

На правах рукописи

Хим

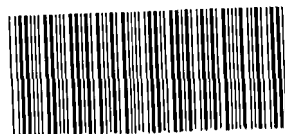
Химич Михаил Николаевич

**ДИНАМИКА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ФОТОПЕРЕНОСА
ПРОТОНА В АМИНОФЕНИЛБЕНЗОКСАЗИНОНАХ,
БЕНАЗОЛИЛАМИНОХИНОЛИНАХ И ПРОИЗВОДНЫХ
АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Специальность 02.00.09
химия высоких энергий

22 ИЮЛ 2015

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук



005570852

Москва - 2015

Работа выполнена на кафедре химической кинетики химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный

руководитель:

Ужинов Борис Михайлович доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ФБГОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

Научный

консультант:

Мельников Михаил Яковлевич доктор химических наук, профессор, зав. кафедры химической кинетики ФБГОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

Официальные

оппоненты:

Смирнов Вячеслав Александрович доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук

Фрейдзон Александра Яковлевна кандидат химических наук, научный сотрудник ФГБУН Центр фотохимии Российской академии наук

Ведущая

организация:

ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Защита состоится 2 октября 2015 года в 16 часов на заседании Диссертационного совета Д.501.001.90 при МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ленинские горы, 1-3, Химический факультет МГУ, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru/>.

Автореферат разослан 14 июля 2015 года.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д.501.001.90,
кандидат химических наук, доцент



Шилина М.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Внутримолекулярный фотоперенос протона (ВФПП) играет важную роль в химических и биологических процессах. Системы с ВФПП используются в качестве активных сред фотохимических лазеров, ультрафиолетовых фотостабилизаторов, сенсоров ионов металлов, для хранения информации и оптических переключателей, в качестве флуоресцентных проб для измерения трансмембранного потенциала в клеточных мембранах и т.п.

ВФПП происходит при возбуждении соединений с внутримолекулярной водородной связью между протонодонорной (О-Н или N-H) и протоноакцепторной (C=O или N $\leq$) группами. Системы с сильной внутримолекулярной водородной связью, где донором протона является оксигруппа (ОН-кислоты), достаточно полно изучены. Время фотопереноса протона в них составляет десятки фемтосекунд, что указывает на безбарьерный характер этого процесса.

Актуальным является изучение динамики ВФПП в системах с внутримолекулярной водородной связью $>N-H\cdots N\leq$ и $>N-H\cdots O=C<$ (NH-кислоты), так как имеющаяся разрозненная информация не позволяет сделать обобщающих выводов о характере ВФПП в них. Важным представляется определение энергетических характеристик процесса в возбужденном состоянии и установление других факторов, влияющих на динамику и эффективность ВФПП, таких как ротамерия, ассоциация и димеризация молекул в основном электронном состоянии, установление взаимосвязи ВФПП и релаксационных процессов в возбужденном состоянии. Выбор соединений обусловлен возможностью анализа зависимости эффективности и динамики ВФПП от кислотности донора протона - замещенной аминогруппы, которая регулировалась подбором заместителей с разной электроноакцепторной способностью

Цели и задачи исследования. Целью настоящей работы является установление кинетических закономерностей и механизма ВФПП во флуорофорах ранее не исследованных классов (аминофенилбензоксаинонов, бензазолиламинохинолинов и производных антралиновой кислоты) с внутримолекулярной водородной связью $>N-H\cdots N\leq$ и $>N-H\cdots O=C<$ с различной кислотностью и основностью протонодонорных и протоноакцепторных групп, количественное описание динамики ВФПП и сопутствующих релаксационных процессов в возбужденных молекулах этих

соединений. Для достижения этой цели предполагалось решить следующие задачи:

1. Найти условия протекания ВФПП в исследованных соединениях и их протонированных и депротонированных формах, определить спектрально-люминесцентные свойства образующихся в результате ВФПП таутомеров.
2. Определить эффективность, кинетические и энергетические характеристики ВФПП соединений и зависимость динамики и эффективности ВФПП от особенности строения молекулы флуорофора.
3. Изучить влияние изомерии, димеризации и ассоциации молекул в основном состоянии на динамику и эффективность ВФПП. Определить взаимосвязь ВФПП и релаксационных процессов в возбужденной молекуле. Установить механизм релаксации возбужденной молекулы таутомера и пути его дезактивации в основное состояние.

Научная новизна

1. Впервые обнаружены реакции ВФПП в N-замещенных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-онах, N-замещенных производных антрилиловой кислоты и антрилилового альдегида и их анионах, 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинов и их катионах.
2. Впервые методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии определены характеристические времена ВФПП N-замещенных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-онах, N-замещенных производных антрилиловой кислоты и антрилилового альдегида, катиона 2-амино-3-(2'-бензоксазолил)-хинолина, а также определены характеристические времена сопутствующих релаксационных процессов и спектры $S_1 \rightarrow S_n$ и $T_1 \rightarrow T_n$ поглощения в изученных системах.
3. Показана зависимость эффективности и эффективной константы скорости ВФПП от электроноакцепторной способности заместителя в N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она.
4. Расчетными методами показано существование барьера на поверхности потенциальной энергии ВФПП N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она и катионах 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолина.
5. Показано влияние изомерии, димеризации и ассоциации молекул в основном состоянии на эффективность ВФПП в N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он и N-замещенных производных антрилиловой кислоты.

6. Обнаружена структурная релаксация продуктов ВФПП в N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он и N-замещенных производных антраниловой кислоты.

Положения, выносимые на защиту:

- Закономерности протекания ВФПП в системах с внутримолекулярной водородной связью $>N-H\cdots N\leq$ и $>N-H\cdots O=C<$ на примере трех ранее не изученных классов соединений: N-замещенных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-онах, N-замещенных производных антраниловой кислоты и антранилового альдегида, 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинов.
- Зависимость эффективности, динамики, кинетических и энергетических характеристик ВФПП от электроноакцепторной способности заместителя в молекуле флуорофора.
- Спектрально-люминесцентные и временные характеристики, а также механизмы релаксации участвующих в ВФПП интермедиатов.

Практическая и теоретическая значимость. Результаты исследования динамики и механизма ВФПП в исследованных соединениях могут быть использованы при создании люминофоров, в том числе для защиты при производстве и обращении полиграфических изделий, активных сред фотохимических лазеров, ультрафиолетовых стабилизаторов, сенсоров ионов, для хранения информации и оптических переключателей, а также при изучении реакций ВФПП в биологических системах. Результаты данной работы могут быть использованы в учебных курсах по химии высоких энергий и химической кинетики.

Методология и методы исследования. В работе использованы методы стационарной абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии, времяразрешенной пико- и наносекундной флуоресцентной спектроскопии и времяразрешенной фемтосекундной абсорбционной спектроскопии. В квантово-химических расчетах использованы методы многоконfigurационного самосогласованного поля (MCSCF), включающие многоконfigurационную квазивырожденную теорию возмущений (ХМCQDPT2), а также методы Хартри–Фока с одноконfigurационным взаимодействием (CIS), методы включающие теорию возмущения Моллера–Плессета второго порядка (MP2) и функционала плотности (DFT), а также функционала плотности с зависимостью от времени (TDDFT). Квантово-химические расчеты проводили в программе Firefly 8.0 на вычислительном комплексе «МГУ Чебышев» в НИВЦ МГУ имени М.В. Ломоносова.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных экспериментальных и теоретических методов, адекватных поставленным задачам, а также соответствием результатов квантово-химических расчетов экспериментальным данным, полученным в данной работе. Результаты измерений многократно воспроизводились.

Личный вклад автора состоит в проведении эксперимента и квантово-химических расчетов, выборе метода расчета, анализе литературы, обработке и интерпретации полученных результатов.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: 5th & 8th International Conference on energy storage & applied photochemistry (Luxor, Egypt 2003, 2005), XXIII Int. Conf. on Photochemistry (Cologne, Germany, 2007), VIII Всероссийская конференция-школа "Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций" (Московская область, 2013).

Научные публикации. По материалам работы опубликовано 9 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и 4 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методики эксперимента, методики квантово-химических расчетов, четырех глав, содержащих результаты и их обсуждение, выводов и списка цитируемой литературы (236 наименований). Диссертация изложена на 188 страницах, содержит 74 рисунка и 22 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность изучения процесса ВФПП и сформулирована цель работы.

Глава 1. Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрен ВФПП в органических соединениях различных классов. Особое внимание уделено исследованиям динамики, эффективности и механизма ВФПП и факторам, которые на них влияют. Обсуждены сопутствующие ВФПП и конкурирующие с ним процессы в возбужденном состоянии.

Глава 2. Внутримолекулярный фотоперенос протона в замещенных 2-аминофенилбензоксазинонах

В главе изложены результаты исследования ВФПП в N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4H-3,1-бензоксазин-4-она (APB1).

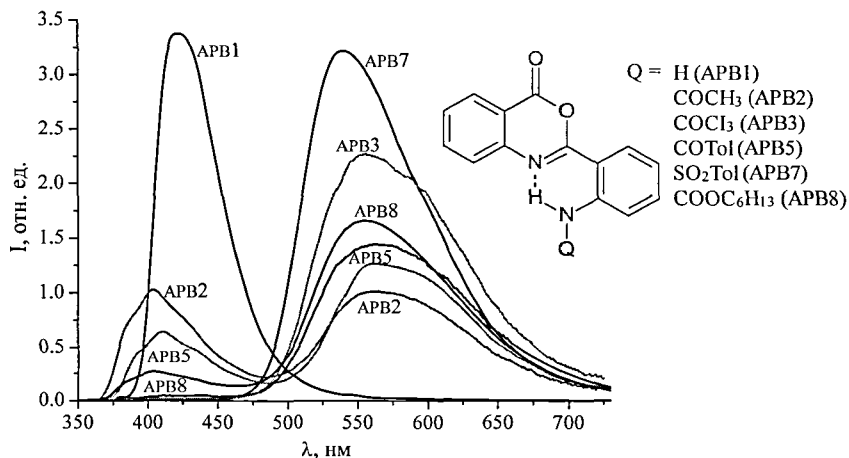
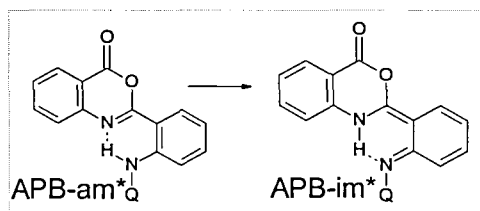


Рисунок 1. Спектры флуоресценции аминофенилбензоксазинов в метилциклогексане при комнатной температуре.

Спектры поглощения этих соединений расположены в ближней УФ-области. Их спектры флуоресценции, за исключением APB1, состоят из двух полос: коротковолновой – с нормальным стоковым сдвигом, отнесенной к форме без переноса протона (APB-am*) и длинноволновой – с аномально



большим стоковым сдвигом, отнесенной к возбужденному продукту ВФПП (APB-im*) (Рис. 1). В спектрах флуоресценции APB1 наблюдается только одна полоса с нормальным стоковым сдвигом.

Показано, что относительная интегральная интенсивность длинноволновой полосы флуоресценции (S_{lw}/S), характеризующая эффективность ВФПП, зависит от электроноакцепторной способности заместителя в аминогруппе (Табл. 1). Малый выход флуоресценции продукта ВФПП может быть объяснен рядом причин: существованием флуорофора в форме (APB-tr-am), в которой отсутствует внутримолекулярная водородная связь N-H...N (1), преобладанием конкурирующих с ВФПП процессов дезактивации APB-am* (2), обратимостью ВФПП (3) и эффективной безызлучательной дезактивацией продукта фотопереноса протона APB-im* (4) (Рис. 2).

Таблица 1. Индуктивная константа заместителя (Q) (σ), квантовый выход флуоресценции (ϕ), относительная интегральная интенсивность длинноволновой полосы флуоресценции (S_{lw}/S), константа скорости ВФПП (k_{eff}) и расчетные¹ высота потенциального барьера ВФПП (E_A) и изменение потенциальной энергии в процессе ВФПП (ΔE).

Соединение	Q	σ	$\phi \cdot 10^2$	S_{lw}/S	k_{eff}	E_A	ΔE
				%	пс ⁻¹	кДж/моль	
APB1	-H	0	1.1	0.00	-	17	9
APB2	-COCH ₃	1.77	0.32	0.66	1.2	11	-2
APB4	-COPh	2.13	1.0	0.85	1.1	9	-3
APB5	-COTol	2.13	1.3	0.78	0.7	9	-1
APB8	-COOC ₆ H ₁₃	2.43	0.98	0.91	4.6	6	-8
APB3	-COCCl ₃	3.84	9.1	1.00	8.2	4	-23
APB6	-SO ₂ CH ₃	3.85	0.26	0.98	10.1	2	-21
APB7	-SO ₂ Tol	3.95	0.40	0.99	10.9	3	-19

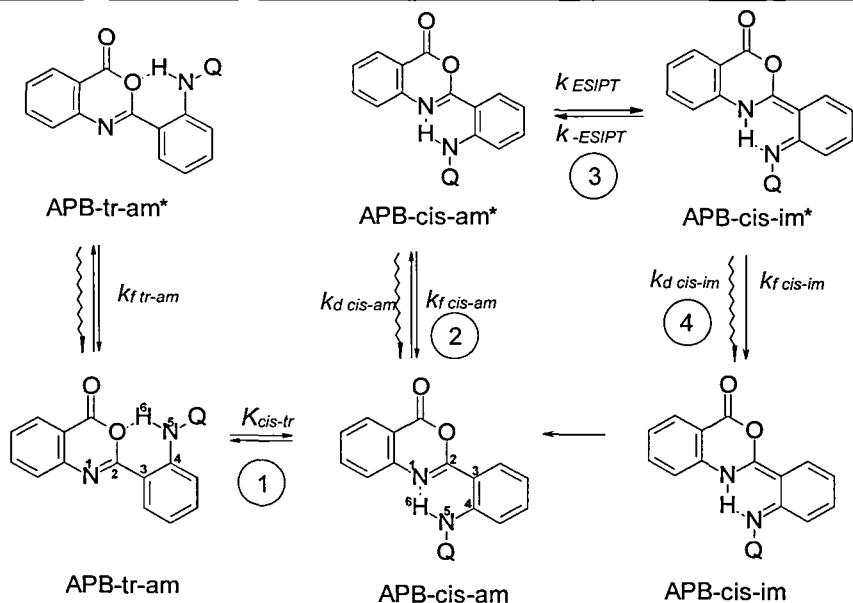


Рисунок 2. Схема процессов в основном и возбужденном состояниях аминифенилбензоксазионов.

¹ указанные значения E_A и ΔE для соединений кроме APB6 и APB7 определены методом x-MCQDPT2, для APB6 и APB7 методом TDDFT.

В основном электронном состоянии АРВ существует равновесие между формой, представляющей собой комплекс с внутримолекулярной водородной связью $N-H\cdots N$, и формой с водородной связью $N-H\cdots O$. ВФПП происходит только при возбуждении комплекса $N-H\cdots N$.

Для всех исследованных бензоксазинов, в том числе незамещенного АРВ1 преобладает цис-изомер. Таким образом, низкий выход флуоресценции продукта ВФПП нельзя объяснить только цис-транс изомерией.

С целью определения энергетических характеристик ВФПП в АРВ рассчитаны профили пути реакции, определены высота потенциального барьера ВФПП (E_a), разность потенциальной энергии продукта ВФПП (АРВ-im*) и исходного таутомера (АРВ-am*) (далее **энергия ВФПП**) ($\Delta E_{\text{ВФПП}}$) (табл. 1, рис. 3). Для изученных аминифенилбензоксазинов высота потенциального барьера ВФПП составляет от 2 до 17 кДж/моль и зависит от электроноакцепторных свойств заместителя. Результаты расчетов энергии ВФПП свидетельствуют о том, что его отсутствие в АРВ1 вызвано термодинамической невыгодностью процесса. Относительно малая эффективность ВФПП в АРВ2, АРВ4 и АРВ5 может быть связана как с высоким барьером для ВФПП, приводящим к увеличению времени ВФПП, так и обратимостью этого процесса.

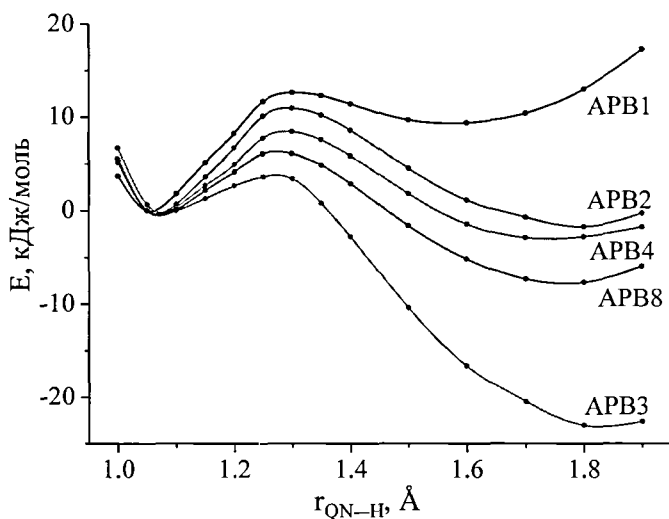


Рисунок 3. Зависимость потенциальной энергии аминифенилбензоксазинов от длины связи $QN-H$ в возбужденном состоянии (х-МСQDPT2).

Малый квантовый выход флуоресценции (табл. 1) и время жизни возбужденного состояния (менее 0.3 нс) замещенных аминифенилбензоксазинонов свидетельствует об эффективных процессах безызлучательной дезактивации возбужденного продукта ВФПП. Обнаружена зависимость эффективности дезактивации от температуры и вязкости среды. Один из возможных механизмов безызлучательной дезактивации APB-im* заключается во взаимном скручивании ароматических фрагментов молекулы. Образующийся возбужденный изомер претерпевает эффективную безызлучательную дезактивацию (Рис. 4).

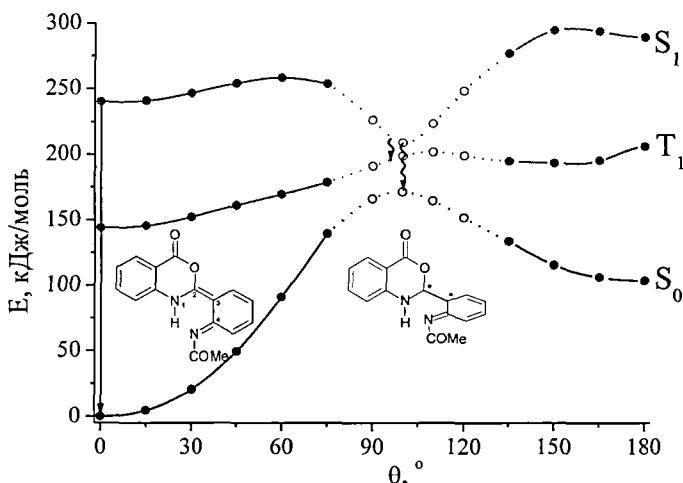
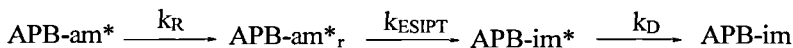


Рисунок 4. Зависимость потенциальной энергии продукта ВФПП APB2 от двугранного угла (θ) между бензоксазиновым и замещенным фенильным фрагментами в S_0 , S_1 и T_1 состояниях (TDDFT).

При исследовании динамики ВФПП методом абсорбционной фемтосекундной спектроскопии зарегистрированы время-разрешенные спектры и получена кинетика фотоиндуцированного $S_1 \rightarrow S_N$ поглощения APB.

Предложена схема возможных процессов в возбужденном состоянии N-замещенных аминифенилбензоксазинонов с малой индуктивной константой заместителя (APB2, APB4 и APB5).



Ее использование для глобального описания массива экспериментальных данных позволило выделить спектры и определить кинетику

фотоиндуцированного поглощения $APB-am^*$, $APB-am_r^*$, $APB-im^*$ для этих соединений (Рис. 5), а также константы скорости процессов (Табл. 1). Релаксация возбужденной молекулы $APB-am^*$ происходит с константой скорости (k_R) 7-10 пс⁻¹. Константа скорости ВФПП в форме $APB-am_r^*$ близка к 1 пс⁻¹ (Табл. 1). Деактивация образующихся возбужденных таутомеров $APB2-im$ и $APB4-im$ протекает с характеристическим временем 27 и 45 пс, соответственно.

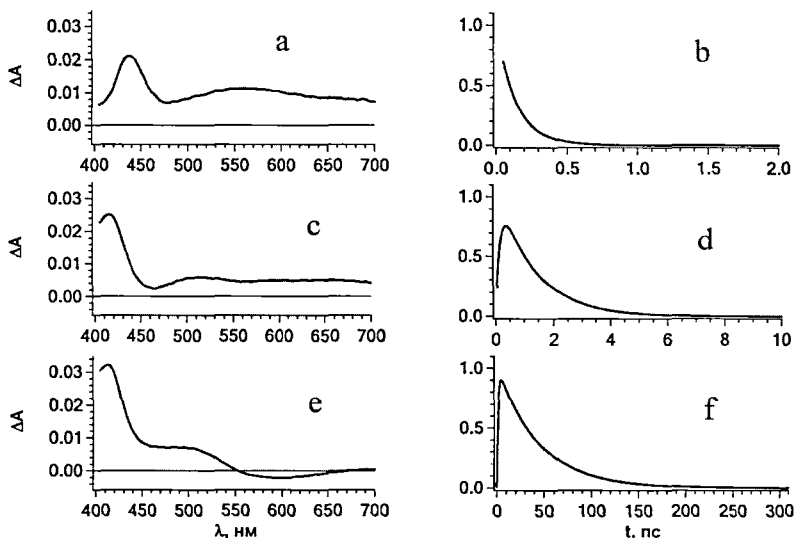


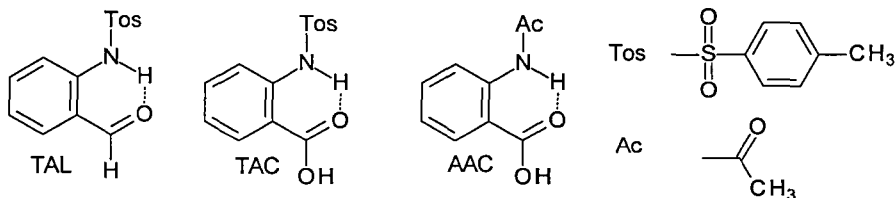
Рисунок 5. Спектры и кинетические кривые превращения интермедиатов для соединения APB2: $APB2-am^*$ – a, b; $APB2-am_r^*$ – c, d; $APB2-im^*$ – e, f.

В $APB3$, $APB6$, $APB7$ и $APB8$ кинетика изменения поглощения моноэкспоненциальна. Значения констант скорости ВФПП возрастают с ростом констант индуктивности заместителя в аминогруппе и коррелируют с рассчитанной высотой потенциального барьера для этого процесса.

При температуре 220 К и ниже в растворах $APB2$, $APB4$, $APB5$ и $APB8$ с концентрацией флуорофора 10^{-5} моль/л в метилциклогексане и метилбутане появляется новая полоса флуоресценции в области 460-470 нм, интенсивность которой зависит от концентрации флуорофора и скорости замораживания раствора, что позволяет отнести ее к ассоциатам молекул флуорофора. Нормальное значение стоксового сдвига флуоресценции в этой полосе свидетельствует о том, что ВФПП в ассоциате не происходит.

Глава 3. Внутримолекулярный фотоперенос протона в производных антраилового альдегида и антраиловой кислоты

Рассмотрены результаты исследования ВФПП в о-тозиламинобензальдегиде (ТАЛ), о-тозиламинобензойной (ТАС) и о-ацетиламинобензойной (ААС) кислотах и их анионных формах, т.е. при варьировании основности акцептора протона и кислотности донора протона.



Флуоресценция ТАЛ при комнатной температуре характеризуется небольшим квантовым выходом (менее $1 \cdot 10^{-3}$), а ее спектр представляет собой одну полосу с аномально большим стоксовым сдвигом (Рис. 6).

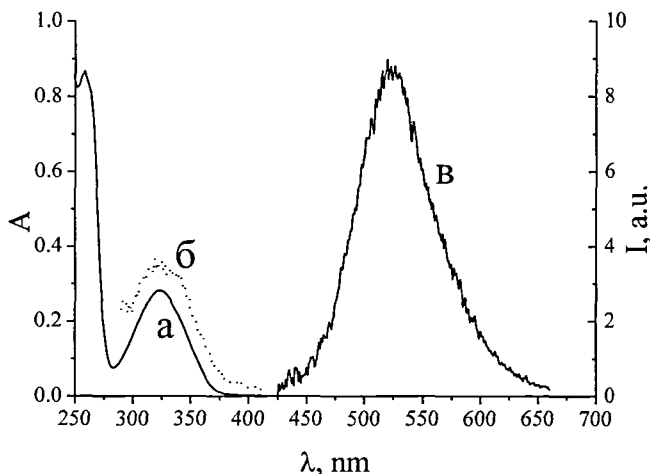
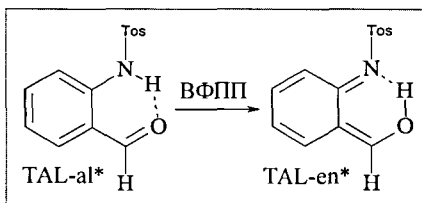


Рисунок 6. Спектры поглощения (а), возбуждения (б) и испускания (в) флуоресценции ТАЛ в этаноле (для нейтрализации анионной формы раствор подкисляли $C(H_2SO_4)=10^{-3}$ моль/л).

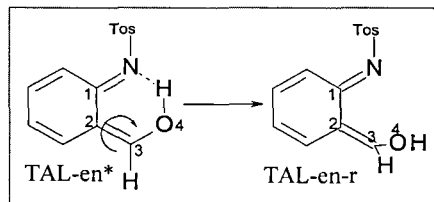
Показано, что наблюдаемая флуоресценция происходит при возбуждении исходной нейтральной формы ТАЛ-ал, представляющей собой комплекс с внутримолекулярной водородной связью между донором и акцептором

протона. Аномально большой Stokes сдвиг TAL указывает на протекание процесса в возбужденном состоянии. Поскольку Stokes сдвиг сохраняет свое аномальное значение не зависимо от вязкости и температуры то этим



процессом является ВФПП, при котором наблюдается флуоресценция продукта (TAL-en). Согласно квантово-химическим расчетам (TDDFT и x-MCQDPT2) ВФПП в TAL-al* протекает безбарьерно с выходом 100%. Низкий квантовый выход флуоресценции таутомера TAL-en ($<5 \cdot 10^{-4}$) при комнатной температуре является результатом его эффективной безызлучательной дезактивации. Предложен механизм дезактивации TAL-en*, связанный с вращением C(H)OH-

группы. Механизм подтвержден квантово-химическим расчетом (TDDFT и x-MCQDPT2), показывающим что вращение приводит к образованию скрученной конформации TAL-en-r. В ней энергии S_1 , T_1 и S_0 состояний близки, что способствует высокой

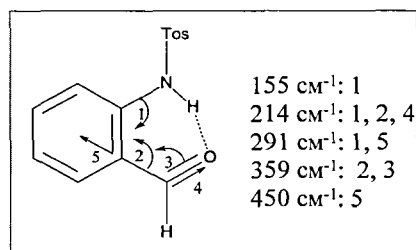


вероятности безызлучательной дезактивации возбужденной молекулы по механизмам внутренней и интеркомбинационной конверсии.

Динамика и механизм ВФПП и сопутствующих процессов в TAL исследованы методом абсорбционной фемтосекундной спектроскопии.

Определенное из кинетики дифференциального поглощения характерное время ВФПП составляет 80-95 фс, что свидетельствует о безбарьерном характере этого процесса в TAL-al*.

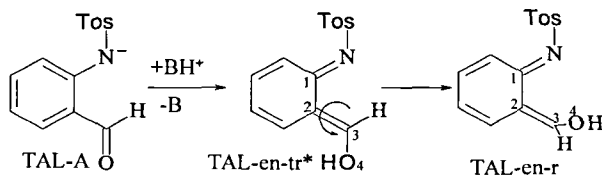
В кинетических кривых $\Delta A(\lambda, t)$ наблюдаются осцилляции,



свидетельствующие об образовании когерентного электронно-колебательно волнового пакета. Мы предполагаем, что выявленные волновые пакеты могут относиться к колебаниям промотирующим переноса протона. Пять экспериментально найденных частот можно отнести к частотам промотирующих колебаний,

которые по результатам квантовохимического расчета связаны с деформационными колебаниями с участием аминной и ацетильной групп.

карбонильный атом кислорода TAL-A* с участием молекул протодонорного растворителя - этанола. Показана эффективная безызлучательная дезактивация образующегося в результате этого процесса транс-таутомера TAL-en-tr*.



Рассмотрены особенности ВФПП в N-замещенных производных о-аминобензойной кислоты. В спектрах флуоресценции растворов ТАС присутствует одна полоса (Таблица 2). Аномально большой (порядка 10^4 см^{-1}) стоксов сдвиг этой полосы флуоресценции слабо зависит от температуры и вязкости среды, что указывает на ВФПП в возбужденном состоянии. В свою очередь, спектр флуоресценции ААС при комнатной температуре состоит из одной полосы с нормальным стоксовым сдвигом, принадлежащей форме, в которой ВФПП не происходит.

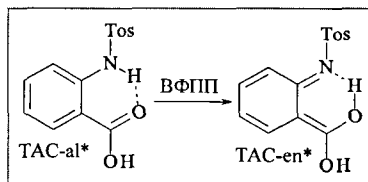
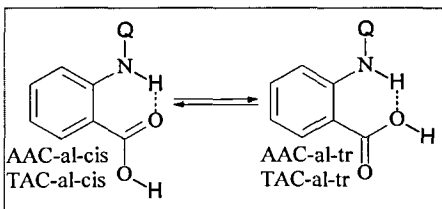


Таблица 2. Максимумы спектров поглощения (λ_a^{max}), флуоресценции (λ_f^{max}) и квантовый выход флуоресценции (Φ_f) ТАС и ААС в различных растворителях при комнатной температуре.

соединение	растворитель	λ_a^{max}	λ_f^{max}	Φ_f
		нм		
ТАС	Диэтиловый эфир	307	480	0.071
	Бутиронитрил ²	306	479	0.044
	Этанол ²	302	467	0.080
	Этанол+NaOH	292	420	0.50
ААС	Диэтиловый эфир	310	366	0.18
	Бутиронитрил ²	309	376	0.23
	Этанол ²	305	380	0.23
	Этанол+NaOH	295	438	0.14

² подкисленные растворы

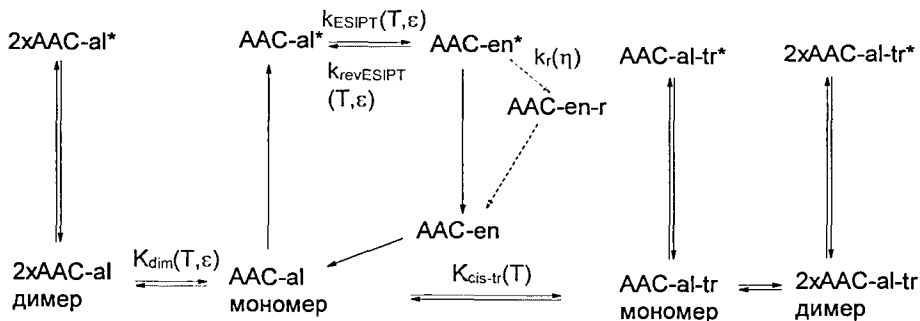
Квантово-химические расчеты показали существование ТАС и ААС в виде двух изомеров: преобладающий - al-cis, с внутримолекулярной водородной связью $N-H\cdots O=C$, и менее выгодный -al-tr, в котором такая



связь отсутствует и ВФПП не возможен. Каждый из ротамеров может образовывать циклический димер. Результаты квантово-химических расчетов (TDDFT и x-MCQDPT2) профиля поверхности потенциальной энергии ВФПП показывают влияние кислотности замещенной аминогруппы и димеризации на энергию ВФПП. ВФПП в ТАС-al является безбарьерным и необратимым как в мономере, так и димере, хотя в последнем энергия ВФПП выше. В ААС-al энергия ВФПП значительно выше — в мономере процесс близок к изоэнергетическому, а в димере ВФПП не возможен - в области продукта ВФПП отсутствует энергетический минимум.

Квантово-химическими расчетами для продукта ВФПП в ТАС и ААС показана возможность образования скрученного изомера и протекание дезактивационных процессов аналогичных TAL-en*.

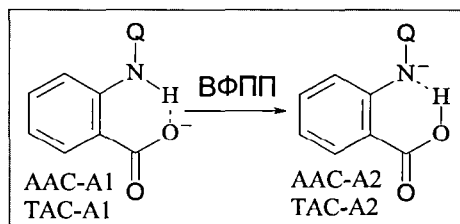
Дополнительная информация о дезактивации изомеров ААС, причинах малой эффективности ВФПП в ААС получена при исследовании спектрально-люминесцентных свойств ААС при варьировании температуры в средах разной полярности и вязкости. В этаноле при температуре 200 К появляется длинноволновая полоса с аномальным стоксовым сдвигом. При 170 К и ниже эта полоса преобладает, а интенсивность коротковолновой полосы уменьшается. Предложена схема процессов в основном и в возбужденном состоянии ААС, в соответствии с которой ВФПП возможен только в мономере ААС-al.



При комнатной температуре отсутствие полосы флуоресценции продукта ВФПП объясняется эффективной безызлучательной дезактивацией продукта ВФПП ААС-en*. С понижением температуры (увеличением вязкости) в неполярных и апротонных растворителях дезактивация подавляется, однако возрастает доля димера, в котором ВФПП не происходит. В полярном протонодонорном этаноле доля димера меньше, водородные связи с растворителем затрудняют вращение в форме ААС-en*, уменьшая эффективность безызлучательной дезактивации. Рост эффективности ВФПП с понижением температуры может быть обусловлен как сдвигом равновесия (K_{cis-tr}) в сторону ААС-al в основном состоянии, так и преобладанием прямого ВФПП (k_{ESIPT}) над обратным ($k_{revESIPT}$) в возбужденном состоянии.

Динамика и механизм ВФПП и сопутствующих процессов в N-замещенных производных о-аминобензойной кислоты исследованы методом абсорбционной фемтосекундной спектроскопии. Показано, что образование продукта ВФПП в ТАС происходит с отклонением от моноэкспоненциального закона. "Быстрая" компонента с характеристическим временем порядка 50 фс отнесена к безбарьерному ВФПП в ТАС-al*, а "медленная" (4 пс) к переносу протона в димере ТАС-al-tr*. В кинетике фотоиндуцированного поглощения, отнесенной к дезактивации продукта ВФПП ТАС-en*, также присутствуют две компоненты: "быстрая" (32 пс) и "медленная" (291 пс), которые характеризуют дезактивацию в мономере и димере, соответственно.

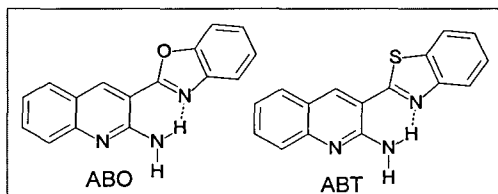
ВФПП в ААС происходит только в мономере ААС-al* с характеристическим временем порядка 50 фс, а дезактивация продукта ААС-en* с характеристическим временем 31 пс.



Рассмотрена возможность протекания ВФПП в анионных формах N-замещенных производных антралиновой кислоты. Показано, что образование анионной формы происходит с отщеплением протона от карбоксильной группы. Спектры флуоресценции ТАС-А и ААС-А состоят из одной полосы, характеризующейся аномально большим стоксовым сдвигом (Табл. 2), сохраняющим свое значение в стеклообразных растворах при температуре 77К. Это свидетельствует о протекании ВФПП в ТАС-А1 и ААС-А1 с образованием ТАС-А2 и ААС-А2. Квантово-химические расчеты показывают, что ВФПП в обоих анионах протекает без преодоления потенциального барьера и значительно экзоэргичен.

Глава 4. Внутримолекулярный фотоперенос протона в 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинах

В спектрах флуоресценции 2-амино-3-(2'-бензоксазолил)-хинолина (АВО) и 2-амино-3-(2'-бензтиазолил)-хинолина (АВТ) присутствует одна полоса с нормальным стоксовым сдвигом



(табл. 3). Отсутствие длинноволновой полосы флуоресценции продукта ВФПП для этих флуорофоров может быть следствием тех же факторов, которые рассмотрены на примере аминокенилбензоксазинов на рис. 2.

Таблица. 3. Максимумы спектров поглощения и флуоресценции, квантовый выход флуоресценции АВО и АВТ при 298 К.

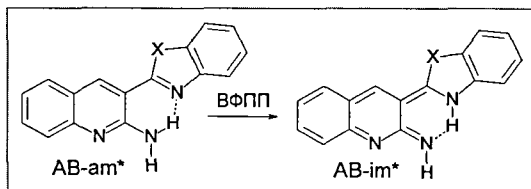
соединение	растворитель	λ_a , нм	λ_f , нм	$\phi_f \cdot 10^2$
АВО	метилциклогексан	388	433	0.66
	бутиронитрил	388	453	6.0
	этанол	386	455	9.8
АВТ	метилциклогексан	398	—	<0.05
	бутиронитрил	396	469	0.14
	этанол	394	469	0.17

Таблица. 4. Энергетические параметры реакций переноса протона в АВО и АВТ: величина потенциального барьера (E_a ВФПП) и энергия ВФПП ($\Delta E_{ВФПП}$) и энергия $S_1 \rightarrow S_0$ перехода в продукте переноса протона ($\Delta E_{S_1 \rightarrow S_0}$).

соединение	E_a ВФПП	$\Delta E_{ВФПП}$	$\Delta E_{S_1 \rightarrow S_0}$ (AB-im)
	кДж/моль		
АВО	27	-1	110 (1100нм)
АВТ	8	-24	100 (1200нм)

Согласно данным, приведенным в Табл. 4, в АВО и АВТ возможно протекание ВФПП. Величина барьера и энергия ВФПП зависят от электроакцепторной способности гетероатома во фрагменте акцептора протона. Продукт ВФПП АВ-im* характеризуется крайне низкой энергией $S_1 \rightarrow S_0$ перехода (порядка 100 кДж/моль, более 1000 нм). Столь малый энергетический зазор между

возбужденным и основным состояниями приводит к безызлучательной дезактивации продукта ВФПП, что не позволяет наблюдать его флуоресценцию.



Большая высота барьера и энергия ВФПП в АВО* согласуются с более высоким (в десятки раз) квантовым выходом флуоресценции исходного таутомера АВО-ам* по сравнению с АВТ-ам* (Табл. 3). Таким образом, наличие потенциального барьера в ВФПП приводит к тому, что этот процесс в АВ-ам* конкурирует с флуоресценцией.

Анализ расчетных дипольных моментов АВ-ам* и АВ-им* указал на возможное уменьшение эффективности ВФПП в АВО и АВТ с ростом полярности растворителя и его способности к образованию водородных связей. Это согласуется с наблюдаемым увеличением квантового выхода флуоресценции АВ-ам* в ряду растворителей: неполярный метилциклогексан – полярный апротонный бутиронитрил – полярный протодонорный этанол (Табл. 3).

При понижении температуры в растворах АВО и АВТ в использованных растворителях отмечается заметный рост квантового выхода флуоресценции формы АВ-ам*, что может быть связано с преобладанием излучательной дезактивации в АВ-ам* над конкурирующим с ней ВФПП.

Квантово-химические расчеты и анализ литературных данных для родственного 2-аминохинолина указывает на преимущественное протонирование атома азота в хинолиновом фрагменте. Определена вероятная структура катиона, показано преобладание плоского цис-ротамера с внутримолекулярной водородной связью $\text{NH}\cdots\text{N}$. Спектры поглощения катионов ABOH^+ и ABTH^+ сдвинуты в коротковолновую область, относительно нейтральных молекул АВО и АВТ, их спектры флуоресценции состоят из двух полос (Табл.5). Длинноволновая полоса с аномально большим стоксовым сдвигом (порядка 10^4 см^{-1}) отнесена к люминесценции продукта ВФПП $\text{ABH}^+\text{-im}^*$. Длинноволновая полоса с аномально большим стоксовым сдвигом (порядка 10^4 см^{-1}) отнесена к люминесценции продукта ВФПП $\text{ABH}^+\text{-im}^*$. Для установления причин наличия в спектре флуоресценции коротковолновой полосы, принадлежащей форме, в которой не произошел ВФПП, определены спектрально-люминесцентные свойства катионов при низких температурах.

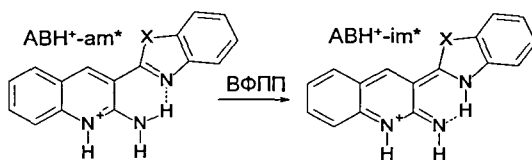


Таблица. 5. Максимумы спектров поглощения, флуоресценции и относительная интенсивность длинноволновой полосы флуоресценции АВОН⁺ и АВТН⁺ в различных растворителях при 298 К.

соединение	растворитель	λ_a , нм	λ_f , нм	S_{lw} , %
АВОН ⁺	метилциклогексан	389	422/606	60.5
	ацетонитрил	386	426/607	52.2
	этанол	385	423/615	32.2
АВТН ⁺	метилциклогексан	395	433/619	95.5
	ацетонитрил	394	435/623	95.1
	этанол	391	435/624	94.0

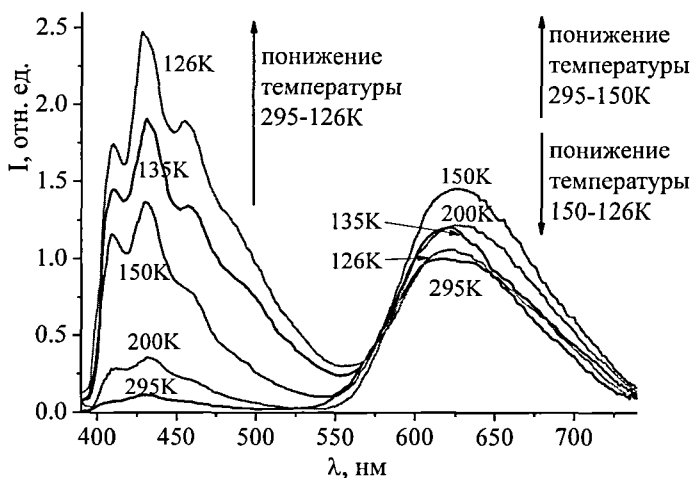


Рисунок 8. Спектры флуоресценции АВТН⁺ в этаноле при разных температурах.

Показано значительное возрастание интенсивности коротковолновой полосы флуоресценции ABH^+ при понижении температуры (Рис. 8). Интенсивность длинноволновой полосы флуоресценции при понижении температуры до 220-150K (в зависимости от катиона и растворителя) возрастает, а при дальнейшем понижении температуры убывает. Первоначальный рост интенсивности длинноволновой полосы флуоресценции при понижении температуры можно объяснить подавлением процессов тушения продукта ВФПП. Уменьшение ее интенсивности при понижении температуры связано со снижением выхода ВФПП и может быть как следствием существования потенциального барьера, так и изменением соотношения $k_{ESIPT}/k_{revESIPT}$.

С помощью квантово-химических расчетов определены профили поверхности потенциальной энергии ВФПП в ABH^{+*} . ВФПП в обоих катионах сопровождается преодолением значительного потенциального барьера и при этом экзотергичен (Табл. 6). Величина барьера и энергия ВФПП зависят от электроноакцепторных свойств гетероатома в бензольном фрагменте.

Таблица 6. Энергетические параметры ВФПП в $ABOH^+$ и $ABTH^+$: величина потенциального барьера, энергия процесса и энергия $S_1 \rightarrow S_0$ перехода в продукте ВФПП (x-MCQDPT2).

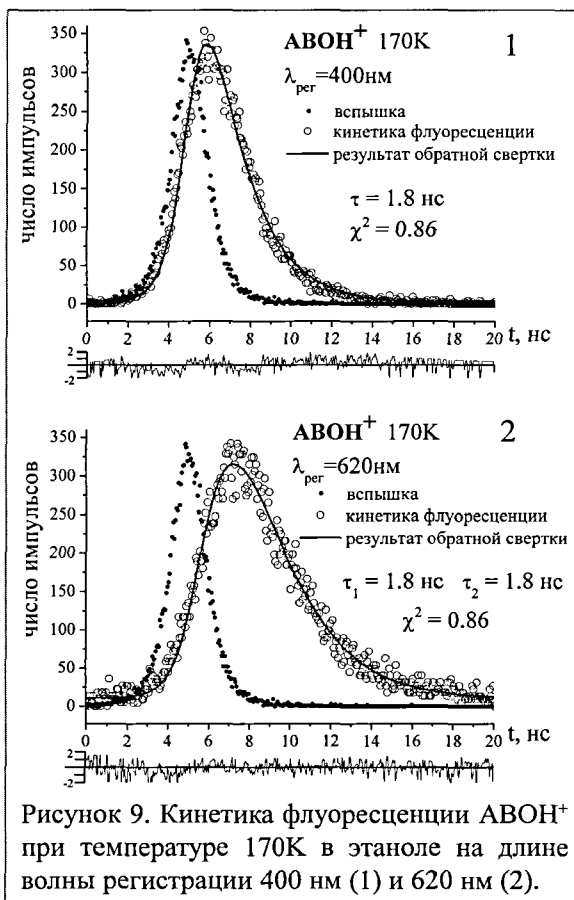
соединение	E_a , кДж/моль	ΔE_{ESIPT} , кДж/моль	ΔE_{01} , кДж/моль
$ABOH^+$	51	-18	200
$ABTH^+$	36	-32	

Форма профилей ППЭ указывает на возможность квазипересечения термов возбужденных синглетных состояний в области прохождения барьера. Значительный барьер приводит к тому, что протекание реакции ВФПП проявляется на кинетике флуоресценции исследованных катионов в наносекундном диапазоне как увеличение времени затухания коротковолновой и времени возгорания длинноволновой полос флуоресценции. При комнатной температуре возгорание длинноволновой и затухание коротковолновой полос флуоресценции $ABOH^+$ и $ABTH^+$ в этаноле происходит практически симбатно возгоранию и затуханию возбуждающего импульса. При низких температурах возгорание длинноволновой и затухание коротковолновой полос флуоресценции $ABOH^+$ и $ABTH^+$ в этаноле происходит заметно медленнее по сравнению с возбуждающим импульсом (Рис. 9). Обратная свертка сигналов возбуждения и флуоресценции позволяет определить время затухания

коротковолновой полосы и времена возгорания и затухания длинноволновой полосы флуоресценции исследованных катионов в этаноле. Время затухания флуоресценции в коротковолновой полосе и время возгорания флуоресценции в длинноволновой полосе при комнатной температуре меньше 0.3 нс, то есть находятся в пределах погрешности определения данным методом. С понижением температуры возрастает как время жизни АВН⁺-ам*, так и время образования АВН⁺-им*. Большие времена ВФПП АВН⁺-ам*

свидетельствуют о высоком потенциальном барьере в реакции ВФПП в катионах 2-амино-3-(2'-бензгетероазолил)-хинолинов.

Динамика ВФПП в АВОН⁺ при комнатной температуре исследована методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии. В дифференциальных спектрах фотоиндуцированного поглощения непосредственно после возбуждения наблюдается полоса вынужденного испускания (SE) в области 425-500 нм и полоса дифференциального фотоиндуцированного поглощения (ESA) в области 500-600 нм (Рис. 10), относящиеся к электронно-возбужденному состоянию АВОН⁺-ам*. Затухание коротковолновой полосы SE и возгорание длинноволновой полосы SE являются индикатором реакции фотопереноса протона. Глобальное описание массива экспериментальных данных зависимости дифференциального поглощения от времени и длины



волны позволило определить времена дезактивации $\text{ABON}^+\text{-am}^*$ и $\text{ABON}^+\text{-im}^*$, которые составили 145 и 500 пс, соответственно. Определенные времена дезактивации $\text{ABON}^+\text{-am}^*$ и образования $\text{ABON}^+\text{-im}^*$ (145 пс) согласуются со временем определенным методом счета одиночных фотонов (до 300 пс).

Глава 5. Методика эксперимента

Указаны источники получения исследованных соединений, описаны методы их протонирования и депротонирования, а также методы очистки использованных растворителей. Описаны использованные в исследовании приборы и установки. Указаны

погрешности определения величин: точность определения квантового выхода флуоресценции 10%, времени жизни флуоресценции в низкотемпературных экспериментах 0.2 нс.

Глава 6. Методика квантово-химических расчетов

Описано используемое программное обеспечение, методы и параметры расчетов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследованы закономерности протекания внутримолекулярного фотопереноса протона (ВФПП) в системах с внутримолекулярной водородной связью $>\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}\leq$ и $>\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}<$ на примере трех ранее не изученных

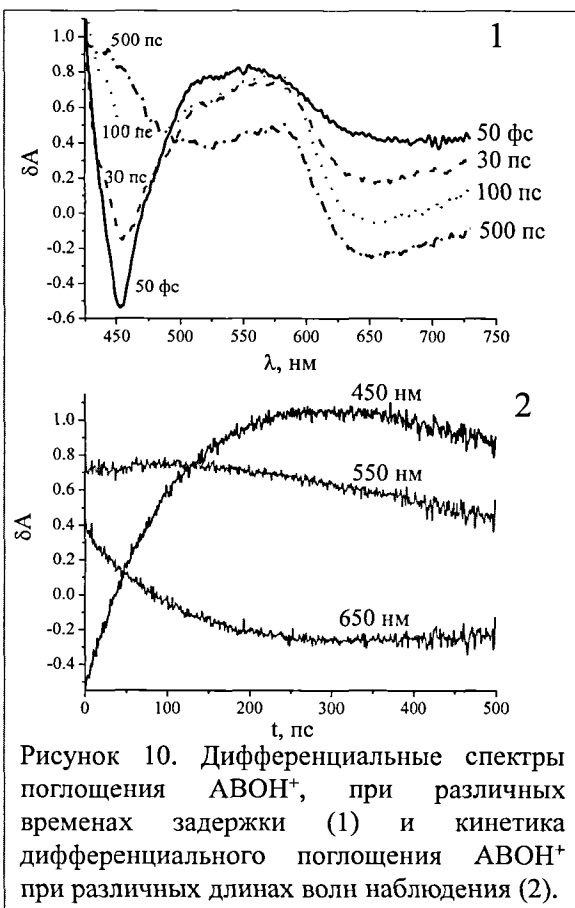


Рисунок 10. Дифференциальные спектры поглощения ABON^+ , при различных временах задержки (1) и кинетика дифференциального поглощения ABON^+ при различных длинах волн наблюдения (2).

классов соединений: N-замещенных аминифенилбензоксазинов, N-замещенных производных антралиновой кислоты и антралинового альдегида и аминобензазолилхинолинов.

2. В N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она, N-замещенных производных 2-аминобензальдегида и 2-аминобензойной кислоты и их анионных формах, 2-амино-3-(2'-бензгетероазолил)-хинолинах и их протонированных катионах обнаружено протекание ВФПП и определены спектрально-люминесцентные свойства образующегося возбужденного изомера.

3. В N-замещенных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-онах показано уменьшение эффективности ВФПП из-за существования транс-изомера, в котором отсутствует водородная связь между донором и акцептором протона. Показано уменьшение эффективности ВФПП вследствие ассоциации N-замещенных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-онов, а также уменьшение скорости и эффективности ВФПП в о-тозилантралиновой и о-ацетилантралиновой кислотах вследствие их димеризации.

4. Методом абсорбционной фемтосекундной спектроскопии изучена динамика ВФПП в N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она, 2-аминобензойной кислоты, 2-аминобензальдегида и 2-амино-3-(2'-бензоксазолил)-хинолине и определено характеристическое время ВФПП и сопутствующих релаксационных процессов, определены спектры $S_1 \rightarrow S_n$ и $T_1 \rightarrow T_n$ поглощения изученных соединений. Эффективность и скорость ВФПП увеличивается с ростом электроакцепторной способности заместителя в доноре протона в N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она и 2-аминобензойной кислоты и уменьшается с возрастанием электроакцепторной способности гетероатома в бензазолиловом цикле, который является акцептором протона в 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинах.

5. Квантово-химическими методами (TDDFT, x-MCQDPT2) показано наличие барьера на поверхности потенциальной энергии ВФПП в производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она, в 2-амино-3-(2'-бензгетероазолил)-хинолинах и в их протонированных катионах. Показано влияние кислотности донора и основности акцептора протона на высоту барьера и энергию ВФПП. Установлено, что ВФПП в N-тозил производных антралиновой кислоты и антралинового альдегида протекает безбарьерно.

6. Установлено, что для образующегося в результате ВФПП в производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она, 2-аминобензальдегида и 2-аминобензойной кислоты изомера характерно взаимное скручивание

фрагментов молекулы. Показано, что для него характерна эффективная безызлучательная дезактивации по механизмам внутренней и интеркомбинационной конверсии, обусловленная близостью энергий S_1 , T_1 и S_0 состояний.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Khimich M.N., Uzhinov B.M.. Excited-state relaxation of some aminoquinolines. // Int. J. of Photoenergy. – 2006. – V. 2006. – P. 1–7.
2. Химич М.Н., Бирген Е.А., Болотин Б.М., Ужинов Б.М. Внутримолекулярный фотоперенос протона в 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-онах с различными электроноакцепторными N-заместителями // Хим. выс. энерг. – 2009. – Т. 43. – № 2. – С. 167–172.
3. Химич М.Н., Гостев Ф.Е., Шелаев И.В., Саркисов О.М., Бирген Е.А., Болотин Б.М., Ужинов Б.М.. Фемтосекундная динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в 2-(2'-аминофенил)-4Н-3,1-бензокса-зин-4-онах. // Хим. выс. энерг. – 2010. – Т. 44. – № 6. – С. 516–526.
4. Химич М.Н., Бирген Е.А., Болотин Б.М., Л.Д. Ужинова, А.С. Кузнецов, Б.В. Жаданов, Ужинов Б.М. Конформационные эффекты в реакциях внутримолекулярного фотопереноса протона в N-замещенных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-онах. // Хим. выс. энерг. – 2010. – Т. 44 – № 6. – С. 527–532.
5. Ужинов Б.М., Химич М.Н. Конформационные эффекты в реакциях внутримолекулярного фотопереноса протона органических соединений. // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – С. 580–604.
6. Khimich M.N., Popov L.D., Burlov A.S., Uzhinov B.M. Excited state intramolecular proton transfer in o-tosylaminobenzaldehyde. // J.Fluorescence. – 2012, v.22, – N. 4. – P. 1095–1100.
7. Химич М.Н., Надточенко В.А., Шелаев И.В., Гостев Ф.Е., Попов Л.Д., Бурлов А.С., Иванов В.Л., Саркисов О.М., Ужинов Б.М. Фемтосекундная динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в о-тозиламинобензальдегиде. // Хим. выс. энерг. – 2012. – Т. 46. – № 4. – С. 295–300.
8. Химич М.Н., Надточенко В.А., Гостев Ф.Е., Шелаев И.В., Титов А.А., Попов Л.Д., Бурлов А.С., Ужинов Б.М. Фемтосекундная динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в о-тозиламинобензойной и о-ацетиламинобензойной кислотах. // Хим. выс. энерг. – 2013. – Т. 47. – № 6. – С. 463–470.

9. Химич М.Н., Попов Л.Д., Бурлов А.С., Ужинова Л.Д., Ужинов Б.М. Особенности внутримолекулярного фотопереноса протона в о-тозиламинобензойной и о-ацетиламинобензойной кислотах. // Хим. выс. энерг. – 2013. – Т. 47. – № 3. – С. 204–210.
10. Mednykh Yu.A., Khimich M.N., Marevtsev V.S., Gostev F.E., Petrukhin A.N., Sarkisov O.M., Uzhinov B.M. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) in 2-amino-3-(2'-benzothiazolyl)quinoline cation. // 5th Int.Conf. on energy storage & applied photochemistry. Abstracts. – 2003. – P. 83.
11. Khimich M.N., Uzhinova L.D., Bolotin B.M., Birgen E.A., Uzhinov B.M. Excited state intramolecular proton transfer in N-substituted 2-(2-aminophenyl)4H-3,1-benzoxazine-4-ons. // 8th Int.Conf. on Solar Energy & Appl. Photoch. Abstracts. – 2005. – P. 104–105.
12. Uzhinov B.M., Khimich M.N., Uzhinova L.D., Bolotin B.M., Birgen E.A. The Peculiarities of Excited State Intramolecular Proton Transfer in N-substituted 2-(2-aminophenyl)-4H-benzo-[d] [1,3]oxazin-4-ones. // XXIII Int. Conf. on Photochemistry. – 2007. – P. 310.
13. Химич М.Н., Ужинов Б.М. Внутримолекулярный фотоперенос протона в протонированных катионах аминохинолинов. // VIII Всероссийская конференция-школа "Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций". Тез. докл. – 2013. – С. 47.

Заказ № 04-А/07/2015 Подписано в печать 02.07.2015 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1,2



ООО "Цифровичок", тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; e-mail: zak@cfr.ru