

Химия

УДК 535.34

К. Р. ГРИГОРЯН, А. Г. ХОЕЦЯН, Ш. А. МАРКАРЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСТВОРАХ П-ТОЛУИДИНА МЕТОДАМИ АБСОРБЦИОННОЙ И ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии изучены межмолекулярные взаимодействия п-толуидина с растворителями различного типа – полярными (апротонные и протонные) и неполярными. Влияние растворителя на сдвиги электронных спектров п-толуидина анализировано на основании уравнения Липперта. Как выяснилось, в основном состоянии п-толуидин образует водородные связи в полярных апротонных растворителях за счет водорода аминогруппы и свободной электронной пары гетероатома апротонного растворителя. В возбужденном состоянии между отрицательной областью ароматического кольца п-толуидина и молекулой протонного растворителя возникают дополнительные водородные связи.

Введение. Межмолекулярные взаимодействия флуорофора с растворителем в основном и возбужденном состояниях проявляются в спектрах поглощения и испускания самым различным образом. Трудность интерпретации фактов, относящихся к влиянию межмолекулярных взаимодействий на спектры, обусловлена, прежде всего, многообразием форм взаимодействий между молекулами в конденсированной фазе [1].

Нами изучено влияние межмолекулярных взаимодействий на спектральные и энергетические характеристики п-толуидина в основном и возбужденном состояниях. Теоретические расчеты влияния растворителей на спектры поглощения и флуоресценции проведены рядом исследователей [2–5]. Выведенные ими уравнения, как правило, сложны, и область их применения ограничена вследствие того, что не учитываются специфические взаимодействия флуорофора с молекулой растворителя, способные оказывать значительное влияние на спектры флуоресценции. Практически широко используется уравнение Липперта, представляющее собой зависимость стоксового сдвига ($\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$) от ориентационной поляризуемости (Δf):

$$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f \approx 2/hc \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{(\mu^* - \mu)^2}{a^3} + const,$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света, a – радиус онзагеровской полости флуорофора, $(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f)$ – стоксов сдвиг (разница волновых чисел,

соответствующих поглощению и испусканию), μ – дипольный момент в основном состоянии, μ^* – в возбужденном.

Материалы и методы. Используемые растворители – гептан, гексан, циклогексан, бензол, 1,4-диоксан, ацетонитрил (АН), метанол, этанол, изопропанол, н-бутанол, трет-бутанол, н-пентанол, диметилсульфоксид (ДМСО), диэтилсульфоксид (ДЭСО), диметилформамид (ДМФ) – очищались дополнительно по [6]. Использовался п-толуидин марки х.ч.

Абсорбционные спектры исследуемых растворов п-толуидина регистрировались на спектрофотометре Specord UV/VIS 50РС, а спектры флуоресценции – на спектрофлуорометре Varian Cary Eclipse при концентрации $5 \cdot 10^{-4} M$ п-толуидина, $t=20^{\circ}C$, $l=1 см$. Запись спектров флуоресценции проводилась при длинах волн, соответствующих максимумам наиболее длинноволновых из регистрируемых пиков поглощения п-толуидина.

Результаты и их обсуждение. Получены значения длин волн максимумов поглощения и флуоресценции п-толуидина в неполярных и полярных растворителях (см. таблицу).

Длины волн максимумов поглощения и флуоресценции п-толуидина в неполярных и полярных (апротонные и протонные) растворителях, значения сольватохромных параметров α и β (шкала Тафта [7])

Растворители		$\lambda_a, нм$	$\lambda_f, нм$	α	β
неполярные	гептан	296	325	0	0
	гексан	296	327	0	0
	циклогексан	297	328	0	0
	бензол	297	334	0	0
	1,4-диоксан	298	342	0	0,37
полярные апротонные	ацетонитрил	298	342	0,19	0,31
	ДМФ	301	350	0	0,69
	ДМСО	304	353	0	0,76
	ДЭСО	303	353	-	-
полярные протонные	вода	286	352	1,17	0,18
	метанол	290	347	0,93	0,62
	этанол	290	351	0,83	0,77
	пропанол-2	288	350	0,76	0,95
	бутанол-1	291	349	0,79	0,88
	трет-бутанол	283	350	0,68	1,01
	пентанол	289	349	-	-

Основное состояние. Электронные спектры п-толуидина характеризуются полосой поглощения в области 260–325 нм, обусловленной $l-\pi^*/\pi-\pi^*$ смешанными переходами. Как известно, формирование водородной связи может претерпеть значительные изменения в зависимости от изменения электронной структуры молекулы. П-толуидин в основном состоянии при образовании водородной связи может участвовать и как донор, и как акцептор водородной связи (рис. 1, а, б).

Как видно из таблицы, параметры полярных протонных растворителей α и β имеют близкие значения. Это говорит о том, что они могут

проявлять и акцепторные, и донорные свойства водородной связи. В полярных протонных растворителях *p*-толуидина, по сравнению с неполярными, имеет место гипсохромное смещение полосы поглощения. Это связано со стабилизацией электронной пары азота в поле диполей $^{\delta-}O-^{\delta+}H$. Орбиталь ароматической системы π_{ar}^* остается неизменной. Из вышесказанного (гипсохромное смещение, электронный переход) следует, что в полярных протонных растворителях превалируют водородные связи, в которых *p*-толуидин проявляет акцепторные свойства (рис. 1, а).

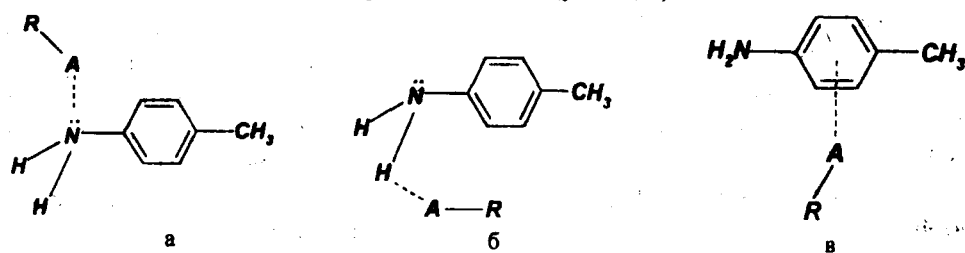


Рис. 1. Схематическое представление водородной связи, образованной между *p*-толуидином и протонным растворителем в основном (а, б) и возбужденном (в) состояниях.

В полярных апротонных растворителях наблюдается bathochromное смещение сигнала. Эти растворители при образовании водородной связи в основном проявляют акцепторные свойства (см. в табл. параметры α и β). В этом случае водородная связь осуществляется за счет водорода аминогруппы *p*-толуидина и свободной электронной пары гетероатома апротонного растворителя (рис. 1, б).

Возбужденное состояние. В спектрах флуоресценции *p*-толуидина

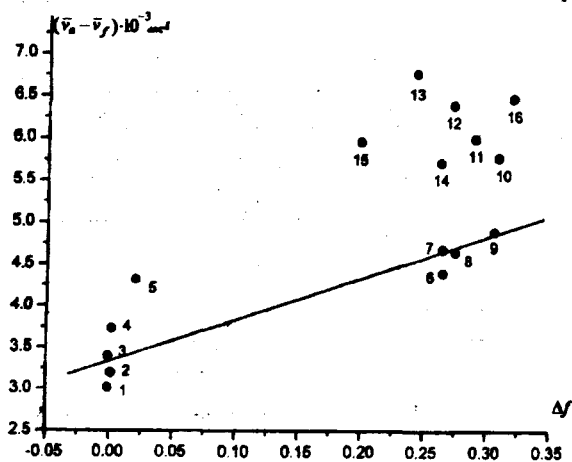


Рис. 2. График Липперта для системы *p*-толуидин-растворитель. Растворители: 1 – гептан, 2 – гексан, 3 – циклогексан, 4 – бензол, 5 – 1,4-диоксан, 6 – ДМСО, 7 – ДЭСО, 8 – ДМФ, 9 – ацетонитрил, 10 – метанол, 11 – этанол, 12 – пропанол-2, 13 – трет-бутанол, 14 – бутанол-1, 15 – пентанол-1, 16 – вода.

наблюдается отрицательный сольватохромный эффект. Такое смещение можно объяснить тем, что дипольный момент флуорофора в возбужденном состоянии больше, чем в основном состоянии. Вследствие высокой поляризуемости имеет место образование положительных и отрицательных областей на флуорофоре. Кроме вышеописанных взаимодействий, возможно образование и водородной связи между отрицательной областью ароматического кольца *p*-толуидина и молекулой протонного растворителя (рис. 1, в).

Чувствительность флуорофора к полярности растворителя оценена с помощью графика Липперта.

Как видно из рис. 2, с повышением полярности растворителя увеличивается стоксов сдвиг. В случае протонных растворителей (спирты, вода) наблюдаются отклонения от линейности. Причем удлинение углеводородной цепи существенно не влияет на стоксов сдвиг, а ее разветвление приводит к увеличению $\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$, что обусловлено изменением электронной плотности атома кислорода.

Интересные результаты получаются в случае 1,4-диоксана. Как известно, последний считается неполярным растворителем, однако наблюдается аномальное отклонение стоксового сдвига, что можно объяснить его «псевдополярностью». Это обусловлено равновесием неполярной (кресло, $\mu \approx 0$) и полярной (лодка, $\mu \approx 1,4 - 2,4$ Д) конформаций 1,4-диоксана [8].

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 19.11.2004

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972, 265с.
2. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986, 496 с.
3. Kowski A. – Z. Naturforsch., 2002, v. 57a, p. 255–262.
4. Valeur B. Molecular Fluorescence, 2002, Wiley-VCH, p. 387.
5. Драган А.И., Храпунов С.Н. – Биофизика, 1989, т. 34, вып. 2, с. 187–194.
6. Беккер Г., Беккер В. и др. Органикум. Т.2. М.: Мир, 1979, 442с.
7. Kamlet M.J., Abboud J.L.M. – J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 2877–2887.
8. Supran P., Ghonein N. Solvatochromism. The Royal Society of Chemistry, 1997, p. 272.

Վ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Գ. ԽՈՅԵՅՅԱՆ, Ե. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Պ-ՏՈՒՆՏՐՈՆԻ ՄԻՋՄՈՒԿՈՒՄԱՅԻՆ ՓՈՆԵԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԿԼԱՆՄԱՆ ԵՎ ՖԼՈՒՈՐԵՍԿԵՆՏԱՅԻՆ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ

Ամփոփում

Էլեկտրոնային կլանման և ֆլուորեսցենտային սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով ուսումնասիրվել է պ-տոլուիդինի և տարբեր տիպի լուծիչների (բևեռային՝ ապրոտոնային և պրոտոնային, և ոչ բևեռային) միջև միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները: Լուծիչի ազդեցությունը պ-տոլուիդինի սպեկտրալ շեղումների վրա քննարկվել է Լիպպերտի հավասարման հիման վրա:

Պարզվել է, որ հիմնական վիճակում պ-տոլուիդինը պրոտոնային լուծիչների հետ առաջացնում է ջրածնական կապ՝ հանդես գալով որպես ջրածնական կապի ակցեպտոր: Գրգռված վիճակում պ-տոլուիդինի արոմատիկ օղակի բացասական մարզի և պրոտոնային լուծիչի մոլեկուլների միջև առաջանում են լրացուցիչ ջրածնական կապեր:

K. R. GRIGORIAN, A. G. KHOYETSIAN, S. A. MARKARIAN

**INVESTIGATION OF P-TOLUIDINE INTERMOLECULAR INTERACTIONS
BY UV/VIS AND FLUORESCENCE SPECTROSCOPY METHODS**

Summary

Intermolecular interactions of p-toluidine in polar (aprotonic and protic) and non polar solvents have been investigated by UV/vis and fluorescence spectroscopy methods. The influence of the solvent on p-toluidine spectra is discussed on the basis of Lippert equation. It has been revealed that in the ground state p-toluidine forms hydrogen bonds with protic solvents, acting as a proton acceptor. In the excited state with these solvents p-toluidine forms additional hydrogen bonds due to the negative site of the aromatic ring.