

02

Спектрально-люминесцентные свойства заряженных форм некоторых замещенных бензальдегидов

© О.К. Базыль¹, В.Я. Артюхов¹, Г.В. Майер¹, П.П. Першукевич²,
М.В. Бельков², О.И. Шадыро³, С.Н. Самович³

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

² Институт физики НАН Беларуси,
220072 Минск, Беларусь

³ Белорусский государственный университет,
220030 Минск, Беларусь

e-mail: okbazyul@rambler.ru

Поступила в редакцию 30.01.2019 г.

В окончательной редакции 25.12.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Методами квантовой химии исследованы спектрально-люминесцентные свойства заряженных (анионной и катионной) форм трех замещенных бензальдегидов, проявляющих биологическую активность: *o*-анисового (2-метоксибензальдегид) и сиреневого (3,5-диметокси-4-гидроксибензальдегид) бензальдегидов и ванилина (3-метокси-4-гидроксибензальдегид). Расчеты показали, что в случае заряженных форм исследуемых молекул состояние S_1 в отличие от нейтральных форм является состоянием $\pi\pi^*$ -типа и по своей локализации аналогично S_2 ($\pi\pi^*$)-состоянию нейтральных молекул (анисового альдегида и ванилина) или S_3 ($\pi\pi^*$)-состоянию сиреневого бензальдегида. По результатам расчета показано, что в области спектра 240–420 nm нет новых электронных переходов, формирующих полосы поглощения в спектре, отличающиеся по природе и локализации от электронных переходов нейтральных молекул. Рассчитанные характеристики флуоресценции заряженных форм исследованных молекул показали, что в отличие от нейтральных форм эффективность радиационного распада заряженных форм много выше, что связано с изменением орбитальной природы состояния S_1 при переходе от нейтральной к заряженной форме. Согласно анализу расчетных и экспериментальных данных флуоресценции исследуемых замещенных бензальдегидов в спиртовых растворах, флуоресценция на 410 nm принадлежит катионным формам. В ванилине и сиреневом альдегиде также имеется возможность слабой флуоресценции анионных форм этих соединений.

Ключевые слова: замещенные бензальдегиды, спектрально-люминесцентные свойства, методы квантовой химии.

DOI: 10.21883/OS.2020.04.49198.34-19

Введение

Проблема создания на основе бензальдегида и его гидроксизамещенных (проявляющих биологическую активность) эффективных лекарственных препаратов требует знания их физико-химических свойств и их изменений в зависимости от различных факторов, в частности от свойств среды. Важной структурной особенностью данного класса соединений является их способность образовывать в зависимости от свойств окружающей среды (растворителя, матрицы, добавки и т.п.) заряженные протолитические формы (анионы и катионы) с внутри- и межмолекулярными водородными связями. Известно, что после возбуждения молекулы ее свойства претерпевают изменения из-за изменений в распределении плотности заряда в электронно-возбужденном состоянии по сравнению с основным электронным состоянием. Это обстоятельство сказывается на изменении физико-химических свойств соединений [1]. Одним из способов изучения физико-химических свойств и

их изменений являются спектры поглощения и флуоресценции [2]. Поэтому изучение спектрально-люминесцентных свойств бензальдегидов и их заряженных форм актуально.

На первом этапе исследований нами были получены спектры поглощения изучаемых бензальдегидов в гексане и этаноле. Флуоресценцию этих соединений удалось наблюдать только в этаноле [3]. При экспериментальном исследовании молекул бензальдегидов специальных условий для получения заряженных форм не создавалось, поэтому достоверное отнесение полученных спектров поглощения и флуоресценции к конкретной протолитической форме затруднительно. Оно требует детального рассмотрения спектрально-люминесцентных свойств этих соединений в средах с различными донорно-акцепторными свойствами и результатов квантово-химических расчетов. В работе [3] приведены результаты квантово-химического расчета нейтральных форм (НФ) этих соединений. Анализ полученных экспериментальных и теоретических результатов

позволил заключить, что НФ изученных замещенных бензальдегидов не отвечают за наблюдаемую флуоресценцию растворов в этаноле.

В настоящей работе выполнены квантово-химические расчеты спектрально-люминесцентных свойств заряженных форм (анионных — АФ и катионных — КФ) трех замещенных бензальдегидов: 2-метоксибензальдегид (*o*-анисовый альдегид), 3-метокси-4-гидроксибензальдегид (ванилин), 3,5-диметокси-4-гидроксибензальдегид (сиреневый альдегид) (рис. 1).

Отметим, что главная цель наших исследований спектрально-люминесцентных свойств биомолекул состоит в установлении взаимосвязи „электронная структура–спектроскопические свойства–фармакологическая функция“ [4].

Методика исследований

Синтез исследуемых замещенных бензоксазола осуществлен в Белорусском госуниверситете авторами работы, а их экспериментальные спектры поглощения и флуоресценции получены в Институте физики НАН Беларуси также авторами настоящей работы. Спектры поглощения исследованных соединений регистрировались на спектрофотометре Cary-500 Scan UV-Vis-NIR (Varian, США) в гексане и этаноле при концентрации 10^{-4} mol/l. Измерения скорректированных спектров флуоресценции и спектров возбуждения флуоресценции проводились на модернизированном спектрофлуориметрическом комплексе СДЛ-2 (ЛОМО, СССР), основанном на монохроматорах возбуждения и регистрации — МДР-12 и МДР-23 соответственно. Управление комплексом с помощью персонального компьютера описано в [5]. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа ДКсШ-120. Регистрация светового сигнала после прохождения монохроматора осуществлялось фотоумножителем ФЭУ-100 (диапазон 230–800 нм) в режиме счета фотонов. Квантовые выходы флуоресценции растворов в этаноле оценивались относительным методом. В качестве эталона использовался раствор хинина в 0.1-нормальной серной кислоте (квантовый выход $\gamma = 0.55$).

Теоретические исследования зависимости спектрально-люминесцентных свойств многоатомных молекул от их химической и электронной структур являются важнейшей задачей теории электронного строения молекулярных систем. Решение названной задачи в большинстве случаев не может быть получено на чисто экспериментальной (эмпирической) основе. Физико-химические (в том числе спектрально-люминесцентные) характеристики молекул являются отражением свойств их электронных оболочек, которые определяются химическим строением соединений. Зависимость же электронной структуры молекулы от ее строения может быть корректно изучена только с привлечением квантово-химических методов.

Кратко напомним, как связаны вычисленные теоретические величины с экспериментально измеряемыми характеристиками спектров поглощения (излучения, флуоресценции). Основной из них является оптическая плотность $D(\nu) = \varepsilon(\nu)Cl$, где $\varepsilon(\nu)$ — молярный десятичный коэффициент экстинкции (l/mol · cm), C — концентрация молекул (в mol/l), l — толщина слоя (в cm), ν — волновое число (частота, энергия, в cm^{-1}). Для характеристики интенсивности полос электронных спектров обычно используется безразмерная величина f , называемая силой осциллятора, которая рассчитывается с помощью нестрогой формулы

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\nu) d\nu.$$

Излучательный (поглощение или излучение) или безызлучательный электронные переходы (внутренняя или интеркомбинационная конверсия) происходят между электронно-колебательными (вибронными) состояниями молекулы. В теоретическом плане это обеспечивает выполнение закона сохранения энергии в ходе осуществления электронного перехода. В то же время, согласно принципу Франка–Кондона, в ходе осуществления электронного перехода сохраняются геометрические характеристики исходного вибронного состояния (термодинамически равновесного колебательного распределения). Это означает, что вычисленные в квантово-химическом расчете энергии электронных переходов соответствуют максимумам соответствующих полос поглощения (излучения). Обычно электронная полоса поглощения может быть аппроксимирована гауссовой кривой с определенной полушириной $\Delta\nu$. Если предположить $\Delta\nu \approx 5000 \text{ cm}^{-1}$, то получим приближенное соотношение $f \approx 10^{-5} \varepsilon(\nu_{\text{max}})$, которое полезно при сравнении теоретических (f) и экспериментальных характеристик спектров ($\varepsilon(\nu_{\text{max}})$).

В настоящем исследовании квантово-химические расчеты выполнены полуэмпирическим методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) с использованием комплекса программ и оригинальной параметризации [6], созданных в отделе фотоники молекул Сибирского физико-технического института при Томском государственном университете специально для исследования проблем фотоники многоатомных органических соединений.

Использованный вариант метода ЧПДП позволяет рассчитывать энергии и силы осцилляторов электронных переходов, распределение электронной плотности на атомах и молекулярных фрагментах и ее изменение при электронном возбуждении в сравнении с основным состоянием. Величины констант скоростей радиационного распада (k_r), безызлучательных переходов (внутренней, k_{ic}) и интеркомбинационной (k_{ST}) конверсии рассчитывались по методологии, описанной в [7], носят оценочный характер и позволяют установить тенденции изменения квантового выхода флуоресценции

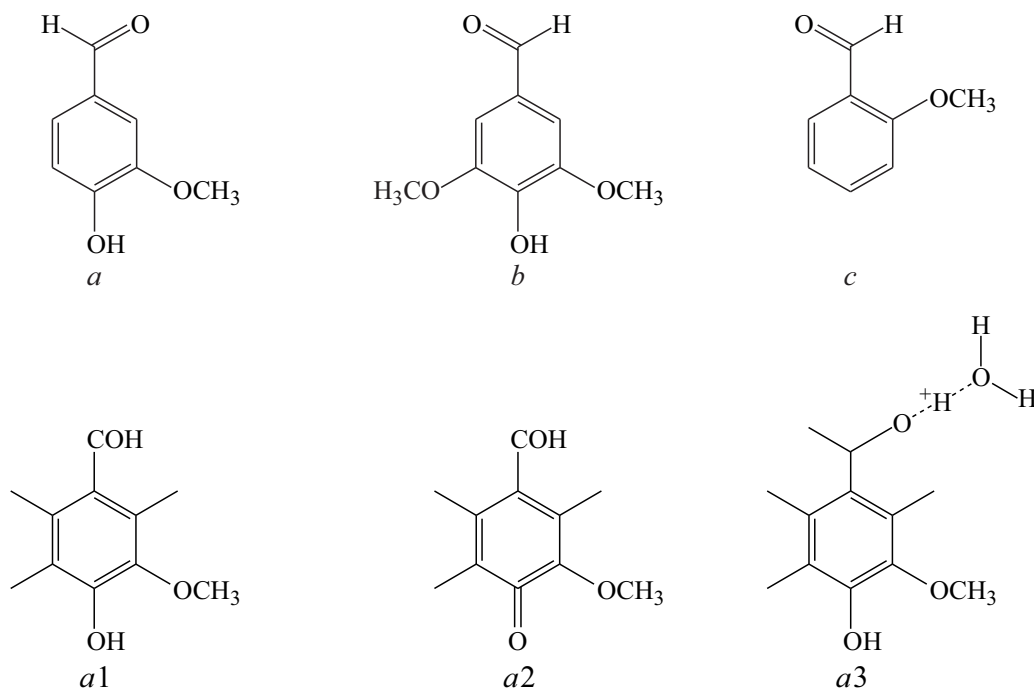


Рис. 1. Структурные формулы исследованных замещенных бензальдегидов: *a* — ванилин, *b* — сиреневый альдегид, *c* — *o*-анисовый альдегид. В качестве примера приведены структуры протолитических форм ванилина: *a1* — НФ ($q = 0$), *a2* — АФ ($q = -1e$) и *a3* — КФ ($q = 1e$).

($\gamma = k_r/k_r + k_{ic} + k_{ST}$) в рядах сходно построенных соединений [8].

Геометрия основного состояния изученных соединений оптимизировалась методом AM1 [9]. При расчете заряженных форм приняты следующие модели молекул. В АФ изменения геометрии ограничены изменениями длин химических связей, чтобы не нарушать валентность атомов молекулы. Катионы (протонированные формы) моделировались как комплексы с водородной связью между молекулами замещенных бензальдегидов и протоном, сольватированным молекулой метилового спирта (рис. 1). При моделировании КФ для обоснованного построения комплекса использован метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [10,11], позволяющий определить не только наиболее электроакцепторный центр в молекуле, но и место присоединения протона.

Для корректного расчета спектра излучения определялась геометрия возбужденного состояния исходя из изменения электронной плотности на химических связях P_{AB} исследуемых молекул (по Малликену [12]) при возбуждении относительно основного состояния. При этом использована известная линейная зависимость между длиной химической связи и ее заселенностью. Тогда изменение длины связи при переходе в возбужденное состояние можно описать следующим образом:

$$\Delta R_{AB}^* = -k \Delta P_{AB}^*,$$

где ΔP_{AB}^* — изменение заселенности связи при переходе молекулы из основного состояния в возбужденное.

Значение коэффициента $k = 0.46$ было получено из изменения длины С–С-связей бензола при $S_0 \rightarrow S_1$ -переходе [13].

Следует отметить, что спектрально-люминесцентные свойства заряженных форм замещенных бензальдегидов изучены недостаточно. Наиболее полными можно считать экспериментальные данные по спектрам поглощения и флуоресценции ванилина автора [14] и спектры поглощения АФ ванилина и сиреневого альдегида в монографии [15].

Результаты и обсуждение

Подробное экспериментальное исследование заряженных форм ванилина, проведенное в [14], показало, что водный раствор ванилина проявляет большую зависимость спектров поглощения и флуоресценции от рН раствора. В зависимости от величины рН раствора ванилин может существовать в трех протолитических формах: НФ, АФ и КФ (рис. 1). АФ ванилина образуется в основном состоянии в результате отрыва протона от гидроксильной группы ($\text{pH} > 7.2$) как самой слабой, о чем свидетельствует заселенность (P_{AB}) связи О–Н в исследуемых соединениях по сравнению с другими С–Н-связями в них: $P_{\text{O-H}} = 0.572e$, $P_{\text{C-CH}_3} = 0.766e$, $P_{\text{Cар-Н}} = 0.890e$, $P_{\text{C-Н(СОН)}} = 0.773e$ [3].

КФ образуется в результате протонирования ($\text{pH} < -1$) атома кислорода альдегидной группы, обладающего самыми высокими акцепторными

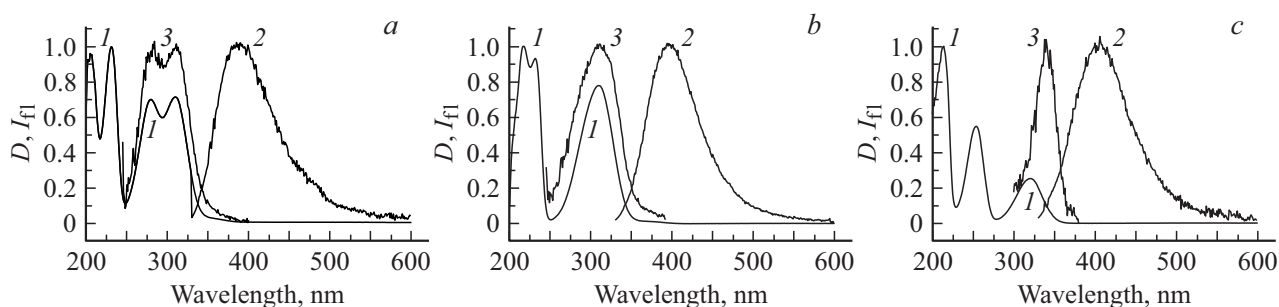


Рис. 2. Спектры поглощения D (1), флуоресценции (2), возбуждения флуоресценции (3) в этаноле: ванилин (а), сиреневый альдегид (b), *o*-анисовый альдегид (c). Длина волны возбуждающего света — 330 nm, длина волны регистрации — 410 nm. Спектры 2 и 3 приведены в относительных единицах.

свойствами в сравнении с другими атомами кислорода молекул. Поскольку этанол как растворитель по своим протоноакцепторным свойствам близок к воде и, кроме этого, зачастую содержит некоторое количество воды, можно предположить присутствие КФ в этанольных растворах исследуемых замещенных бензальдегидов как в поглощении, так и во флуоресценции. Так, из эксперимента [14] следует, что в водных растворах ванилина в спектре поглощения одновременно наблюдаются НФ и АФ ванилина. Авторы [16], исследуя влияние состава растворителя вода-спирт на окисление ванилина на платиновом электроде методом постоянно-токовой вольт-амперометрии пришли к выводу, что в щелочной среде электрохимическому окислению либо предшествует депротонизация, либо процессы депротонизации и окисления протекают одновременно. Этот вывод служит косвенным подтверждением присутствия в спектре поглощения раствора кроме НФ, также АФ ванилина.

Образование заряженных форм АФ и КФ следует ожидать и в спиртовом растворе сиреневого альдегида, тогда как в *o*-анисовом альдегиде возможно образование только двух форм (НФ и КФ) по причине отсутствия гидроксильной группы.

На рис. 2 приведены экспериментальные спектры поглощения и флуоресценции исследованных соединений в этаноле.

Спектры поглощения заряженных форм

В табл. 1 приведены результаты расчета характеристик спектров поглощения заряженных форм ванилина, *o*-анисового и сиреневого альдегидов в сравнении с НФ и экспериментальными спектрами поглощения АФ. Спектры АФ ванилина и сиреневого альдегида получены в подщелоченном растворе этанола [15]. Из расчетов следует, что отрыв протона от гидроксильной группы в АФ приводит к сильному понижению энергии $\pi\pi^*$ -переходов и повышению энергии состояний $n\pi^*$ -типа.

Анализ рассчитанных характеристик спектров поглощения НФ и АФ ванилина показал, что в области 240–420 nm заряженная форма имеет на одну полосу меньше по сравнению с НФ, а весь спектр ее сдвинут в область длинных волн по сравнению со

спектром НФ. Анализ молекулярных орбиталей (МО) в конфигурации, образующей длинноволновую полосу поглощения в анионе ванилина, показал, что эта полоса образована одним $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ -переходом и аналогична $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ -переходу НФ, меньшей энергии, но большей интенсивности. Между двумя полосами в экспериментальном спектре поглощения АФ ванилина [15] расположено плато с небольшим перегибом на 395 nm, который по своей орбитальной природе соответствует $S_0 \rightarrow S_3(\pi\pi^*)$ -переходу НФ ванилина.

Согласно результатам расчетов, длинноволновая полоса в спектре поглощения АФ сиреневого альдегида образована двумя электронными переходами, первый из которых соответствует $S_0 \rightarrow S_3(\pi\pi^*)$ -, а второй — $S_0 \rightarrow S_5(\pi\pi^*)$ -переходу НФ молекулы. Сравнение рассчитанных и экспериментальных полос поглощения АФ ванилина и сиреневого альдегида обнаруживает удовлетворительное соответствие эксперименту, что позволяет предполагать и удовлетворительное соответствие эксперименту для КФ исследованных соединений.

Длинноволновая полоса в спектре поглощения КФ *o*-анисового альдегида образована двумя электронными переходами $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ и $S_0 \rightarrow S_2(n\pi^*)$. По локализации МО, образующих $S_1(\pi\pi^*)$ -состояние КФ *o*-анисового альдегида, можно утверждать, что оно соответствует $S_2(\pi\pi^*)$ -состоянию НФ молекулы. В КФ ванилина длинноволновая полоса поглощения образована электронными $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ -, $S_0 \rightarrow S_2(n\pi^*)$ - и $S_0 \rightarrow S_3(\pi\pi^*)$ -переходами, из которых состояние $S_1(\pi\pi^*)$ КФ соответствует $S_2(\pi\pi^*)$ НФ, а $S_3(\pi\pi^*)$ – $S_4(\pi\pi^*)$ НФ (табл. 1). В спектре катиона сиреневого альдегида ситуация аналогична ванилину.

Отметим, что в спектрах поглощения заряженных форм исследуемых замещенных бензальдегидов в области 220–420 nm не возникает новых полос поглощения с локализацией МО, отличной от НФ. В случае АФ ванилина и сиреневого бензальдегида имеет место хорошее соответствие расчета и эксперимента (табл. 1).

Отрыв протона от гидроксильной группы заряжает молекулы замещенных бензальдегида отрицательно, однако большая часть отрицательного заряда локализуется на

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические характеристики спектров поглощения протолитических форм замещенных бензальдегидов

НФ			КФ			АФ			АФ [15]
Состояние	E_i, cm^{-1}	f	Состояние	E_i, cm^{-1}	f	Состояние	E_i, cm^{-1}	f	$\lambda_{\text{max}}, \text{nm}$ ($E_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$)
<i>o</i> -Анисовый альдегид									
$S_1(\pi\pi)$	25240	0.0	$S_1(\pi\pi)$	26330	0.138				
$S_2(\pi\pi)$	32170	0.215	$S_2(\pi\pi)$	30810	0.0				
$S_3(\pi\pi)$	36040	0.142	$S_3(\pi\pi)$	34060	0.208	Нет АФ			
$S_5(\pi\pi)$	42330	0.590	$S_6(\pi\pi)$	42120	0.476				
$S_7(\pi\pi)$	45630	0.162	$S_{11}(\pi\pi)$	49550	0.538				
$S_{12}(\pi\pi)$	49450	0.286	$S_{12}(\pi\pi)$	50310	0.210				
Ванилин									
$S_1(\pi\pi)$	27490	0.0	$S_1(\pi\pi)$	27880	0.229	$S_1(\pi\pi)$	28830	0.586	355 (28170)
$S_2(\pi\pi)$	32820	0.120	$S_2(\pi\pi)$	31460	0.0	$S_2(\pi\pi)$	29380	0.0	
$S_3(\pi\pi)$	34940	0.162	$S_3(\pi\pi)$	31650	0.251	$S_3(\pi\pi)$	31440	0.156	300 (33300) (пер.)
$S_5(\pi\pi)$	41560	0.647	$S_5(\pi\pi)$	39108	0.360	$S_6(\pi\pi)$	37630	0.028	255 (39220)
$S_7(\pi\pi)$	44190	0.316	$S_6(\pi\pi)$	41840	0.069	$S_9(\pi\pi)$	41950	0.157	
$S_{11}(\pi\pi)$	47520	0.205	$S_{10}(\pi\pi)$	47108	0.421	$S_{13}(\pi\pi)$	46660	0.374	
Сиреневый альдегид									
$S_1(\pi\pi)$	27810	0.0	$S_1(\pi\pi)$	24480	0.032	$S_1(\pi\pi)$	26500	0.513	370 (27030)
$S_2(\pi\pi)$	30290	0.032	$S_2(\pi\pi)$	27290	0.491	$S_2(\pi\pi)$	29020	0.131	
$S_3(\pi\pi)$	32050	0.278	$S_3(\pi\pi)$	33030	0.0	$S_3(\pi\pi)$	29390	0.0	
$S_5(\pi\pi)$	32500	0.407	$S_5(\pi\pi)$	37790	0.101	$S_9(\pi\pi)$	38840	0.150	255 (39220)
$S_8(\pi\pi)$	40650	0.530	$S_7(\pi\pi)$	40980	0.191	$S_{13}(\pi\pi)$	44480	0.353	
$S_{12}(\pi\pi)$	45730	0.110	$S_{10}(\pi\pi)$	44150	0.190	$S_{15}(\pi\pi)$	47220	0.090	
$S_{13}(\pi\pi)$	46620	0.278	$S_{12}(\pi\pi)$	44660	0.620				

Примечание. E_i — энергия чисто электронного перехода, f — сила осциллятора этого перехода.

атоме кислорода, оставшегося после отрыва протона от гидроксильной группы (табл. 2).

Остальная часть отрицательного заряда усиливает акцепторные свойства бензольного кольца, альдегидной и метокси-групп в состояниях $\pi\pi^*$ -типа анионов анилина и сиреневого альдегида.

В КФ исследованных соединений бензольный цикл проявляет более сильные, чем АФ, акцепторные свойства, особенно в $\pi\pi^*$ -состоянии (табл. 3).

Ситуация в группе СОНН^+ КФ исследованных молекул более сложная: акцепторные или донорные свойства этой группы в возбужденных состояниях меняются по сравнению с НФ. Так, например, в S_0 -состоянии НФ группа СОН во всех соединениях проявляет акцептор-

ные свойства, тогда как группа СОНН^+ становится донором. Или, например, в $S_2(\pi\pi^*)$ -состоянии НФ группа СОН является акцептором, а в $S_1(\pi\pi^*)$ -состоянии КФ резко снижает свои акцепторные свойства.

Флуоресценция заряженных форм

Экспериментальные и рассчитанные характеристики флуоресценции исследованных молекул приведены в табл. 4. Согласно этим данным, все замещенные бензальдегиды, исследованные в настоящей работе, слабо флуоресцируют с $\lambda_{\text{fl}} = 410 \text{ nm}$ и квантовыми выходами 0.022, 0.012 и 0.008 (*o*-анисовый альдегид, ванилин, сиреневый альдегид). Главное важное отличие спектров поглощения и флуоресценции заряженных форм

Таблица 2. Распределение электронной плотности в АФ замещенных бензальдегидов при возбуждении

Состояние	Электронная плотность на фрагментах молекул, e			
	Бензольное кольцо	Группа СОН	ООН	Группы ОСН ₃ (1), ОСН ₃ (2)
Анион ванилина				
S_0	+0.128	-0.225	-0.746	-0.157
$S_1(\pi\pi)$	+0.372	-0.659	-0.618	-0.095
$S_2(n\pi)$	-0.124	+0.047	-0.784	-0.140
$S_6(\pi\pi)$	+0.086	-0.273	-0.587	-0.023
Анион сиреневого альдегида				
S_0	+0.277	-0.232	-0.746	-0.152, -0.147
$S_1(\pi\pi)$	+0.511	-0.658	-0.630	-0.112, -0.111
$S_2(\pi\pi)$	+0.063	-0.240	-0.595	-0.116, -0.111
$S_3(n\pi)$	+0.036	+0.003	-0.780	-0.127, -0.131

Таблица 3. Распределение электронной плотности в КФ замещенных бензальдегидов при возбуждении

Состояние	Электронная плотность на фрагментах молекул, e			
	Бензольное кольцо	Группа СОНН ⁺	Группа ОН	Группы ОСН ₃ (1), ОСН ₃ (2)
Катион <i>o</i> -анисовый альдегида				
S_0	+0.490	+0.542	–	-0.032
$S_1(\pi\pi)$	+0.874	-0.022	–	+0.148
$S_2(n\pi)$	+0.907	+0.106	–	-0.013
$S_3(\pi\pi)$	+0.662	+0.201	–	+0.138
Катион ванилина				
S_0	+0.580	+0.528	-0.051	-0.057
$S_1(\pi\pi)$	+0.881	-0.037	+0.014	+0.142
$S_2(n\pi)$	+0.960	-0.002	+0.015	+0.027
$S_3(\pi\pi)$	+0.452	+0.319	+0.038	+0.191
Катион сиреневого альдегида				
S_0	+0.557	+0.618	-0.067	-0.049, -0.059
$S_1(\pi\pi)$	+0.882	+0.001	-0.074	+0.078, +0.113
$S_2(\pi\pi)$	+0.492	+0.077	+0.065	+0.119, +0.247
$S_3(n\pi)$	+0.525	+0.271	+0.043	+0.052, +0.109

от НФ — орбитальная природа S_1 -состояния. В НФ S_1 -состояние имеет орбитальную природу $n\pi^*$ -типа [3], что объясняет отсутствие флуоресценции. В заряженных формах S_1 -состояние имеет орбитальную природу $\pi\pi^*$ -типа (т.е. происходит инверсия $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний), что и обуславливает наличие флуоресценции.

Экспериментальные данные спектров в этаноле формально дают величину стоксова сдвига флуоресценции

незаряженных замещенных бензальдегидов в пределах 6900–7900 cm^{-1} . Однако указанная величина стоксова сдвига определена без учета наличия $S_1(n\pi)$ -состояния, не проявляющегося в спектре поглощения. Учитывая, что рассчитанная энергия состояния $S_1(n\pi^*)$ находится в пределах 26 000–27 000 cm^{-1} , стоксов сдвиг в исследуемых незаряженных формах не превышает 2500 cm^{-1} , что свидетельствует о незначительных перестройках структуры поглощающих молекул после возбуждения.

Таблица 4. Характеристики флуоресценции (максимум полосы λ_{fl} и квантовый выход γ) протолитических форм замещенных бензальдегидов

Соединение	Протолитическая форма	Расчет					Эксперимент	
		$\lambda_{fl}, \text{nm} (\text{cm}^{-1})$	k_r, s^{-1}	$k(S_1-S_0), \text{s}^{-1}$	$k(S_1-T_i), \text{s}^{-1}$	γ	(этанол)	
							$\lambda, \text{nm} (E_{fl}, \text{cm}^{-1})$	Γ
<i>o</i> -анисовый альдегид	Нейтральная	386 (25670)	$3 \cdot 10^4$	10^{-7}	$4 \cdot 10^{11}$	$> 10^{-4}$	410 (24390)	0.022
	Катионная	381 (26220)	$9 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^9$	0.035		
Ванилин	Нейтральная	376 (26600)	$2 \cdot 10^2$	10^{-7}	$8 \cdot 10^{10}$	$> 10^{-4}$	410 (24390)	0.012
	Анионная	372 (26860)	$3 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{-4}$		
	Катионная	419 (23870)	$8 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^9$	0.038		
Сиреневый альдегид	Нейтральная	378 (26600)	$2 \cdot 10^2$	10^{-7}	$2 \cdot 10^{10}$	$> 10^{-4}$	410 (24390)	0.008
	Анионная	387 (25840)	$2 \cdot 10^8$	10^{-7}	$6 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^{-4}$		
	Катионная	420 (23810)	$8.3 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^6$	$2.5 \cdot 10^9$	0.032		

Совпадение положения максимумов спектров поглощения и возбуждения флуоресценции ванилина и сиреневого альдегида позволяет утверждать, что наблюдаемая полоса флуоресценции этих соединений принадлежит одному типу частиц каждой из молекул. Значительное несовпадение спектров поглощения и возбуждения флуоресценции ($\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ в длинноволновой полосе) регистрируется для *o*-анисового альдегида. Это несовпадение можно объяснить наличием в растворе двух конформеров с близкими характеристиками флуоресценции (λ_{fl}, γ). Оптимизированная геометрия этой молекулы дает конформер, приведенный на рис. 1. По нашему мнению, возможна и другая конфигурация молекулы, в которой группа СОН развернута относительно связи С–СОН на 180° . Расчеты показали, что конформеры *o*-анисового альдегида имеют различающиеся спектры поглощения, что и приводит к несовпадению максимумов длинноволновых полос спектров поглощения и возбуждения флуоресценции. Рассчитанные максимумы полос флуоресценции конформеров близки по положению — $\lambda_{fl1} = 389 \text{ nm}$, $\lambda_{fl2} = 382 \text{ nm}$, разница энергий между ними меньше 500 cm^{-1} .

Сравнение результатов расчета с экспериментом для спектров флуоресценции проводилось по двум характеристикам: положению полосы флуоресценции и квантовому выходу флуоресценции. Наиболее близка рассчитанная энергия флуоресценции экспериментальному максимуму полосы флуоресценции для КФ ванилина и сиреневого альдегида. Для *o*-анисового альдегида это соответствие хуже. Рассчитанный квантовый выход флуоресценции КФ выше, чем АФ, что позволяет предполагать, что флуоресценция на 410 nm , наблюдаемая экспериментально в этанольных растворах замещенных бензальдегидов, принадлежит КФ рассмотренных соединений.

В целом анализ экспериментальных и расчетных данных (табл. 4) позволяет сделать вывод, что флуоресценция ванилина, *o*-анисового и сиреневого альдегидов, наблюдаемая на длине волны 410 nm , принадлежит КФ данных соединений. Отметим, что в ванилине и сиреневом альдегиде также имеется возможность очень слабой флуоресценции АФ.

Заключение

1. На основании полученных результатов можно утверждать, что спектр поглощения заряженных форм в области от $240\text{--}420 \text{ nm}$ образован электронными переходами такой же локализации и такой же орбитальной природы, что и спектры поглощения НФ. Различие состоит лишь в сдвиге спектра поглощения заряженных форм в область меньшей энергии и изменении интенсивности.

2. В заряженных формах исследованных соединений по отношению к НФ имеет место инверсия $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояний. При этом за флуоресценцию в этаноле 2-метоксибензальдегида (*o*-анисовый альдегид), 3-метокси-4-гидроксибензальдегида (ванилин), 3,5-диметокси-4-гидроксибензальдегида (сиреневый альдегид) ответственны КФ этих форм этих соединений.

Финансирование работы

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России, проект № 4.6027.2017/8.9 и задания 1.4.02 ГПНИ „Фотоника и оптомикрорелектроника“ Беларуси.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Weller F.* // *Naturwissenschaft.* 1955. V. B. 42. S. 175.
- [2] *Mohapatra M., Mishra A.K.* // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2019. V. 18. P. 2830. doi 10.1039/c9pp00294d
- [3] *Базыль О.К., Артюхов В.Я., Майер Г.В., Першукевич П.П., Бельков М.В., Шадыро О.И., Самович С.Н.* // *Опт. и спектр.* 2019. Т. 127. В. 2. С. 242; *Bazyl' O.K., Artyukhov V.Ya., Mayer G.V., Pershukevich P.P., Bel'kov M.V., Shadyro O.I., Samovich S.N.* // *Opt. Spectrosc.* 2019. V. 127. N 2. P. 242. doi 10.1134/S00304006X
- [4] *Tolstorozhev G.B., Mayer G.V., Belkov M.V., Shadyro O.I.* // *Rus. Phys. J.* 2016. V. 59. N 4. P. 544. doi 10.1007/s11182-016-0804-x
- [5] *Воропай Е.С., Самцов М.П., Радько М.Е., Каплевский К.Н., Першукевич П.П., Бельков М.В., Ермалицкий Ф.А.* // *Лазерная и оптико-электронная техника: сб. науч. ст. / Под ред. Манак И.С. Минск: Акад. упр. при Президенте РБ, 2006. В. 10. С. 200.*
- [6] *Артюхов В.Я., Галеева А.И.* // *Изв. вузов. Физика.* 1986. № 11. С. 96; *Artyukhov V.Ya., Galeeva A.I.* // *Rus. Phys. J.* 1986. N 11. P. 949.
- [7] *Майер Г.В., Плотников В.Я., Артюхов В.Я.* // *Изв. вузов. Физика.* 2016. Т. 59. № 4. С. 42; *Mayer G.V., Plotnikov V.G., Artyukhov V.Ya.* // *Rus. Phys. J.* 2016. V. 59. N 4. P. 513. doi 10.1007/s 11182-016-0801-07
- [8] *Артюхов В.Я., Копылова Т.Н., Самсонова Л.Г., Селиванов Н.И., Плотников В.Г., Сажников В.А., Хлебунов А.А., Майер Г.В., Алфимов М.В.* // *Изв. вузов. Физика.* 2008. № 10. С. 94–107; *Artyukhov V.Ya., Kopylova T.N., Samsonova L.G., Selivanov N.I., Plotnikov V.G., Saznikov V.A., Khlebunov A.A., Mayer G.V., Alfimov M.D.* // *Rus. Phys. J.* 2008. N 10. P. 1096.
- [9] <http://www.cambridgesoft.com>.
- [10] *Scrocco E., Tomasi J.* // *Advances in Quantum Chemistry.* 1978. V. 11. P. 115.
- [11] *Артюхов В.Я.* // *Журн. структурн. химии.* 1978. Т. 19. № 3. С. 418; *Artyukhov V.Ya.* // *J. Struct. Chem.* 1978. V. 19. N 3. P. 364.
- [12] *Mulliken R.S.* // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23. N 10. P. 1833.
- [13] *Герцберг Г.* *Электронная структура и строение многоатомных соединений.* М.: Мир, 1969. 772 с.; *Herzberg G.* *Molecular Spectra and Molecular Structure.* Toronto–New York–London, 1969. 772 p.
- [14] *Вусович О.В.* Автореф. канд. дисс. Томск, 2016. 134 с. Режим доступа: [http://ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/72A8038F9DD1EB9C472580B300309353/\\$file/%D0%92%D1%83%D1%81%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87_%D0%9E.%D0%92_%D0%94%D0%B8%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%80%D1%82%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F.pdf](http://ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/72A8038F9DD1EB9C472580B300309353/$file/%D0%92%D1%83%D1%81%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87_%D0%9E.%D0%92_%D0%94%D0%B8%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%80%D1%82%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F.pdf)
- [15] *Скурихин И.М.* *Химия коньяка и бренди.* М.: ДеЛи Принт, 2005. 296 с.; *Skourikhin J.M.* *The Mistry of Cognac and Brendy.* М.: DeLi Print, 2005. 296 p.
- [16] *Боголицын К.Г., Иванченко Н.Л., Потапова Е.Ф., Шкаев А.Н.* // *Химия растительного сырья.* 2006. № 1. С. 11.