

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 539.194:535.37

DOI: 10.17223/00213411/62/9/144

*Е.Н. БОЧАРНИКОВА, О.Н. ЧАЙКОВСКАЯ, В.Я. АРТЮХОВ***КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ГИДРОКСИАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ***

Спектроскопические методы позволяют фиксировать особенности специфических фотоиндуцированных процессов, происходящих внутри и между молекулами, и, более того, химические и структурные изменения таких объектов могут отслеживаться и управляться в интерактивном режиме с помощью люминесцентных молекулярных зондов, обладающих известными спектральными свойствами. С целью решения общей фундаментальной задачи по установлению связи фотофизических и спектрально-люминесцентных свойств органических молекул с их строением проведен сравнительный анализ природы электронно-возбужденных состояний и фотопроцессов, происходящих в феноле и его родственных соединениях (*n*-крезол и бисфенол А). Для понимания механизма формирования спектров поглощения и флуоресценции гидроксиароматических соединений представлены и проанализированы схемы электронно-возбужденных состояний исследуемых молекул, а также локализация молекулярных орбиталей и значения минимумов электростатического потенциала. Эти расчеты показали, что протон-акцепторная способность изолированных молекул связана с избытком электронной плотности на атомах кислорода и увеличивается в ряду: фенол < *n*-крезол < бисфенол А. Этот порядок сохраняется при возбуждении в состояния S_1 и S_2 . При этом протон-акцепторная способность фенолов по сравнению с основным состоянием уменьшается. Следствием неплоского строения молекулы бисфенола А (ВРА) является смешанный характер орбитальной природы электронно-возбужденных состояний. Неплоское строение ВРА приводит к тому, что при переходе от фенола к ВРА происходит усиление спин-орбитального взаимодействия и увеличение константы интеркомбинационной конверсии между $S_1(\pi\pi^*)$ - и $T_6(\pi\sigma^*)$ -состояниями в ВРА по сравнению с фенолом.

Ключевые слова: фенол, *n*-крезол, бисфенол А, поглощение, фотофизические процессы, квантово-химический расчет.

Введение

Одной из фундаментальных проблем современной фотоники многоатомных органических соединений является установление зависимости спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств многоатомных молекул от их электронного строения, природы электронно-возбужденных состояний и межмолекулярных взаимодействий. Решение ее в настоящее время имеет актуальность для таких смежных областей науки, как биофизика, биохимия, синтез лекарственных препаратов и экология. Фотовозбуждение молекул приводит к существенному изменению их электронной структуры и реакционной способности [1, 2]. В случае фотохимических реакций растворитель может сильно влиять на скорость и направление реакции. Это связано с тем, что возможность образования слабых комплексов с растворителем может менять взаимное расположение электронно-возбужденных состояний растворенной молекулы. Это проявляется, в первую очередь, в зависимости спектров поглощения и флуоресценции от природы растворителя. При этом часто изменяются фотофизические процессы в молекуле, приводящие к изменению констант скоростей излучательных и безызлучательных процессов и, как следствие, к изменению квантовых выходов фотохимических реакций.

Молекула фенола является классическим объектом, на примере которого изучались закономерности спектральных проявлений межмолекулярных взаимодействий резонансной, индуктивно-резонансной природы [1] и водородной связи [2]. Бисфенол А (4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан, ВРА) представляет собой химическое вещество класса фенолов, широко используемое в качестве мономера для производства эпоксидных смол и поликарбоната, ненасыщенных полиэфирных стирольных смол и антипиренов [3]. Конечные промышленные продукты используются в качестве покрытий для банок, порошковых красок, добавок в термобумагу, зубных пломб и антиоксидантов в пластмассах. ВРА является одним из химических веществ с высоким объемом производства, его годовой объем производства составляет более 8 млрд фунтов стерлингов во

* Результаты получены в рамках выполнения госзадания Минобрнауки России, проект № 4.6027.2017/8.9, и при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Уважаемые читатели!

Доступ к полнотекстовой версии журнала
«Известия высших учебных заведений. Физика»
осуществляется на платформе
Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU
на платной основе:

<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=7725>