

В.Я. Артюхов, А.В. Морев

## Влияние фторирования пиридинового кольца на спектрально-люминесцентные и физико-химические свойства 4-аминопиридина

*Сибирский физико-технический институт им. академика В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете*

Поступила в редакцию 18.12.2003 г.

С использованием методов электронной спектроскопии и квантовой химии исследовано влияние фторзамещения в пиридиновом кольце на спектральные, геометрические и фотофизические характеристики, а также на протонодонорные и протоноакцепторные свойства свободных молекул аминопиридинов. Рассчитаны положения энергетических уровней синглетных и триплетных состояний 4-аминопиридина и 4-аминотетрафторпиридина. Показано, что полоса в средней области спектра для 4-аминопиридина и 4-аминотетрафторпиридина образована несколькими электронными переходами различного типа и интенсивности.

### Введение

Фторорганические соединения обладают уникальными свойствами. Они химически активны и термически устойчивы. Фторированные вещества нашли широкое применение как масла, диэлектрики, теплоносители, поверхностно-активные вещества, медицинские препараты. Благодаря их использованию, удалось решить ряд специфических проблем в химии и химической технологии, в энергетике, электротехнике, электронике, волоконной оптике, медицине. Исследование свойств фторорганических соединений имеет и большое научное значение. Использование фтора в качестве структурного элемента органической химии существенно увеличивает число возможных органических соединений, так как открывает перспективы для синтеза новых веществ [1]. Сейчас фторированные соединения рассматриваются как новые перспективные абсорбенты для разделения и очистки газов, озонобезопасные заменители фреонов в холодильных машинах и тепловых насосах. Однако для того чтобы наиболее полно реализовать уникальные свойства фторорганических соединений, необходимо проводить комплексные исследования физико-химических свойств, найти общие закономерности их изменения и на этой основе указать наиболее перспективные составы для синтеза.

Целью настоящей работы является изучение влияния фторирования пиридинового кольца на спектрально-люминесцентные и физико-химические свойства 4-аминопиридина.

### Методика исследования

Для квантово-химических расчетов спектральных характеристик 4-аминопиридина ( $C_5H_6N_2$ ) и 4-аминотетрафторпиридина ( $C_5H_2N_2F_4$ ) использован метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) [2]. Параметры

используемого метода калибровались по спектрам поглощения молекул монозамещенных бензола в углеводородных растворителях.

Эффективность фотофизических процессов оценивались на основе констант скорости излучательных ( $k_r$ ) и безызлучательных процессов (внутренней конверсии —  $k_{ic}$ , синглет-триплетной конверсии —  $k_{ST}$ ) [3].

Геометрия аминопиридинов была выбрана согласно [4–6]. Плоскость молекул располагалась в плоскости XY, причем длинная ось молекул совпадала с направлением оси X декартовой системы координат.

Спектры поглощения 4-аминопиридина и 4-аминотетрафторпиридина в изооктане получены в кварцевой кювете ( $l = 0,2$  см) на спектрофотометре «Shimadzu UV-1601». Концентрация аминопиридина в растворах составляла  $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Величины молярного коэффициента поглощения в максимуме полос поглощения усреднялись по нескольким растворам, при этом погрешность его определения не превышала 3±5%. Погрешность определения максимумов полос составляла  $\pm 0,5$  нм. Силы осцилляторов электронных переходов определялась по методике, изложенной в [7].

### Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены полосы поглощения 4-аминопиридина и 4-аминотетрафторпиридина в области от 30000 до 47000  $cm^{-1}$ . В длинноволновой области спектра поглощение исследуемых соединений является слабым и проявляется в виде двух максимумов. Так, в случае 4-аминопиридина это максимумы при 34700 и 37700  $cm^{-1}$ , а в 4-аминотетрафторпиридине — 36600 и 39900  $cm^{-1}$ . В средней области спектра ( $\sim 42000$ – $47000$   $cm^{-1}$ ) аминопиридины имеют достаточно интенсивную полосу поглощения с максимумом при 43100 и 44100  $cm^{-1}$

соответственно. Таким образом, фторирование пиридинового кольца 4-аминопиридина приводит к гипсохромному сдвигу полос поглощения.

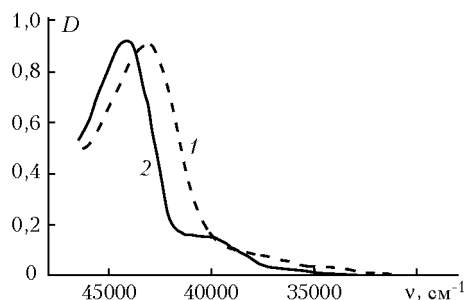


Рис. 1. Спектры поглощения аминопиридинов в изооктане: 1 – 4-аминопиридин; 2 – 4-аминотетрафторпиридин

Полуширина полос поглощения в средней области спектра для данных веществ составляет примерно  $4000 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет в данном спектральном диапазоне в исследуемых молекулах предположить наличие нескольких электронных переходов.

Проведенные квантово-химические расчеты позволили интерпретировать наблюдаемые спектральные проявления поглощения аминопиридинов. Из расчетов следует, что контур полос поглощения в длинноволновой области спектра сформирован двумя переходами:  $S_0 \rightarrow S_1(n\pi^*)$  и  $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$  в 4-аминопиридине и  $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$  и  $S_0 \rightarrow S_2(n\pi^*)$  в 4-аминотетрафторпиридине (табл. 1).

Можно отметить, что наибольший вклад в образование состояния  $n\pi^*$ -типа аминопиридинов вносит атом азота пиридинового кольца. Наличие 4-аминопиридина и 4-аминотетрафторпиридина в плоскости симметрии приводит к запрету соответственно переходов  $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$  и  $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$  для данных молекул по симметрии [3].

В средней области спектра расчеты указывают на существование нескольких электронных переходов разной природы и интенсивности в каждом из рассматриваемых соединений. Однако основной вклад в интенсивность полосы поглощения исследуемых молекул в этой области спектра вносят, главным образом, переходы  $S_0 \rightarrow S_4(\pi\pi^*)$  в 4-аминопиридине и  $S_0 \rightarrow S_3(\pi\pi^*)$  в 4-аминотетрафторпиридине (см. табл. 1).

На рис. 2 представлены схемы возбужденных энергетических состояний и константы скоростей внутримолекулярных фотофизических процессов в 4-аминопиридине и 4-аминотетрафторпиридине. Из рис. 2 следует, что фторирование пиридинового кольца приводит к существенным изменениям констант скоростей излучательных и безызлучательных процессов. Можно отметить, что для исследуемых аминопиридинов синглет-триплетная конверсия является основным каналом распада нижних синглетных состояний.

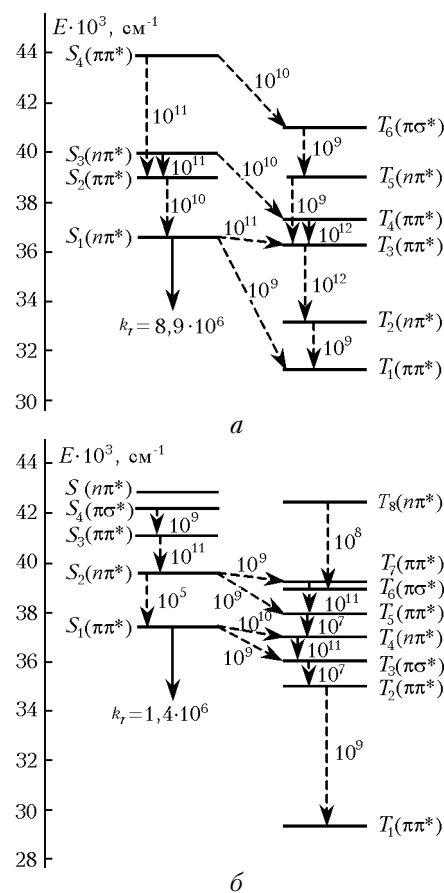


Рис. 2. Энергетическая схема электронно-возбужденных состояний и константы скорости безызлучательных процессов ( $\text{с}^{-1}$ ) в 4-аминопиридине (а) и 4-аминотетрафторпиридине (б)

Таблица 1

Спектральные характеристики полос поглощения аминопиридинов в изооктане						
Соединение	Состояние	Эксперимент		Расчет		
		$E_i, \text{см}^{-1}$	$f$	$E_i, \text{см}^{-1}$	$f$	$P$
4-Аминопиридин	$S_1(n\pi^*)$	34700	0,007	36390	0,009	Z
	$S_2(\pi\pi^*)$	37700	0,014	39400	0,011	Y
	$S_3(n\pi^*)$			39790	0,000	-
	$S_4(\pi\pi^*)$	43100	0,205	43950	0,162	X
4-Аминотетрафторпиридин	$S_1(\pi\pi^*)$	36600	0,003	37490	0,001	Y
	$S_2(n\pi^*)$	39900	0,010	39930	0,008	Z
	$S_3(\pi\pi^*)$			40860	0,183	X
	$S_4(\pi\sigma^*)$	44070	0,211	42024	0,008	Z
	$S_5(n\pi^*)$			42700	0,000	-

Примечание.  $E_i$  – энергия;  $f$  – сила осциллятора;  $P$  – поляризация электронного перехода.

Таблица 2

Рассчитанные физико-химические характеристики аминопиридинов в различных электронных состояниях

Соединение	Состояние	$\mu$ , Д		Q, e			$P_{NH}$ , e
		эксп.	расч.	$N_{шпр.}$	$N_{аминогр.}$	$H_{аминогр.}$	
4-Аминопиридин	$S_0$	3,93	4,83	-0,435	-0,358	0,150	0,675
	$S_1(\pi\pi^*)$		1,54	0,011	-0,387	0,148	0,673
	$S_2(\pi\pi^*)$		5,35	-0,480	-0,252	0,150	0,675
	$S_3(\pi\pi^*)$		1,73	0,225	-0,352	0,150	0,675
	$S_4(\pi\pi^*)$		7,14	-0,457	-0,152	0,151	0,675
4-Аминотетрафторпиридин	$S_0$	-	5,88	-0,353	-0,328	0,176	0,677
	$S_1(\pi\pi^*)$		7,94	-0,342	-0,106	0,177	0,678
	$S_2(\pi\pi^*)$		2,00	0,179	-0,367	0,175	0,675
	$S_3(\pi\pi^*)$		8,62	-0,404	-0,045	0,178	0,677
	$S_4(\pi\sigma^*)$		7,03	-0,208	0,008	0,178	0,676
	$S_5(\pi\pi^*)$		1,53	0,371	-0,321	0,176	0,676

Примечание.  $\mu$  – дипольный момент; Q – эффективный заряд атома;  $P_{NH}$  – заселенность NH-связи (электронная плотность);  $N_{шпр.}$  – атом азота пиридинового цикла;  $N_{аминогр.}$  и  $H_{аминогр.}$  – атом азота и водорода NH-связи аминогруппы соответственно.

Значения дипольных моментов 4-аминопиридина и 4-аминотетрафторпиридина в различных электронно-возбужденных состояниях представлены в табл. 2, из которой следует, что проведенный квантово-химический расчет дает вполне близкие значения дипольных моментов рассматриваемых молекул к экспериментальным данным [8]. Как видно из табл. 2, при электронных переходах  $\pi\pi^*$ -типа дипольный момент, по сравнению с основным состоянием, увеличивается незначительно, тогда как в состояниях  $\pi\pi^*$ -типа уменьшается в 2–3 раза.

Отметим, что фторирование 4-аминопиридина уменьшает заряд на атоме азота пиридинового кольца и увеличивает заряд на атомах водорода аминогруппы, что приводит к существенному изменению протодонорных и протоакцепторных свойств молекулы (см. табл. 2). В таблице представлены значения заселенности связей  $P_{NH}$  аминогруппы, позволяющие оценить прочность данной химической связи в молекуле при возбуждении [3]. Увеличение заселенности связи свидетельствует об укорочении химической связи, а уменьшение – об ее удлинении. Из табл. 2 следует, что фторирование ведет к упрочнению связи NH аминогруппы.

Таким образом, проведенные экспериментальные и квантово-химические исследования показали, что полосы поглощения 4-аминопиридина и 4-аминотетрафторпиридина в области  $30000\text{--}47000\text{ см}^{-1}$  образованы несколькими электронными переходами различной природы и интенсивности. Состояния  $S_1$  и  $S_3$  в 4-аминопиридине, а также  $S_1$  и  $S_5$  в 4-аминотетрафторпиридине относятся к  $\pi\pi^*$ -типу, в которых  $n$ -орбиталь локализована на атомных орбиталях атома азота пиридинового кольца. Основными переходами, формирующими интенсивность полос

поглощения в длинноволновой и средней областях спектра, являются переходы  $\pi\pi^*$ -типа, причем фторирование приводит к гипсохромному сдвигу рассматриваемых полос. Высокая электроотрицательность фтора приводит к существенным изменениям протодонорных и протоакцепторных свойств 4-аминотетрафторпиридина по сравнению с 4-аминопиридином.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант Е02-3.2-448).

1. Фурин Г.Г. Современные методы фторирования органических соединений. М.: Наука, 2000. 239 с.
2. Артюхов В.Я., Галева А.И. Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП // Изв. вузов. Физ. 1986. № 11. С. 96–100.
3. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К., Копылова Т.Н., Кузнецова Р.Т., Риб Н.Р., Соколова И.В. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, 1997. 232 с.
4. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Белский В.К. Строение органических веществ. М.: Наука, 1982. 511 с.
5. Borisenko V.E., Morev A.V., Ponomarev A.A. The influence of substitutions in arene ring of aniline on dynamic and electro-optical non-equivalency of amino group NH-bonds in complexes with intermolecular H-bond of 1:1 and 1:2 composition // Spectrosc. Lett. 1997. V. 30. № 1. P. 107–138.
6. Морев А.В. Исследование межмолекулярных взаимодействий аминов в комплексах с водородной связью по ИК-спектрам поглощения. Тюмень: Вектор Бук, 2001. 160 с.
7. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. 248 с.
8. Оситов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 416 с.

V. Ya. Artyukhov, A. V. Morev. Influence of the fluorination of pyridine radical on spectral luminescent and physico-chemical properties of 4-aminopyridine.

The influence of substitution of the fluorine atoms on the spectral, geometric, and photophysical characteristics, as well as on the proton-donating and proton-accepting properties of the free molecules of aminopyridines is investigated by the methods of electron spectroscopy and quantum chemistry. The energy levels of the singlet and triplet states of 4-aminopyridine and 4-aminotetrafluoropyridine are calculated. For 4-aminopyridine and 4-aminotetrafluoropyridine the band in the intermediate spectral region is shown to be formed by several electronic transitions of the different type and intensity.