-химических расчетов спектральных характеристик многоатомных органических молекул был выбран полуэмпирический метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) [6–10]. Метод ЧПДП позволяет правильно построить энергетическую схему электронных состояний различной природы и мультиплетности в сложных ароматических и гетероциклических соединениях, оценить распределение электронной плотности в молекулах, проанализировать изменение зарядов при возбуждении. Эффективность процессов интеркомбинационной конверсии определялась на основе матричных элементов спин-орбитального взаимодействия

в одноцентровом приближении [8]. Программа расчета развита В.Я. Артюховым и Г.В. Майером для вычисления матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия, которая позволяет оценить скорость синглет-триплетной конверсии  $K_{ST}$  [8–10].

## Результаты и обсуждение

В основном состоянии нами выделены три протолитические формы (анион, катион, нейтральная форма, рис. 1, 2). Нейтральная форма ванилина существует при малых добавках серной кислоты при  $pH = 3\div 4$ .

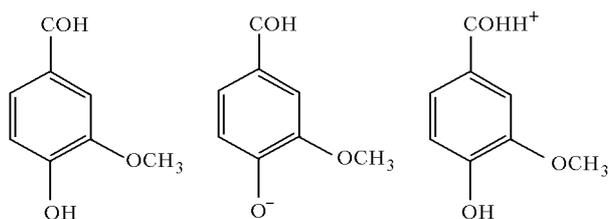


Рис. 1. Протолитические формы ванилина

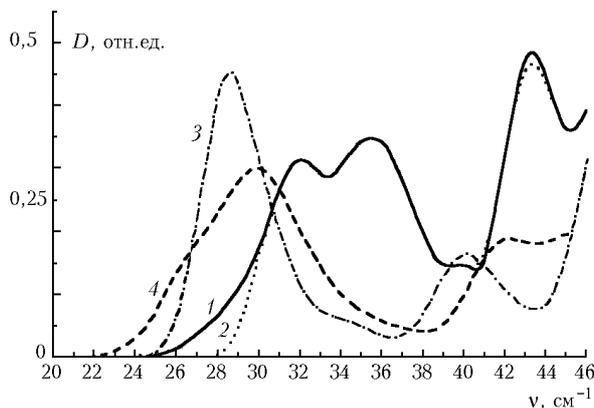


Рис. 2. Спектры поглощения ванилина: 1 – водный раствор; 2 – нейтральная форма; 3 – анион; 4 – катион

Значения  $pK_a$  кислотности равны 7,2 для основного и  $-0,5$  для возбужденного  $S_1^* \Phi\text{-K}$ -состояний. По значе-

ниям  $pK_a$  и  $pK_a^* \Phi\text{-K}$  можно сделать вывод, что протолитическое равновесие в возбужденном состоянии смещается в сторону меньших  $pH$ , т.е. в  $S_1^*$ -состоянии кислотность ванилина увеличивается. В водном растворе наряду с нейтральной формой существует анион, спектрально это проявляется в виде перегиба на длинноволновом краю поглощения. При добавлении щелочи этот перегиб превращается в полосу поглощения аниона с исчезновением поглощения нейтральной формы. Флуоресценция аниона наблюдается в области 405 нм, нейтральной формы – на длине волны 330 нм. Анион образуется при отрыве протона от гидроксильной группы.

Также были рассчитаны  $pK_a$  основности ванилина с добавками минеральных кислот. В основном состоянии катион был получен при очень больших добавках серной кислоты ( $pK_a < -1,0$ ), в возбужденном состоянии образование катиона происходит намного проще (при добавках кислоты  $\sim 10^{-3}\text{--}10^{-2}$  М). Образуется катион с присоединением протона к карбонильному кислороду. Это говорит о том, что в возбужденном состоянии основность ванилина возрастает. Действительно, в возбужденном состоянии  $pK_a^* \Phi\text{-K} = 5,4$ .

Присутствие гидроксильной и карбонильной групп в структуре изученной молекулы приводит к тому, что в основном состоянии ванилин обладает кислотными свойствами (в основном видно поглощение нейтральной формы и аниона), а в возбужденном – основными. Катионная форма флуоресцирует при небольших добавках серной кислоты в области 425 нм.

Квантово-химический расчет спектров поглощения показывает, что длинноволновый  $\pi\pi^*$ -переход НФ формируется переносом заряда с фенольной части и метоксигруппы на карбонильную группу молекулы (табл. 1, 2). Из табл. 1 видно, что в возбужденном  $S_1(\pi\pi^*)$ -состоянии, с длиной волны 318,3 нм, происходит уменьшение заряда на фенольном кольце и метоксигруппе с увеличением заряда на карбонильной группе. В  $S_2(n\pi^*)$ -состоянии при возбуждении происходит значительное изменение в распределении зарядов

Таблица 1

Значения зарядов по фрагментам протолитических форм ванилина, e

Фрагмент	Нейтральная форма			Анион			Катион		
	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_0$	$S_1$	$S_2$
Фенольное кольцо	0,152	0,328	-0,072	-0,669	-0,224	-0,618	0,512	0,999	1,072
Карбонильная группа	-0,093	-0,428	-0,001	-0,228	-0,775	-0,377	0,621	-0,026	-0,002
Метоксигруппа	-0,059	0,100	0,073	-0,104	0,019	-0,005	-0,132	0,027	-0,070

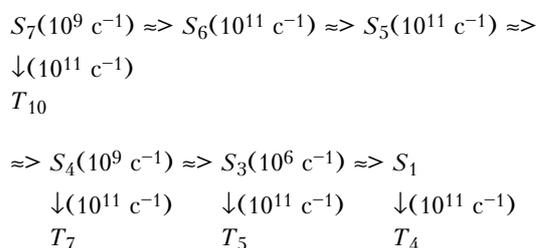
Таблица 2

Спектрально-люминесцентные свойства протолитических форм ванилина, рассчитанные методом ЧПДП/С

Нейтральная форма				Анион				Катион			
$\lambda$ , нм	$f$	$\mu$ , Д	Природа	$\lambda$ , нм	$f$	$\mu$ , Д	Природа	$\lambda$ , нм	$f$	$\mu$ , Д	Природа
318	0,19	7,9	$S_1, \pi\pi^*$	366	0,49	18,7	$S_1, \pi\pi^*$	377	0,11	16,2	$S_1, \pi\pi^*$
306	0,00	2,9	$S_2, n\pi^*$	317	0,00	16,3	$S_2, \pi\sigma^*$	320	0,43	17,7	$S_2, \pi\pi^*$
289	0,23	9,1	$S_3, \pi\pi^*$	314	0,14	11,3	$S_3, \pi\pi^*$	262	0,00	18,2	$S_3, \pi\sigma^*$
285	0,00	4,9	$S_4, \pi\sigma^*$	288	0,00	8,3	$S_4, n\pi^*$	247	0,08	22,9	$S_4, \pi\pi^*$
323	0,00	2,9	$T_4, n\pi^*$	303	0,00	8,3	$T_8, n\pi^*$	239	0,00	21,3	$T_9, n\pi^*$
–	–	5,4	$S_0$	–	–	10,5	$S_0$	–	–	25,8	$S_0$

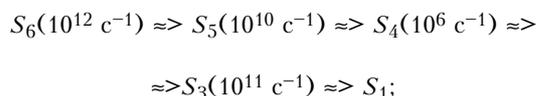
по фрагментам, электронная плотность перетекает на фенольную часть ( $\Delta q = 0,224$ ). Но что касается  $S_4(\pi\sigma^*)$ -состояния, то электронная плотность распределяется переносом заряда с метоксигруппы на фенольное кольцо ( $\Delta q = -0,140$  и  $\Delta q = 0,115$ ). Проанализировав значение дипольных моментов в основном и возбужденных состояниях молекулы ванилина, можно сделать вывод, что они уменьшаются при возбуждении в  $n\pi^*$ -состоянии и возрастают в  $\pi\pi^*$ ,  $\pi\sigma^*$ -состояниях.

Также из полученной схемы уровней электронно-возбужденных состояний видно, что при переходе нейтральной формы в возбужденные состояния молекула может дезактивировать по каналам как внутренней, так и интеркомбинационной конверсии. Наиболее вероятная дезактивация энергии протекает следующим образом:

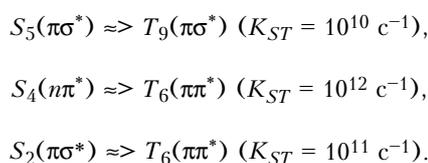


Распределение электронной плотности в анионной форме, полученное в расчетах, свидетельствует о том, что  $S_0 \rightarrow S_1$ -переход, так же как и в нейтральной форме, связан с переносом заряда с фенольного кольца и метоксигруппы на карбонильную группу молекулы. Для  $S_2$ -,  $S_4$ -состояний ситуация аналогична. Происходит уменьшение заряда на фенольном кольце как в  $S_1$ -, так и  $S_2$ -состоянии. На карбонильной группе заряд увеличивается (от  $-0,228$  до  $-0,775$  и от  $-0,228$  до  $-0,337$  e). А на метоксигруппе происходит уменьшение электронной плотности на  $0,1$  e в обоих состояниях. Полученные значения дипольных моментов позволяют сделать вывод, что в возбужденных состояниях наблюдается тенденция к уменьшению в  $n\pi^*$ -состояниях. Дезактивация энергии может протекать:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями:

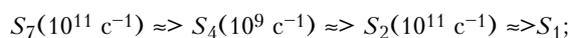


б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями:

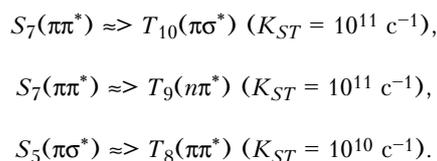


В катионной форме происходит перенос электронной плотности в  $S_1(\pi\pi^*)$  с фенольного кольца и метоксигруппы на карбонильную группу. В  $S_2(\pi\pi^*)$  происходит перенос заряда только с фенольного кольца и карбонильной группы на метоксигруппу. Проанализировав значения зарядов катиона по фрагментам, можно сказать, что на фенольном кольце наблюдается увеличение заряда, в то время как на карбонильной и метоксигруппах – уменьшение. По сравнению с другими формами в катионе дипольный момент уменьшается во всех состояниях ( $\pi\pi^*$ ,  $\pi\sigma^*$ ,  $n\pi^*$ ). Аналогично нейтральной и анионной формам мы можем построить схему дезактивации энергии возбужденных состояний, которая выглядит следующим образом:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями:



б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями:



Итак, расчет, проведенный методом ЧПДП/С, показывает, что во всех протолитических формах дипольный момент направлен вдоль длинной оси молекулы. Заряженные формы (анион и катион) имеют более значительные дипольные моменты как в основном, так и возбужденных состояниях. Направление переноса заряда в первом  $n\pi^*$ -переходе во всех формах сохраняется. Экспериментальные данные указывают, что для всех протолитических форм существует зависимость интенсивности флуоресценции от длины возбуждения. При возбуждении флуоресценции в коротковолновую часть спектра ( $\sim 250$  нм) наблюдается резкое уменьшение интенсивности флуоресценции. Расположение в данной области состояний  $\pi\sigma^*$ -типа приводит к интенсивной интерконверсии с триплетными  $\pi\pi^*$ -состояниями, что может быть причиной такой зависимости.

Работа поддержана грантом Министерства образования Е 00-12.0-235.

1. Москва В.В. Понятие кислоты и основания // Сорос. образ. ж. 1996. № 12. С. 33–40.
2. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 256.
3. Буриштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М.: Наука, 1989. 104 с.
4. Чайковская О.Н., Соколова И.В., Кондратьева Л.М., Каретникова Е.А. Фотохимическая и биологическая конструкция фенолов в воде // Труды II Совещания

- «Экология пойм сибирских рек и Арктики». Томск: STT, 2000. С. 181–187.
5. *Vasilyeva N.Yu., Vusovich O.V., Noskova S.V., Shadrintseva O.G.* Spectral and luminescence properties of vanillin and its protolytic species // V International Conference «Atom and Molecular Pulsed Lasers»: Abstracts. Tomsk (Russia). 2001. P. 46.
  6. *Артюхов В.Я., Галеева А.И.* Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП // Изв. вузов. Физ. 1986. N 11. С. 96–101.
  7. *Майер Г.В.* Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул. Томск: Изд-во ТГУ, 1992. С. 20–60.
  8. *Артюхов В.Я., Майер Г.В., Руб Н.Р.* Квантово-химическое исследование синглет-синглетного переноса энергии электронного возбуждения в бифлуорофорных молекулярных системах // Опт. и спектроскопия. 1996. Т. 81. N 4. С. 607–613.
  9. *Артюхов В.Я., Галеева А.И., Майер Г.В., Пономарев В.А.* Процессы внутренней конверсии в полиаценах // Опт. и спектроскопия. 1997. Т. 83. N 5. С. 743–747.
  10. *Артюхов В.Я.* Программа расчета молекулярного электростатического потенциала // Ж. структур. химии. 1978. Т. 19. N 3. С. 418–423.

*N.Yu. Vasilyeva, O.V. Vusovich, N.M. Kozhevnikova, L.M. Kondrat'eva, S.V. Noskova, I.V. Sokolova, O.G. Shadrintseva.* **Experimental and quantum-chemical study of electronically excited states of protolytic species of vanillin.**

Spectra and luminescence of protolytic species of vanillin and influence of the intermolecular processes of proton transfer (PT) on spectral properties of investigated molecules in the ground and excited electronic states were studied.