Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

marther 12-

На правах рукописи

Вусович Ольга Владимировна

СПЕКТРАЛЬНО–ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛОВ И ХИНОЛОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель доктор физико-математических наук, доцент Чайковская Ольга Николаевна

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 12
1.1 Анализ химических реакций исследуемых молекул 13
1.1.1 Анализ химических реакций ванилина13
1.1.2 Анализ химических реакций изованилина 19
1.1.3 Анализ химических реакций ванилиновой кислоты
1.1.4 Анализ химических реакций карбостирилов 23
1.2 Роль водородной связи и процессов переноса протона в реакционной
способности молекул
1.2.1 Процессы переноса протона
1.3 Спектральное проявление межмолекулярных взаимодействий 29
1.4 Спектры поглощения и люминесценции органических молекул
1.5 Обзор квантово-химических методов расчета органических молекул 32
Выводы по главе
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
2.1 Объекты исследования, методики и реактивы 41
2.2 Экспериментальные методы исследования и методика эксперимента 42
2.3 Теоретические методы исследования45
2.3.1 Метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием
2.3.2 Метод молекулярного электростатического потенциала 46
З ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛОВ
3.1 Спектрально-люминесцентные свойства ванилина
3.1.1 Влияние растворителя на излучательные свойства ванилина 51
3.2 Спектрально-люминесцентные свойства изованилина 53
3.3 Спектрально-люминесцентные свойства ванилиновой кислоты 57
3.4 Сравнительный анализ спектрально-люминесцентных свойств
протолитических форм исследуемых молекул60
3.5 Результаты квантово-химических расчетов 63
3.5.1 Результаты квантово-химического расчета молекулы ванилина 63

3	
3.5.2 Результаты квантово-химического расчета молекулы изованилина.	. 70
3.5.3 Результаты квантово-химического расчета молекулы ванилиновой	
кислоты	. 75
3.6 Фотохимические свойства ванилина	. 82
Выводы по главе	. 86
4 ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙС	ΓВ
ХИНОЛОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ	. 88
4.1 Спектрально-люминесцентные свойства 7-OH-4CH ₃ -хинолоне-2	. 88
4.2 Результаты квантово-химических расчетов карбостирила	. 90
4.2.1 Оптимизация геометрии молекулы карбостирил	. 90
4.2.2 Схемы энергетических уровней ионных форм карбостирила	. 92
4.2.2.1 Нейтральная форма молекулы карбостирила	. 95
4.2.2.2 Анионная форма молекулы карбостирила	. 97
4.2.2.3 Цвиттерион молекулы карбостирила	. 98
4.2.2.4 Катионная форма карбостирила в основном состоянии	100
4.2.2.5 Катионная форма карбостирила в возбужденном состоянии	101
4.2.3 Влияние электронного строения карбостирила на способность к	
межмолекулярным взаимодействиям	102
4.3 Спектрально-люминесцентные свойства карбостирила 151	104
4.4 Результаты квантово-химического расчета карбостирила 151	108
4.4.1 Оптимизация геометрии молекулы карбостирил 151	108
4.4.2 Схемы энергетических уровней	108
4.4.3 Специфические взаимодействия в карбостириле 151	112
4.5 Влияние электронного строения карбостирила и карбостирила 151 на	
способность к межмолекулярным взаимодействиям	115
Выводы по главе	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	120
ПРИЛОЖЕНИЕ А СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАНТОВО-	
ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ	134
ПРИЛОЖЕНИЕ Б ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ	135

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Одной из фундаментальных проблем современной фотохимии и химической кинетики многоатомных молекул является установление связи их электронного строения со способностью к внутри- и межмолекулярным взаимодействиям.

Важность исследования фотоники карбостирилов (хинолоновых производных) и ванилинов связана с использованием их в качестве компонент активных сред для лазеров на растворах органических соединений, люминофоров, флуоресцентных меток, а также в качестве предшественников для синтеза различных соединений обладающих биологической (фармакологической) активностью, поэтому они вызывают широкий интерес для исследования и являются объектом изучения групп ученых в мировом сообществе [1].

Работы, посвященные производным ванилинов и хинолонов, можно разделить на следующие основные группы. В первую группу можно отнести публикации по аналитическому определению и биологической активности ванилинов [2–5] и хинолонов [6–8] в различных средах, включая лекарственные препараты. Во вторую группу относятся работы, направленные на исследование увеличения выхода и чистоты ванилиновых и хинолоновых продуктов, а также на уменьшение токсичности при получении продуктов химической переработки древесины в соответствии с основными принципами «зеленой химии». Патентная литература описывает, главным образом, различные способы синтеза и очистки ванилинов [10], а также синтеза на основе хинолонов лекарственных препаратов [9]. Наблюдается дисбаланс между прикладными работами по ванилинам и работами по исследованию их фотофизических и фотохимических свойств. Поэтому очевидна важность знания механизмов этих процессов в исследуемых соединениях.

Особенностью строения этих соединений является наличие в их структурах приводящее К большому многообразию фотофизических атомов *O*. И фотохимических процессов, протекающих В них при возбуждении

электромагнитным полем. Использование квантово-химических методов делает возможным расчет свойств, трудно измеряемых в лабораторных условиях: короткоживущих радикалов, триплетных состояний, уровней, запрещенных в оптических переходах. Построение энергетической схемы уровней позволяет определить каналы дезактивации электронно-возбужденных состояний, дать интерпретацию спектрально-люминесцентных свойств сложных молекул, объяснить многие экспериментальные эффекты.

Среди различных процессов большой интерес представляют внутримолекулярные процессы переноса протона [9], часто приводящие, с одной стороны, к созданию новых эффективных люминофоров, а с другой стороны, наоборот, нередко сопровождающиеся усилением процессов безызлучательной дезактивации энергии, которые приводят к падению квантовых выходов флуоресценции. Изучение переноса протона в изолированных молекулах методами квантовой химии проведено для лучшего понимания этого явления.

Исследование фотохимических процессов, происходящих с участием производных хинолонов и ванилинов, и влияния на них среды является весьма актуальным с точки зрения фундаментальных фотохимических исследований.

Объекты исследования. Карбостирил, карбостирил 151, ванилин, изованилин, ванилиновая кислота.

Предмет исследования

Физико-химические свойства природных фенолов и карбостирилов в основном и возбужденных электронных состояниях.

Цель работы. Установить связь спектрально-люминесцентных, фотохимических свойств ванилина, изованилина, ванилиновой кислоты, карбостирила и карбостирила 151 с особенностями внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1) получить экспериментальные данные о внутри- и межмолекулярных взаимодействиях и установить закономерности протолитического равновесия

ванилина, изованилина, ванилиновой кислоты, карбостирила и карбостирила 151 в водных растворах;

построить схемы фотофизических процессов, протекающих в исследуемых молекулах;

 построить схемы возможных фотохимических реакций исследуемых молекул.

Научная новизна. В работе впервые установлены механизмы первичных фотофизических процессов, протекающих в молекулах ароматических соединений: карбостирил, карбостирил 151, ванилин, изованилин, ванилиновая кислота и определены константы скоростей этих процессов. Выявлены причины экспериментально наблюдаемых изменений в каналах интеркомбинационной конверсии для различных ионных форм этих соединений. Показано, что возбуждение в коротковолновую часть спектра поглощения ванилина в водном растворе приводит к активации интеркомбинационной конверсии и исчезновению флуоресценции. Проведен сравнительный анализ распределения электронной плотности в протолитических формах изученных соединений.

Описаны процессы переноса и фотопереноса протона в хинолоновых производных (карбостирил и карбостирил 151). Выявлены закономерности влияния CF₃ группы на излучательную активность хинолонов.

Теоретическая значимость работы. Расширены представления о механизмах формирования флуоресценции природных фенолов и карбостирилов и их ионных форм. Обобщены знания о реакционной способности исследуемых молекул с их строением и условиями осуществления фотохимической реакции.

Практическая значимость работы:

1. Результаты работы могут найти применение при разработке методик определения ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты в различных объектах, в том числе пищевых продуктах, что позволит улучшить их качество.

Анализ значений рКа*^{Ф-К} ванилина и изованилина показал, что ванилин обладает более кислотными и основными свойствами (ванилин рКа= 7,2; pKa*^{Φ-K}=-0,5; pKb=-1; pKb*^{Φ-K}= 5,4), по сравнению с изованилином (изованилин

рКа= 9,2; рКа*^{Ф-К}=0,64; рКb=-1; рКb*^{Ф-К}= 3,7). Полученный результат влияет на разделение представителей ванилинового ряда в процессах лигнификации и делигнификации, в частности ванилина и изованилина в смеси.

3. Ограничение перехода карбостирила в возбужденном состоянии в таутомерную форму с сильным разделением зарядов – цвиттерион, приведет к увеличению срока службы его в качестве кислотно-основного флуоресцентного индикатора лекарственных препаратов (маркера).

Методология и методы диссертационного исследования. Исследования по теме диссертационной работы проводились с помощью современных методов и аналитического оборудования. Значения рН растворов измерялись с помощью рН-метра 673. Для растворов, где соответствует, отрицательные значения рН использовались шкалу Гаммета. Электронные спектры поглощения И флуоресценции регистрировались на спектрофотофлуориметре CM 2203 (Беларусь). По стандартной методике в основном состоянии по данным из спектров поглощения были построены кривые титрования и рассчитаны значения рКа кислотности и основности, которыми принято характеризовать силы кислот и оснований. Значение рКа*ф-к в возбужденном Франк-Кондоновском состоянии вычислялось по формуле: рКа* ϕ -к = рКа-0,625 $\Delta v/T$, где T – абсолютная температура, Δv – это разность максимумов полос поглощения (или флуоресценции) двух протолитических форм. Для описания влияния физических свойств растворителей на спектры флуоресценцию использовалось уравнение

Липперта: $\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$, где Δf – ориентационная поляризуемость, *n* – показатель преломления, ε – диэлектрическая проницаемость.

Для корректного описания протолитического равновесия многоатомных молекул использовались квантово-химические расчеты полуэмпирическим методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием со спектроскопической параметризацией (ЧПДПс) с предварительной оптимизацией геометрии методом AM1. Для теоретической оценки основности соединений был использован метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП).

Личный вклад автора. В исследованиях, представленных в диссертации, автору принадлежит постановка, выбор метода и решение поставленных задач, физико-химическая интерпретация и анализ полученных результатов, обобщение полученной информации, выступление на научных мероприятиях и написание научных статей.

Изучение фотореакций, внутри- и межмолекулярных водородных связей, квантово-химическое исследование влияния переноса протона на спектральнолюминесцентные свойства и фотопроцессы, протекающие в исследуемых соединениях выполнено совместно с Н.Ю. Васильевой, И.В. Соколовой и О.Н. Чайковской.

Достоверность полученных результатов определяется:

- хорошим согласием расчетных и экспериментальных результатов, при получении которых использовался комплексный подход, включающий современные физические и квантово-химические методы исследования;

- совпадением положения максимумов полос поглощения исследуемых соединений с данными, полученными другими авторами (Weast, R.C. (ed.), Zolaikha Rasouli, Raouf Ghavami и др.);

- совпадением полученных значений рКа ванилина и хинолона с данными, полученными другими авторами (Serjeant, E.P., Dempsey B., Шорина H.B., Chapman and Hall).

Соответствие паспорту научной специальности. Работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей; связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

Положения, выносимые на защиту.

1. Механизмы формирования флуоресценции ванилина и изованилина в воде различаются при возбуждении в 290 нм и 350 нм.

2. Кислотно-основные свойства ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты в основном и возбужденном состояниях различаются: pKa* ванилина и изованилина при возбуждении уменьшается (ванилин pKa= 7,2; pKa*^{Φ -K}=-0,5; изованилин pKa= 9,2; pKa*^{Φ -K}=0,64), для ванилиновой кислоты: pKa₁ увеличивается (pKa= 4,5; pKa*^{Φ -K}=5,57), а pKa₂ уменьшается (pKa= 11; pKa*^{Φ -K}=5,43).

3. В S ($\pi\pi^*$) состояниях нейтральных форм ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты при возбуждении происходит увеличение электронной плотности на атоме кислорода карбонильной группы, а в S ($\pi\sigma^*$) и ($n\pi^*$) состояниях – уменьшение.

4. Выявленное влияние CF₃ группы в карбостириле 151 заключается в перераспределении электронной плотности с пиридинового на бензойное кольцо, что приводит к увеличению вероятности отрыва протона водорода от OH группы в возбужденном состоянии с образованием цвиттериона и к отсутствию флуоресценции нейтральной формы.

Апробация результатов работы

Основные результаты работы были представлены на IV Международной конференции по лазерной физике и спектроскопии (г. Гродно Республика Беларусь, 4–8 октября 1999 г.), 38–39 Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (г. Новосибирск, 2000–2001 гг.), Областной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2000–2001 гг.), Региональной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2000–2001 гг.), Региональной научно-практической конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (г. Томск, 9–10 ноября 2000 г.), 5th R-Ch Symposium on Laser Physics and Laser Technology (г. Томск, 2000 г.), VI Всероссийской школы-семинара «Люминесценция и сопутствующие явления» (г. Иркутск, 13–18 ноября 2000 г.), 3 Съезде фотобиологов России (г. Воронеж, 28 июня–4 июля 2001 г.) ICP-XX International conference on photochemistry (Moscow, July 30 – August 4 2001г.), Международной конференции «Экология Сибири, Дальнего востока и Арктики» (г. Томск, 5–8 сентября 2001г.), V, X, XI, XII International Conference «Atom and

Моlecular Pulsed Lasets» (Тотяк, 2001г., 2011г., 2013г., 2015г.), Современные проблемы физики и технологии (г. Томск, 2001г.), 6th International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry (Cairo, Egypt, 3–8 April 2001г.), Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже III тысячелетия (г. Томск, 3–7 сентября 2000г), International Conference on the luminescence (Moskow, 17–19 October 2001г.), 2 Международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика-2001» (г. Санкт-Петербург, 16–19 октября 2001 г.), II, IX Всероссийской школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (г. Томск, 17–18 мая 2006, 2013), Молодежной школеконференции с международным участием «Лазеры и лазерные технологии» (г. Томск, 22–27 ноября 2010г.), I Международная Российско-Казахстанской конференции «Химия и химическия технология» (г. Томск, 26–29 апреля 2011г.), Полифункциональные химические материалы и технологии (г. Томск, 2012г.), а также на конференциях и семинарах ТГУ, 21st International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics (Tomsk, 2015г.).

Результаты были получены при выполнении следующих проектов:

1. ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2011 годы, мероприятие 1.2.1, ГК от 27.08.2009 г. № П1128.

2. Грант для аспирантов Программа «Интеграция» Министерства образования Российской Федерации, 2001 г.

3. Изучение механизмов фотофизических и фотохимических процессов в синтетических и природных полифункциональных соединениях и наноматериалах под действием различных источников излучения, включая лазеры на парах металлов НИР №01201256275 (2012 - 2013 гг.).

4. Изучение механизмов фотопроцессов в молекулярных структурах под действием различных источников излучения. Теоретические исследования по физике фундаментальных взаимодействий. Минобрнауки РФ задание №2014/223 код проекта 1766 (2014 - 2016 гг).

5. Проекты РФФИ № 98-03-32082а, № 98-02-03026 р_Сибирь.

Публикации. Основное содержание диссертации О.В. Вусович достаточно полно отражено в 14 опубликованных работах, в том числе 6 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (из них 5 статей в российских журналах, переводные версии которых индексируются в Web of Science и Scopus), 4 статьи в изданиях, индексируемых в Web of Science, 1 статья в сборнике научных трудов, 3 статьи в сборниках материалов международных и всероссийских научных и научно-практических конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы (115 наименований), 2–х приложений. Объем диссертационной работы – 135 страниц. Работа содержит 43 рисунка и 29 таблиц.

Благодарности. Неоценимую помощь в получении экспериментальных данных и интерпретации результатов исследования оказала к.ф.-м.н. Н.Ю. Васильева, д.ф.-м.н. И.В. Соколова, к.ф.-м.н. Л.Г. Самсонова, д.ф.-м.н. Т.Н. Копылова и д.х.н. Н.М. Кожевникова.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Распространяясь В окружающей среде, микроорганизмы пытаются восстановить нарушенную гармонию природы. Отмершие растительные остатки играют важную роль в наземных экосистемах, являясь источником энергии и питания для гетеротрофных организмов. Химический состав растительных остатков очень разнообразен. Основная масса сухого вещества древесной растительности состоит из углеводов (целлюлоза, гемицеллюлоза, пектиновые вещества), лигнина, липидов и липопротеидов, дубильных веществ, смол, восков, а также многих других органических соединений (органические кислоты, сахара, алкалоиды и др.) [10]. Обладая широким спектром ферментов, микроорганизмы принимают участие на всех этапах разложения растительных остатков. Расщепление целлюлозы, вызываемое обширной группой бактерий [11], актиномицетов, грибов, происходит в природных условиях медленнее и труднее по сравнению с другими углеводами. Основной причиной этому служит специфическое строение природных волокон целлюлозы, которые обычно смолами. Исследования, пропитаны лигнинами, восками, касающиеся микробиологической деградации лигнина, относятся к одной из наиболее растений сложных биологических проблем. Лигнины различных видов отличаются между собой степенью метоксилирования ароматических ядер производных фенилпропановых элементарных структур, а это сказывается на физических и химических свойствах лигнинов различного происхождения. Кроме того, в зависимости от метода, используемого при изоляции лигнина, боковые цепи лигнина способны к перегруппировкам и изменению позиций заместителей. Лигнин весьма устойчив к воздействию микроорганизмов. Между тем, в почве под действием микробных ассоциаций лигнин в составе растительных остатков в благоприятных условиях подвергается довольно быстрому разложению. Одной из лигнинразрушающих групп микроорганизмов грибов является группа микромицетов. Пути воздействия микромицетов на лигнин в основном изучены на примере трансформации родственных лигнину ароматических соединений.

Так, выделенный штамм Aspergillus japonicas (Flowers, Huttermann, 1983) способен осуществлять окислительное декарбоксилирование, окислять ароматические спирты и альдегиды, восстанавливать ароматические кислоты, деметилировать боковую цепь ароматических окислять И соединений, гидролизовать ароматическое кольцо и расщеплять его. К настоящему времени накопилось достаточно большое количество сообщений о бактериальной деградации низкомолекулярных соединений лигнина в том числе и изученных в данной работе веществ: ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты. Предложен ряд схем биодеградации структурных компонентов лигнина: Т-коричной и *п*-кумаровой, феруловой кислот, ванилина (Sutheriand et al., 1983), ванилиновой, *n*-анисовой, *n*-метоксибензойной кислот и других. Установлено, что на скорость расщепления ароматического кольца оказывает большое влияние расположение метоксильных групп, а также присутствие легко окисляемых атомов. Так, нахождение метоксильной группы в пара положении (изованилин, изованилиновая и вератровая кислоты) тормозит разрушение ароматического кольца. Напротив, ванилин и ванилиновая кислота разрушаются быстро, так как метоксильные группы находятся в мета положении. В почве широко распространены бактерии, способные к росту при рН 11-12. Многие из алкалофильных бактерий осуществляют раскрытие ароматического кольца ванилиновой и сиреневой кислот [12].

Эти предпосылки делают актуальным изучение протолитического равновесия исследуемых ниже веществ.

1.1 Анализ химических реакций исследуемых молекул

1.1.1 Анализ химических реакций ванилина

Ванилин или 3-метокси,-4-гидрокси-бензальдегид содержится в эфирных маслах многих растений, особенно богаты им плоды ванили. Существуют несколько методов промышленного получения ванилина например [16-18]:

 взаимодействие гваякола (монометилового эфира пирокатехина) с формальдегидом и ароматическими производными гидроксиламина с последующим разложением азометинов:



2) конденсация гваякола с хлоральгидратом и последующее окислительное расщепление продукта конденсации (хлоральгидратный метод):



 конденсация гваякола с глиоксиловой кислотой с последующим разложением продукта конденсации в присутствии окислителей (глиоксиловый метод):



4) промышленным способом получения ванилина является также окисление лигнина:



Ванилин является основным компонентом синтеза следующий важнейших производных:

- оксим; температура плавления 121-122°С;

- семикарбазон; температура плавления 229-232°С;

- фенилгидразон; температура плавления 105°С;

- 2, 4-динитрофенилгидразон; температура плавления 271°С.

Ванилин визуально представляет из себя бесцветные кристаллы с приятным запахом ванили. Это вещество довольно устойчиво к окислению, не вступает в реакцию Канницарро и другие реакции, характерные для ароматических альдегидов, обладает хорошей растворимостью в воде, этаноле, эфире, серной кислоте и других растворителях. Ванилин широко применяется как ароматизатор в пищевой промышленности, как душистое вещество в парфюмерии, для придания блеска покрытиям в гальванотехнике и для синтеза некоторых лекарственных средств, например, фтивазида [17, 19, 70, 99].

Со смесью уксусной и серной кислот ванилин даёт зелёно-синюю окраску, с серной кислотой в спиртовом растворе — зелёную окраску, переходящую при нагревании в винно-красную и фиолетовую, с раствором азотнокислой ртути и с резорцином даёт фиолетовое окрашивание [15, 17]

Ванилин или 3-метокси,-4-гидрокси-бензальдегид является бензальдегидом и вступает в следующие химические реакции.

В присутствии солей двухвалентного железа окисляется персульфатами до димерного продукта – дегидродиванилин (2,2'-дигидрокси-3,3'-диметокси-5,5'-диформилдифенил) [20].



Реакция демитилирования альдегидов в случае соединений, содержащих свободный гидроксил в орто-положении по отношению к эфирной группе, то

считают, что реакция протекает с промежуточным образованием сольватированного пятичленного гетероцикла [21]. Деметилирование ванилина протекает в течение 24 часов под действием хлорида алюминия и пиридина в дихлорметане реакция до 3,4-дигидроксибензальдегида (выход 87%) [21].



С перекисью водорода и гидроксидом натрия образует метоксигидрохинон. (выход 100%). Ванилин устойчив к окислению, не вступает в реакцию Канниццаро.



Для полного представления химических реакций с участием ванилина представлены реакции, в которых ванилин выступает как основа для органического синтеза. Ванилин используют в синтезе 2-метокси-4-(2-нитропроп-1-енил) фенола и 3,4-диметоксибензальдегида (ванилин метиловый эфир, вератровый альдегид, протокатеховый альдегид диметиловый эфир) [21].



В работах Joseph F. Stanzione III, Joshua M. Sadler, John J. La Scala, Kaleigh H. Renoc and Richard P. Wool* [22, 23], Kissa R. Alunga, Yue-Yuan Ye, Shui-Rong Li, *Duo Wanga and Yun-Quan Liu, Show Affiliations* [24] предложены схемы получения полимеров на основе ванилина с участием диметилсульфоксида, тетрагидрофурана, 4-диметиламинопиридина, фенолфталеина (99%) и AMC-2 (смесь из 50% трехвалентных органических соединений хрома и 50% сложных эфиров).









В работе по исследованию влияния состава растворителя на окисление ванилина и гваякола на платиновом электроде методом постоянно-токовой вольтамперометрии [25] представлены потенциалы полуволны окисления исследуемых соединений и сделаны следующие выводы. Поскольку в диапазонах pH \leq 2 и pH \geq 12 (или pH>pKa) E_{1/2} не зависит от pH, то измерения проведены при значениях pH, равных 2 и 12. Меньшие значения потенциалов полуволны окисления ванилина и гваякола в щелочной среде указывают на то, что электрохимическому процессу окисления предшествует депротонизация или она протекает одновременно. Уменьшение E_{1/2} окисления с ростом значений pH раствора объясняется тем, что в сильнокислой среде E_{1/2} соответствует электроокислению молекулярной формы, а в щелочной – ионизированных молекул.

При рассмотрении в качестве объектов исследования ванилина необходимо учитывать присутствие в строении заместителей в мета- и параположениях (алкоксильная и гидроксильная группы). ОН-группа в молекуле бензальдегида сообщает кислотные свойства. Причем способность к ионизации в растворе ванилина определяется взаимным влиянием эфирной и карбонильной групп на распределение электронной плотности в молекуле [14, 26].

1.1.2 Анализ химических реакций изованилина

Ванилин — одно из самых известных душистых веществ, а изованилин пахнет подобно фенолу (карболке), да и то при повышенной температуре. Изованилин или 3-гидрокси -4-метокси-бензальдегид и ванилиновая кислота также содержатся в плодах ванили. Изованилин плохо растворяется в воде даже при нагревании, но имеет неплохую растворимость в спирте. Изованилин, также как и ванилин благодаря присутствию в их молекулах гидроксильной и альдегидной групп могут служить удобными и доступными исходными соединениями для получения на их основе целого ряда новых химических веществ, обладающих ценными и полезными свойствами [27]. Синтезированные соединения на основе изованилина находят применение в частности, в фармацевтической, косметической, агрохимических пищевой И промышленности [28].

Существуют несколько методов промышленного получения изованилина:

- 1) 1 гелиотропин (или 3,4- (метилендиокси) бензальдегида) вступает в реакцию с метоксидом натрия, в присутствии хлорида одновалентной меди в органическом растворителе, а именно диметилформамид [29];
- путем проведения селективной реакции деметилирования с использованием метионин в метансульфоновой кислоте 3,4-диметоксибензальдегида [30];

- путем селективного О-метилирования протокатехового альдегида (3,4дигидроксибензальдегида) с йодистым метилом в присутствии гидрида натрия и диметилсульфоксида. Полученный выход изованилина составляет всего 65% [33];
- с помощью реакции Раймера–Тиммана метод введения формильной группы в ароматическое соединение, в присутствии тетрахлорида титана в дихлорметане, промежуточным продуктом будет 3-ацетокси-4 метоксибензалидегид, который затем гидролизуют гидроксидом натрия [34]:



Изованилин или 3-метокси-4-гидрокси бензальдегид имеет фенольные и альдегидные группы рассмотрим характерные для этих групп химические реакции. Альдегидная группа подвергается реакции конденсации (реакция *Canizaro*).

Как фенол, изованилин образует сложные и простые эфиры и ядро легко замещены галогеном и гетероциклических групп [30]:



Изованилин является селективным ингибитором альдегидоксидазы, не является субстратом этого фермента и альдегид метаболизируется *Isovanillinsäure* [30, 31, 32, 35, 36].

1.1.3 Анализ химических реакций ванилиновой кислоты

4-гидрокси-3-метоксибензойная кислота [44] или ванилиновая кислота относится к классу ароматических оксикислот. В химической промышленности ванилиновая кислота благодаря наличию в структуре двух функциональных групп - карбоксильной и фенольной, является перспективным сырьем для создания полимеров. Получено большое количество полимеров на основе дифенилхлорфосфата, ванилиновой кислоты или ее эфиров и различных реагентов: дифенолов, ароматических диаминов [29]; гидроксибензойных кислот [37], амидов карбоновых кислот [38]: дифенолов, ароматических дикарбоновых кислот [39] и лактонов; производных ароматических аминов и аминокислот; тозилхлорида. Эти полиэфиры обладают высокой молекулярной массой, жесткостью и температурным сопротивлением, избирательной растворимостью в фенольных, амидных растворителях [40].

В работе Николаева И.В. [42] представлен механизм взаимодействия гидроксибензойных и гидроксикоричных кислот с пероксильным радикалом на примере ванилиновой кислоты. В частности в ванилиновой кислоте максимальная электронная плотность локализуется на C2 атоме углерода, по которому проходит вторичная атака пероксильным радикалом, приводящая к образованию интермедиата 2, который, в свою очередь, вступает в последующие химические реакции с образованием стабильных продуктов:



В работе [41, 43] представлены реакции 4-гидрокси-3-метоксибензойной кислоты (I) с тионилхлоридом и затем с диизопропиламина в присутствии амида (II). Алкилирование (II) с 1,4-дибромбутаном и карбоната калия в ацетонитриле, с последующей обработкой йодидом натрия, обеспечиваемой йод-бутиловым эфиром (III):



Реакция ванилиновой кислоты (I) с 3-бромпропанола дает эфир (II). Последующее азотирование (II), с одновременным окислением первичного спирта с использованием азотной кислоты и получают нитро кислоты (III):



Промежуточный продукт (VII), впервые синтезирован с помощью одной из двух реакций:

1) этерификацией ванилиновой кислоты (I) путем кипячения с обратным холодильником H₂SO₄ / MeOH и дает сложный эфир (II), который затем Оалкилируют с помощью NaH и бромистый аллил (III), в TГФ с получением указанного аллилокси производное (IV). Нитрование (IV) путем обработки либо с SnCl₄ / HNO₃ в дихлорметане или просто при урожайности HNO₃ нитропроизводное (V), который гидролизуют с помощью водного раствора NaOH в TГФ;

2) в качестве альтернативы кислоту (I), непосредственно алкилируют с NaH и аллилбромид (III) в ТГФ, получая аллилокси производное (VI), которое затем нитруют с помощью HNO₃ и SnCl₄ в дихлорметане, получают (VII):



1.1.4 Анализ химических реакций карбостирилов

7-ОН-хинолоны-2 с замещением в 4-ом положении группами CF₃ и CH₃ или карбостирилы являются азоаналогами кумаринов. Производные карбостирила – важные реагенты и промежуточные продукты биохимических реакций с участием основания ДНК, химического синтеза медицинских препаратов [45].

Синтез карбостирила и карбостирила 151 представлены в работах [45-47]:



гидролиз 2-галогенхинолина до 2-хинолона 0-алкилирование 2-хинолоновой системы с образованием 2-(0-алкил) хинолина [48].

Гидроксилирование хинолина и изохинолина возможно при прямом взаимодействии с гидроксидом калия при высокой температуре. Реакция сопровождается выделением водорода и образованием 2-хинолона (карбостирила) и 1-изохинолона (изокарбостирила) [49].

Для хинолина и изохинолина описано небольшое число фотохимических реакций, наиболее интересные из которых связаны с перегруппировками гетероциклического фрагмента четвертичных солей. В качестве примера можно привести реакцию расширения пиридинового цикла, характерную для N-оксидов хинолина. Для 2-хинолонов, так же как и для 2-пиридоноз, характерна фотохимическая [2 + 2]-циклодимеризация [49].

Направление атаки электрофилом в хинолонах и изохинолонах зависит от значения pH реакционной среды. При проведении реакции в сильнокислых средах реализуется атака электрофилом по предварительно образующемуся катиону зависимость направления атаки откислотности среды может быть наглядно продемонстрирована на примере нитрования 4-хинолона. Разница в реакционной способности бензольногокольца и протонированного гетероциклического фрагмент не очень велика так, 2-хинолон хлорируется в виде нейтральной молекулы преимущественно по положению $C(\delta)$ и лишь впоследствии по положению C(3) [49].

Протонный обмен в 2-хинолоне, катализируемый сильными кислотами, проходит быстрее по положениям 6 и 8. Такой порядок реакционной способности наблюдается также реакциях электрофильного замещения, например, в реакциях формилирования [49].

Хинолоны являются изоэлектронными аналогами γ и α-бензопиронов (кумаринов). Это сходство не только внешнее. Оно распространяется и на биохимическое поведение этих соединений. Подобно хромонам, карбостирилы подвержены реакциям О- и С-пренилирования. При этом синтезируются разнообразные пренильные производные, напоминающие пренилированные кумарины, в которых эфирный атом кислорода лактонной группы заменен азотистой функциональной группой [50].

Фенольные свойства хинолонов-2 и -4 выражены слабо, хотя с раствором хлорида железа они и дают красное окрашивание. Сообщалось даже, что 4-изомер при реакции Раймера-Тимана дает 3-альдегид, правда с низким выходом. 2- и 4-алкокси-(эфирные) и ацилокси-производные (сложноэфирные) дезалкилируются и гидролизуются легче, чем соответствующие замещенные по другим положениям хинолинового цикла [50].

Алкилирование хинолонов-2 и -4 может протекать как по атому кислорода, так и по атому азота, или в зависимости от условий реакции и объема алкильной группы по обоим атомам сразу. Представляется, что природа образующегося продукта зависит больше от молекулярности протекающей реакции, чем от строения субстрата. Основные реакции хинолона-2 суммированы на схеме [50]:



Известно, что производные карбостирила проявляют способность ингибировать агрегацию тромбоцитов, ингибировать активность фосфодиэстеразы, обладают противоязвенной активностью, гипотензивным и противовоспалительным действиями, ингибитора фосфодиэстеразы и т.д. [51].

1.2 Роль водородной связи и процессов переноса протона в реакционной способности молекул

Химическая реакция начинается со смешивания реагентов и заканчивается образованием конечных продуктов. Временной интервал данного процесса может длиться разнообразное количество времени. Химическая реакция может протекать как одностадийно, так в несколько последовательных стадий, которые могут протекать чрезвычайно быстро [13]. Чтобы полностью описать реакцию, необходимо иметь отчетливое представление о промежуточных (элементарных) стадиях. Необходимо определение всех промежуточных состояний исходной молекулы и структурных перестроек, которые реализуются по пути реакции. В качестве промежуточных процессов могут выступать: процессы переноса протона, процессы переноса электрона, процессы переноса заряда, процессы изомеризации, образование различных протолитических форм (катионной (КФ), анионной (АФ) и др.) [37].

Перенос электрона (электронное возбуждение) донором и акцептором электрона, молекулы, которых содержат подвижные атомы водорода, необходимо рассматривать совместно с переносом протона. Этим фундаментальным процессам – переносу электрона и переносу протона – соответствуют две обширные области химии, изучающие окислительно-восстановительные и кислотно-основные реакции. Соответственно В области молекулярных взаимодействий рассматриваются комплексы с переносом заряда и водородная связь. И традиционно исследуются независимо друг от друга вне какой-либо взаимосвязи между собой [52, 53].

Почти 100 лет химики различных специализаций, а также физики и биологи успешно пользуются концепцией, что водородная связь образуется при взаимодействии атома водорода одной молекулы с атомом кислорода другой молекулы. Водородная связь занимает особое место среди всех типов химических связей. Она обеспечивается атомом водорода, расположенным между двумя электроотрицательными ионами (например, атомами кислорода), которые оттягивают на себя электронное облако. Если бы на месте водорода был любой

другой атом, то потеря одного электрона не сильно изменила бы его размер [54]. В случае водорода потеря электрона оборачивается катастрофой: вместо атома остается один лишь протон — частица размером в одну стотысячную размера атома. Атом водорода словно исчезает, и поэтому два электроотрицательных атома могут сильно приблизиться друг к другу. Это делает водородные связи, с одной стороны, довольно крепкими, а с другой стороны, очень подвижными и «маневренными»: они легко образуются, легко видоизменяются и восстанавливаются [55].

Наиболее распространены межмолекулярные водородные связи. Они приводят к ассоциации одинаковых или разнородных молекул в разнообразные агрегаты-комплексы с водородной связью, или Н-комплексы, которые при обычных условиях находятся в быстро устанавливающемся равновесии. При этом возникают как бинарные комплексы (кислота — основание и циклические димеры), так и большие образования (цепи, кольца, спирали, плоские и пространственные сетки связанных молекул). Вследствие всеобщей распространённости водородной связи её роль существенна и во многих других областях химии и технологии (процессы перегонки, экстракции, адсорбции, хроматографии, кислотно-основные равновесия, катализ и т.д.).

Образование водородных связей специфически изменяя свойства групп А — Н и В, отражается и на молекулярных свойствах; это обнаруживается, в частности, по колебательным спектрам и спектрам протонного магнитного резонанса. Поэтому спектроскопия, особенно инфракрасная, является важнейшим методом изучения водородных связей и зависящих от неё процессов [55].

Водородные связи, возникающие между карбонильными и аминогруппами >C=O---H-N<, формируют кристаллическую структуру полиамидов и полиуретанов, определяют также структуру белков, нуклеиновых кислот и других биологически важных молекул [57, 59]. Они оказывают влияние на многие химические реакции, например, их образование может предшествовать переносу протона от одной молекулы к другой.

1.2.1 Процессы переноса протона

Реакции переноса протона (ПП) играют важную роль в биологических и химических процессах. В работах Соколовым сформулирована гипотеза «барьер переноса протона и скорость процесса между взаимодействующими молекулами Позднее определяются силой водородной СВЯЗИ». гипотеза получила экспериментальное подтверждение в кинетических и термодинамических измерениях комплексов водородной связью (КВС). Эксперимент показал, что уменьшение активационного барьера процесса и ускорение процесса ПП происходит с увеличением энергии водородной связи [56].

Соколовым сформулирована идея о том, что барьер переноса протона и процесса определяются силой водородной (H-) связи скорость между взаимодействующими Позлнее молекулами. эта идея получила экспериментальное подтверждение в кинетических термодинамических И измерениях Н-связанных комплексов. Эксперимент показал ускорение процесса переноса протона и уменьшение активационного барьера процесса с увеличением энергии Н-связи.

Можно отметить ряд работ, в которых на основании характеристических свойств молекулярных КВС предлагалось ввести универсальный критерий силы водородной связи [58]. Классической особенностью характерной для водородной связи X–H·Y при взаимодействии молекулы X–H с акцептором протона Y является заметное удлинение связи X–H. Где Y может рассматриваться как показатель силы взаимодействия. Учитывая корреляцию энергии водородной связи с барьером ПП, предположено, что чем больше смещение (ζ) протона вдоль линии водородной связи при ее образовании, тем меньше должен быть барьер (E[#]) ПП к акцептору [56].

С помощью неэмпирических квантово-химических расчетов на примере реакции анилина с бензоилхлоридом показано, что кислотно-основный катализ реакции протекает в электронно-возбужденном состоянии реакционного комплекса и сопровождается переносом электрона и протона между молекулами реагентов и катализатора. Наблюдаемое на опыте ингибирование реакции хлористым водородом объясняется протонированием одного из реагентов анилина при концентрации C_{HX}>C_{HX}^{max} [61, 62].

Водородные связи играют фундаментальную роль не только в структурной организации многих химических и биологических молекулярных систем, но и в осуществлении процессов протонного переноса в различных молекулярных реакциях, причем туннельный эффект играет здесь весьма важную роль. Туннелирование протона играет важную роль в ферментативных реакциях, в процессах трансмембранного переноса (протонные каналы) и поверхностной (латеральная диффузия) проводимости мембран, в процессах фунционирования фотосинтетических реакционных центров, в первичных процессах молекулярных механизмов зрения и во многих других [64].

Формирование в возбужденном состоянии внутримолекулярного переноса заряда характеризуется двойной флуоресценцией и проявляющегося аномально большого Стоксова сдвига. Исследования в этом направлении показали, что относительное положение и интенсивность двойных полос излучения чувствительны к полярности и вязкости растворителя [65].

1.3 Спектральное проявление межмолекулярных взаимодействий

При введении веществ в различные растворители наблюдается заметное изменение их электронных спектров поглощения и флуоресценции по сравнению со спектрами этих веществ в газовой фазе. В этом случае молекулы находятся под действием не только световой волны, но и поля межмолекулярных сил, окружающих частиц среды [66]. Межмолекулярные взаимодействия (ММВ) можно разделить на две группы, универсальные и специфические. Универсальные это такие взаимодействия, которые учитывают дальнодействующие силы электростатические, ван-дер-ваальсовые и определяются макроскопическими характеристиками среды (диэлектрической проницаемостью, дипольным моментом и д.р.). Для электрически нейтральной молекулярной системы в взаимодействиях преобладают универсальных силы притяжения между молекулами. К специфическим взаимодействия относятся короткодействующие

силы, которые действуют за счет перекрывания электронных оболочек молекул на близких расстояниях. Они характеризуются неаддитивностью, избирательностью и химической природой взаимодействия между атомами разных молекул. Имеют квазихимическую природу, оказывают влияние на спектрально-люминесцентные свойства. Специфические взаимодействия могут быть обусловлены водородными связями, кислотно-основным взаимодействием, комплексами переноса заряда.

Вследствие высокой протонодонорной (группа ОН) и протоноакцепторной (группа C=O) активности фрагментов карбоксильной группы молекулы бензойной кислоты активно участвуют в межмолекулярных взаимодействиях и образуют в растворах и микрокристаллах устойчивые циклические димеры. Введение в бензольное кольцо гидроксильной группы ОН в пара-положение и метокси-группы ОСН₃ в мета-положение по отношению к карбоксильной группе (ванилиновая кислота) снижает протонодонорную активность группы ОН, входящей состав карбоксила. Как следствие таких замещений. В В микрокристаллах молекулы ванилиновой кислоты образуют линейные димеры. Группа С=О наряду с группой ОН в карбоксиле активно взаимодействует с фенольной группой. Введение в бензольное кольцо гидроксильной группы ОН в пара-положение и двух метокси-групп ОСН₃ в мета-положение по отношению к карбоксильной группе (сиреневая кислота) снижает протоноакцепторную активность группы С=О. В микрокристаллах сиреневой кислоты образуются перекрестные димеры. Карбоксильные группы молекул участвуют в образовании межмолекулярных водородных связей с группой ОН бензольного кольца и метокси-группой.

Выявленные закономерности протонодонорной изменения И протоноакцепторной активности фрагментов карбоксильной группы B зависимости от типа заместителей, введенных в бензольное кольцо в пара- и метаположения по отношению к карбоксильной группе, будут использоваться при бензойной производных с синтезе новых кислоты заданными фармакологическими и терапевтическими свойствами [67]. Изучение влияния растворителя на сольватацию реагентов в растворе является одной из основных

задач химической термодинамики [69, 71]. Очевидна и биохимическая значимость протолитических равновесий, особенно при изучении транспортных функций никотиновой кислоты. Проникновение витамина PP через липопротеидную мембрану осуществляется в основном по диффузионному механизму при наличии градиента концентраций молекулярной формы никотиновой кислоты, превращающейся в никотинатион при pH внутриклеточной среды. Наличие атома азота пиридинового кольца и карбоксильной группы в молекуле никотиновой кислоты определяет возможность присоединения двух атомов водорода к никотинат иону [68].

1.4 Спектры поглощения и люминесценции органических молекул

Все фотохимические реакции протекают через электронно-возбужденные состояния. Молекула в возбужденном состоянии обладает определенной энергией, временем жизни и имеет определенную электронную структуру. Как правило, эти свойства несколько изменяются при переходе от одного электронного состояния к другому. Кроме того, возбужденное состояние по своей химической природе отличается от основного и следует ожидать, что молекула будет вести себя иначе в электронно-возбужденном состоянии, чем в основном. Для того, чтобы описать фотохимические и фотофизические процессы в молекуле, необходимо наряду с экспериментальными данными иметь сведения об энергии, времени жизни и структуре электронно-возбужденных состояний.

Из спектров поглощения молекул можно получить важные сведения о времени жизни энергии и электронной конфигурации возбужденных синглетных состояний [72, 73, 87]. Самое низкое по энергии возбужденное синглетное состояние S_1^* представляет большой интерес для фотохимических органических соединений (для реакций в конденсированной фазе) из-за эффективной релаксации энергии возбуждения, осуществляемой через внутреннюю конверсию из верхних возбужденных синглетных состояний. Поэтому данные о свойствах состояния S_1^* , полученные из спектра поглощения, это сведения о наиболее вероятном исходном пункте последовательности фотохимических процессов.

Флуоресцентные спектральные данные обычно представляют в виде спектров испускания. Спектр испускания флуоресценции - это зависимость интенсивности флуоресценции от длин волн (в нанометрах) или волновых чисел (в см⁻¹). Спектры испускания сильно изменяются и зависят как от химической структуры флуорофора, так и от растворителя, в котором флуорофор растворен.

Люминесценция – испускание фотонов из электронно-возбуждённых состояний – делится на два типа в зависимости от природы основного и возбуждённого состояний. В синглетном возбуждённом состоянии электрон на энергетически более высокой орбитали и второй электрон на орбитали с более низкой энергией имеют противоположную ориентацию. При возвращении электрона из возбуждённого синглетного состояния в основное, ориентация его спина не должна меняться. Изменение ориентации спина необходимо при триплетного состояния в синглетное основное переходе ИЗ состояние. Флуоресценция – это испускание, происходящее при возвращении спаренного электрона на более низкую орбиталь. Такие переходы квантовомеханически «разрешены», а типичные величины скоростей испускания для них ~10⁸c⁻¹. Высокие значения скоростей испускания приводят к временам затухания флуоресценции ~10⁻⁸с (10 нс). Время жизни – это средний период времени, в флуорофор течение которого находится В возбужденном состоянии. Фосфоресценция – это испускание, происходящее при переходе между состояниями различной мультиплетности, как правило из возбужденного триплетного состояния в синглетное основное. Такие переходы не разрешены, и константы скорости испускания малы. Типичный диапазон времени затухания фосфоресценции - от миллисекунд до секунд, что главным образом зависит от вклада других процессов дезактивации [2].

1.5 Обзор квантово-химических методов расчета органических молекул

Используя методы квантовой химии можно описать электронное строение, спектры и другие свойства атомов. Для решения этих задач рассматривают уравнение Шредингера для многоатомной системы [74]. В настоящее время

квантовая химия может дать ответ на многие серьезные химические вопросы. К их числу относятся: - почему и каким образом, протекает химическая реакция; какую геометрическую и электронную структуру имеют химические соединения; - какую геометрическую структуру имеют переходные состояния, возникающие при протекании химической реакции по различным реакционным путям; - какую геометрическую и электронную структуру имеют промежуточные частицы, время жизни которых менее 1 пикосекунды, что не дает возможности изучать их «обычными» химическими методами; - какой дипольный момент, а также энергию имеет каждый атом в той или иной молекуле; - что приводит к образованию химической связи; - какой вид имеют спектры поглощения и инфракрасного, ультрафиолетового, испускания молекулами видимого И радиочастотного излучений и т.п. [75].

Целью квантово-химических расчетов является адекватное описание реальных химических систем: точный теоретический расчет строения молекул, их физико-химических свойств, количественное предсказание реакционной способности химических соединений. Метод молекулярных орбиталей, использующий одноэлектронное приближение Хартри, решает часть этих задач. В частности, для подавляющего большинства химических соединений теория хорошо воспроизводит строение, распределение электронной плотности по молекуле, дипольный момент, колебательные спектры и некоторые другие свойства. Ряд задач принципиально не может быть решен с помощью метода Хартри-Фока. В частности, большие проблемы возникают при расчетах полной энергии квантовой системы [77].

Квантово-химические методы в зависимости от степени аппроксимации параметров для многоцентровых, многоэлектронных систем (в приближенном решении уравнения Шредингера) подразделяются на эмпирические - все параметры взяты из экспериментальных и спектроскопических данных, полуэмпирические - часть параметров зануляется, часть параметров заменяется числовыми величинами из эксперимента и часть оставшихся интегралов вычисляется, неэмпирические - все интегралы, возникающие при решении

алгебраических уравнений Рутаана после нулевого дифференциального приближения (НДП) вычисляются. Расчет электронных характеристик молекул и комплексов столкновений может быть проведен, например, различными методами молекулярной механики или динамики, полуэмпирическими или неэмпирическими методами ab initio [77].

Суть эмпирических методов заключается в расчете зарядов на атомах и геометрии молекулы на основе эмпирически выведенных параметров. Это, например, метод Дель-Ре, позволяющий рассматривать заряды на атомах молекулы даже без использования вычислительной техники [78]. В методах молекулярной механики атомы рассматриваются как Ньютоновские частицы, находящиеся в силовом поле, и взаимодействие между которыми описывается потенциальной энергией. Потенциальная энергия зависит от длин связей, углов между связями, углов кручения и от взаимодействия несвязанных молекулярных фрагментов с помощью электростатических сил, Ван-дер-ваальсовых сил или взаимодействий, обуславливающих водородные связи. В зависимости от приближений, используемых при расчете силового поля и от гармонических функций, описывающих это поле, встречаются различные модификации расчетных программ. Например, ММ+, AMBER, ВІО и т.д. (Приложение А, таблица 1). Долгое время полагалось, что основным недостатком теоретических методов, даже после разработки программ на основе теории функционала плотности, является большое машинное время вычислений [78].

Полуэмпирические и неэмпирические методы основаны на приближенном решении уравнения Шредингера. При этом в полуэмпирических методах для упрощения вместо части интегралов используются параметры, подобранные опытным путем, что и обусловливает название метода. Полуэмпирические методы позволяют получать те же данные (геометрия, индексы реакционной способности, энергетические параметры и др.), что и неэмпирические методы. При ЭТОМ точность результатов расчетов BO многих случаях вполне удовлетворительна при относительно небольших затратах машинного времени [78]. В полуэмпирических методах электрон рассматривается как

делокализованная плотность вероятности, распределенная по всей молекуле, и описывается волновой функцией молекулярной орбитали, которая является линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО) [93].

При полуэмпирическом подходе к определению электронной энергии обычно пренебрегают релятивистской поправкой к энергии; так как она мало Пренебрегают большинством влияет на химическую СВЯЗЬ. также многоцентровых интегралов, оставшиеся интегралы а оценивают полу эмпирически. Корреляционная ошибка в значительной степени компенсируется за аппроксимирующих молекулярные счет подходящего набора параметров, интегралы. Полуэмпирические методы квантовой химии в зависимости от применения нулевого дифференциального перекрывания и аппроксимации остовных, кулоновских и обменных интегралов, входящих в матричные элементы оператора Фока, имеют разные модификации. Наиболее широко используемыми являются хорошо известные методы МО ССП INDO/1, 2, S, CNDO/1,2, MINDO/1,2,3, MNDO, AM1, PM3, MP2, Хюккеля и ряд других они полностью или частично включены в пакеты программ MOPAC, AMPAC, GAMESS и другие. Каждый из методов позволяет в результате расчета получить набор тех или иных электронных или спектральных характеристик, значения которых хорошо совпадают с экспериментом (таблица 1).

Например, параметризация MINDO/3 позволяет получить геометрические характеристики молекул 2, 3 периодов совпадающие с экспериментальными данными, однако не точно оценивает теплоты образования и энергии возбужденных состояний. Для построения возбужденных состояний часто используют виртуальные MO, полученные для исходного состояния, которые позволяют оценить спектральные характеристики и величины разрешенных моментов переходов на основе метода конфигурационного взаимодействия (КВ) с учетом однократных, двукратных и многократных возбуждений электронов путем их промотирования с занятых MO на свободные. Величины запрещенных S-T переходов, а также соответствующие им силы осцилляторов и излучательные времена жизни достаточно просто и с 5 хорошей достоверностью могут быть вычислены в рамках теории спин- орбитального взаимодействия, в приближении одночастичного оператора (Hso). Одноэлектронное приближение оператора спинорбитального взаимодействия (Hso) использовалось во многих исследованиях. Полученные в этих работах не только качественные, но и количественные оценки (энергетические характеристики спектров УФ, константы скорости дезактивации триплетных подуровней, времена жизни возбужденных триплетных состояний, силы осцилляторов S-T переходов, G-факторы и другие параметры спинового гамильтониана) хорошо согласовывались с экспериментальными данными.

Несмотря на то, что полуэмпирические методы ППДП, ЧПДП, МЧПДП грубы, при оценке спектральных характеристик можно, используя теорию возмущений в виде суммы по состояниям в первом и во втором порядке, весьма точно оценить энергии возбужденных состояний и даже релятивистские поправки, связанные с эффектами спин-орбитального взаимодействия. Например, используя теорию возмущений и полуэмпирические константы для описания внутриатомных релятивистских взаимодействий, удалось интерпретировать константы спин-спинового взаимодействия ядер в спектрах ЯМР и изотропной СТС в спектрах ЭПР, эффекты СОВ и ССВ электронов. Использование теории возмущений в виде суммы по состояниям представляется более удобным по сравнению с теорией конечных возмущений, поскольку позволяет связать релятивистские эффекты с параметрами электронных спектров и получить взаимосвязанную картину всех спектральных свойств, как оптических, так и магнитно-резонансных [76].

Неэмпирические методы отличаются большой точностью при использовании достаточно широкого базиса (с учетом электронной корреляции). Однако расширение базиса приводит к значительному увеличению затрат машинного времени. Метод MNDO был опубликован Дьюаром и Тилем в 1977 г. Стимулом к его разработке послужило осознание того факта, что метод MINDO/3, основанный на приближении INDO, не в состоянии правильно описывать отталкивание неподеленных электронных пар. Авторы надеялись, что метод MNDO, который был разработан на основе более сложного приближения NDDO,
окажется более надежным в решении тех задач, которые оказались не под силу его предшественнику MINDO/3. Во многих отношениях их усилия увенчались успехом, и метод MNDO дает существенно лучшие результаты при решении многих задач. Однако характерные недостатки MINDO/3 оказались присущими и MNDO.

Одно из важнейших преимуществ MNDO перед MINDO/3 заключается в расширении круга доступных для расчета соединений. В первоначальной работе приведены параметры атомов H, B, C, O, N и F. В последующих работах представлены результаты расчетов и обсуждение возможностей метода в изучении структуры и энергии соединений, содержащих атомы H, C, N и O, и молекул, содержащих атомы бора. Позднее были опубликованы параметры для атомов бериллия, алюминия, кремния, фосфора, серы и хлора, а также брома, лития и йода, которые были с успехом использованы для предсказания структур больших молекул литийорганических соединений и производных йода. Круг проблем, решаемых с привлечением метода MNDO, постоянно расширяется. В частности, MNDO применялся для расчета колебательных частот и строения линейных полимеров. В целом колебательные частоты, рассчитанные методом MNDO, сопоставимы с полученными неэмпирическими методами. Опубликованы работы, в которых методом MNDO был проведен расчет изотопных эффектов. Хотя Дьюар и Тиль указали, что MNDO дает лучшие результаты по расположению орбиталей, чем MINDO/3, последний метод использовался для интерпретации фотоэлектронных спектров (особенно углеводородов) гораздо шире. Метод MNDO применялся для расчетов молекул полиинов И парациклофанов с удовлетворительными результатами.

Метод	Параметризуемое	Хорошо воспроизводимые	Плохо воспроизводимые
(приближение)	свойство		
CNDO/2	Разности энергий	Дипольные моменты, длины связей,	Теплоты образования, потенциал
	между занятыми МО	валентные углы, силовые константы	ионизации, спектры сродство к е
CNDO/S	Электронный спектр	Спектр	Теплоты образования, геометрия
INDO/S ZINDO			молекул, реакции
INDO	Спиновые плотности	Спиновые плотности, константы	Теплоты образования, потенциалы
		сверхтонкого взаимодействия, геометрия	ионизации, сродство к электрону,
		молекул	электронные спектры
MINDO/3	Потенциал атомного	Теплоты образования, потенциалы	Электронные спектры, водородная
	взаимодействия	ионизации, длины связей	СВЯЗЬ
MNDO	Теплоты образования	Теплоты образования, геометрия молекул	Электронные спектры, водородная
			СВЯЗЬ
AM1	Теплоты образования	Теплоты образования, геометрия молекул	Электронные спектры
PM3	Теплоты	Теплоты образования, геометрия молекул,	Электронные спектры
	образования,	водородная связь, межмолекулярные	
	межмолекулярное	взаимодействия	
	взаимодействие		

Таблица 1 – Сравнительная характеристика полуэмпирических методов

Метод MNDO дает значительно лучшие результаты для соединений фтора, особенно содержащих связи FO и FN. Незначительное преимущество MINDO/3 отмечалось в расчетах молекул, имеющих в своем составе только атомы H, C и F, кроме гемдифторалканов, для которых MINDO/3 дает существенную ошибку вследствие неточности в описании взаимодействия расположенных по соседству атомов с неподеленными парами электронов. Метод MNDO несомненно предпочтительней, чем MINDO/3, в расчетах фторсодержащих карбенов, катионов, анионов и радикалов, хотя стабильность последних MNDO обычно переоценивается [78].

Полуэмпирические методы относительно недорогие и вместе с тем обеспечивают достаточно качественные описания молекулярных систем и довольно точное количественное предсказание энергии и структуры систем, для которых существуют наборы параметров. DFT вычисления требуют такого же количества компьютерных ресурсов, как и вычисления по Хартри – Фоку. Главное, что привлекает в этих методах, - то, что модели DFT учитывают эффект электронной корреляции, т.е. тот факт, что электроны в молекуле отталкиваются друг от друга в результате взаимодействия. Приближение Хартри-Фока также, в какой-то степени, учитывает эти корреляции: каждый электрон «видит» другой и взаимодействуют с некой средней электронной плотностью, тогда как методы, включающие электронные корреляции, вычисляют мгновенное взаимодействие пар электронов с противоположными спинами. Это приближение приводит к Хартри-Фоку оказываются менее точными тому, ЧТО расчеты ПО ДЛЯ определенных типов молекулярных систем. Таким образом, методы DFT имеют преимущества перед более дорогими методами ab initio [79-83].

Выводы по главе

Анализ возможных химических реакций, протекающих в растворах ванилина, изованилина, ванилиновой кислоты, карбостирила и карбостирила 151 при изменении pH показал, что образование соединений: дегидродиванилин, 3,4-дигидроксибензальдегида, метоксигидрохинон, ванилиновая кислота,

39

изованилиновая кислота, изованилиновый спирт, протокатеховая кислота происходит от 8 часов до нескольких суток и под действием дополнительных факторов. Исследование фотофизических И фотохимических свойств необходимы для понимания исследуемых соединениях механизмов ЭТИХ процессов в молекулах.

Обзор квантово-химических методов позволяет сделать вывод, что полуэмпирические методы довольно точно показывают значения энергии и структуры систем, для которых существуют наборы параметров. Следовательно, такие методы как ЧПДП/С обеспечивают достаточно качественные описания молекулярных систем и одновременно, применение этих методов относительно недорогое.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

B работе настоящей рассмотрены спектрально-люминесцентные И фотохимические свойства биологически активных веществ природных фенолов и хинолоновых производных. Биологически активные вещества являются компонентами для синтеза лекарственных препаратов. Например, интерес к электронному строению и реакционной способности ванилина, изованилина обусловлен изучением механизмов лигнификации, делигнификации, катализа щелочной варки древесины [14, 15]. Таких соединений огромное множества, и было решено ограничится рассмотрением молекул, содержащих гидроксильные и карбонильные группы: ванилин, изованилин, ванилиновая кислота, карбостирил и карбостирил -151.

2.1 Объекты исследования, методики и реактивы

Объекты исследования:

4-гидрокси-З-метоксибензальдегид (ванилин, Vanillin) (1);

3-гидрокси,-4-метоксибензальдегид (изованилин, Isovanillin) (2);

4-гидрокси-3-метоксибензойная кислота (ванилиновая кислота, Vanillin acid) (3);

7-гидрокси-4-метил -хинолон-2 (карбостирил) (4);

7-гидрокси-4-(3-фторметил)-хинолон-2 (карбостирил 151) (5) (рисунок 1).



Рисунок 1 – Объекты исследования: ванилин, изованилин, ванилиновая кислота, карбостирил, карбостирил 151

7-гидророкси-хинолон -2 и 7-окси-4-(3-фторметил) -хинолон-2 предоставлены научно-производственной фирмой «Альфа-Аконис». Ванилин, изованилин и ванилиновая кислота химическая чистота 99% приобретена у фирмы ЗАО «Вектон» произведенные «Acros organics».

Спектрально-люминесцентные свойства молекул исследовались в растворах с концентрацией от 10⁻⁵ до 10⁻⁴ М.

Для исследования протолитических форм молекул использовали растворы с добавлением H₂SO₄, HCl и NaOH. В качестве растворителей использовали воду (бидистилят), CCl₄, C₂H₅OH, CH₃CN.

– Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

- Соляная кислота (х.ч.), ГОСТ 3118-67.
- Гидроксид натрия (х.ч.), ГОСТ 4328-66.

Растворители:

- этанол С2Н5ОН, ректиф., ГОСТ 3789-89;
- изопропанол (х.ч) ТУ 6-09-402-87;
- гексан (х.ч) ТУ 2631-003-05807999-98;
- циклогексан (х.ч) СТП ТУ КОМП 3-452-11;
- ацетонитрил (х.ч) ТУ 2636-040-44493179-00;
- четыреххлористый углерод (х.ч) ГОСТ 20288-74.

2.2 Экспериментальные методы исследования и методика эксперимента

Экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре в стационарном режиме. Для получения спектрально-люминесцентных свойств исследуемых молекул использовали водные растворы с концентрациями от 10⁻³ до 10⁻⁵ М. Матричный раствор с концентрацией C=10⁻³ М исследуемого соединения был приготовлен путем растворения сухой навески вещества в дистиллированной воде или этаноле. Исследуемые растворы реагентов готовили разбавлением водой вышеуказанных непосредственно перед измерениями.

Для изучения кислотно – основных взаимодействий и получения различных протолитических форм исследуемых соединений использовали добавки кислоты

(HCl) и щелочи (NaOH) в различных концентрациях. Значения pH растворов измеряли с помощью pH-метра 673. Для растворов, где соответствует, отрицательные значения pH использовали шкалу Гаммета. Сначала замерили pH растворителя, затем вносили навеску соединения и снова измеряли pH.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре CM2203 SOLAR (Беларусь) и спектрофотометре *Specord* M40, спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре *Hitachi* 850 и спектрофотометре CM2203 *SOLAR* по стандартной методике. По данным из спектров поглощения и флуоресценции были построены кривые титрования и рассчитаны значения рКа кислотности и основности, по которым принято характеризовать силы кислот и оснований исследуемых молекул. Значение рКа^{*ф-к} в возбужденном Франк-Кондоновском состоянии вычислялось по формуле [84]:

$$pKa^{*\phi - \kappa} = pKa - 0,625 \Delta \nu/T, \tag{1}$$

где T – абсолютная температура, Δv – это разность максимумов полос поглощения (или флуоресценции) двух протолитических форм.

Спектры поглощения в дальнейшем интерпретировали с данными квантово – химических расчетов этих молекул и использовали для оценки корректности последних. Спектры флюоресценции получены при возбуждении молекул в максимумы их длинноволновых полос поглощения [85, 86, 88].

Спектральные свойства природных фенолов изучали также и в других органических растворителях. Для объяснения и подтверждения существования ионных форм и проследить изменение свойств ванилина с изменением химической природы растворителя. Для этих целей были использованы циклогексан, этанол, изопропанол, гексан, циклогексан, ацетонитрил, четыреххлористый углерод.

Так как спектральные проявления являются результатом взаимодействий дипольных моментов флуорофоров с реактивными полями, индуцируемыми в окружающем растворителе, а также специфического химического взаимодействия флуорофора с одной или более молекулами растворителя, в работе для описания влияния физических свойств растворителей на спектры флуоресценции использовали уравнение Липперта:

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1},\tag{2}$$

где Δf – ориентационная поляризуемость, *n* – показатель преломления, ε – диэлектрическая проницаемость [85].

Для фотохимических исследований, описанных в разделе 3.9 водные растворы исследуемого соединения готовили растворением сухой навески с помощью ультразвуковой мешалки в течении 40 минут при температуре 40 °C до концентрации 10^{-4} M. Водные растворы ванилина (pH=3÷8) облучали в химическом стакане $70 \times 70 \times 90$ мм при комнатной температуре при постоянном перемешивании с помощью механической мешалки. Время облучения составляло от 8 до 180 мин, количество облучаемого раствора – 50 мл, расстояние от лампы до облучаемого раствора – 9,5 см. За время облучения поглощенная исследуемым раствором энергия составляла $E = 1 \div 4,8$ Дж/см³.

В качестве источников УФ-излучения для фотохимических исследований [87] были использованы KrCl ($\lambda_{изл} \sim 222$ нм), XeCl ($\lambda_{изл} \sim 308$ нм) и XeBr ($\lambda_{изл} \sim 283$ нм) импульсные эксилампы с параметрами: $\Delta \lambda = 5 \div 10$ нм, W_{пик}= 18 мBт/см², f = 200 кГц, длительность импульса 1 мкс [87]. Моделирование излучения видимого диапазона проводили с помощью комплекса, в который входили: гелиевая лампа «*Solar*» и фильтр C3C-24, спектральный диапазон которого от 300 до 850 нм и пиковая мощность излучения 160 мBт/см².

Кроме того, использовали несфокусированное монохроматическое импульсное излучение (6 нс, 15 Гц) 4-й гармоники (266 нм, 20 мДж) твердотельного Nd:YAG лазера (LS-2132UTF, LOTIS TII). Растворы помещали в кварцевую кювету и облучали с различными временными экспозициями. Вкачанная (поглощенная образцом) энергия оценивалась как разность между падающей и прошедшей через кювету с исследуемым образцом энергией излучения. Энергия (средняя мощность излучения) до и после кюветы с образцом измеряли калориметрической головкой *Ophir 12A-P* с дисплеем *Nova II*. А также

использовали химическое оборудование: весы «Adventurer Tm Ohaus» ультразвуковые мешалки «Феррапласт 1,7», «Сапфир», механическая мешалка «Heidolph Multi Reax», сушильный шкаф, вытяжной шкаф, дозаторы 1-5 мл, до 1 мл и до 100 мкл.

2.3 Теоретические методы исследования

2.3.1 Метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием

В ЧПДП/С методе электрон рассматривается как делокализованная плотность вероятности, распределенная по всей молекуле, и описывается волновой функцией молекулярной орбитали (MO). МО рассматривается здесь как линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО). Выполненные расчеты этим определить форму молекулярных орбиталей методом позволили (MO), распределение электронной плотности в основном и возбужденных состояниях и природу электронно-возбужденных состояний молекул. Природа электронных состояний была проанализирована на основе расчетных коэффициентов разложения MO по атомным 2s, 2p_x, 2p_y и 2p_z-орбиталям. Волновые функции электронно-возбужденных состояний представлены В форме линейного разложения с включением одно-возбужденных конфигураций $|i \rightarrow k\rangle$ [89, 90, 91]:

$$\Psi_{p} = \sum_{ik} A_{ik}^{p} | i \to k \rangle, \qquad (3)$$

$$i\rangle = \sum_{\mu} C_{i\mu} |\chi_{\mu}\rangle, \qquad (4)$$

где $|i\rangle$ – молекулярная орбиталь (МО), $|\chi_{\mu}\rangle$ – атомная орбиталь (АО).

Константы скоростей внутренней конверсии между состояниями одной мультиплетности оценивались по формуле [89, 90, 91]: $k_{gf} = \Omega_{gf} k_{gf}^{(0)}, k_{gf}^{(0)}$ – константа скорости внутренней конверсии между состояниями g и f в одноконфигурационном приближении; Ω_{gf} –множитель, характеризующий перекрывание волновых функций электронных состояний g и f:

$$\Omega_{gf} = N_{CH} \sum_{\alpha=l}^{N_{CH}} \left| \sum_{ik,jl} A_{ik}^{g} A_{jl}^{f} \langle i \rightarrow k | \nabla | j \rightarrow l \rangle \right|_{\alpha}^{2}$$
(5)

где V – оператор неадиабатичности and $N_{\rm CH}$ – число С–Н связей.

Эффективность процессов интеркомбинационной конверсии определяли на основе матричных элементов спин-орбитального взаимодействия в одноцентровом приближении [93]. Программа расчета развита В.Я. Артюховым и Г.В. Майером для вычисления матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия, которая делает возможным оценить скорость синглеттриплетной конверсии *K*_{ST} [91].

Метод ЧПДП/С – метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием, со спектроскопической параметризацией. Этот метод достаточно прост и экономичен для проведения массовых расчетов молекул, и в то же время он позволяет правильно рассчитать возбужденные состояния различной природы и мультиплетности в сложных ароматических и гетероциклических соединениях.

2.3.2 Метод молекулярного электростатического потенциала

Для межмолекулярных взаимодействий корректного описания многоатомных молекул требовалось определить эффективность протонирования (или основность) каждого центра молекулы. Экспериментально эта задача в случае сложных органических молекул трудно осуществима. Для теоретической оценки основности соелинений был использован метод молекулярного электростатического потенциала. МЭСП – это энергия электростатического взаимодействия ядер и электронного распределения молекулы с положительным, точечным, единичным, «пробным» зарядом, помещенным в заданную точку пространства, окружающего молекулу. Физическим аналогом «пробного» заряда является протон, то есть ядро атома водорода. Поэтому метод МЭСП особенно эффективен при анализе реакции протонирования, образования водородной связи, взаимодействий. Метод МЭСП полярных совершенно естественно распространяется на возбужденные электронные состояния молекулы. Для этого необходимо знать геометрию и электронное состояние молекулы. Величина

МЭСП является интегральной характеристикой молекулы, однако, имея в виду локализацию минимумов МЭСП вблизи определенного атома, обычно говорят о МЭСП данного атома, локальный характер минимальных значений МЭСП отражает, особенности неравномерного распределения электронной плотности и является основой анализа геометрической структуры ММВ.

МЭСП Расчет значений обычно проводится изолированной для индивидуальной молекулы. Поэтому должны ИМ соответствовать экспериментальные значения сродства к протону в газовой фазе. В растворах на донорно-акцепторную способность молекул может значительное влияние оказать растворитель. При определении методом МЭСП наиболее вероятных мест протонирования или гидратации в молекулах необходимы волновые функции исходной молекулы, найденные одним из методов квантовой химии. В нашей работе использовали волновые функции, полученные методом ЧПДП/С [89, 90]. Геометрия молекулы была рассчитана из усредненных данных длин связей и валентных углов [89, 90]. По программе «Bond.exe.» рассчитали порядки связей и их энергии в основном состоянии S_0 и ${S_1}^{*^{\phi-\kappa}}$. Затем по формуле (1) рассчитали длины связи в возбужденном стационарном состоянии [91].

 $R_{\mu\nu}^* = R_{\mu\nu}^0 + K\Delta P_{\mu\nu}$, где $R_{\mu\nu}^*$ и $R_{\mu\nu}^0$ длины связи возбужденного и основного состояния соответственно, K=0,46, $\Delta P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^* - P_{\mu\nu}^0$,где $P_{\mu\nu}^*$ и $P_{\mu\nu}^0$ порядки связей в S₀ и S₁состояниях.

З ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛОВ

3.1 Спектрально-люминесцентные свойства ванилина

При изменении pH водных растворов ванилина наблюдали обратимые изменения в спектрах поглощения и флуоресценции, отнесенные к образованию протолитических форм. В основном состоянии в водных растворах выделено три протолитические формы (анионная, катионная, нейтральная форма, рисунок 2).



Рисунок 2 – Протолитические формы ванилина: нейтральная форма, анионная, катионная

В водном растворе наряду с нейтральной формой существует анионная форма, спектрально это проявляется в виде плеча на длинноволновом краю поглощения (рисунок 3) При изучении водных растворов с значениями pH щелочной среды, плечо превращается в полосу поглощения аниона с исчезновением поглощения нейтральной формы pH \geq 7,2. Нейтральная форма в основном ванилина существует в диапазоне pH = $-1\div7,2$. Спектр состоит из двух ярко выраженных полос примерно одинаковой интенсивности (ε_{32600} = 91000, ε_{35800} = 99000) (рисунок 3). Значения pKa кислотности равны 7,2 (7,4 25°C [93]) для основного и –0.5 для возбужденного S₁*^{Ф-К} состояний. Значения pKa и pKa*^{Ф-К} свидетельствует о том, что протолитическое равновесие в возбужденном состоянии смещается в сторону меньших pH, то есть в S₁* состоянии кислотность ванилина уменьшается. Флуоресценция аниона наблюдается в области 395 и

480 нм, нейтральной формы на длине волны 330 нм (рисунок 4). Анионная форма образуется диссоциацией по гидроксильной группе.

Также рассчитаны рК_a основности ванилина в кислой среде. В основном состоянии катионная форма была зафиксирована при pH<-1 (pK_a < -1,0), в возбужденном состоянии образование катионной формы происходит намного проще (содержание кислоты (H₂SO₄) ~ 10^{-3} - 10^{-2} M) pH <-0,5.

Образуется катионная форма присоединением протона к карбонильному кислороду. В возбужденном состоянии основность ванилина возрастает. Действительно, в возбужденном состоянии pK_a*^{Ф-К} =5.4.



Рисунок 3 – Спектры поглощения ванилина (C= 10⁻⁵ M): 1-водный раствор, 2-нейтральная форма pH = -1÷7,2, 3- анионная форма pH≥7,2,

4-катионная форма pH <-1

Присутствие гидроксильной и карбонильной групп в структуре изученной молекулы приводит к тому, что в основном состоянии ванилин обладает кислотными свойствами (в основном наблюдается поглощение нейтральной формы и анионной формы), а в возбужденном – осно́вными. Катионная форма флуоресцирует при pH <-0,5 в области 425 нм (таблица 2).



Рисунок 4 – Спектры флуоресценции ванилина (C= 10^{-5} M): 1 – нейтральная форма($\lambda_{воз6}$ =290нм) pH = -0,5÷5,4, 2 – анионная форма ($\lambda_{воз6}$ =290нм) pH \geq 5,4, 3 – катионная ($\lambda_{воз6}$ =290нм) pH <-0,5

Спектры флуоресценции ванилина в водном растворе двухполосные с максимумами в области 330 и 425 нм. Экспериментальные данные указывают на то, что для всех протолитических форм существует зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждения. При возбуждении флуоресценции в коротковолновую часть спектра ($\lambda_{возб} \sim 290$ нм) наблюдается изменение интенсивности флуоресценции ванилина (рисунок 5,*a*).

Таблица 2 – Положение максимума полос поглощения и флуоресценции ионных форм ванилина при различных значениях pH

Характеристика	Нейтральная	Анионная	Катионная
	форма (НФ)	форма (АФ)	форма (КФ)
Поглощение,	32600 (306)	28800 (347)	30000(333)
[см ⁻¹] ([нм])	35800 (279)		
Флуоресценция,	30300 (330)	25320 (395)	22222 (450)
[CM ⁻¹] ([HM])	23530 (425)	19230 (520)	
pH (S ₀)	-1÷7,2	>7,2	<-1
pH (<i>S</i> ₁)	-0,5÷ 5,4	>5,4	<-0,5

50



Рисунок 5 – Спектр флуоресценции ванилина в воде: a) C=10⁻⁵M: 1 – Длина волны возбуждения флуоресценции λ_{B036} =290 нм; 2 – λ_{B036} =350 нм; б) водный раствор λ_{B036} =290 1 – C= 10⁻⁵M; 2– C=10⁻⁴M

Концентрационная зависимость в спектрах флуоресценции представлена на рисунке 5, δ). Из рисунка видно, что максимальная интенсивность полосы флуоресценции в области 330 нм с концентрацией ванилина 10⁻⁵ M, а в области 425 при концентрации ванилина10⁻⁴M.

3.1.1 Влияние растворителя на излучательные свойства ванилина

Для описания физико-химических свойств растворителей на спектры имеется множество уравнений. Они, как правило, сложны (работы Бахшиева [101]) и недостаточно раскрывают природу взаимодействия между растворителем и исследуемой молекулой. Для ванилина проведены исследования с различными растворителями: этанол, изопропанол, гексан, циклогексан, ацетонитрил, тетрахлорметан. Значения максимумов полос поглощения и флуоресценции представлены в таблице 3. Самое большое значение стоксового сдвига наблюдается в ацетонитриле, затем в водном растворителе, далее по уменьшению гексан, четыреххлористый углерод, циклогексан, этанол и изопропанол. Характеристики растворителей представлены в приложение Б таблице 1. Для

анализа взаимодействия между растворителем и исследуемой молекулой необходимо было учитывать характеристики растворителей, такие как: n20D – показатель преломления, ε – диэлектрическая проницаемость, μ – дипольный момент, D – донорное число и акцепторное число.

Оценка взаимодействия между ванилином и растворителем, исходя из предположения: разность энергий между основным и возбужденным состояниями зависит от показателя преломления (n) и диэлектрической постоянной (є) растворителя и описывается уравнением Липперта (2) [101].

Растворитель	λmax (нм) поглощения	ε (л/моль см)	λmax (нм) флуоресценции	$\Delta v = v_a - v_f$
Вода (H ₂ O)	278; 310	99000; 91000	330; 425	8871
Этиловый спирт (С ₂ Н ₅ ОН)	278; 310	91000; 92000	360	4623
Изопропиловый спирт (CH ₃ CH(OH)CH ₃ .)	288; 320	72000; 78000	308; 328	4113
Четыреххлористы й углерод (CCl ₄)	278; 310	138000; 91000	370;390	6409
Гексан (С ₆ Н ₁₄)	278; 297 312; 317	65000; 38000; 35000; 35000	330; 342; 355	6589
Циклогексан (С ₆ Н ₁₂)	279; 297 312; 317	73000; 34000; 40500; 40500	330;342	5950
Ацетонитрил (С ₂ H ₃ N)	282; 317	140000; 110000	350; 368	9023

Таблица 3- Данные спектров поглощения с разными растворителями ванилина

Зависимость, приведенная на рисунке 6 позволяет сделать следующие выводы: сдвиг максимума флуоресценции ванилина от гексана к воде является результатом изменения дипольного момента при возбуждении и последующей переориентацией молекул растворителя. Наличие нескольких хромофорных групп

в структуре ванилина увеличивает степень разделения зарядов при возбуждении. Специфические эффекты растворителя приводят к нелинейности графиков Липперта. В нашем случае на это указываю точки, которые отнесены к этанолу и изопропанолу на рисунке б.



Рисунок 6 – График Липперта для ванилина, иллюстрирующий суммарное влияние на ванилин растворителя

Большой стоксов сдвиг в воде отражает суммарное влияние на ванилин растворителя: общих эффектов и специфического взаимодействия, которое обусловлено как образованием водородных связей, а также кислотно-основными взаимодействиями (образования ионных форм ванилина при возбуждении) и взаимодействиями с переносом заряда. Наличие специфических эффектов растворителя вытекает из изменения формы спектра испускания, а именно, исчезновение структуры спектров флуоресценции, т.е. разрешения колебательной структуры.

3.2 Спектрально-люминесцентные свойства изованилина

Для изованилина в основном и возбужденном состояниях выделено три протолитические формы (катионная, анионная и нейтральная форма) (рисунок 7).



Рисунок 7 – Протолитические формы изованилина: нейтральная форма, анионная форма, катионная форма

Изованилин в S₀ состоянии спектрально проявляет себя также как и ванилин (его нейтральная форма). Спектры поглощения для нейтральной формы молекул совпадают по положению (таблицы 2 и 4) и практически совпадают по интенсивности (рисунки 2 и 8). Спектры поглощения водных растворов у изомеров различаются тем, что в спектре ванилина в длинноволновой области наблюдается «хвост».



Рисунок 8 – Спектры поглощения изованилина (C= 10⁻⁵ M): 1' – pH=6,2; 2' – pH=12,1; 3' – pH<-1

54

При увеличении pH раствора до 9 и более происходит длинноволновый сдвиг на 4000 см⁻¹ (рисунок 8). Образование анионной формы происходит с наличием изобестической точки в области 30000 см⁻¹. Отрыв протона от гидроксильной группы (рисунок 7). Для изованилина pK_a кислотности 9,2 ([19]) в основном состоянии и 3,7 в возбужденном Франк-Кондоновском. Это говорит о том, что в возбужденном состоянии образование анионной формы происходит значительно легче. Уже в водном растворе флуоресценция двухполосная 335 и 410 нм, затем при увеличении pH раствора полоса на 335 нм исчезает, а в области 410 нм увеличивается интенсивность (рисунок 9).



Рисунок 9 – Спектры флуоресценции изованилина : 1 – нейтральная форма $(\lambda_{возб}=290 \text{ нм}), 2$ – анионная форма $(\lambda_{возб}=290 \text{ нм}), 3$ – катионная форма $(\lambda_{возб}=270 \text{ нм})$

При уменьшении pH раствора намного меньше, чем -1 в спектре поглощения происходит длинноволновый сдвиг на 2600 см⁻¹ и образуется пик в области 30000 см⁻¹ (рисунок 9). Это связано с образованием катионной формы

изованилина. Катионная форма формируется путем присоединения протона водорода к карбонильному кислороду (рисунок 7).

Причем следует отметить, что катионная форма в изованилине, как и в ванилине в основном состоянии образуется только при очень низких значения кислоты (р K_b основности =-7). В возбужденном состоянии образование катиона также происходит намного проще р $K_a^{*\Phi-K}$ =0,64. Флуоресценция катиона наблюдается на длине волны 370 нм (рисунок 9). Это явление говорит о том, что в возбужденном состоянии основность изованилина возрастает.

Для изованилина так же, как и для ванилина существует зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждения. При возбуждении в коротковолновую часть спектра поглощения ($\lambda_{возб} \sim 270$ нм и выше) наблюдается изменение интенсивности флуоресценции (рисунок 10). В образовании протолитических форм изованилина и ванилина участвуют функциональные группы: гидроксильная –ОН и карбонильная –СОН группы.



Рисунок 10 – Спектр флуоресценции изованилина в водном растворе при $\lambda_{возб}$: 1 – 270 нм; 2 – 310 нм

Таблица 4 – Положение максимума полос поглощения и флуоресценции ионных форм изованилина при различных значениях pH

Характеристика	Нейтральная	Анионная	Катионная
	форма	форма	форма
Поглощение, см ⁻¹ (нм)	32600 (306)	28000 (357)	30000 (333)
	35800 (279)		
Флуоресценция, см ⁻¹ (нм)	29850 (335)	24100 (415)	24690 (405)
	24390 (410)		27030 (370)
pH (S ₀)	-1 ÷ 9,2	> 9,2	<-1
pH (S ₁)	0,64 ÷ 3,7	> 3,7	< 0,64

3.3 Спектрально-люминесцентные свойства ванилиновой кислоты

Методом электронной спектроскопии, как и предыдущих двух случаях было изучено кислотно-основное равновесие для ванилиновой кислоты. Это соединение, в отличие от ванилина или изованилина, имеет в своей структуре не карбонильную -СОН группу, а карбоксильную группу -СООН (рисунок 11). Появление в молекуле дополнительной гидроксильной группы приводит к смене центра депротонирования при образовании отрицательно заряженной формы (рисунок 11).



Рисунок 11 – Протолитические формы ванилиновой кислоты: нейтральная, анионная, дианионная и катионная

Ванилиновая кислота является типичной бензойной кислотой и, как подавляющее большинство кислот, может диссоциировать. В основном состоянии уже в водном растворе она существует в виде анионной формы, которой соответствует в спектре поглощения полосы с максимумами $v_{\text{погл.}}$ =34700 см⁻¹ и 39500 см⁻¹ (рисунок 12).



Рисунок 12 – Спектры поглощения водного раствора ванилиновой кислоты C= 10⁻⁵ M: 1" – pH= 6,1; 2" – pH=10,75; 3" – pH<-1; 4" – pH= 12,45

рК_а кислотности ванилиновой кислоты равна 4,5 (4,51 [102]) в основном состоянии. При возбуждении кислотность ванилиновой кислоты при переходе от нейтральной формы к анионной уменьшается pK_a*^{Ф-К} =5,57. Максимум полосы флуоресценции анионной формы лежит в области 325 нм (рисунок 13, таблица 5). При увеличении значения pH до 10 и более происходит отрыв протона от гидроксильной группы с образованием дианионной формы (рисунок 11), pK_{a2} кислотности 11. При переходе от анионной к дианионной форме в возбужденном состоянии кислотность увеличивается pK_a*^{Ф-К} =5,43. Действительно в ванилиновой кислоте в возбужденном состоянии образование любой анионной

формы равновероятно, поэтому в спектрах флуоресценции трудно выделить какую-либо отрицательно заряженную форму.

Таблица 5 – Положение максимума полос поглощения и флуоресценции ионных форм изованилина при различных значениях pH

Характеристика	Нейтральная	Анионная	Катионная	Дианионная
	форма	форма	форма	форма
Поглощение, см ⁻¹	34200(292)	34700(288)	31050(322)	33500(298)
(нм)	38400 (260)	39800(251)	34400(290)	35250(283)
Флуоресценция,	365	325	415	365
(нм)				
pH (S ₀)	6,7÷4,5	6,7÷11	<4,5	>11
pH (S ₁)	4,04÷ 5,43	5,57÷ 5,43	<4,04	>5,57



Рисунок 13 – Спектры флуоресценции ионных форм ванилиновой кислоты C=10⁻⁵M: 1 – нейтральная (λ_{возб..}=310 нм), 2 – анионная (λ_{возб..}=290 нм), 3 – дианионная (λ_{возб..}=305 нм), 4 – катионная (λ_{возб..}=290 нм)

Образование катионной формы в возбужденном состоянии происходит при pH=4,5÷-1, путем присоединения протона к карбоксильной группе, в спектрах поглощения наблюдается длинноволновый сдвиг на 1000 см⁻¹ (таблица 5 и рисунок 12). Уменьшение pH<< -1 приводит к образовании катионной формы в основном состоянии (pK_a основности = -6,7). Спектрально это проявляется красным сдвигом максимумов полос в спектре поглощения от $v_{\text{погл.}}$ =31000 см⁻¹ до $v_{\text{погл.}}$ =34000 см⁻¹. Подтверждением образования катионной формы служит наличие изобестической точки в области 41500 см⁻¹, который образуется, как и в ванилине и изованилине, путем присоединения протона к карбонильному кислороду (рисунок 11). При возбуждении основность ванилиновой кислоты увеличивается pK_a*^{Φ-K} =4,04.

3.4 Сравнительный анализ спектрально-люминесцентных свойств протолитических форм исследуемых молекул

Изменяя pH растворов, изучены кислотно-основные свойства ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты. Для ванилина и изованилина было выделено по три протолитические формы – это нейтральная, катионная и анионная формы. А для ванилиновой кислоты четыре формы – это нейтральная форма, катионная, анионная и дианионная. Ванилиновая кислота интересна тем, что при образовании анионной формы по сравнению с бензальдегидами у нее происходит смена центра депротонирования.

Ванилин и изованилин являются изомерами, по спектрам поглощения их нейтральные и катионные формы различить очень сложно, так как максимумы полос поглощения практически совпадают по положению и интенсивности для водного раствора (рисунок 14, кривые 1 и 1', 3 и 3'). Однако отличие составляют анионные формы молекул (рисунок 14, кривые 2 и 2'). Исследование спектров флуоресценции показало, что излучательные свойства изомеров по положению отличаются (таблицы 2 и 5).

В бензальдегидах образование всех форм происходит по одной и той же схеме. В ванилиновой кислоте анионная форма образуется при отрыве протона водорода от карбоксильной группы -СООН уже в водном растворе (в основном состоянии), а при увеличении рН раствора до 10 и более происходит отрыв протона от гидроксильной группы и образуется дианионная форма.



Рисунок 14 – Спектры поглощения C= 10⁻⁵ моль/л: 1 – ванилин pH = 5,5; 2 – ванилин pH = 12,8; 3 – ванилин pH <-1; 1' – изованилин pH=6,2; 2' – изованилин pH=12,1; 3' – изованилин pH<-1

Также проявляют сольватохромные свойства: изомеры различные например, меняется направленность сдвигов полос поглощения при переходе от водного раствора к ацетонитрилу. В ацетонитриле у ванилина обнаружен голубой сдвиг спектра поглощения, в изованилине, наоборот, красный (рисунок 15). Кислотно-основное равновесие В ванилине И изованилине полностью определяется функциональными группами: гидроксильной – ОН группой и карбонильной –С=О, а в ванилиновой кислоте, наряду с выше перечисленными группами, также и карбоксильной –СООН.

Анализ значений рКа растворов изученных молекул показал, что ванилин обладает более кислотными и основным свойствами, по сравнению с изованилином (таблица 6). В ванилиновой кислоте в возбужденном состоянии образование любой анионной формы равновероятно, поэтому в спектрах флуоресценции трудно выделить какую-либо отрицательно заряженную форму.



Рисунок 15 – Спектры поглощения ванилина и изованилина: 1 – ванилин в воде, 2 – изованилин в воде, 3 – ванилин в ацетонитриле, 4 – изованилин в ацетонитриле

Кислотно-основные свойства ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты в основном и возбужденном состояниях различаются: pKa* ванилина и изованилина при возбуждении уменьшается (ванилин pKa= 7,2; pKa*^{Φ -K}=-0,5; изованилин pKa= 9,2; pKa*^{Φ -K}=0,64), для ванилиновой кислоты: pKa1 увеличивается (pKa= 4,5; pKa*^{Φ -K}=5,57), а pKa₂ уменьшается (pKa= 11; pKa*^{Φ -K}=5,43).

Таблица 6 – значения pKa, pKa*Ф-К, pKb, pKb*Ф-К ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты

Характеристика	рКа	рКа* ^{Ф-К}	рКb	рКb* ^{Ф-К}
Ванилин	7,2	-0,5	-5,1	5,4
Изованилин	9,2	0,64	-7	3,7
Ванилиновая кислота	4,5 11	5,57 5,43	-6,7	4,04

3.5 Результаты квантово-химических расчетов

Квантово-химический расчет был проведен полуэмпирическим методом ЧПДП [81, 89, 91, 90, 93] с предварительной оптимизацией геометрии методом АМ1 [106], что позволило правильно построить энергетическую схему электронных состояний различной природы и мультиплетности, оценить распределение электронной плотности в молекулах, проанализировав изменение зарядов при возбуждении. Также просчитав константы скорости фотофизических процессов, рассмотрели пути дезактивации энергии молекулы из любого возбужденного состояния.

3.5.1 Результаты квантово-химического расчета молекулы ванилина

Квантово-химический расчет спектров поглощения ванилина показал, что длинноволновый переход S_1^* - S_0 имеет $\pi\pi^*$ природу (таблица 7). В таблице представлены значения спектральных характеристик электронных переходов Длинноволновый $\pi\pi^*$ переход НФ формируется переносом заряда с фенольной части и метокси-группы на карбонильную группу молекулы (таблица 8, 9). Из таблицы 8 видно, что при возбуждении в S_1 ($\pi\pi^*$) состояние происходит уменьшение эффективного заряда (q) на фенольном фрагменте молекулы и метокси-группе, одновременно с этим происходит увеличение эффективного заряда на карбонильной группе ванилина. В S_2 ($n\pi^*$) состоянии при возбуждении в ванилина происходит значительное изменение в распределении эффективных зарядов по фрагментам, электронная плотность перетекает на фенольную часть молекулы ($\Delta q = -0.25$). Перераспределение электронной плотности при возбуждении в S_4 ($\pi\sigma^*$) состояние связано с переносом эффективного заряда с фенольного кольца на карбонильную группу в молекуле ванилина ($\Delta q = -0.017$ и $\Delta q = -0.084$).

Из анализа значений дипольных моментов в основном и возбужденных состояниях молекулы ванилина, можно сделать вывод, что дипольный момент направлен по длиной оси. Значения дипольных моментов во всех протолитических формах молекулы уменьшаются при возбуждении в $n\pi^*$ состоянии и возрастают в $\pi\pi^*$ и $\pi\sigma^*$ состояниях (таблица 7).

Форма	Спектральные характеристики				
	λ _{погл,} (нм) (природа)	f	μ , D (μ _o)		
Нейтральная	S ₁ 313(ππ*)	0,158	4,9 (3,8)		
форма	S ₂ 297(nπ *)	0,000	3,0		
	S ₃ 287(ππ*)	0,277	7,1		
	S ₄ 266(πσ*)	0,002	9,3		
Анионная форма	$S_1 351(\pi\pi^*)$	0,562	8,0 (10,6)		
	$S_2 304(\pi\sigma^*)$	0,049	9,55		
	S ₃ 291(ππ*)	0,000	10,92		
	$S_4 282(n\pi^*)$	0,004	8,63		
Катионная форма	S ₁ 356(ππ*)	0,204	13,3 (10,2)		
(OHH ⁺)	$S_2 312(\pi\pi^*)$	0,556	9,6		
	S ₃ 245(πσ*)	0,005	11,5		
	$S_4 234(n\pi^*)$	0,000	11,5		

Таблица 7 – Расчетные спектральные характеристики ионных форм ванилина

Анализ схемы электронно-возбужденных состояний ванилина (рисунок 16) показал, что при возбуждении нейтральной формы молекулы энергия дезактивирует как по каналам внутренней конверсии, так и по каналам интеркомбинационной конверсии. Наиболее вероятная дезактивация энергии возбуждения протекает следующим образом:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{ss}, [c⁻¹]):

 $S_5(10^{11}) \approx> S_4(10^{11}) \approx> S_2(10^7) \approx> S_1$

б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{st}, [c⁻¹]):



Рисунок 16 – Схема электронно-возбужденных состояний и фотофизических процессов, протекающих в протолитических формах ванилина

Квантово-химические расчеты показывают, что расположение в области $\approx 33500 \text{ см}^{-1}$ и выше S_n состояний $\pi\sigma^*$ типа приводит к интенсивной интерконверсии в триплетные состояния $\pi\pi^*$ типа, что может быть причиной низкой эффективности флуоресценции в водном растворе ванилина и его ионных формах.

Таблица 8 – Эффективные заряды на фрагментах нейтральной формы ванилина в различных возбужденных состояниях

Фрагмент	S ₀	$S_1, \pi\pi^*$	S ₂ , πσ [*]	S ₃ , ππ [*]	$S_4, \pi\sigma^*$	S_5 , $n\pi^*$
Карбонильная группа	0,007	-0,062	-0,043	-0,097	-0,095	0,447
Фенольное кольцо	0,068	0,035	0,093	0,053	0,086	-0,376
Метокси-группа	-0,075	0.027	-0,051	0,044	0,009	-0,071

Распределение электронной плотности в анионной форме, полученное из расчетов, свидетельствует о том, что $S_0 \rightarrow S_1$ переход, так же как и в нейтральной форме, связан с переносом эффективного заряда с фенольного кольца и метоксикарбонильную группу молекулы. Происходит группы на уменьшение эффективного заряда на метокси-группе анионной формы ванилина как в S₁, так и S₂ состоянии. На карбонильной группе значение эффективного заряда увеличивается (от -0,277 до -0,663 и от -0,277 до -0,384 е), а на метокси-группе происходит уменьшение электронной плотности на 0,91 и 0,55 е в обоих состояниях соответственно (таблица 9). Полученные значения дипольных моментов позволяют сделать вывод, что дипольные моменты направлены по короткой оси. В возбужденных состояниях наблюдается тенденция к увеличению в $\pi\pi^*$ и $n\pi^*$ состояниях.

Дезактивация энергии в анионной форме ванилина может протекать:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{SS}, [c⁻¹]):

 $S_6(10^{10}) \approx S_5(10^{11}) \approx S_4(10^{11}) \approx S_3(10^9) \approx S_3(10^{10}) \approx S_1$

б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{ST}, [c⁻¹]):

$$S_4(\pi\sigma^*) \approx T_8(\pi\sigma^*) (10^8)$$

 $S_1(\pi\pi^*) \approx T_3(\pi\pi^*) (10^9)$
 $S_2(\pi\pi^*) \approx T_4(\pi\pi^*) (10^9)$

Таблица 9 – Эффективные заряды на фрагментах анионной формы ванилина в различных возбужденных состояниях

Фрагмент	S ₀	$S_1, \pi\pi^*$	$S_2, \pi\pi^*$	S_3 , $n\pi^*$	$S_4, \pi\sigma^*$	$S_5,\pi\pi^*$
Карбонильная группа	-0,277	-0,663	-0,384	-0,210	-0,313	-0,637
Фенольное кольцо	-0,576	-0,281	-0,524	-0,764	-0,625	-0,403
Метокси-группа	-0,147	-0,056	-0,092	-0,027	-0,063	-0,040

В катионной форме происходит перенос электронной плотности в $S_1(\pi\pi^*)$ с фенольного кольца и метокси-группы на карбонильную группу. В $S_2(\pi\pi^*)$ происходит перенос эффективного заряда, только с фенольного кольца и карбонильной группы на метокси-группу (таблица 10). Проанализировав значения эффективных зарядов катиона по фрагментам можно сказать, что на фенольном кольце наблюдается увеличение эффективных заряда, в то время как на карбонильной происходит уменьшение в S_1 и S_2 состояниях.

По сравнению с другими формами в катионной форме дипольный момент увеличивается в состояниях $\pi\sigma^*$ или $n\pi^*$ типов, в $\pi\pi^*$ состояниях, наоборот, дипольный момент падает (например, для S₂). Аналогично, нейтральной и анионной формам, построена схема деактивации энергии возбужденных состояний, которая выглядит следующим образом:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{ss}, [c⁻¹]):

 $S_3(10^4) \approx S_2(10^{11}) \approx S_1$

б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{ST}, [c⁻¹]):

 $S_3(\pi\sigma^*) \approx T_7(\pi\sigma^*)(10^9)$ $S_2(\pi\pi^*) \approx T_3(\pi\pi^*)(10^6)$ $S_1(\pi\pi^*) \approx T_3(\pi\pi^*)(10^9)$

Таблица 10 – Эффективные заряды на фрагментах катионной формы ванилина в различных возбужденных состояниях

Фрагмент	S ₀	$S_1, \pi\pi^*$	$S_2, \pi\pi^*$	S ₃ , πσ*	S_4 , $n\pi^*$	$S_5,\pi\pi^*$
Карбонильная группа	0,489	0,100	0,105	0,418	0,034	0,532
Фенольное кольцо	0,643	0,919	0,954	0,556	0,647	0,488
Метокси-группа	-0,132	-0,019	-0,059	0,025	0,319	-0,020

Таким образом, квантово-химический расчет, проведенный методом ЧПДП/С, показал, что заряженные формы (анионная и катионная) имеют более высокие значения дипольных моментов, как в основном, так и возбужденных состояниях (таблица 7). Направление переноса заряда в первом $\pi\pi^*$ переходе во всех формах сохраняется.

Значения МЭСП были посчитаны в плоскости ХҮ: Z= 0. По данным МЭСП в нейтральной форме ванилина самыми протоноакцепторным центром является карбонильный кислород (рисунок 17, 1-ый и 2-ой минимумы). В анионной форме ванилина (рисунок 18), за счет отрыва протона водорода от гидроксигруппы, образуется два протоноакцепторных центра: карбонильный кислород и О⁻ группа. Из значений первых двух минимумов следует вывод о том, что вероятность подхода протона к каждой из этих групп примерно одинакова.



Рисунок 17 – Карта значений минимумов МЭСП для НФ ванилина, кДж/моль (координаты минимума в плоскости ХҮ, Z=0): 1 – -556 (X= -3.80 Y= 2.40); 2 –-556 (X= -3.60 Y= 2.80)

По данным значений МЭСП в нейтральной форме ванилина самыми протоноакцепторным центром является карбонильный кислород (рисунок 17, 1-ый и 2-ой минимумы).



Рисунок 18 – Карта значений минимумов МЭСП для анионной формы ванилина в S₁ состоянии, кДж/моль (координаты минимума в плоскости XY, Z=0): 1 – -1000 (X= 3.60 Y= 0.40); 2 – -1050 (X= 3.80 Y= 2.00); 3 – -896.92 (X= -3.60 Y= 2.80); 4 – 895.62 (X= -3.80 Y= 2.40); 5 – -411.92 (X= 1.00 Y= 4.20)

3.5.2 Результаты квантово-химического расчета молекулы изованилина

Для изованилина (все протолитические формы) первый длинноволновый переход имеет природу $\pi\pi^*$ (таблица 11) и в области от 30000 до 33000 см⁻¹.

	Спектральные характеристики						
Форма	λ _{погл,} нм	Природа	f	μ , D (μ_{o})			
	313	ππ*	0,191	4,5 (3,8)			
Нейтральная	299	$\pi\sigma^*$	0,000	3,1			
форма	288	ππ*	0,260	6,8			
	267	$\pi\sigma^*$	0,003	9,6			
	258	nπ*	0,001	1,4			
	367	$\pi\pi^*$	0,158	15,9 (16,5)			
Анионная форма	306	nπ*	0,000	15,5			
	292	ππ*	0,052	14,4			
	279	πσ*	0,001	13,8			
	334	$\pi\pi^*$	0,555	11,9 (11,3)			
Катионная форма	299	$\pi\pi^*$	0,048	10,6			
(OHH^+)	274	$\pi\sigma^*$	0,007	11,3			
	246	$\pi\pi^*$	0,431	10,5			
	240	πσ*	0,000	10,1			

Таблица 11 – Расчетные спектральные характеристики ионных форм изованилина

Квантово-химический расчет спектров поглощения изованилина показал, что электронная плотность распределяется по фрагментам следующим образом. В основном состоянии нейтральной формы самым электроотрицательным центром является метокси-группа (q= -0,038e). В S₁ состоянии $\pi\pi^*$ заряд перетекает с фенольного кольца и метокси-группы на карбонильный кислород. В S₂, S₃, S₄ состояниях ситуация схожая с первым возбужденным состоянием, электронная плотность сконцентрирована на карбонильном кислороде. В n π^* состоянии происходит перенос эффективного заряда, с карбонильного кислорода на фенольное кольцо и метокси группу, причем, основной вклад в формировании отрицательного заряда вносит фенольная группа (таблица 12). Дипольный момент в нейтральной форме изованилина направлен по длинной оси молекулы. В $\pi\pi^*$ состояниях дипольный момент увеличивается, а $n\pi^*$ уменьшается (таблица 11).

На рисунке 19 представлена схема электронно-возбужденных состояний и фотофизических процессов, протекающих в изованилине после акта поглощения света для нейтральной, анионной и катионной форм изованилина Из рисунка 19 видно пути дезактивации энергии возбуждения в нейтральной форме изованилина:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{SS}, [c⁻¹]):

 $S_6(10^{11}) \approx S_5(10^{11}) \approx S_4(10^{10}) \approx S_2(10^7) \approx S_1$

б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{st}, [c⁻¹]):

 $S_4(\pi\sigma^*) \approx T_7(\pi\sigma^*) (10^8)$

 $S_1(\pi\pi^*) \approx T_3(\pi\pi^*) (10^8).$

В анионной форме изованилина в основном состоянии электронная плотность сконцентрирована на фенольном кольце (q=-0,573 e), а уже в S₁ состоянии заряд перетекает с фенольного кольца на карбонильный кислород и, следовательно, карбонильная группа становиться более электроотрицательной. В $n\pi^*$ состоянии ситуация имеет схожий характер с основным, только метоксигруппа вносит меньший вклад в распределение зарядов (таблица 13).

Таблица 12 – Эффективные заряды на фрагментах нейтральной формы изованилина в различных возбужденных состояниях

Фрагмент	S_0	$\mathrm{S}_{1},\pi\pi^{*}$	$S_2, \pi\sigma^*$	$S_3, \pi\pi^*$	$S_4, \pi\sigma^*$	S_5 , $n\pi^*$
Карбонильная группа	0,009	-0,082	-0,055	-0,077	-0,087	0,451
Фенольное кольцо	0,029	0,017	0,046	-0,001	0,033	-0,364
Метокси-группа	-0,038	0,064	0,009	0,078	0,054	-0,087

71



Рисунок 19 – Схема электронно-возбужденных состояний и фотофизических процессов, протекающих в изованилине
Таблица 13 – Эффективные заряды на фрагментах анионной формы изованилина в различных возбужденных состояниях

Фрагмент	S ₀	$S_1, \pi\pi^*$	$S_2, n\pi^*$	S ₃ , ππ [*]	$S_4, \pi\sigma^*$	$S_5,\pi\pi^*$
Карбонильная группа	-0,201	-0,755	-0,240	-0,402	-0,353	-0,580
Фенольное кольцо	-0,573	-0,046	-0,663	-0,405	-0,450	-0,267
Метокси-группа	-0,226	-0,199	-0,098	-0,194	-0,197	-0,153

Дипольный момент в возбужденном состоянии уменьшается независимо от природы состояния и направлен вдоль короткой оси (таблица 11).

Из схемы электронных уровней (рисунок 19) видно как может протекать дезактивация энергии при возбуждении:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{SS}, [c⁻¹]):

 $S_8(10^{10})\approx>S_6(10^{11})\approx>S_4(10^9)\approx>S_3(10^9)\approx>S_1$

б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{ST}, [c⁻¹]):

 $S_3(\pi\pi^*) \approx T_6(\pi\pi^*) (10^{10}); S_1(\pi\pi^*) \approx T_3(\pi\pi^*) (10^9)$ $S_5(\pi\pi^*) \approx T_7(\pi\pi^*) (10^7)$

Основное значение эффективного заряда в S_0 состоянии катионной формы изованилина сосредоточено на карбонильном кислороде. В первом возбужденном состоянии, как и в остальных состояниях заряды плавно перераспределяются по всем группам (таблица 14). Дипольный момент направлен вдоль короткой оси.

Таблица 14 – Эффективные заряды на фрагментах катионной формы изованилина в различных возбужденных состояниях

Фрагмент	S ₀	$S_1, \pi\pi^*$	$S_2, \pi\pi^*$	S ₃ , πσ*	$\mathrm{S}_4,\pi\pi^*$	S ₅ ,πσ*
Карбонильная группа	0,705	0,320	0,430	0,445	0,563	0,535
Фенольное кольцо	0,278	0,473	0,462	0,293	0,272	0,286
Метокси-группа	0,017	0,207	0,107	0,261	0,165	0,180

Аналогично нейтральной и анионной формам построены пути деактивации энергии возбужденных состояний для катионной формы, которые выглядят следующим образом:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{ss}, [c⁻¹]):

 $S_8(10^{11}) \approx S_7(10^{11}) \approx S_4(10^{10}) \approx S_2(10^{11}) \approx S_1$

б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{st}, [c⁻¹]):

$$S_2(\pi\pi^*) \approx T_4(\pi\pi^*)(10^8)$$

 $S_1(\pi \pi^*) \approx T_3(\pi \pi^*) (10^6)$

 $S_5(\pi\sigma^*) \approx T_8(\pi\sigma^*)(10^8).$

Протоноакцепторная способность изованилина также была оценена с помощью метода МЭСП. Значения электростатического потенциала были посчитаны в плоскости XY: Z= 0. В нейтральной форме молекулы самый глубокий минимум наблюдается в области карбонильного кислорода (-319,82 кДж/моль). Небольшой минимум находится на гидроксильной группе. В анионной форме по карте значений МЭСП наблюдается сразу несколько глубоких МИНИМУМОВ, которые образует потенциальная поверхность на кислороде гидроксильной группы. Карбонильный кислород так же, как и в нейтральной форме, имеет довольно значительный минимум электростатического потенциала (рисунки 20 и 21). В целом можно отметить, что протоноакцепторная способность изомеров ванилина и изованилина примерно одинакова, так как в обеих молекулах В протолитическом равновесии участвуют ОДНИ те И же кислородосодержащие группы.







Рисунок 21 – Карта значений минимумов МЭСП для АФ изованилина кДж/ моль (координаты минимума в плоскости XY, Z=0): 1 – -1100 (X= 2.80 Y= 4.00) 2 – -1090 (X= 2.40 Y= 4.40) 3 – -1050 (X= 1.80 Y= 4.40) 4 – -8443 (X= -3.60 Y= 2.80)

3.5.3 Результаты квантово-химического расчета молекулы ванилиновой кислоты

Геометрия молекулы оптимизировали методом AM1, также как и, для предыдущих молекул. Энергии первых электронных полос всех протолитических форм ванилиновой кислоты лежат в области от 29000 см⁻¹ до 36000 см⁻¹ и имеют природу $\pi\pi^*$ типа (таблица 15). При переходе молекулы в возбужденные состояния происходит дезактивация энергии по каналам внутренней и интеркомбинационной конверсий (рисунок 22). Пути дезактивации энергии возбужденных состояний в протолитических формах ванилиновой кислоты можно представить следующим образом:

для нейтральной формы:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{SS}, [c⁻¹]):

 $S_4(10^{10}) \approx S_3(10^6) \approx S_2(10^{11}) \approx S_1$

75

б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{ST}, [c⁻¹]):

$$S_1(\pi\pi^*) \approx T_4(\pi\pi^*) (10^7)$$

$$S_3(n\pi^*) \approx T_6(\pi\sigma^*) (10^{12})$$

 $S_3(n\pi^*) \approx T_7(n\pi^*) (10^{12})$

для анионной формы:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{ss}, [c⁻¹]):

 $S_4(10^9) \approx S_3(10^8) \approx S_2(10^8) \approx S_1$

б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{ST}, [c⁻¹]):

$$S_2(\pi\pi^*) \approx T_5(\pi\pi^*) (10^8)$$

 $S_4(\pi\sigma^*) \approx T_8(\pi\pi^*) (10^{10})$

для дианионной формы:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{ss}, [c⁻¹]):

 $S_5(10^{12}) \approx S_4(10^{12}) \approx S_3(10^9) \approx S_2(10^{10}) \approx S_1$

б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{st}, [c⁻¹]):

 $S_3(n\pi^*) \approx T_8(\pi\pi^*) (10^{12})$

 $S_2(\pi\pi^*) \approx T_4(\pi\pi^*) (10^{10}).$

для катионной формы:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{ss}, [c⁻¹]):

 $S_5(10^{10}) \approx S_4(10^8) \approx S_3(10^8) \approx S_2(10^8) \approx S_1$

б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{ST}, [c⁻¹]):

 $S_{1}(\pi\pi^{*}) \approx T_{4} (\pi\pi^{*}) (10^{8}); S_{2}(\pi\pi^{*}) \approx T_{6}(\pi\sigma^{*}) (10^{12}); S_{5}(\pi\pi^{*}) \approx T_{9}(\pi\sigma^{*}) (10^{9})$



Рисунок 22 – Схема электронно-возбужденных состояний и фотофизических процессов, протекающих в ванилиновой кислоте

77

Форма	Спектральные характеристики									
	$\lambda_{\text{погл,}}$	Природа	f	μ, D (μ _o)	$\Delta v_{3\kappa c.}, \mathrm{cm}^{-1}$					
	HM				$(\Delta v_{pac.}), cm^{-1}$					
	285	ππ*	0,061	6,7 (5,58)						
Нейтральная	259	$\pi\pi^*$	0,27	8,51						
форма	235	nπ*	0,001	3,42						
	228	$\pi\sigma^*$	0,002	7,53						
	306	ππ*	0,12	16,01 (14,85)	-800					
Анионная	285	nπ*	0,001	13,73	(1986)					
форма	262	$\pi\pi^*$	0,19	15,32						
	249	$\pi\sigma^*$	0,002	10,21						
	341	ππ*	0,43	14,76 (12,8)	3200					
Катионная	326	nπ*	0,009	12,85	(6302)					
форма	306	$\pi\sigma^*$	0,099	13,31						
(OHH^+)	300	nπ*	0,0009	13,06						
	256	πσ*	0,007	15,75						
	300	ππ*	0,13	13,26 (12,9)	800					
Дианионная	264	$\pi\pi^*$	0,36	13,61	(3000)					
форма	250	πσ*	0,002	11,62						
	238	nπ*	0,0065	13,47						

Таблица 15 – Расчетные спектральные характеристики ионных форм ванилиновой кислоты

В анионной форме ванилиновой кислоты в основном состоянии самым электроотрицательным фрагментом является карбонильный кислород и на метокси-группа. В S₁ состоянии больших изменений в распределении зарядов не происходит (таблица 16). В S₂ $\pi\sigma^*$ состоянии электронная плотность стекает с фенольного кольца на метокси-группу.

Таблица 16 – Эффективные заряды на фрагментах нейтральной формы

Фрагмент	S ₀	$S_1, \pi\pi^*$	$S_2, \pi\pi^*$	$S_3, n\pi^{**}$	$S_4, \pi\sigma^*$	S ₅ , πσ [*]
Карбоксильная группа	0,674	0,489	0,453	0,461	0,587	0,653
Карбонильный кислород	-0,785	-0,821	-0,827	-0,522	-0,762	-0,760
Фенольное кольцо	0,287	0,447	0,473	0,155	0,263	0,233
Метокси-группа	-0,176	-0,114	-0,099	-0,094	-0,088	-0,126

ванилиновой кислоты в различных возбужденных состояниях

Таблица 17 – Эффективные заряды на фрагментах анионной формы ванилиновой кислоты в различных возбужденных состояниях

Фрагмент	S ₀	$S_1, \pi\pi^*$	$S_2, \pi\pi^*$	$S_3, n\pi^{**}$	$S_4, \pi\sigma^*$	S ₅ , πσ [*]
Карбоксильная группа	0,028	0,027	0,025	-0,023	0,227	0,041
Карбонильный кислород	-0,908	-0,895	-0,898	-0,906	-0,671	-0,894
Фенольное кольцо	0,048	0,030	0,371	0,072	-0,375	0,035
Метокси-группа	-0,167	-0,163	-0,498	-0,142	-0,222	-0,182

Также следует отметить, что по сравнению с основным состоянием в возбужденных состояниях $\pi\pi^*$ типа наблюдается увеличение эффективного заряда на карбонильной группе, а в состояниях $\pi\sigma^*$ типа – незначительное уменьшение. В состояниях имеющих $n\pi^*$ природу, как в нейтральной форме, так и отрицательно заряженных формах значительно уменьшается эффективный заряд на карбонильном кислороде и группе О⁻ (таблицы 16–19).

Значения МЭСП были рассчитаны для S_0 состояния в плоскости XY: Z=0. По данным значений МЭСП в нейтральной форме ванилиновой кислоты протоноакцепторным центром является карбонильный кислород. Небольшие значения МЭСП наблюдаются также с обеих сторон гидроксильной группы (рисунок 23). В анионной форме ванилиновой кислоты за счет того, что происходит отрыв протона в гидроксигруппе, образуется два

протоноакцепторных центра: карбонильный кислород и О⁻ группа. Вероятность подхода протона к каждой из этих групп примерно одинакова (рисунок 24).

Таблица 18 – Эффективные заряды на фрагментах дианионной формы ванилиновой кислоты в различных возбужденных состояниях

Фрагмент	S ₀	$S_1, \pi\pi^*$	$S_2, \pi\pi^*$	$S_3, n\pi^{**}$	$S_4, \pi\sigma^*$	$S_5,\pi\pi^*$
Карбоксильная группа	-0,023	-0,087	-0,134	-0,060	-0,014	-0,043
Карбонильный кислород	-0,949	-0,951	-0,959	-0,936	-0,936	-0,933
Фенольное кольцо	-0,764	-0,664	-0,642	-0,732	-0,748	-0,668
Метокси-группа	-0,264	-0,298	-0,265	-0,272	-0,302	-0,356

Таблица 19 – Эффективные заряды на фрагментах катионной формы ванилиновой кислоты в различных возбужденных состояниях

Фрагмент	S ₀	$S_1, \pi\pi^*$	$S_2, \pi\pi^*$	$S_3, n\pi^{**}$	$S_4, \pi\sigma^*$	$S_5,\pi\pi^*$
Карбоксильная группа	0,705	0,436	0,567	0,657	0,709	0,709
Карбонильный кислород	0,030	-0,016	0,035	0,028	0,043	0,040
Фенольное кольцо	0,274	0,424	0,238	0,230	0,133	0,129
Метокси-группа	-0,010	0,157	0,160	0,085	0,116	0,122

Для нейтральной формы ванилиновой кислоты минимальное значение МЭСП находится также в области карбонильного кислорода (рисунок 23). Для анионной формы наиболее глубокие значения расположены на кислородах карбоксильной группы (рисунок 24). На рисунке 25 показана карта значений МЭСП для дианионной формы ванилиновой кислоты. Отрыв протона от гидроксильной группы приводит к образованию двух почти равных минимумов около О⁻ группы. Симметричное расположение карбонильного кислорода и О⁻ карбоксильной группы делает равновероятным атаку протона по этим центрам. При возбуждении молекулы в S₁ состояние происходит уменьшение основности на кислороде гидроксильной группы и увеличение ее на кислородах

карбоксильной группы, как в нейтральной форме, так и отрицательно заряженных формах. Из приведенных рисунков видно, что наибольшей протоноакцепторной способностью обладает дианионная форма ванилиновой кислоты.



Рисунок 23 – Карта значений минимумов МЭСП для НФ ванилиновой кислоты кДж/моль (координаты минимума в плоскости ХҮ, Z=0): 1 – -522 (X= -3.60 Y= -0.40); 2 – -139 (X= 3.20 Y= 3.80); 3 – -136 (X= 4.00 Y= 0.20)



Рисунок 24 – Карта значений минимумов МЭСП для АФ ванилиновой кислоты кДж/моль (координаты минимума в

ПЛОСКОСТИ
$$A$$
 I, Z =0).

$$1 - -1200 (X = -3.80 Y = 2.20)$$

$$2 - -1100 (X = -3.80 Y = .00)$$

3 - -1020 (X = -3.60 Y = -.40)

5 - -442 (X = 3.00 Y = 3.60)



Рисунок 25 – Карта значений минимумов МЭСП для ДАФ ванилиновой кислоты кДж/моль (координаты минимума в плоскости XY, Z=0):

$$1 - -1300 (X = 3.60 Y = .40)$$

$$3 - -1100 (X = -3.80 Y = 2.20)$$

3.6 Фотохимические свойства ванилина

В работе изучены спектрально-люминесцентное поведение различных ионных форм ванилина в воде под действием ультрафиолетового (УФ) и видимого излучения. Установлены зависимости фотораспада под действием различных ламп от длины волны излучения для ионных форм ванилина.

Рассмотрим характерные особенности изменения в спектрах поглощения и флуоресценции нейтральной формы под действием различных ламп. В спектрах поглощения нейтральной формы ванилина наблюдается падение интенсивности по всему спектру под действием излучения XeCl, XeBr, KrCl эксиламп уже после 8 мин облучения, облучение лампой *«Solar»* привело к слабому падению интенсивности в области 310 нм и увеличению интенсивности в области 250 нм (рисунок 26).



Рисунок 26 – Спектры поглощения нейтральной формы ванилина под действием оптического облучения: 1- необлученный раствор; 2 – «*Solar*»; 3 – XeCl; 4 – XeBr; 5 – KrCl

Изменение спектров поглощения под действием разных источников имеют сходный характер и свидетельствуют о протекании идентичных фотохимических реакций. Фототрансформация зависит от длины волны излучения, чем короче длина волны излучения источника, тем эффективность фотораспада выше (pucyнok 28) («*Solar*» < XeCl < XeBr < KrCl).

Анионная форма ванилина более устойчивая к действию УФ и видимого излучения, только облучение KrCl эксилампой привело к значительному падению интенсивности поглощения (рисунок 28). Эффективность фототрансформации также как и для нейтральной формы зависит от длины волны источника облучения и находится в том же порядке (*«Solar»* < XeCl < XeBr < KrCl) (рисунок 27).



Рисунок 27 – Кинетика фотораспада протолитических форм ванилина под действием оптического излучения (источник излучения): 1 – НФ («Solar»); 2 – АФ+НФ («Solar»); 3 – АФ (XeCl); 4 – АН (XeBr); 5 – АН+НФ (XeCl); 6 – АФ+НФ (KrCl); 7 – АФ+НФ (XeBr); 8 – НФ (XeCl); 9 – НФ (XeBr);

 $10 - A\Phi$ (KrCl); $11 - H\Phi$ (KrCl)

Зависимость эффективности фототрансформации от длины волны следующая: «*Solar*» < KrCl < XeCl < XeBr (рисунок 27). В спектрах флуоресценции после облучения эксилампами наблюдается рост интенсивности в области 325 нм (соответствует флуоресценции нейтральной формы) и падение

интенсивности в области 425 нм (соответствует испусканию катионной формы) с изобестической точкой (рисунок 29). Под действием KrCl эксилампы стабильность протолитических форм ванилина распределяется следующим образом: самая стабильная анионная форма, затем АФ+НФ и самая низкая НФ.

Под действием лампы «*Solar*» наблюдается следующие изменения: при малых дозах облучения более стабильная НФ, а менее – АФ. Увеличение времени облучения показывает, что эффективность нейтральной формы остается неизменной, а растворы, содержащие анионную форму (водный и с добавкой щелочи) становятся более стабильными.



Рисунок 28 – Изменение спектров поглощения анионной формы под действием КrCl эксилампы (мин): 1 – 0; 2 – 8; 3 – 15; 4 – 30; 5 – 60; 6 – 120



Рисунок 29 – Изменение спектров флуоресценции нейтральной формы ванилина под действием XeBr эксилампы (мин): 1 – 0; 2 – 120 ($\lambda_{возб}$ 290 нм)

Таким образом, результаты исследования стабильности протолитических форм ванилина под действием оптического излучения указывают на то, что под действием видимого излучения формы водные растворы ванилина стабильны. Как только в спектр облучения попадает УФ диапазон, фотостабильность различных форм ванилина уменьшается, причем зафиксировано, что менее стабильны анионная и катионная формы. Флуоресцентные данные указывают на тот факт, что после 120 минут УФ облучения в спектрах флуоресценции остается полоса испускания нейтральной формы, в то время как флуоресценция катионной формы исчезает полностью. Наличие флуоресценции нейтральной формы может служить индикатором дозы УФ излучения [94]. Аналогичные спектры поглощения наблюдаются под действие лазерного излучения светом 266 нм. Полученные спектральные изменения под действием лампового и лазерного излучения квидетельствуют не только об изменении сольватной оболочки исследуемых молекул, но и об образовании продуктов фотолиза хинонной структуры [95,96].

Выводы по главе

Из проведенных экспериментов и квантово-химических расчетов, анализа фотофизических процессов, протекающих в ванилине, изованилине и ванилиновой кислоте можно сделать следующие выводы:

Для ванилина и изованилина возможно существование трех, а для ванилиновой кислоты четырех протолитических форм.

Кислотно-основное равновесие в ванилине и изованилине полностью определяется функциональными группами: гидроксильной –OH группой и карбонильной –C=O, а в ванилиновой кислоте наряду с выше перечисленными группами, также и карбоксильной –COH.

Дезактивация энергии возбужденных состояний происходит как по каналам внутренней конверсии, так и по каналам интерконверсии. Экспериментальные данные указывают, что для всех протолитических форм ванилина существует зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждения. При возбуждении флуоресценции в коротковолновую часть спектра (~ 270 нм и выше) наблюдается резкое уменьшение интенсивности флуоресценции. Расчеты показывают, что наличие в вышеуказанной области электронных состояний $\pi\sigma^*$ или $n\pi^*$ типов приводят к интенсивной интерконверсии в триплетные $\pi\pi^*$ состояния, что может быть причиной такой зависимости.

Проведенный анализ природы электронно-возбужденных состояний показывает, что длинноволновый $\pi\pi^*$ переход НФ ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты формируется переносом заряда с фенольной части и метокси-группы на карбонильную группу молекул. Также следует отметить, что по сравнению с основным состоянием в возбужденных состояниях $\pi\pi^*$ наблюдается увеличение заряда на карбонильной группе, а в $\pi\sigma^*$ состояниях происходит незначительное уменьшение. В состояниях, имеющих $n\pi^*$ природу, как в НФ, так и отрицательно заряженных формах значительно уменьшается заряд на карбонильном кислороде и группе О⁻.

Дипольные моменты в НФ трех молекул возрастают в состояниях $\pi\pi^*$, $\pi\sigma^*$ типа и уменьшаются $n\pi^*$ состояниях. Заряженные формы (АФ и КФ) имеют значение дипольного момента выше, чем нейтральная форма. В отрицательно заряженных формах наблюдается та же тенденция, меняется лишь само значение дипольного момента. В катионной форме самое большое значение дипольного момента в основном состоянии, при возбуждении дипольный момент уменьшается во всех состояниях.

В нейтральных формах молекул протоноакцепторным центром является карбонильный кислород. В АФ ванилина и изованилина за счет того, что происходит отрыв протона в гидроксигруппе, образуется два протоноакцепторных центра: карбонильный кислород и О⁻ группа. Вероятность подхода протона к каждой из этих групп примерно одинакова.

Отрыв протона от карбоксильной группы приводит к образованию двух почти равных минимумов около О⁻ группы и карбонильного кислорода в АФ ванилиновой кислоты. Симметричное расположение карбонильного кислорода и О⁻ карбоксильной группы делает равновероятным атаку протона по этим центрам.

Значения МЭСП показали, что наибольшей протоноакцепторной способностью обладает дианионная форма ванилиновой кислоты.

4 ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХИНОЛОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

4.1 Спектрально-люминесцентные свойства 7-ОН-4СН₃-хинолоне-2

Карбостирил в нейтральной форме в основном состоянии существуют, как в водном, так и в этанольном растворах. Причем интенсивность поглощения водного раствора в два раза больше, чем у этанольного. При увеличении pH в пределах (7,35<pH<12,9) спектр поглощения (рисунок 30) сдвигается в длинноволновую сторону на 1800 см⁻¹ (таблица 20), образуется новая протолитическая форма, предположительно, анионная форма. В дальнейшем, если концентрацию щелочи увеличить, то фиксируется коротковолновый сдвиг полосы поглощения ~ на 600см-1 с падением интенсивности относительно анионной формы.



Рисунок 30 – Спектры поглощения и флуоресценции карбостирила, C=5*10⁻⁵ M: pH=5,8 1 – поглощение, 1* – флуоресценция (этанол); pH=-0,8 2– поглощение, 2* – флуоресценция; pH=8,5 3 – поглощение, 3* – флуоресценция; pH=10,7 4 – поглощение, 4* – флуоресценция; pH=0,7 5*– флуоресценция

Из спектров поглощения были рассчитаны р K_a кислотности в основном и возбужденном Франк-Кондоновском состояниях. Их значения равны 8,5 (7,8 [111]) для основного и 6,79 для $S_1^{*\Phi-K}$, соответственно. По значениям р K_a и р $K_a^{*\Phi-K}$ можно сделать вывод, что протолитическое равновесие в возбужденном состоянии смещается в сторону меньших pH, то есть в S_1^* состоянии кислотность возрастает. По данным спектров поглощения была построена кривая титрования (рисунок 31) и определено значение р $K_a^{*\Phi-K}$.

Таблица 20 – Пр	ротолитические формы	ы карбостирила,	полученные в	водных
растворах при р	азличных значениях р	Н		

Поглощение			Флуоресценция					
Форма	$\lambda_{\text{погл}}$	pН	Форма	$\lambda_{\phi\pi}$	pН			
	(нм)			(нм)				
Нейтральная		0,9÷7,35	Нейтральная	360	1,78÷7,35			
	352		Цвиттерион	460	-0,11 ÷1,78			
			Анионная	440	1,78 ÷ 9,07			
Анионная	333	7,35÷9,07	Дианионная					
Дианионная	352	>9,07	Катионная	420	>9,07			
Катионная	323	<-0,9	Анионная	395	<-0,11			

В возбужденном состоянии в водном растворе была зафиксирована двухполосная флуоресценция с максимумами в области λ =360 нм и λ =440 нм (таблица 20), которые принадлежат предположительно НФ* и АФ*. При увеличении рН полоса в области 360 нм постепенно исчезает, а длинноволновая увеличивала интенсивность (рисунок 30). Когда рН \geq 9 наблюдается синий сдвиг флуоресценции на 20 нм (таблица 20).

В работе были изучены серии растворов, с pH<4. Спектральное положение полосы поглощения растворов, с pH растворов в пределах -0,11 ÷1,78 практически совпадает с полосой поглощения НФ, наблюдается небольшой красный сдвиг

длинноволновый полосы ~ 1000 см⁻¹ [97]. В спектрах флуоресценции наблюдается более яркая картина: при уменьшении pH раствора зафиксирована полоса в области 460 нм (сдвиг полосы по отношению к нейтральной форме ~ 6040 см⁻¹), при дальнейшем уменьшении pH появляется полоса флуоресценция в области 395 нм ($\Delta v \sim 2900 \text{ см}^{-1}$, таблица 20). Для того, чтобы более точно разобраться в структурах выделенных протолитических форм воспользуемся квантовохимическими расчетами исследованной молекулы.



Рисунок 31 – Кривая титрования для определения рК кислотности карбостирила

4.2 Результаты квантово-химических расчетов карбостирила

4.2.1 Оптимизация геометрии молекулы карбостирил

Первой стадией расчета является определение геометрии данной молекулы (рисунок 32). Причем, если при возбуждении молекулы порядок связи уменьшается, то связь разрыхляется, происходит ее удлинение. А когда порядок связи увеличивается, тогда связь становится более прочной, то есть укорачивается. Рассчитанные параметры для геометрии возбужденного состояния приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Параметры для геометрии возбужденного состояния, рассчитанных по результатам программы *«Bond.exe»*

Св	ЯЗЬ	Длина	Угол	Угол
Начало	Конец	связи	валентный	торсионный
1	2	1.090	90.00	90.00
2	3	1.384	240.00	90.00
3	4	1.380	120.00	00.00
4	5	1.398	120.00	00.00
5	6	1.410	120.00	00.00
6	7	1.392	120.00	00.00
7	8	1.090	120.00	180.00
5	9	1.090	120.00	180.00
3	10	1.480	240.00	00.00
10	11	1.394	120.00	00.00
11	12	1.090	120.00	180.00
11	13	1.401	120.00	00.00
13	14	1.430	120.00	00.00
13	15	1.233	120.00	180.00
10	16	1.501	120.00	180.00
16	17	1.090	110.00	60.00
16	18	1.090	110.00	180.00
16	19	1.090	110.00	300.00
6	20	1.391	120.00	180.00
14	21	1.000	120.00	180.00
15	22	0.997	108.00	180.00

4.2.2 Схемы энергетических уровней ионных форм карбостирила

В работе построены энергетические схемы уровней всех имеющихся протолитических форм (рисунок 33) для геометрии молекулы в основном и возбужденном стационарном состояниях.



Рисунок 32 – Структурная формула карбостирила, нумерация атомов

По данным схемам энергетических уровней (рисунок 33) карбостирил относится к 5 типу систематики люминесцентных типов молекул на основе относительного расположения ππ* и пπ*-уровней Нурмухаметова [109]. Энергия Т nπ* и S nπ*-состояний больше энергии Sππ*-состояния, и поэтому вероятность интеркомбинационной конверсии S₁~>T_n мала. Состояния nπ*типа спектрально трудно наблюдаемы. Спектрально-люминесцентные свойства таких молекул свойствами соответствующих сходны co π-изоэлектронных молекул Молекула углеводородов. данного типа флуоресцирует И длительно фосфоресцирует [109]. По схемам уровней $n\pi^*$ -уровни по энергии расположены выше 250 нм, а при возбуждении флуоресценции использовались длины волн 333 и 350 нм, то фактически $n\pi^*$ -уровни не влияют на излучательную способность молекулы.

По данным положений полос поглощения и их интенсивностям, полученных в расчетах (таблица 22), соотнесены экспериментальные результаты со структурами протолитическиих форм.

Форма	Спектраль	ные характ	теристики		
	λпогл, нм	природа	f	μ, D (μο)	Δv , cm-1
Геометрия возб	бужденного	Франк-Кон	ндоновског	о состояния	
Нейтральная	310	$\pi\pi^*$	0,27	7,4 (7,35)	
Форма	282	$\pi\pi^*$	0,22	8,8	
	264	$\pi\sigma^*$	0,001	7,5	
	245	nπ*	0,0	2,4	
	329	ππ*	0,46	13,9 (15,4)	2000
Анион (О-)	297	$\pi\pi^*$	0,016	13,7	
	281	πσ*	0	11,04	
	253	$\pi\pi^*$	0,18	12,6	
	244	nπ*	0	12,5	
	312	ππ*	0,13	14,5 (15,8)	200
Катион	285	$\pi\pi^*$	0,22	10,9	
(OHH+)	261	ππ*	0,001	15,2	
	256	πσ*	0,002	14,7	
Дианион	327	ππ*	0,185	24,40 (25,94)	1723
	321	nπ*	0,0008	19,16	
	301,7	πσ*	0,001	21,83	
	301,5	ππ*	0,131	24,58	
Геометрия возб	бужденного	стационар	ного состоя	ния	1
	327	ππ*	0,33	8,18 (8,21)	
Нейтральная	295	ππ*	0,2	9,24	
форма	274	πσ*	0,001	7,61	
	246	$\pi\pi^*$	0,15	8,9	
	245	$n\pi^*$	0	5,5	
Цвиттерион	425	ππ*	0,25	6,74 (15,9)	7011
'	338	$\pi\pi^*$	0,17	8,23	
	293	πσ*	0	10,16	
	270	ππ*	0,33	10,7	
	263	$n\pi^*$	0	3,64	
	352	ππ*	0,31	12,9 (11,3)	2100
Катион	311	$\pi\pi^*$	0,05	12,5	
(C=OH+)	255	πσ*	0	13,7	
	252	ππ*	0,37	11,8	
Анион (О-)	347	ππ*	0.55	14.1 (15.4)	1734
	305	$\pi\pi^*$	0.007	13.9	
	290	πς*	0.0008	11.1	
	258	π π *	0.16	12.8	
		1010	- ,	_,_	

Таблица 22 – Расчетные характеристики ионных форм карбостирила

E, x 10^{-3} , cm⁻¹



Рисунок 33 – Схема электронно-возбужденных состояний и фотофизических процессов, протекающих в карбостириле [112]

В основном состоянии в зависимости от pH среды возможно образование четырех протолитических форм карбостирила: катионная, нейтральная, анионная и дианионная формы. Карбостирил в основном состоянии в водных растворах образует анионную форму при отрыве протона от гидроксильной группы, а при увеличении pH раствора происходит образование дианиона (рисунок 34). В возбужденном состоянии в пределах pH от 2 до 7 в растворах наблюдается излучение одновременно двух форм нейтральная и анионная формы, если 7 49, флуоресцирует дианионная форма. В возбужденном состоянии нейтральная форма флуоресцирует ($\lambda_{\phi\pi}$ =360 нм) в интервале pH (2<pH<7), одновременно в данном диапазоне pH наряду с нейтральной формой существует и анионная форма, флуоресценция только анионной формы наблюдается при pH от 7 до 9. Далее увеличивая pH, наблюдаем свечение дианионной формы при pH>9 в области 420 нм (рисунок 34).

Анализ расчётных данных позволил уточнить порядок образования протолитических форм в основном и возбужденных состояниях. Показано, что в основном состоянии КФ образуется по гидроксигруппе, а в возбужденном – по карбонильному кислороду (рисунок 34).

Анионная форма, как в основном, так и в возбужденном состоянии образуется при отрыве протона от гидроксильной группы. В возбужденном состоянии при поглощении кванта света из нейтральной формы образуется как $H\Phi^{*}+A^{*}$, если pH среды лежит в интервале 2 < pH < 7, а если среда более кислая (-0,1< pH < 2), то возможен фотоперенос протона с образованием цвиттериона, излучающего в области 460 нм. При возбуждении катиона по гидроксигруппе в возбужденном состоянии происходит фотоперенос протона и образуется катион по карбонильному кислороду (рисунок 34) [103, 104].

4.2.2.1 Нейтральная форма молекулы карбостирила

Длинноволновый $\pi\pi^{*}$ переход НФ формируется переносом заряда с ароматической части и ОН-группы на пиридиновую часть молекулы. Из таблицы 23 видно, что при возбуждении в S₁($\pi\pi^{*}$) состояние (33890 см⁻¹) происходит слабое увеличение положительного заряда на ароматической части (от 0,220е до 0,248е) с уменьшением положительного заряда на пиридиновой части молекулы. При возбуждении в $S_5(n\pi^*)$ состояние наблюдается значительное изменение в перераспределении зарядов по фрагментам молекулы: с карбонильного кислорода происходит стекание электронной плотности на ароматическое кольцо (q=-0,226) и -OH группу (q=-0,102), а также уменьшается заряд на пиридиновом кольце (Δq =0,164).



Рисунок 34–Схема возможных процессов переноса и фотопереноса протона в карбостириле [97]

Проанализировав значения дипольных моментов в основном и возбужденных состояниях молекулы карбостирила, можно сделать вывод, что дипольные моменты уменьшаются при возбуждении в S $n\pi^*$ состояниях и возрастают в S $\pi\pi^*$ состояниях. Также из полученных результатов можно сказать, что в нейтральной форме молекулы при переходе из основного в возбужденные состояния энергия может дезактивироваться как по каналам внутренней конверсии, так и по каналам интеркомбинационной конверсии. Наиболее вероятные пути дезактивации:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями (константы скоростей внутренней конверсии K_{SS} и K_{TT} [c⁻¹]):

$$\begin{split} &S_{2} (\pi \pi^{*}) \sim >S_{1} (\pi \pi^{*}) (10^{10}); S_{4} (\pi \pi^{*}) \sim >S_{2} (\pi \pi^{*}) (10^{10}) \\ &S_{4} (\pi \pi^{*}) \sim >S_{3} (\pi \sigma^{*}) (10^{10}); T_{8} (\pi \sigma^{*}) \sim >T_{7} (\pi \sigma^{*}) (10^{10}) \\ &T_{7} (\pi \sigma^{*}) \sim >T_{6} (\pi \sigma^{*}) (10^{10}); T_{5} (\pi \pi^{*}) \sim >T_{4} (\pi \pi^{*}) (10^{11}) \\ &T_{4} (\pi \pi^{*}) \sim >T_{3} (\pi \pi^{*}) (10^{12}); T_{3} (\pi \pi^{*}) \sim >T_{2} (\pi \pi^{*}) (10^{11}) \\ &T_{2} (\pi \pi^{*}) \sim >T_{1} (\pi \pi^{*}) (10^{10}) \end{split}$$

б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями (константа скорости интеркомбинационной конверсии K_{ST}, [c⁻¹]):

$$S_4(\pi\pi^*) \sim T_8(\pi\sigma^*) (10^9);$$

 $S_2(\pi\pi^*) \sim T_6(\pi\sigma^*) (10^{10}).$

4.2.2.2 Анионная форма молекулы карбостирила

Распределение электронной плотности, полученное в расчетах, свидетельствует о том, что S_0 - S_1^* переход, так же как и в нейтральной форме, связан с переносом эффективного заряда с ароматического кольца молекулы и иона O⁻ на пиридиновое кольцо. В состоянии S₀ отрицательные значения эффективных зарядов имеют фрагменты =O и –O⁻. При переходе из основного состояния в S₁ состояние происходит перенос электронной плотности с ароматического кольца и –O⁻ на пиридиновое кольцо. Фрагмент содержащий группу –C=O в данной ситуации значение эффективного заряда не меняет при возбуждении. В состоянии S₃ $\pi\sigma$ * наблюдается схожая ситуация с S₁состоянием.

Дипольный момент имеет максимальное значение в основном состоянии (14,1 D), а в возбужденных состояниях наблюдается тенденция к уменьшению как в $\pi\pi^*$ состояниях (13,9 D, S₁*), так и в $\pi\sigma^*$ состояниях (11,1 D, S₃*). Пути дезактивации энергии возбужденных состояний в анионной форме можно представить следующим образом:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями (константы скоростей внутренней конверсии K_{SS} и K_{тт} [c⁻¹]):

$$S_{2} (\pi\pi^{*}) \sim S_{1} (\pi\pi^{*}) (10^{10}); S_{4} (\pi\pi^{*}) \sim S_{2} (\pi\pi^{*}) (10^{10})$$

$$T_{9} (\pi\sigma^{*}) \sim T_{8} (\pi\sigma^{*})(10^{11}); T_{8} (\pi\sigma^{*}) \sim T_{6} (\pi\sigma^{*})(10^{10})$$

$$T_{5} (\pi\pi^{*}) \sim T_{4} (\pi\pi^{*})(10^{12}); T_{4} (\pi\pi^{*}) \sim T_{3} (\pi\pi^{*})(10^{12})$$

$$T_{3} (\pi\pi^{*}) \sim T_{2} (\pi\pi^{*})(10^{11}); T_{2} (\pi\pi^{*}) \sim T_{1} (\pi\pi^{*})(10^{10})$$

б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями (константа скорости интеркомбинационной конверсии K_{ST}, [c⁻¹]):

4.2.2.3 Цвиттерион молекулы карбостирила

Первая $\pi\pi^*$ полоса поглощения формируется так же как и в нейтральной форме. В состоянии S₁ электронная плотность стекает на пиридиновое кольцо и группу =OH⁺. В S₅ n π * состоянии на группе –O⁻ происходит натекание электронной плотности (Δq = -0,751). В S₅ n π * состоянии самое низкое значение дипольного момента.

Аналогично, нейтральной и анионной формам, построены пути дезактивации энергии возбуждения:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{ss}, [c⁻¹]):

 $S_{2}(\pi\pi^{*}) \sim S_{1}(\pi\pi^{*})(10^{10}); S_{3}(\pi\sigma^{*}) \sim S_{2}(\pi\pi^{*})(10^{9})$ $T_{9}(\pi\pi^{*}) \sim T_{8}(\pi\pi^{*})(10^{12}); T_{8}(\pi\pi^{*}) \sim T_{7}(\pi\pi^{*})(10^{12})$

Таблица 23 – Распределение эффективных зарядов по фрагментам молекулы карбостирил в основном и возбужденных синглетных состояниях

Фрагмент молекулы	Нейтр	ральная (форма	Анионная форма		орма	Цвиттерион			Катионная форма по C=O ⁺ H			Катионная форма по С-О ⁺ НН		
	\mathbf{S}_0	S_1^*	S,nπ*	\mathbf{S}_0	S_1^*	S,πσ*	\mathbf{S}_0	S_1^*	S,nπ*	\mathbf{S}_0	S_1^*	S,πσ*	\mathbf{S}_0	S_1^*	S,σπ*
Ароматическое кольцо	0,220	0,248	-0,226	0,332	0,576	0,529	0,492	0,940	0,428	0,416	0,791	0,544	0,315	0,376	0,407
ОН (О ⁻ для аниона)	-0,081	-0,049	-0,102	-1,009	-0,884	-0,859	-0,962	-0,777	-0,210	-0,035	0,051	0,071	0,008	0,006	-0,003
Пиридиновое кольцо	0,724	0,626	0,560	0,573	0,199	0,189	0,557	-0,047	-0,097	0,784	0,329	0,537	0,258	-0,295	-0,278
=O, (=OH ⁺ для катиона)	-0,825	-0,825	-0,232	-0,895	-0,890	-0,859	-0,087	-0,116	-0,120	-0,165	-0,170	-0,152	-0,065	-0,087	-0,126

$$T_{5}(\pi\pi^{*}) \sim T_{4}(\pi\pi^{*})(10^{12}); T_{4}(\pi\pi^{*}) \sim T_{3}(\pi\pi^{*})(10^{11})$$
$$T_{3}(\pi\pi^{*}) \sim T_{2}(\pi\pi^{*})(10^{10}); T_{2}(\pi\pi^{*}) \sim T_{1}(\pi\pi^{*})(10^{11})$$

б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями (константа скорости интеркомбинационной конверсии K_{st}, [c⁻¹]):

$$S_5(n\pi^*) \sim T_9(\pi\pi^*) (10^{12}); S_4(\pi\pi^*) \sim T_8(\pi\pi^*) (10^{11})$$

 $S_3(\pi\sigma^*) \sim T_5(\pi\pi^*) (10^9).$

4.2.2.4 Катионная форма карбостирила в основном состоянии

В катионной форме S_0 состояние формируется так же как и в нейтральной форме. Отрицательный эффективный заряд сосредоточен на кислородах, но при переходе в S_0 состояние электронная плотность стекает на пиридиновое кольцо и карбонильный кислород, в ароматическом кольце наблюдается сильное уменьшение заряда (Δq =0,375). В состоянии $S_3 \pi \sigma$ * на фрагменте C=OH⁺ происходит изменение ситуации, электронная плотность не концентрируется, а наоборот уменьшается (Δq = -0,014). На фрагментах, ароматическое кольцо и гидроксильная группа, значение эффективного заряда увеличивается. В $S_3\pi\sigma$ * состоянии происходит увеличение дипольного момента, а $S\pi\pi$ * состояниях дипольный момент уменьшается относительно S_0 . Процессы дезактивации энергии и скорости их протекания в данной протолитической форме расходуются следующим образом:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями (константа скорости внутренней конверсии K_{SS}, [c⁻¹]):

$$\begin{split} &S_2 (\pi \pi^*) \sim > S_1 (\pi \pi^*) (10^{11}); S_3 (\pi \sigma^*) \sim > S_2 (\pi \pi^*) (10^{10}) \\ &T_6 (\pi \pi^*) \sim > T_5 (\pi \pi^*) (10^{11}); T_5 (\pi \pi^*) \sim > T_4 (\pi \pi^*) (10^{11}) \\ &T_4 (\pi \pi^*) \sim > T_3 (\pi \pi^*) (10^{12}); T_3 (\pi \pi^*) \sim > T_2 (\pi \pi^*) (10^{10}) \\ &T_2 (\pi \pi^*) \sim > T_1 (\pi \pi^*) (10^{12}) \end{split}$$

б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями (константа скорости интеркомбинационной конверсии K_{st}, [c⁻¹]):

$$S_3 (\pi \sigma^*) \sim T_7(\pi \sigma^*) (K_{ST} = 10^{10})$$

4.2.2.5 Катионная форма карбостирила в возбужденном состоянии

Катионная форма в основном состоянии образуется присоединением протона по гидроксильной группе. В возбужденном состоянии катионная форма образуется по карбонильной группе. В состоянии S_1 положительный эффективный заряд q=0,315е наблюдаем на ароматическом кольце (таблица 23). В состоянии $S_5 \pi \sigma$ * отрицательное значение эффективного заряда зафиксировано на пиридиновом кольце и карбонильной группе также как и в S_1 состоянии.

Пути дезактивации энергии возбужденных состояний в катионной форме представлены следующим образом:

а) по каналам внутренней конверсии между состояниями (константы скоростей внутренней конверсии K_{SS} и K_{TT}, [c⁻¹]):

$$\begin{split} &S_{2} (\pi \pi^{*}) \sim >S_{1} (\pi \pi^{*}) (10^{10}); S_{4} (\pi \sigma^{*}) \sim >S_{3} (\pi \pi^{*}) (10^{10}) \\ &S_{3} (\pi \pi^{*}) \sim >S_{2} (\pi \pi^{*}) (10^{8}); T_{8} (\pi \pi^{*}) \sim >T_{7} (\pi \sigma^{*}) (10^{11}) \\ &T_{7} (\pi \sigma^{*}) \sim >T_{6} (\pi \sigma^{*}) (10^{10}); T_{5} (\pi \pi^{*}) \sim >T_{4} (\pi \sigma^{*}) (10^{12}) \\ &T_{4} (\pi \sigma^{*}) \sim >T_{3} (\pi \pi^{*}) (10^{11}); T_{3} (\pi \pi^{*}) \sim >T_{2} (\pi \pi^{*}) (10^{12}) \\ &T_{2} (\pi \pi^{*}) \sim >T_{1} (\pi \pi^{*}) (10^{9}) \end{split}$$

б) по каналам интеркомбинационной конверсии между состояниями (константа скорости интеркомбинационной конверсии K_{ST}, [c⁻¹]):

Анализ констант скоростей фотофизических процессов позволяет сделать следующий вывод:

Радиационный канал распада состояния S_1^* в анионной форме является доминирующим, в то время как в нейтральной форме велика вероятность ухода молекулы в триплетные состояния, так константа интерконверсии между первым синглетным и пятым триплетным состояниями ($K_{ST} = 10^9$) сравнима по величине с константой радиационного распада молекулы из S_1^* (10⁸). В катионной форме при возбуждении квантом света < 250 нм возможна синглет-триплетная конверсия между S_4^* и T_6^* состояниями.

4.2.3 Влияние электронного строения карбостирила на способность к межмолекулярным взаимодействиям

Для изучения протоно-акцепторной способности соединения был применен метод МЭСП в диагональном приближении на волновых функциях метода ЧПДП/С. В таблице 24 приведены значения МЭСП для различных протолитических форм карбостирила в основном, возбужденном Франк-Кондоновском и возбужденном стационарном состояниях.

Формы	S ₀		$S_1^{*^{\PhiK.}}$		S ₁ *		S, nπ*	
	Z=0 Å	Z=1 Å	Z=0 Å	Z=1 Å	Z=0 Å	Z=1 Å	Z=0 Å	Z=1 Å
НΦ								
=0	-643	-453	-620	-435	-637	-452		
-OH	-61	-54	-24	-13	-18	-7	-192	-210
фен. кольцо								-136
АΦ								
=0	913	-724	-916		-957	-798	-1090	-929
-0-	-1209	-1016	-986	-810	-977	-792	-317	-377
фен. кольцо	-266			-256		-267		
пир.кольцо		-266				-376	-455	-531
-CH ₃	-140	-140	-317	-386			-418	-545
Цвиттерион								
$=OH^+$			-95	-95	-120	-128	-184	-200
-0-			-603	-418	-587	-399		-7
-CH ₃								-170
пир.кольцо						-22	-69	-154

Таблица 24 – Значения МЭСП в молекуле карбостирил

Для нейтральной формы минимальное значение МЭСП, которое говорит о наиболее вероятном месте подхода протона, находится в области карбонильного кислорода (рисунок 35), в плоскости ху, z=0 как в основном, так и в возбужденном S₁, $\pi\pi$ * состояниях. В n π * состоянии по карбонильному кислороду вероятность протонирования уменьшается (таблица 24). Минимум МЭСП проявляется в области гидроксильной группы, причем над плоскостью значение потенциала МЭСП больше (рисунок 35).

Для анионной формы наиболее глубокие значения минимумов расположены на группах С-О– и С=О в основном состоянии (рисунок 36), причем над плоскостью значения МЭСП возле кислородов и фенольного кольца более глубокие, чем в плоскости. В области СН₃ группы над плоскостью значение МЭСП немного выше, чем в плоскости. Для S₁ как Франк-Кондоновского, так и стационарного прослеживается следующая аналогия, что в данных состояниях над плоскостью появляется минимум МЭСП возле фенольного кольца, а также в области кислородосодержащих центров акцепторная способность незначительно выше, чем в плоскости.



Рисунок 35 – Карта значений минимумов МЭСП для НФ карбостирила S₀ кДж/моль (координаты минимума в плоскости XY, Z=0): 1 – -532 (X= 5.00 Y= 3.60); 2 – -453 (X= 5.60 Y= 2.40)

При возбуждении в nπ* состояние акцепторная способность карбонильного

кислорода возрастает, а гидроскильного- падает. В целом по значениям МЭСП для анионной формы можно сделать заключение, что при возбуждении протонодонорная способность уменьшается у гидроксильной группы, а у карбонильной возрастает. Так как цвиттерион образован переносом протона с гидроксигруппы к карбонильному кислороду, то наиболее вероятное место атаки протона является кислород С-О⁻ в S₁ как стационарном, так и Франк-Кондоновском состояниях (рисунок 37). Для $n\pi^*$ -состояния при Z=1.1 А[°] минимум МЭСП в молекуле смещается в сторону пиридинового кольца с заместителями. В частности, самый глубокий минимум в области С=OH⁺ группы.





7 - 0).

$$1 = -837.89 (X = 5.00 Y = 3.60)$$

 $2 = -811.45 (X = -2.80 Y = 3.60)$
 $4 = -756.26 (X = 5.60 Y = 2.40)$
 $6 = -306.37 (X = -1.60 Y = -1.00)$



Рисунок 37 – Карта значений минимумов МЭСП для ЦВ карбостирила кДж/моль (координаты минимума в плоскости ХҮ,

4.3 Спектрально-люминесцентные свойства карбостирила 151

В связи с тем, что связь С-F прочнее связи С-H, насыщенный атом углерода, непосредственно связанный с фтором, с трудом подвергается атаке химическими

реагентами. Под действием электроноакцепторного эффекта F и CF₃ происходит оттягивание электронов соседних связей, и атомы углерода, находящиеся вблизи атомов фтора, становятся устойчивыми к электрофильной атаке (включая окисление) [105].

Карбостирил 151, как и карбостирил в нейтральной форме в основном состоянии существуют, как в водном, так и в этанольном растворах ($\varepsilon_{водн}=19200 \text{ см}^{-1}\text{ M}^{-1}$ л, $\varepsilon_{3T}=14400 \text{ см}^{-1}\text{ M}^{-1}$ л). В возбужденном состоянии происходит диссоциация молекулы с отрывом протона от ОН группы, причем в водном растворе флуоресцирует только анион, а в этанольном растворе наблюдается флуоресценция обеих форм нейтральной и анионной. Флуоресценция НФ в этанольном растворе обнаружена в области 390 нм, а аниона в области 485 нм (рисунок 38).



Рисунок 38 – Спектры поглощения и флуоресценции карбостирила 151 C=5*10⁻⁵ M: 1 – поглощение pH=1,1÷6,2; 1* – флуоресценция pH=5,6 (этанол); 2 – поглощение pH<-0,8, 2* – флуоресценция pH<-0,8; 3 – поглощение pH>8,0; 3* – флуоресценция pH>2,0; 4* – флуоресценция pH=-0,3÷1,18

Для получения анионной формы карбостирила 151 в основном состоянии использовали водные растворы со значениями pH (6<pH<14). Спектральные данные показали, что при pH=11 в растворе существуют полностью анионная

форма (рисунок 38). По значениям pK_a и pK_a^* можно сделать вывод, что протолитическое равновесие в возбужденном состоянии смещается в сторону меньших pH, то есть в S₁* состоянии кислотность возрастает. В анионной форме Карбостирил 151 существует при pH > 6,0 в основном состоянии. Флуоресценция анионной формы наблюдается в более широком диапазоне pH, а именно от 3 до 14. Максимум полосы флуоресценции зафиксирован в области 485 нм (таблица 25).

По данным спектров поглощения были рассчитаны pK_a кислотности в основном и возбужденном Франк-Кондоновском состояниях. Их значения равны 8,07 для основного и 2,51 для $S_1^{*\Phi-K}$, соответственно. Для расчета значения pK_a в основном состоянии построена кривая титрования (рисунок 39).



Также были изучены растворы в кислой области рН. Спектральное положение полосы поглощения катионной формы практически совпадает с полосой поглощения нейтральной формы, наблюдается небольшой красный сдвиг длинноволновый полосы ~ 1000 см⁻¹. В спектрах флуоресценции наблюдается более яркая картина: сначала наблюдается флуоресценция на длине волны 520 нм (сдвиг полосы по отношению к нейтральной форме ~ 6400 см⁻¹), затем

фиксируется флуоресценция в синей области спектра на длине волны 440 нм $\Delta v \sim 2900 \text{ см}^{-1}$ (таблица 25). Анализ спектральных сдвигов полос поглощения позволяет предположить, что образование ионных форм идет с участием кислорода гидроксигруппы и карбонильного кислорода, причем процесс начинается с протонирования кислорода гидроксильной группы. В основном состоянии протонирование проходит по кислороду гидроксигруппы, об этом свидетельствуют и экспериментальные данные по рКа. В основном состоянии молекула достаточно долго существует в нейтральной форме даже в кислых средах, способность как присоединить протон, так и отдать протон мала, по сравнению с первым электронно-возбужденным S_1^* состоянием из-за низкой константы кислотности в S_0 .

В возбужденном S_1^* состоянии резко возрастают кислотные свойства молекулы, молекула существует в анионной форме в широком диапазоне pH (3 < pH < 14). В диапазоне pH (0,1< pH <1,2) спектры флуоресценции постепенно сдвигаются в красную область с падением интенсивности, наиболее длинноволновая флуоресценции обнаружена в области 520 нм, при уменьшении pH образуется новая протолитическая форма, излучающая в области 440 нм.

Поглощение			Флуоресценция				
Форма	λ _{погл} (нм)	рН	Форма	λ _{фл} (нм)	рН		
Нейтральная		1,1÷6,2	Нейтральная	390 (этанол)	5,6		
	340		Цвиттерион	520	-0,3÷1,2		
			Анионная	485	>2,0		
Анионная	370	>8,0					
Катионная	348	<-0,8	Катионная	440	<-0,8		

Таблица 25 – Спектрально-люминесцентные свойства карбостирила 151.

4.4 Результаты квантово-химического расчета карбостирила 151

4.4.1 Оптимизация геометрии молекулы карбостирил 151

Геометрия молекулы была рассчитана из усредненных данных длин связей и валентных углов [107, 108]. Так как молекула 7-гидрокси-4-(3-фторметил)хинолон-2 (рисунок 40), является аналогом гидрокси-4-метил -хинолон-2, для данного соединения использовали те же длины связей, кроме группы –СН₃ заменяли на длины связей -CF₃. Длина связи –С-F =1,33 А^о (для алкенов). Для данного соединения также были рассчитаны параметры для геометрии возбужденного состояния.



Рисунок 40 – Структурная форма карбостирила 151

4.4.2 Схемы энергетических уровней

Для карбостирила 151 по программам «Indo» и «Reviy» были рассчитаны и построены электронные спектры для всех предполагаемых протолитических форм. На рисунке 41 представлены значения энергетических уровней карбостирила 151 с геометрией основного состояния, по данным схемам наглядно видно, куда будет расходоваться энергия при возбуждении в то или иное возбужденное состояние. По построенным схемам энергетических уровней видно, что данная молекула, как и карбостирил относится к 5 типу систематики люминесцентных типов молекул на основе относительного расположения $\pi\pi$ * и $n\pi$ *-уровней Нурмухаметова [109].


Рисунок 41 – Схема электронно-возбужденных состояний и фотофизических процессов, протекающих в карбостириле 151

Таблица 26 – Расчетные спектральные характеристики ионных форм карбостирила 151

Форма	Спектральные характеристики									
	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	Природа	f	μ, D (μ _o)	$\Delta v, \text{cm}^{-1}$					
	состояния									
Геометрия основного состояния										
	318	$\pi\pi^*$	0,37	11,2 (8,57)	-					
Нейтральная	299	$\pi\pi^*$	0,00	12,96						
	289	$\pi\pi^*$	0,14	11,13						
	253	nπ*	0,00	7,32						
	350	$\pi\pi^*$	0,48	10,92(10,29)	2935					
Анионная	336	$\pi\sigma^*$	0,00	5,63						
(O ⁻)	315	$\pi\pi^*$	0,01	9,96						
	266	$\pi\sigma^*$	0,00	8,21						
	236	nπ*	0,00	7,75						
Катионная	312	ππ*	0,13	14,86(16,01)	-640					
(OHH+)	284	$\pi\pi^*$	0,23	11,3						
	259	nπ*	0,00	15,62						
	255	$\pi\sigma^*$	0,00	15,36						
Геоме	етрия возбу	ужденного ст	ационарн	ого состояния						
	330	ππ*	0,44	10,11(7,36)	_					
Нейтральная	329	$\pi\sigma^*$	0,00	12,06	_					
	301	$\pi\pi^*$	0,14	8,06						
	277	nπ*	0,00	10,95						
	427	ππ*	0,37	6,71 (5,23)	6667					
Цвиттерион	369	nπ*	0,00	4,05						
	341	πσ*	0,00	8,18						
	314	$\pi\pi^*$	0,10	6,55						
	350	ππ*	0,44	18,7 (19,7)	1711					
Катионная	313	$\pi\pi^*$	0,00	19,29						
(C=OH+)	291	$\pi\sigma^*$	0,00	23,52						
	263	$\pi\pi^*$	0,23	19,51						
Анионная	363	ππ*	0,58	9,54(9,73)	2769					
(O ⁻)	356	$\pi\sigma^*$	0,00	4,25						
	320	$\pi\pi^*$	0,01	8,59						
	268	$\pi\sigma^*$	0,01	6,40						
	246	nπ*	0,00	8,00						

По данным квантово-химических расчетов (таблица 26) видно, что в основном состоянии катион образуется по гидроксигруппе, а в возбужденном – по карбонильному кислороду.

Таблица 27 – Распределение эффективных зарядов по фрагментам карбостирила 151 в основном и возбужденных синглетных состояниях

Фрагмент молекулы	Нейтральная форма		Анионная форма		Цвиттерион			Катионная форма по C=O ⁺ H				
	\mathbf{S}_0	S_1^*	S,nπ*	S ₀	S_1^*	S,σπ*	\mathbf{S}_0	S_1^*	S,nπ *	\mathbf{S}_0	S_1^*	S,nπ*
Ароматическое кольцо	0,269	0,446	-0,091	0,374	0,715	0,810	0,601	0,931	0,489	0,252	-0,054	-0,333
ОН (О ⁻ для аниона)	-0,078	-0,040	-0,100	-0,853	-0,685	0,657	0,935	-0,763	-0,174	0,686	0,678	0,669
Пиридиновое кольцо	0,458	0,225	0,294	0,573	0,546	0,054	0,321	0,409	0,211	0,844	1,096	0,836
=O, (=OH ⁺ для катиона)	-0,649	-0,631	-0,102	-0,207	-0,214	-0,634	-0,075	-0,093	-0,103	-0,728	-0,720	-0,172

В возбужденном состоянии при поглощении кванта света из нейтральной формы образуется ($A\Phi^-$)*, если pH среды лежит в интервале 3< pH < 6, флуоресценция нейтральной формы отсутствует. В интервале pH (1< pH < 3) возможен фотоперенос протона с образованием цвиттериона, излучающего в области 520 нм. При возбуждении катионной формы в возбужденном состоянии происходит фотоперенос протона с гидроксигруппы на карбонильную группу (рисунок 42).



Рисунок 42 – Схема возможных процессов переноса и фотопереноса протона в карбостириле 151

4.4.3 Специфические взаимодействия в карбостириле 151

При исследовании межмолекулярных взаимодействий сложных соединений с большим числом групп, различных по характеру, становится необходимой

теоретическая оценка вероятности подхода положительного заряда к разным точкам исследуемой системы. Для карбостирила 151 также была изучена протоноакцепторноя способность. В таблице 28 приведены значения МЭСП для различных протолитических форм карбостирила 151 в основном и возбужденном Франк-Кондоновском состояниях.

Таблица 28 – Значения минимумом МЭСП в карбостириле 151 по функциональным группам

Форма	S ₀	$\mathbf{S}_1^{\Phi-K}$	S πσ* ^{Φ-K}	Snπ ^{* Φ-K}
Группы	Z=0	Z=0	Z=0	Z=0
AΦ				
-0-	-1152,61	-875,4	-802,83	-973,79
=O	-838,97	-934,4	-815,97	-892,78
-CF ₃	-502,04	-584,5	-778,57	-528,00
Цвиттерион				
-OH	-841,99	-557,64	-738,16	
-CF ₃	-248,1	-336,26	-334,13	-399,43
ΗΦ				
=0	-564,35	-584,93		
-CF ₃	-286,75	-331,54		-315,94
-OH	-18,96			-134,84

Для нейтральной формы минимальное значение МЭСП находится около карбонильного кислорода (рисунок 43), в плоскости ху, z=0 как в основном, так и в возбужденном S₁,ππ* состояниях. В S₁,ππ* состоянии центр протонирования сохраняется на карбонильном кислороде (таблица 28). Также для данной протолитической формы в основном и возбужденном Франк-Кондоновском состояниях существует более слабый (в 2 раза) минимум в области –CF₃ группы и совсем незначительный в основном состоянии возле –OH группы. При возбуждении в S₁,ππ* состояние минимум в области –OH группы исчезает. При

113

возбуждении в nπ* состояние минимум МЭСП проявляется в области гидроксильной группы, а в области C=O группы исчезает, но в данном состоянии самый глубокий минимум находиться возле –CF₃ группы.

Для анионной формы карбостирила 151 в основном состоянии самые глубокие значения минимумов расположены на гидроксильной группе, и по увеличению значений МЭСП карбонильной и трифторметильной групп. При возбуждении в S₁ состояние за первенство протонирования конкурируют два активных центра карбонильный и гидроксильный кислороды (таблица 28). У фтометильной группы акцепторная способность увеличивается, относительно S₀ состояния. Если же возбуждать в S_{$\pi\sigma*}$ состояние, то все три группы обладают почти одинаковой протоно-акцепторной способностью. При возбуждении в S_{$n\pi*} состояние наблюдается ситуация сходная с S₁ состоянием.</sub></sub>$



Рисунок 43 – Карта значений минимумов МЭСП для НФ карбостирила 151 в S₀ состоянии, кДж/моль (координаты минимума в плоскости XY, Z=0):

1 - -564 (X = -1.60; Y = 6.40) 2 - -286 (X = 5.00; Y = 5.40)

В таблице 28 приведены значения МЭСП для S_1 состояния цвиттериона. Для данной формы получена зона отрицательного потенциала с минимумом около гидроксигруппы, а также в области CF_3 группы. Минимум около гидроксигруппы почти в два раза глубже, чем CF_3 группы. В S_1 состоянии акцепторная способность у CF_3 незначительно увеличивается, а у окси группы уменьшается.

При возбуждении цвиттериона в $S_{\pi\sigma*}$ состояние, наблюдается, что акцепторная способность группы С-О⁻ в два раза выше, чем СF₃ группы. Но в том случае когда возбужденное состояние $n\pi^*$ типа, то минимум МЭСП существует в области CF₃ группы (таблица 28).

4.5 Влияние электронного строения карбостирила и карбостирила 151 на способность к межмолекулярным взаимодействиям

Значения МЭСП для данных соединений сведены в таблице 29. Для нейтральной формы минимальное значение МЭСП для молекулы карбостирила, находится около карбонильного кислорода (рисунок 35) в плоскости ху, z=0, как в основном, так и в возбужденном $S_1,\pi\pi$ * состояниях. В $n\pi$ * состоянии по карбонильному кислороду вероятность протонирования уменьшается (таблица 29). Минимум МЭСП проявляется в области гидроксильной группы.

Для аниона карбостирила 151 наиболее глубокие значения минимумов расположены на группах С-О⁻ и С=О в основном состоянии. Для S₁ состояния наблюдается уменьшение акцепторной способности у гидроксильной группы и в области фенольного кольца, а увеличение ее у CH₃ группы. При возбуждении в Sn π * состояние акцепторная способность карбонильного кислорода возрастает, а гидроскильного – падает (таблица 29). Значение МЭСП CF₃ группы значительно не меняется при возбуждении и не зависит от орбитальной природы состояния (таблица 29). Значения минимум МЭСП коррелируют с изменением заряда.

Так как цвиттерион образован переносом протона с гидроксигруппы к карбонильному кислороду, то наиболее вероятное место атаки протона карбостирила является кислород С-О⁻ в S₁ состоянии. Для $n\pi^*$ -состояния минимум МЭСП в молекуле смещается в сторону пиридинового кольца с заместителями. В частности, самый глубокий минимум в области С=OH⁺ группы. В соединении карбостирила 151 в S₁ состоянии первоначально будет протонироваться гидроксильный кислород.

Из анализа значений МЭСП можно сделать следующий вывод, что в карбостириле и карбостириле 151, акцепторная способность в основном

состоянии и возбужденном отличаются, причем в возбужденном состоянии отличия более существенные, что хорошо сочетается с экспериментальными данными значений рК_b основности.

Таблица 29 – Значения МЭСП для карбостирила и карбостирила 151 в различных электронно-возбужденных состояниях

Форма	CH ₃			CF ₃			
	S ₀	S ₁	$S_{n\pi}^*$	S ₀	\mathbf{S}_1	$\mathbf{S}_{n\pi}^{*}$	
НΦ							
-OH	-61	-24	-192	-19		-135	
=O	-643	-620		-564	-584		
-CR ₃				-286	-331	-315	
АΦ							
-O ⁻	-1209	-986	-317	-1152	-875	-973	
=O	-913	-916	-1090	-838	-934	-892	
-CR ₃	-140	-317	-418	-502	-584	-528	
фен. кольцо	-266						
пир. кольцо			-455				
Цвиттерион							
-O ⁻		-603			-557		
=OH+		-95	-184				
-CR ₃					-336	-339	
пир. кольцо			-69				

По значениям рКа равны для карбостирила 8,5 для основного и 6,79 для $S_1^{*\Phi-K}$, а для карбостирила 151 значения равны 8,07 для основного и 2,51 для $S_1^{*\Phi-K}$, соответственно. По значениям рК_a и рК_a*^{$\Phi-K$} можно сделать вывод, что установление протолитического равновесия в возбужденном состоянии смещается в сторону меньших pH, то есть в S_1 * состоянии кислотность возрастает. Когда в 4-ом положении молекулы карбостирила стоит заместитель

CF₃, то кислотность при возбуждении меняется очень сильно и вероятнее всего поэтому экспериментально невозможно наблюдать излучение нейтральной формы.

Выводы по главе

Процессы переноса протона значительно влияют на излучательную способность изученных молекул. Наиболее интенсивной флуоресценцией обладают в карбостириле - анионная форма, введение трифторметильной группы приводит к тому, что наибольшая эффективность излучения – в катионной форме.

Для карбостирила и карбостирила 151 кроме заряженных формам (АФ⁻ и КФ⁺) в возбужденном состоянии существует ещё и таутомерная форма с сильным разделением зарядов – цвиттерион, которая имеет самую длинноволновую флуоресценцию.

Введение CF₃ группы приводит к увеличению вероятности отрыва протона водорода от OH группы в возбужденном состоянии и отсутствию флуоресценции НФ в водных растворах карбостирила 151 по сравнению с карбостирилом. В возбужденном состоянии происходит фотоперенос протона с образованием цвиттериона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы представлены экспериментальные данные о внутри- и межмолекулярных взаимодействиях ванилина, изованилина, ванилиновой кислоты, карбостирила и карбостирила 151 в водных растворах. Построены схемы фотофизических процессов, протекающих в этих молекулах и предложены возможные фотохимические реакции. В заключении сделаны следующие выводы:

1. В основном и возбужденных состояниях ванилин и изованилин существует в трех, а ванилиновая кислота - четырех протолитических формах. Ванилин обладает более кислотными и основным свойствами, по сравнению с изованилином. В нейтральных формах молекул протоноакцепторным центром является карбонильный кислород. В анионе ванилина и изованилина за счет того, что происходит отрыв протона В гидроксигруппе, образуется лва протоноакцепторных центра: карбонильный кислород и О- (гидроксид ион) группа. Вероятность подхода протона к каждой из этих групп примерно одинакова.

2. Стоксов сдвиг ванилина в этаноле самый маленький (≈4000 см⁻¹) по сравнению с неполярными апротонными растворителями.

3. Слабая флуоресценция ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты обусловлена наличием в схеме электронно-возбужденных состояний S ($n\pi^*$) и S ($\pi\sigma^*$) -уровней, а также преобладанием безызлучательных процессов над радиационным распадом. При возбуждении водного раствора в область $\lambda_{воз6}$ =350 нм для ванилина ($\lambda_{воз6}$ =310 нм для изованилина) зафиксирована флуоресценция, которая соответствует излучательному S₁-S₀ переходу в анионной форме.

4. По полученным значениям рКа* в возбужденном Франк-Кондоновском состоянии показано, что кислотные свойства при возбуждении: ванилина и изованилина - уменьшаются; ванилиновой кислоты при формировании анионной - увеличивается, а дианионной формы - уменьшается.

5. Доказано методом ЧПДПс, что длинноволновый $\pi\pi^*$ переход нейтральных форм ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты формируется переносом заряда с фенольной части и метокси-группы на карбонильную группу молекул. По сравнению с основным в возбужденных синглетных $\pi\pi^*$ состояниях наблюдается увеличение значения электронной плотности на атоме кислорода карбонильной группы, в $\pi\sigma^*$ состояниях – уменьшение. В состояниях, имеющих $n\pi^*$ природу, как во всех заряженных формах значительно уменьшается заряд на карбонильном кислороде и группе О⁻.

6. Установлено, что процессы переноса и фотопереноса протона значительно влияют на излучательную способность карбостирила и карбостирила 151, наряду с заряженными формами в возбужденном состоянии существует таутомерная форма с сильным разделением зарядов (цвиттерион), которая имеет самую длинноволновую флуоресценцию. Введение CF₃ группы приводит к увеличению вероятности отрыва протона водорода от OH группы в возбужденном состоянии и, как следствие, отсутствию флуоресценции нейтральной формы в водных растворах.

Результаты работы могут найти применение при разработке методик определения ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты в различных объектах. Полученные результаты работы влияют на разделение представителей ванилинового ряда в процессах лигнификации и делигнификации, в частности ванилина и изованилина в смеси.

120 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Вершинина Е.А., Ким, Д.Г. Синтез и исследование свойств производных 2-хинолона/ Е.А. Вершинина, Д.Г. Ким // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. – 2010. №31 (207). – С. 10–17.

2. Priefert H., Rabenhorst J., Steinbüchel A. Biotechnological production of vanillin / H. Priefert, J. Rabenhorst, A. Steinbüchel // Applied Microbiology and Biotechnology. $-2001. - Vol. 56. - N_{2} 3-4. - P. 296-314.$

3. Коренман Я.И., Маслова Н.В. Определение ванилинов в водных средах и пищевых продуктах – новое аналитическое решение / Я.И. Коренман, Н.В. Маслова // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2012. – № 3(53). – С. 122–124.

4. Оселедцева И.В., Гугучкина Т.И. Сравнительная оценка состава фенольных альдегидов и кислот в отечественных и импортных коньячных дистиллятах/ И.В. Оселедцева, Т.И. Гугучкина // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2012. – № 4 (328). – С. 109–112.

5. Дханаджая Б.Л., Натараджу А., Радхавендра Д.С., Гоуда К.В., Шарат Б.К., Клетус Д.М. Ванилиновая кислота – новый специфический ингибитор 5нуклеотидазы змеиного яда: фармакологический инструмент для исследования роли фермента в развитии интоксикации при укусе змей / Б.Л. Дханаджая, А. Натараджу, Д.С. Радхавендра, К.В. Гоуда, Б.К. Шарат, Д.М. Клетус // Биохимия. – 2009. – Т.74. – №12. – С. 1615–1621.

El-Ashry E.S.H., Ibrahim E.S.I. Fused heterocyclo-quinolines containing one nitrogen atom at ring junction: Part 1. Four and five membered heterocyclo-quinolines / E.S.H. El-Ashry, E.S.I. Ibrahim // Advances in heterocyclic chemistry. – 2003. – Vol. 84. – P. 71–190.

7. Украинец И.В., Березнякова Н.Л., Туров А.В., Слободзян С.В. Бромирование незамещенных в положении 3 N-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1, 2дигидрохинолинов и пиридинов / И.В. Украинец, Н.Л. Березнякова, А.В. Туров, С.В. Слободзян // Химия гетероциклических соединений. – 2007. – Т. 43. – № 9. –
С. 1365–1373.

 Zhao S., He Y.-h., Wu D., Guan Z. A new general approach to 4-substituted-3-halo-2-quinolones/ S. Zhao, Y.-h. He, D. Wu, Z. Guan // Journal of Fluorine Chemistry. – 2010. – Vol. 131. – №5. – P. 597–605.

Васильева Н.Ю., Вусович О.В., Кожевникова Н.М. Квантово-химическое изучение переноса протона и фотопроцессов в хинолоновых производных/ Н.Ю. Васильева, О.В. Вусович, Н.М. Кожевникова // Химия высоких энергий. – 2002. – Т.36. – № 4. – С. 300–306.

10. Санданова И. Б. Микробиологическая деструкция растительного опада степных экосистем Юго-Восточного Забайкалья: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16, 03.00.07/ Санданова Ирина Батомункуевна. – Улан-Удэ, 2007. – 127с.

11. Грошева Е. В. Влияние аборигенных штаммов Bacillus subtilis на микробоценоз чернозема выщелоченного и продуктивность сахарной свеклы: автореферат дис. ... кандидата сельскохозяйственных наук: 06.01.09/ Грошева Елена Викторовна. – Рамонь, 2009. – 21с.

12. Кондратьева Л.М., Гаретова Л.А., Имранова Е.Л., Кириенко О.А., Чухлебова Л.М., Каретникова Е.А. Микроорганизмы В экосистемах Приамурья: монография/ Л.М. Кондратьева, Л.А. Гаретова, Е.Л. Имранова, О.А. Кириенко, Л.М. Чухлебова, Е.А. Каретникова. Изд-во Владивосток: _ «Дальнаука», 2000. – 198с.

13. Иванов И. Водородные связи можно изучать с помощью силы трения [Электронный ресурс]/ И. Иванов– Режим доступа: http://elementy.ru/news/430342 (дата обращения 22.01.2015).

14. Макарова М.В. Квантовохимическое ииследование физико-химических аспектов таутомерии гидрокси- и карбонилсодержащих соединений: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04/Макарова Мария Валентиновна. – Санкт-Петербург, 2015. – 151с.

15. Лунин В.В., Карманов А.П., Косяков Д.С., Горбова Н.С., Скребец Т.Э., Попова Н.Р., Шкаев А.Н., Иванченко Н.Л., Пряхин А.Н., Малков А.В., Боголицын

121

К.Г. Физическая химия лигнина: монография/ В.В. Лунин, А.П. Карманов, Д.С. Косяков, Н.С. Горбова, Т.Э. Скребец, Н.Р. Попова, А.Н. Шкаев, Н.Л. Иванченко, А.Н. Пряхин, А.В. Малков, К.Г. Боголицын. – Москва: Академ книга, 2010. – 489с.

16. Химические вещества [Электронный ресурс] / Ванилин – Режим доступа: http://www.cniga.com.ua/index.files/vanilin.htm (дата обращения 22.07.2016)

Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Д.
 Фенгел, Г. Вегенер; под ред. д-ра техн. наук проф. А. А. Леоновича. — М.: Лесная пром-сть, 1988. — 512 с.

18. Chemport.ru [Электронный ресурс]/Химическая энциклопедия. – Режим доступа: http://www.chemport.ru/chemical_substance_72 (дата обращения 11.07.2016)

19. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Тлегенов Р.Т. Замещенные бензальдегиды ванилинового ряда в органическом синтезе: получение, биологическая активность/ Е.А. Дикусар, Н.Г. Козлов, В.И. Поткин, А.П. Ювченко, Р.Т. Тлегенов–Минск, 2011. – 446 с.

20. Осянин В. А., Климочкин Ю. Н. Окисление: учебно-методическое пособие / В.А. Осянин, Ю.Н. Климочкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т., 2014. – 90 с.

21. Физер Л., Физер М. Органическая химия. Углубленный курс. В 2 т./ Л. Физер, М. Физер. – М.: Химия, 1966. – 784 с.

22. Химия и токсикология. База данных химических соединений [Электронный ресурс]/ Свойства вещества:4-гидрокси-3-метоксибензальдегид. – Режим доступа: http://chemister.ru/Database/properties.php?dbid=1&id=72 (дата обращения 10.10.16)

23. Stanzione Iii J.F., Sadler J.M., La Scala J.J., Reno K.H., Wool R.P. Vanillinbased resin for use in composite applications / J.F. Stanzione Iii, J.M. Sadler, J.J. La Scala, K.H. Reno, R.P. Wool //Green Chem.– 2012. – Vol.14. – №8. – P.2346–2352.

24. Alunga K. R., Ye Y.-Y., Li S.-R., Wanga D., Liu Y.-Q. Catalytic oxidation of lignin–acetoderivatives: a potential new recovery route for value-added aromatic

aldehydes from acetoderivatives/ K. R. Alunga, Y.-Y. Ye, S.-R.Li, D. Wanga, Y.-Q. Liu // Catalysis Science and Technology. – 2015. – Vol.5. – № 7. – P. 3746–3753.

25. Боголицын К.Г., Иванченко Н.Л., Потапова Е.Ф., Шкаев А.Н. Исследование влияния состава растворителя на окисление ванилина и гваякола на платиновом электроде / К.Г. Боголицын, Н.Л. Иванченко, Е.Ф. Потапова, А.Н. Шкаев // Химия растительного сырья. – 2006. – №1. – С. 11–14.

H.A., Д.О., T.B. 26. Родионова Лобова Воронюк И.В., Елисеева Закономерности сорбции этилванилина И ванилина низкоосновным полифункциональным сорбентом в равновесных условиях / Д.О. Родионова, Н.А. Лобова, И.В. Воронюк, Т.В. Елисеева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – № 3. – С. 511–518.

27. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Степин С.Г. Получение длинноцепных азометинов - производных бензальдегидов ванилинового ряда / Е.А. Дикусар, В.И. Поткин, С.Г. Степин //Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2012. – № 1 (22). – С. 116–124.

28. Panoutsopoulos G. I., Beedham C. Enzymatic oxidation of vanillin, isovanillin and protocatechuic aldehyde with freshly prepared guinea pig liver slices/ G. I. Panoutsopoulos, C. Beedham// Cellular Physiology and Biochemistry. – 2005. –Vol.15. – $N_{\rm P}1$ –4. – P. 89–98.

29. Першина Л.А., Ефанов М.В. Ванилин и его производные как потенциальное сырье для синтеза биологически активных соединений/ Л.А. Першина, М.В. Ефанов // Химия растительного сырья. - 1997. – № 2. С. 42–45.

30. EP19950402336, 20.10.1995. Maliverney, Ch. Process for the preparation of isovanilline // Patent EP0709361 (B1). 1999.

31. Panoutsopoulos G. I., Beedham C. Enzymatic oxidation of phthalazine with guinea pig liver aldehyde oxidase and liver slices: inhibition by isovanillin / G. I. Panoutsopoulos, C. Beedham // Acta Biochimica Polonica. -2004. -Vol.51. $-N_{2}4$. -P.943-951.

32. Panoutsopoulos G. I., Kouretas D., Beedham C. Contribution of aldehyde oxidase, xanthine oxidase, and aldehyde dehydrogenase on the oxidation of aromatic

aldehydes/ G. I. Panoutsopoulos, D. Kouretas, C. Beedham // Chemical Research in Toxicology. – 2004. – Vol.17. – №10. – P. 1368–1376.

33. Satinder V. K., Yash P. G., Taj Mohammad, (Miss) Manju Goyal, K. K. Sawal, Regioselective mono-O-alkylation of same pyrocatechoxide dianions/ V. K. Satinder, P. G.Yash , Taj Mohammad, (Miss) Manju Goyal, K. K. Sawal // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1983. – P. 400–401.

34. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии: 2-е.издание / А.Е. Агрономов – Москва: Химия, 1990. – 560 с.

35. Panoutsopoulos G. I. Phenylacetaldehyde oxidation by freshly prepared and cryopreserved guinea pig liver slices: the role of aldehyde oxidase / G. I. Panoutsopoulos // International Journal of Toxicology. – 2005. – Vol. 24. – N 2. – P. 103–109.

36. Panoutsopoulos G. I., Beedham C. Metabolism of isovanillin by aldehyde oxidase, xanthine oxidase, aldehyde dehydrogenase and liver slices / G. I. Panoutsopoulos, C. Beedham // Pharmacology. -2005. -Vol. 73. $-N_{2}4$. -P. 199–208.

37. Panoutsopoulos G. I., Beedham C. Enzymatic Oxidation of Vanillin, Isovanillin and Protocatechuic Aldehyde with Freshly Prepared Guinea Pig Liver Slices / G. I. Panoutsopoulos, C. Beedham // Cell Physiology and Biochemistry.- 2005. – Vol. 15. – $N_{2}1$ -4. – P. 89–98.

38. Higashi F., Ozawa M., Mochizuki A. Synthesis of soluble aromatic polyesteramides by stepwise copolycondensation of bisphenols and aromatic diamines with diphenyl chlorophosphate in pyridine / F. Higashi, M. Ozawa, A. Mochizuki// Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1986. – Vol.24. – N⁰⁴. – P. 637–643.

39. Higashi F., Yamada Y. Direct polycondensation of hydroxybenzoic acids with diphenyl chlorophosphate in the presence of ethers / F. Higashi, Y. Yamada // Journal of polymer science. Part A-1, Polymer chemistry – 1985.– Vol.23.– P. 2709–2713.

40. Higashi F., Sugimori S., Mashimo T. Direct polyesterification with thionyl chloride in pyridine improved by a modification of monomer sequences in copolymers /

F. Higashi, S. Sugimori, T. Mashimo // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.– 1988. – Vol.26. – №5. – P. 1277–1283.

41. Higashi F., Ozawa M., Hoshio A., Mochizuki A. Copoly(amideester)s from *p*-aminobenzoic and hydroxybenzoic acids by the direct polycondensation with diphenyl chlorophosphate and LiCl / F. Higashi, M. Ozawa, A. Hoshio, A. Mochizuki // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1985. – Vol.23. – N $^{\circ}$ 6. – P. 1699–1705.

42. Патент RU95119743A. 22.11.1995. Мережкин А.В., Иванов В.А., Потехин В.М., Тюльменков А.В., Дейнеко И.П. Способ получения ванилиновой кислоты. // Патент RU(11)2 109 008(13) C1. 20.04.1998.

43. Николаев И. В. Изучение механизмов антиоксидантного действия пептидов и их композиций: дис. ... канд. хим. наук: 03.01.04/ Николаев Илья Владимирович. – Москва, 2012. – 186с.

44. MOLBASE.com [Электронный ресурс] / 121-34-6, Vanillic acid – Режимдоступа:http://www.molbase.com/en/search.html?search_keyword=121-34-6&gclid=CNLYk-6Rx9ECFcThcgod7hAPBQ (Дата обращения 22.10.2016)

45. Pan Y., Lau K.-Ch., Al-Mogren M. M., Mahjoub A., Hochlaf M., et al. Theoretical studies of 2-quinolinol: Geometries, vibrational frequencies, isomerization, tautomerism, and excited states / Y. Pan, K.-Ch. Lau, M. M. Al-Mogren, A. Mahjoub, M.Hochlaf, et al. // Chemical Physics Letters. – 2014. – Vol.613. – P. 29–33.

46. Deshmukh M.B., Dhongade-Desai S., Chavan S.S. Synthesis, X-ray diffraction study and biological activity of 7-hydroxy-4-methylquinolin-2(1H)-one/ M.B. Deshmukh , S. Dhongade-Desai , S.S. Chavan //Indian Journal of Chemistry – Section B Organic and Medicinal Chemistry.– 2005.–Vol. 44.–№8.–P. 1659 – 1662.

47. Priya N., Gupta A., Chand K., Singh P., Kathuria A., et al. Characterization of 4-methyl-2-oxo-1,2-dihydroquinolin-6-yl acetate as an effective antiplatelet agent / N. Priya, A. Gupta, K. Chand, P. Singh, A. Kathuria, et al. // Bioorganic and Medicinal Chemistry. $-2010. - Vol. 18. - N \ge 11. - P. 4085 - 4094.$

48. Kathuria A., Priya N., Chand K., Singh P., et al Substrate specificity of acetoxy derivatives of coumarins and quinolones towards Calreticulin mediated

transacetylation: Investigations on antiplatelet function / A. Kathuria, N. Priya, A. Gupta, K. Chand, P. Singh // Bioorganic and Medicinal Chemistry. -2012. -Vol. 20. $-N_{24}$. -P. 1624–1638.

49. Титце Л., Айхар Т. Препаративная оргнаическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории: Пер. с нем. / Л. Титце, Т. Айхар. – М.: Мир, 2004. – 386с.

50. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений: 2-е переработан. изд. / Дж. Джоуль, К. Миллс, пер. с англ. Ф. В. Зайцевой и А. В. Карчава. – М.: Мир, 2004. – 171с.

51. Общая органическая химия / под общ. ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. – М.: Химия, 1981. – 237с.

52. Bilski P.J., Risek B., Chignell C.F., Schrader W.T. Photocytotoxicity of the fluorescent non-steroidal androgen receptor ligand TDPQ / P.J. Bilski, B. Risek, C.F. Chignell, W.T. Schrader // Photochemistry and Photobiology. – 2009. – Vol.85. – №5. – P. 1225–1232.

53. Олехнович Л.П. Реакционная способность и внутренняя динамика молекул органических соединений / Л.П. Олехнович // Соросовский образовательный журнал ХИМИЯ. – 1998. – №1. – С. 40–48.

54. Калниньш К.К. Электронно-протонный эффект в химии катализа (обзор) / К.К. Калниньш // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 11. – С. 1761– 1779.

55. Сорокин М.М. Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации. [Электронный ресурс] – Электрон. дан. – М. : МИСИС, 2011. – 411 с. – Режим доступа: http://e.lanbook.com/book/2073 – Загл. с экрана.

56. Эпштейн Л.М., Шубина Е.С. Многоликая водородная связь / Л.М. Эпштейн, Е.С. Шубина // Природа. – 2003. – №6. – С.40–45.

57. Иогансен А. В. Водородная связь / Большая советская энциклопедия [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://fanread.net/book/5322196/?page=21 (Дата обращения 22.10.2016) 58. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотноосновном катализе/ Е.А. Паукштис.– Нов.: Наука, 1992. – 225 с.

59. Grabowski S.J. A new measure of hydrogen bonding strength - Ab initio and atoms in molecules studies / S.J. Grabowski // Chem. Phys. Lett. $-2001. - Vol. 338. - N_{2} 4-6. - P. 361-366.$

60. Isaev A.N. On the question of hydrogen bond proton transfer / A.N. Isaev // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – Vol. 86. – № 1 – P. 69–74.

61. Исаев, А.Н. К вопросу о переносе протона водородной связи / А.Н. Исаев // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 1. – С. 75.

62. Калниньш К.К., Панарин Е.Ф. Перенос электрона и протона в каталитической реакции бензоилирования анилина / К.К. Калниньш, Е.Ф. Панарин // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 438. – № 1. – С. 55–58.

63. Krasilnikov P.M. Two-dimensional model of a double-well potential: Proton transfer upon hydrogen bond deformation/ P.M. Krasilnikov // Biophysics (Russian Federation). – 2014. – Vol.59. – №2. – P. 189–198.

64. Chernyshev A., Pomes R., Cukiermann S. Kinetic isotope effects of proton transfer in aqueous and methanol containing solutions, and in gramicidin A channels / A. Chernyshev, R. Pomes, S. Cukiermann // Biophysical Chemistry. – 2003. – Vol.103. – N_{2} . – P. 179–190.

65. Красильников П.М. Двухмерная модель двухъямного потенциала:
перенос протона при условии деформации водородной связи / П.М. Красильников
// Биофизика. – 2014. – Т. 59. – № 2. – С. 238–249.

66. Rajendiran N., Balasubramanian T. Intramolecular charge transfer effects on 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde / N. Rajendiran, T. Balasubramanian // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2008. – Vol.69. – №3. – P. 822–829.

67. Салецкий А.М. Спектроскопия фотофизических процессов в гетерогенных молекулярных системах: дис. ... доктора ф.-м. наук: 01.04.05 / Салецкий Александр Михайлович. – Москва, 1998. – 470 с.

68. Бельков М.В., Бринкевич С.Д., Самович С.Н., Скорняков И.В., Толсторожев Г.Б., Шадыро О.И. Инфракрасные спектры и структура молекулярных комплексов ароматических кислот / М.В. Бельков, С.Д. Бринкевич, С.Н. Самович, И.В. Скорняков, Г.Б. Толсторожев, О.И. Шадыро // Журнал прикладной спектроскопии. – 2011. – Т.78. – №6. – С. 851–858.

69. Куранова Н.Н., Душина С.В., Шарнин В.А. Термодинамика протолитических равновесий никотиновой кислоты в водно-этанольных растворах / Н.Н. Куранова, С.В.Душина, В.А. Шарнин // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 5. – С. 892–895.

70. Van A., Chiou K., Ishida H. Use of renewable resource vanillin for the preparation of benzoxazine resin and reactive monomeric surfactant containing oxazine ring / A. Van, K. Chiou, H. Ishida // Polymer. -2014. -Vol.55. $-N_{26}$. -P.1443-1451.

71. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии / Пер. с англ.- М.: Мир, 1991. – 763 с.

72. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А.Н. Теренин. – Ленинград: Наука, 1967. – 616с.

73. Турро Н. Молекулярная фотохимия / Н. Турро. – Москва: Мир, 1967. – 328 с.

74. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии / Дж. Лакович, пер. с англ. – Москва: Мир, 1986. – 496 с.

75. Квантово-химические расчеты в программе GAUSSIAN по курсу «Физика низкоразмерных структур». – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2012. – 100 с.

76. Зеленцов С.В. Высокоскоростные вычисления в квантовой химии. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационнотелекоммуникационных систем» / С.В. Зеленцов. – Нижний Новгород: ННГУ, 2006. – 46 с.

77. Кобзев Г.И. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах: учебное пособие / Г.И. Кобзев. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 150 с. 78. Хурсан С.Л. Квантовая механика и квантовая химия: конспекты лекций / С.Л. Хурсан. – Уфа: ЧП Раянов, 2005. – 165 с.

79. Дюмаева И.В. Сравнительная характеристика квантово-химических методов исследования органических соединений / И.В. Дюмаева // Башкирский химический журнал. – 2008. – Том 15 – № 4 – С. 35–37.

80. Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул: учебное пособие / О.Х. Полещук, Д.М. Кижнер. – Томск: Изд-во ТГПУ, 2006. – 146 с.

81. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений/ Г. В. Майер, В.Я. Артюхов, О.К. Базыль и др.– Новосибирск: Изд-во «Наука», 1997. – 230 с.

82. Васильева Н.Ю. Спектрально-люминесцентные свойства и фотопроцессы производных хинолина и кумарина: дис. ... канд. физ.- мат. наук.:01.04.05 / Васильева, Нина Юрьевна. – Томск,1994. – 123 с.

Химическая энциклопедия. – Москва: Изд-во «Советская энциклопедия»,
 1988. – Т.1. – 680 с.

84. Робертс Дж., Кассерио, М. Основы органической химии/ Дж. Робертс, М. Кассерио. – Москва: изд-во «Мир», 1978. – Т 2. – 888 с.

85. Паркер С. Фотолюминесценция растворов/ С. Паркер. – Москва: Изд-во «Мир», 1972. – 510 с.

86. Самсонова Л.Г., Селиванов Н.И., Гадиров Р.М., Ищенко В.В., Хиля О.В. Экспериментальное и квантовохимическое исследование молекул 3-пиридин-7-гидрокси-2 иминокумарина и 3-(2-метилтиазол)-7-гидрокси-2-иминокумарина / Л.Г. Самсонова, Н.И. Селиванов, Р.М. Гадиров, В.В. Ищенко, О.В. Хиля // Журнал структурной химии. – 2007. – Т. 48. – № 4. – С. 831–837.

87. Соколова Т. В.Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства некоторых метилфенолов и дигидрохинолинов в разных средах: дис. ... канд. хим. наук.:02.00.04 / Соколова, Татьяна Владимировна. – Томск,2006. – 160 с.

88. Чайковская О.Н. Спектрально-люминесцентные свойства, фотофизические и фотохимические процессы в гидроксиароматических соединениях при возбуждении ультрафиолетовым излучением: дис. ... доктора ф.-м. наук: 01.04.05 / Чайковская, Ольга Николаевна. – Томск, 2007. – 351 с.

89. Васильева Н. Ю., Вусович О. В., Кожевникова Н.М., Кондратьева Л.М., Носкова С.В., Соколова И.В., Шадринцева О.Г. Экспериментальное и квантовохимическое изучение электронно-возбужденных состояний протолитических форм ванилина / Н. Ю. Васильева, О. В. Вусович, Н.М. Кожевникова, Л.М. Кондратьева, С.В. Носкова, И.В. Соколова, О.Г. Шадринцева // Оптика атмосферы и океана. – 2002. – №3. – С. 267–270.

90. Artyukhov V. Ya., Maier G. V., Rib N. R. A quantum-chemical study of singlet-singlet electronic energy transfer in bifluorophore molecular systems/ V. Ya. Artyukhov, G. V. Maier, N. R. Rib // Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya)– 1996. – Vol. 81. – N_{2} 4. – P. 553–557.

91. Artyukhov V. Ya., Galeeva A. I., Maier G. V., Ponomarev V.V. Processes of internal conversion in polyacenes/V. Ya. Artyukhov, A. I. Galeeva, G. V. Maier, V.V. Ponomarev// Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya).– 1997. – Vol. 82. – $N_{\rm P}$ 4. – P. 520–523.

92. Artyukhov V. Ya., Maier G. V., Rib N. R. Quantum-chemical study of triplettriplet electronic energy transfer in bichromophore molecular systems / V. Ya. Artyukhov, G. V. Maier, N. R. Rib // Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya). – 1997. – Vol. 83. – N_{2} 5. – P. 685–690.

93. Артюхов В.Я. Программы расчета молекулярного электростатического потенциала / В.Я. Артюхов // Журнал структурной химии. –1978. – Т. 19. –№ 13. – С. 418–422.

94. Вусович О.В. и др. Сравнение фотолиза ванилина и изо ванилина в водных растворах / О.В. Вусович, И.Н. Лапин, В.А. Светличный, Н.Б. Сультимова, О.Н. Чайковская // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 11. – С. 72–75.

95. Светличный В.А. Установка для исследования спектров поглощения красителей в возбужденных состояниях методом накачка-зонд с флуоресцентным зондом / В.А. Светличный // Приборы и техника эксперимента. – 2010. – Т. 53. – № 4. – С. 117–123.

96. Serjeant E.P., Dempsey B. Ionisation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)). / E.P. Serjeant, B.Dempsey. – New York: Pergamon Press, 1979. – 989 p.

97. Вусович О.В. и др., Спектрально-люминесцентные свойства протолитических форм замещенных хинолона-2 / Н.Ю. Васильева, О.В. Вусович, Т.Н. Копылова, Л.Г. Самсонова, А.В. Резниченко, М.А. Тавризова // Строение вещества и квантовая химия // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 11. – С. 2080–2084.

98. Тихий Я.И., Кубасов А.А., Ермаков К.В. Квантово-химический расчет кластеров молекул воды [Электронный ресурс] / Я.И. Тихий, А.А. Кубасов, К.В. Ермаков // Химический факультет МГУ. – Режим доступа: http://www.chem.msu.su/rus/publ/kub tke.html (Дата обращения 22.10.2016)

99. Носкова С.В. Сравнительные характеристики спектральнолюминесцентных свойств природных фенолов / С.В. Носкова // Материалы III Региональной студенческой научно-практической конференции: Химия и химическая технология в XXI веке, г. Томск, 14–15 мая 2002. – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – С. 96–98.

100. Майер Г. В. Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул / Г. В. Майер. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1992. – 271с.

101.Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию: учеб. пособие. / Н.Г. Бахшиев – 2-е изд. испр. и доп. – Л.: ЛГУ, 1987. – 216 с.

102.Dissociation constants of organic acids and bases / SERJEANT,EP & DEMPSEY,B (1979) [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://sites.chem.colostate.edu/diverdi/all_courses/CRC%20reference%20data/dissociati on%20constants%20of%20organic%20acids%20and%20bases.pdf (Дата обращения 22.10.2016)

103. Ужинов Б.М. Фотохимические лазеры на основе реакций фотопереноса протона органических соединений: дис.... д. х. н.:02.00.15/Ужинов Борис Михайлович.– Москва, 1987. – 320 с.

104.Kasha M. Proton-transfer spectroscopy. Perturbation of the tautomerization potential/ M. Kasha // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics.–1986. – Vol. 82. – No 12. – P. 2379–2392.

105. Исикава Н. Новое в технологии соединений фтора/ Н. Исикава. – М.: Мир, 1984. – 592 с.

106. Демяшкевич, А.Б. Кинетика и механизм фотохимических реакций переноса протона: дис. ... д. х. н.: 02.00.15/ Демяшкевич, Андрей Борисович. – Москва, 1987. – 554с.

107.Никольский Б.П. Справочник химика/ Б.П. Никольский. – М.: Госхимиздат, 1963. – 462 с.

108.Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1971–1973 г. / А.И. Китайгородский, П.М. Зоркий, В.К. Бельский. – М.: Наука, 1982. – 499 с.

109. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений / Р.Н. Нурмухаметов. – М.: Химия, 1971. – 216 с.

110.Общая химия: учебник / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А. В. Жолнина. – М.: Изд. группа «ГЭОТАР-Медиа», 2012. – 400с.

111. Химия и токсикология. База данных химических соединений
 [Электронный ресурс] / Свойства вещества:4-гидрокси-3-метоксибензальдегид. –
 Режим доступа:

http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/55627?lang=en®ion=RU (дата обращения 10.10.16)

112. Vusovich O.V., Vasilyeva N.Yu. Photoprocesses in Quinolone substituted / N.Yu. Vasilyeva, O.V. Vusovich // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. – 2002. – Vol. 474. – P. 230–235.

113. Технические таблицы. [Электронный ресурс] / Диэлектрическая проницаемость чистых жидкостей. – Режим доступа:

http://tehtab.ru/Guide/GuidePhysics/ElectricityAndMagnethism/DEPLiquids/Dielectric ConstantForLiquids (дата обращения 10.10.16)

114.РусАвтоматизация. [Электронный ресурс] / Диэлектрическая проницаемость некоторых материалов. – Режим доступа: 3http://rusautomation.ru/dielektricheskaya-pronicaemost (дата обращения 10.10.16)

115. Технические таблицы. [Электронный ресурс] / дипольные моменты молекул органических веществ в дебаях, D. Органические соединения. – Режим доступа: http://tehtab.ru/Guide/GuidePhysics/ElectricityAndMagnethism /DipoleElectric/DipoleElectricTable3/ (дата обращения 10.10.16)

Приложение А Сравнительные характеристики квантово-химических методов

(обязательное)

Таблица А.1 – Сравнительные характеристики квантово-химических методов

Название группы методов	Области применения	Основа метода	Расчетные программы		
Методы расчета для о	пределения структуры и свойств молекул.				
Эмпирические	Основываются на сравнении с экспериментом;	Вычисления, основанные на	MM3, HyperChem, ADF,		
	гипотетические соединения	взаимодействиях ядер	Quanta, Spartan, Sybyl,		
			HONDO и Alchemy		
Методы расчета элект	гронной структуры				
Полуэмпирические	Дипольные моменты, длины связей, валентные	Используют параметры, полученные из	INDO, CNDO, ППП, MO		
	углы, силовые константы, спектр, спиновые	экспериментальных данных для упрощения	Хюккеля, NDDO (AM1,		
	плотности, константы сверхтонкого	вычислений. Приближение Борна-	MINDO/3 и РМЗ), в		
	взаимодействия, геометрия молекул, теплоты	Оппенгеймера, МО ЛКАО	программах МОРАС,		
	образования, потенциалы ионизации, водородная		AMPAC, HyperChem		
	связь, межмолекулярные взаимодействия		GAUSSIAN и др.		
Неэмпирические	Молекулярная геометрия; силовые постоянные;	Основываются только на законах квантовой	GAUSSIAN, CADPAC,		
	вращательные барьеры; энергия реакции; меж- и	механики, базисный набор орбиталей и	GAMESS		
	внутри молекулярные взаимодействия (условно)	функций			
Методы электронно-с	труктурных параметров				
DFT – Density	Структурные, энергетические и колебательные	Учитывают эффект электронной корреляции	GAUSSIAN		
Functional Theory	характеристики;				
(теория	электронная структура, оптические и магнитные				
функционала	свойства				
плотности)					

134

Приложение Б Характеристики растворителей

(справочное)

Таблица Б.1 – Характеристики используемых растворителей

Растворитель	Показатель	Диэлектрическая	Дипольный	Донорное	Акцепторное	Тип
	преломления,	проницаемость,	момент,	число	число	растворителя
	n20D	3	μ, D [114]			
Вода (H ₂ O)	1,3330	78,53	1.86	18	54,8	Полярный,
						протонный
Этиловый спирт	1.3611	24,30	1,68	19,6	37,9	Полярный,
(C_2H_5OH)						протонный
Изопропиловый	1.3776	18.3[114]	1,68	-	-	Полярный,
спирт						протонный
(CH ₃ CH(OH)CH ₃ .)						
Четыреххлористый	nD 1.46305 (15 °C)	2,23[113]	0	0	8,6	Неполярный,
углерод (CCl ₄)	nD 1.46030 (20 °C)					апротонный
	nD 1.45759 (25 °C)					
Гексан (C ₆ H ₁₄)	1.3751	1,89	0	0	0	Неполярный,
						апротонный
Циклогексан (С ₆ H ₁₂)	1.4263	2,0	0	-	-	Неполярный,
						апротонный
Ацетонитрил	1.3442	38	3,94	14,1	18,9	Полярный,
(C_2H_3N)						апротонный