

Ю.П. Морозова, О.М. Жаркова

## Влияние среды на спектральные характеристики 1-нафтола

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 9.10.2003 г.

Проведена оценка констант скоростей внутренней, радиационной, интеркомбинационной конверсии и центров фотопротонирования в молекуле 1-нафтола методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием квантово-химического расчета. Кроме процессов тушения за счет интеркомбинационной конверсии следует учитывать и возможность протонирования молекулы в возбужденном состоянии. Определены центры протонирования для нейтральной и анионной форм 1-нафтола.

Возможные значения величины константы кислотности в возбужденном состоянии ( $pK^*$ ) молекулы 1-нафтола попадают в интервал от 0,4–2,8.

### Введение

Одна из важнейших проблем современности — охрана окружающей среды и создание условий для ее улучшения экологически оптимальным путем. Защита природной среды предполагает постоянный аналитический контроль за состоянием разнообразных объектов, включающих воды различного генезиса, воздушные массы, почвы, растения, биологические объекты.

К широко распространенным высокотоксичным загрязнителям природных объектов относятся ароматические соединения: бензол, фенол и их производные, бензойные кислоты, нафтолы. Токсичность ароматических соединений высока, они содействуют разрушению озонового слоя атмосферы, уничтожают микроорганизмы биологических очистных сооружений. Они содержатся в продуктах крекинга нефти и горючих сланцев, применяются в производстве фенолформальдегидных смол, капролактама, многочисленных красителей и лекарственных препаратов, в целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности, производстве пестицидов, пластмасс. Количество ежегодно поступающих в водоемы и выбрасываемых в атмосферу токсикантов — продуктов антропогенной деятельности — достигает 10–11 млрд т [1].

Бесспорно, что наиболее исследуемым среди ароматических загрязнителей оказывается фенол [2]. Однако нельзя забывать о негативном влиянии на окружающую среду и других соединений. В данной статье изложены спектральные исследования 1-нафтола (фенол нафталинового ряда) в воде и бинарных смесях воды с триэтиламином, этанолом и гидратом окиси калия. Перечисленные добавки использовались для изменения основных свойств воды. Нафтолы обладают значительной токсичностью, содержатся в табачном дыме, водах [3]. Кроме того, нафтолы занимают среднее положение в ряду легкоокисляющихся («биологи-

чески мягких») веществ после фенолов и спиртов [3]. Для проведения аналитического контроля природных объектов необходимо знать ряд физических, в том числе и спектральных, свойств указанных выше веществ.

В данной работе изучены фотопроцессы в молекуле 1-нафтола. Исследования проводились с использованием электронных спектров поглощения, спектров испускания и квантово-химического расчета.

Электронные спектры поглощения 1-нафтола изучались на автоматизированной установке на базе спектрофотометра СФ-26. Спектры флуоресценции регистрировались на установке СДЛ-2. Источниками возбуждения служили ДДС 30 (дейтериевая) и галогенная лампа Н1. Для приведенных спектров флуоресценции учтена спектральная чувствительность спектрофлуориметра. Используемые концентрации 1-нафтола:  $7 \cdot 10^{-4}$ ,  $7 \cdot 10^{-5}$ ,  $7 \cdot 10^{-6}$  М. Квантово-химический расчет был выполнен методом ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием со спектроскопической параметризацией). Данная программа включает метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП), который особенно эффективен при анализе реакции протонирования, образования водородных связей [4].

Величины константы кислотности для молекулы 1-нафтола сильно различаются в основном и возбужденном состояниях. Анализ данных [5–11] показывает, что константа кислотности в основном состоянии ( $pK$ ) для 1-нафтола в воде 9,23, а в возбужденном состоянии ( $pK^*$ ) ее величина колеблется от 2,8 до 0,4, что, вероятно, обусловлено сложностью в выборе максимума полосы поглощения нейтральной формы. В связи с подобным различием в значениях константы кислотности важной задачей представляется рассмотрение полосы поглощения, которая соответствует анионной ( $RO^-$ ) и нейтральной ( $ROH$ ) формам 1-нафтола.

Полоса спектра поглощения 1-нафтола в воде (рис. 1) в области  $30\,000\text{--}40\,000\text{ см}^{-1}$  – широкая с размытым максимумом в области  $35\,000\text{ см}^{-1}$ .

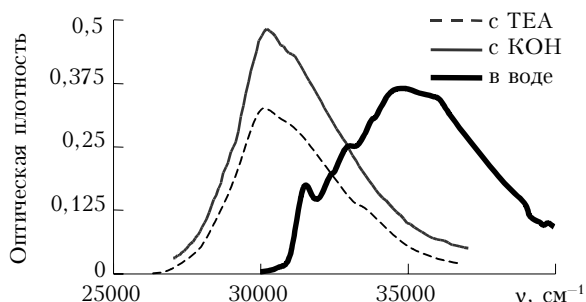


Рис. 1. Спектр поглощения 1-нафтола в воде, в воде + КОН (концентрация КОН  $3,57 \cdot 10^{-3}$  М) и в воде + ТЕА (концентрация ТЕА  $0,48 \cdot 10^{-3}$  М). Концентрация 1-нафтола  $7 \cdot 10^{-5}$  М

Коротковолновая полоса 1-нафтола (область  $40\,000\text{--}50\,000\text{ см}^{-1}$ ) имеет величину десятичного молярного коэффициента поглощения намного выше, чем в длинноволновой области с максимумом в пределах  $46\,000\text{ см}^{-1}$ . На основе квантово-химического расчета получен спектр синглетных состояний исследуемой молекулы (табл. 1). Исходя из значений силы осциллятора  $f$ , можно выделить 4 разрешенных перехода –  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_7$  и  $S_8$ . Первые три состояния –  $\pi\pi^*$ -типа, последнее несет смешанный характер  $\pi\pi^*$  и  $\sigma\sigma^*$ . Спектру поглощения в области от  $28\,000\text{--}40\,000\text{ см}^{-1}$  соответствуют два электронных  $\pi\pi^*$ -перехода.

Из спектров поглощения 1-нафтола в растворах вода + КОН и вода + ТЕА (триэтиламин) (см. рис. 1) следует, что в форму  $RO^-$  переходит примерно 80% 1-нафтола. В области от  $32\,000\text{--}35\,000\text{ см}^{-1}$  поглощают обе формы. Десятичный молярный коэффициент поглощения анионной формы примерно в два раза выше, чем нейтральной. Для анионной формы 1-нафтола спектр синглетных состояний, полученный с помощью квантово-химического расчета, также согласуется с результатами эксперимента (см. табл. 1).

Знание частот, соответствующих максимумам полос поглощения форм  $RO^-$  и  $RON$  1-нафтола в воде, позволяет судить о величине константы ки-

слотности в возбужденном состоянии. Полоса, принадлежащая форме  $RO^-$ , имеет четкий максимум  $30\,170\text{ см}^{-1}$ . Полоса, соответствующая форме  $RON$ , – сложная, и  $pK^*$  будет зависеть от выбранной для расчета частоты  $RON$ . Используя цикл Ферстера, мы оценили значения константы кислотности  $pK^*$  по частотам поглощения, которые составили 0,4; 1,4; 2; 2,3; 2,5; 2,8. Первые три значения взяты из первой полосы поглощения, а остальные из второй, поэтому следует считать, что значения  $pK^*$  1-нафтола лежат в интервале от 0,4 до 2.

Рассмотрим особенности спектра флуоресценции 1-нафтола в воде. Длина волны возбуждения соответствовала  $RON$ -форме, а во флуоресценции наблюдалась только форма  $RO^-$ . При добавлении в воду достаточно больших концентраций как щелочи, так и ТЕА, максимум полученного спектра флуоресценции совпадает с максимумом полосы флуоресценции 1-нафтола в воде ( $21\,740\text{ см}^{-1}$ ), т.е. в воде 1-нафтол существует в форме  $RO^-$ .

В спектрах флуоресценции 1-нафтола в этаноле при длине волны возбуждения, соответствующей нейтральной форме, наблюдается максимум в области меньших длин волн относительно воды ( $\sim 27\,770\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 2). То есть разница в положении максимумов спектров 1-нафтола в воде и этаноле равна  $\sim 5\,730\text{ см}^{-1}$ , а величина стоксова сдвига для формы  $RO^-$  составляет  $8\,250\text{ см}^{-1}$ , для формы  $RON$  –  $4\,480\text{ см}^{-1}$ .

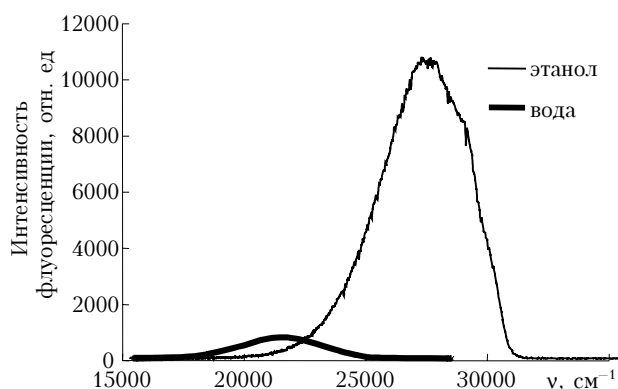


Рис. 2. Спектр флуоресценции 1-нафтола в воде и в этаноле. Концентрация 1-нафтола  $7 \cdot 10^{-4}$  М, длина волны возбуждения 290 нм

Таблица 1

Характеристики электронных переходов 1-нафтола и 1-нафтолята

Состояние	RON		RO <sup>-</sup>	
	$\nu_{\text{расч./экс.}}, \text{ см}^{-1}$	$f_{\text{расч./экс.}}$	$\nu_{\text{расч./экс.}}, \text{ см}^{-1}$	$f_{\text{расч./экс.}}$
$S_1$	31930 / 33160	0,033 / 0,028	29820 / 30120	0,223 / 0,210
$S_2$	34820 / 34750	0,242 / 0,220	31550 / 31060	0,104 / 0,090
$S_3$	37940 / –	0,000 / –	34680 / –	0,000 / –
$S_4$	42210 / –	0,000 / –	38870 / –	0,002 / –
$S_5$	42580 / –	0,003 / –	40750 / 40485	0,055 / 0,050
$S_6$	43070 / –	0,004 / –	41210 / –	0,002 / –
$S_7$	44390 / 43380	0,429 / 0,450	41500 / –	0,000 / –
$S_8$	45240 / –	0,000 / –	42070 / –	0,000 / –
$S_9$	46420 / 46080	1,100 / 0,620	43530 / 42735	0,579 / 0,540
$S_{10}$	46660 / –	0,000 / –	45340 / –	0,033 / –

Таким образом, если в спектре поглощения наблюдаются две полосы, соответствующие анионной и нейтральной формам, то в спектре испускания — одна полоса с неизменной величиной максимума как 1-нафтола в воде, так и при добавлении в воду щелочи или ТЕА.

Проявление кислотно-основного равновесия 1-нафтол  $\leftrightarrow$  1-нафтолят было изучено в спектрах флуоресценции в бинарных растворах: вода — этанол и этанол — вода.

Рассмотрим этанол-водные смеси. При добавлении различных концентраций воды в раствор 1-нафтола в этаноле получаем постепенный переход в форму  $RO^-$  (рис. 3).

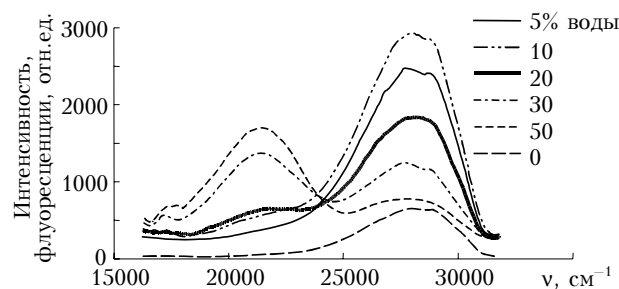


Рис. 3. Спектр флуоресценции 1-нафтола в этаноле с различными добавками воды. Концентрация 1-нафтола во всех случаях  $7 \cdot 10^{-4}$  М, длина волны возбуждения 290 нм. Этанольная кривая приведена с интенсивностью в 10 раз меньшей

Изучение зависимости нейтральной и анионной форм 1-нафтола от концентрации воды показало, что для анионной формы в составе сольватной оболочки вода преобладает по сравнению с заданным составом растворителя, а для нейтральной формы еще при 50% воды состав сольватной оболочки практически равен 100%.

Рассмотрим водно-этанольные смеси. При добавлении различных концентраций этанола в воду наблюдается разгорание флуоресценции обеих форм 1-нафтола. Рост анионной формы значителен уже при небольших добавках этанола, а нейтральной становится заметен при добавлении более чем 30% этанола (рис. 4). Вероятно, молекулы этанола в бинарной смеси (вода + этанол) влияют на интенсивность нейтральной формы в меньшей степени, чем на интенсивность анионной формы. При 47% этанола увеличение интенсивности нейтральной формы останавливается, а анионной растет. Рост интенсивности, вероятно, обусловлен как увеличением основных свойств среды, так и уменьшением константы скорости интеркомбинационной конверсии при комплексообразовании формы  $RO^-$  с молекулой этанола. Увеличение интенсивности нейтральной формы предполагает, что в данной среде идет присоединение протона к кислороду формы  $RO^-$ .

Разгорание флуоресценции анионной формы для смеси этанол + вода и для смеси вода + этанол, вероятно, связано с составом сольватной оболочки, содержащей молекулы воды и спирта. В случае сольватной оболочки, содержащей как молекулы

воды, так и этанола, интенсивность флуоресценции анионной формы выше, чем в случае сольватной оболочки, состоящей только из молекул воды.

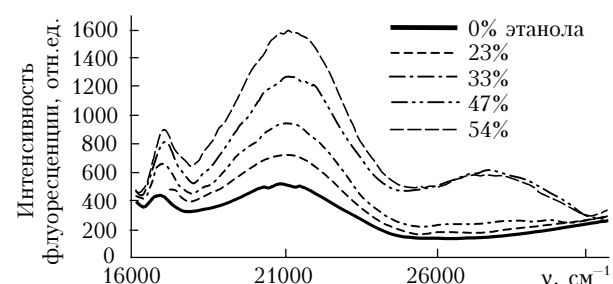


Рис. 4. Спектр флуоресценции 1-нафтола в воде с различными добавками этанола. Длина волны возбуждения 290 нм. Концентрация 1-нафтола  $7 \cdot 10^{-4}$  М

В [12] указывается, что за счет распределения отрицательного заряда аниона между кислородом и системой  $\pi$  электронов и зарядом ароматического ядра первая координационная сфера формируется несколькими атомами водорода гидроксильных групп. Для обсуждения состава сольватной оболочки анионной формы в возбужденном состоянии необходимо знать распределение заряда аниона в этом состоянии. Приведенные экспериментальные данные (табл. 2) показывают, что для анионной формы сольватная оболочка имеет смешанный состав.

Рассмотрение полученных спектров флуоресценции нейтральной и анионной форм молекулы 1-нафтола позволяет говорить не только о возможности протонирования нейтральной формы 1-нафтола, но и о депротонировании 1-нафтола в возбужденном состоянии. Для определения наиболее вероятных центров взаимодействия 1-нафтола и 1-нафтолята с молекулами воды обратимся к данным МЭСП.

В основном, первом и втором синглетных состояниях нейтральной формы 1-нафтола протонирование возможно только по 11-му атому. Вероятно, существует возможность протонирования 1-нафтола в состояниях  $S_1$  (по 8-му и 9-му атомам) и  $S_2$  (по 5–8-му атомам), но значения МЭСП в этих случаях малы (см. табл. 2).

Для анионной формы 1-нафтола помимо 11-го атома следует говорить о протонировании по 3-му и 4-му атомам в основном состоянии и по 3–4 и 7–10-му в первом, втором синглетных состояниях (см. табл. 2).

Деактивация состояния  $S_1$  для нейтральной и анионной форм происходит за счет интеркомбинационной конверсии ( $k_{ST}$ ) (табл. 3). Ввиду малой величины константы скорости внутренней конверсии ( $k_{вн.к}$ ) не будет влиять на квантовый выход флуоресценции. Квантовый выход флуоресценции молекулы 1-нафтола для нейтральной и анионной форм составил 0,02 и 0,04 соответственно. Поскольку константы интеркомбинационной и радиационной конверсии  $k_r$  отличаются на порядок, квантовый выход флуоресценции будет зависеть от свойств среды.

МЭСП. Нейтральная и анионная формы 1-нафтола

№ атома	$S_0$		$S_1$		$S_2$	
	РОН, кДж/ моль	RO <sup>-</sup> , кДж/ моль	РОН, кДж/ моль	RO <sup>-</sup> , кДж/ моль	РОН, кДж/ моль	RO <sup>-</sup> , кДж/ моль
3	—	-367,44	—	-298,6	—	-290,24
4	-2,54	—	—	—	—	—
5	—	-403,99	—	—	-24,68	—
6	—	—	-12,36	—	-22,68	—
7	-3,76	—	—	—	-19,87	-518,83
8	-4,35	—	-21,36	517,82	—	—
9	-3,95	—	-20,84		—	—
10	—	—	-11,47	—	-18,43	—
11	-107,06	-733,44	-92,19	-646,92	-97,01	-647,27

Таблица 3

## Безызлучательные и излучательные константы для 1-нафтола и 1-нафтолята

Состояние	$k_f \cdot c^{-1}$		$k_{\text{вн.к.}} \cdot c^{-1}$		$k_{ST} \cdot c^{-1}$	
	РОН	RO <sup>-</sup>	РОН	RO <sup>-</sup>	РОН	RO <sup>-</sup>
$S_1$	$1,2 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^8$	$9,5 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^9$
$S_2$	$2,1 \cdot 10^8$	$6,2 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^9$

Основным каналом безызлучательной дезактивации молекулы 1-нафтола являются интеркомбинационная конверсия и протонирование нейтральной формы по 11-му атому. Существует малая вероятность протонирования нейтральной формы в состоянии  $S_1$  по 8–9-му атомам и в  $S_2$  по 5–8-му атомам. Для анионной формы 1-нафтола протонирование осуществляется не только по 11-му атому, но и в состоянии  $S_1$  по атомам 3–4, 7–10-му, а в состоянии  $S_2$  по атомам 3–4 и 7–10-му.

Рассмотрена возможность определения состава сольватной оболочки молекулы в бинарных растворителях при изучении зависимости интенсивности флуоресценции от состава бинарного растворителя.

1. Коренман Я.И. Ароматические соединения — экоаналитические проблемы. СПб.: Химия, 1999. 60 с.
2. Чайковская О.Н., Кузнецова В.Т., Соколова И.В., Сульtimoва Н.В. Протолитическое равновесие фенола в основном и возбужденном электронных состояниях

в водном растворе // Ж. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1806–1809.

3. Вредные химические вещества. Галоген и кислородосодержащие органические вещества / Под ред. В.А. Филова. СПб.: Химия, 1994. 400 с.
4. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, Сиб. предприятие РАН, 1997. 232 с.
5. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 615 с.
6. Peter Wan, Deepak Shukla. Utility of acid – base behavior of excited states of organic molecules // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 571–584.
7. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. 3. 600 с.
8. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 300 с.
9. Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1981. 287 с.
10. Майер Г.В., Данилова В.И. Квантовая химия, строение и фотоника молекул. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 218 с.
11. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киноста М. Молекулярная спектроскопия триплетных состояний. М.: Мир, 1972. 448 с.
12. Горяева Е.М., Шабля А.В., Ермолаев В.Л. Роль окружения в процессах безызлучательной дезактивации производных нафталина в твердых растворах при 77 К // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. Вып. 4. С. 577–585.

## Ju.P. Morozova, O.M. Zharkova. Media dependence of 1-naphthol spectral characteristics.

Estimation of rate constants for internal, radiation, and intercombination conversions, as well as photoprotonating centers in the molecule was performed by the CHPDP method of quantum-chemical calculation. Besides the damping processes due to intercombination conversion, the protonating potentiality of the 1-naphthol molecule in the excited state should be taken into account. The protonating centers of the molecule in neutral and anion forms were determined.

Possible values of the acidity constant for the 1-naphthol molecule in the excited state are within the range 0.4–2.8.